

gerippe. Der Zeppelin-Ballon weist ein solches auf, der Parcival-Ballon verzichtet darauf. Handlicher und billiger als der Motorballon ist die Flugmaschine, sonderlich der Aeroplan. Wesentlich sind hier die Drachenflächen; der Antrieb erfolgt durch Blechschrauben mittels besonders leichter Motoren. Die besten Erfolge haben bis jetzt die Brüder W. und O. Wright und Farmann und Delagrange mit Apparaten der Gebrüder Voisin erreicht.

Abteilungssitzungen

am 21. September nachmittags führten zur Konstitution der einzelnen Abteilungen. Über die hier gehaltenen Vorträge folgen an späterer Stelle Berichte.

Abends hatten die wissenschaftlichen Vereine Kölns zu Ehren der Gäste im Zoologischen Garten ein Gartenfest veranstaltet. Mit der Wahl des Abends hatte man einen außerordentlich glücklichen Griff getan; dem Feste war ein sehr schönes Wetter bescheert, das den Aufenthalt im Freien bis zu später Stunde gestattete. Infolgedessen, sowie dank den Bemühungen der Festgeber um die Ausgestaltung des Programms zählte die Veranstaltung wohl zu den glänzendsten ihrer Art. Im vordern Teil der Parkanlagen und um das Restaurant herum erstrahlten Tausende von Beleuchtungskörpern, aber auch in dem saftigen Grün der Bäume und

Sträucher der entfernten Nebenwege tauchten zahlreiche buntfarbene Ballons gleich Feuerkugeln auf, deren magischer Schein sich im Wasser der verschiedenen Teiche spiegelte. Der Besuch war außerordentlich stark; nicht nur der Saal mit seinen Galerien und die Terrassen, sondern auch das Parterre war bis auf den letzten Platz besetzt. In einem Doppelkonzert boten die Kapellen des Berg. Feldartillerieregiments Nr. 59 und des 5. Rheinischen Infanterieregiments Nr. 65 ihr Bestes. Angenehme Abwechslung brachten gemeinschaftliche Lieder und vor allem das Auftreten des Kölner Lehrer- und Lehrerinnen-Gesangvereins.

Die übrigen festlichen Veranstaltungen nahmen alle den gleichen glänzenden Verlauf. Am Festmahl Dienstag Abend beteiligten sich etwa 730 Personen. Die Festvorstellungen im Opernhaus und im Schauspielhause, Mittwoch abends, füllten diese Räume fast bis auf den letzten Platz, der Empfang von Seiten der Stadtverwaltung am Donnerstag Abend, im großen Saale des historisch berühmten Gürzenich, gestaltete sich überaus großartig. So dürften alle, auch die, denen es nicht vergönnt war, sich an den für Sonnabend vorgesehenen Ausflügen nach der Gemünder Talsperre, nach Neuenahr und Ems zu beteiligen, mit den Gefühlen angenehmster und dankbarster Erinnerung von Köln geschieden sein.

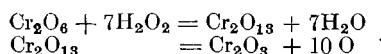
Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

Abteilung IV.

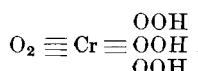
Chemie einschließlich Elektrochemie.

1. Sitzung, Montag den 21. September,
nachmittags.

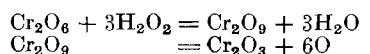
E. H. Riesenfeld - Freiburg i. Br.: „Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure und die dabei entstehenden Perchromate“. Bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Chromsäure und ihre Salze entstehen außer den schon früher von Wiede dargestellten Verbindungen der Oxydationsstufe H_2CrO_4 die sehr unbeständigen Perchromsäuren $HCrO_5$ und H_3CrO_8 . So entstehen aus H_2O_2 und $Na_2Cr_2O_7$ blaue Salze der Pentoxychromsäure, die sich sehr schnell zersetzen. Daher ist $Na_2Cr_2O_7$ ein sehr guter Katalysator für H_2O_2 . Chromate dagegen liefern die beständigen roten Salze der Octooxychromsäure. Chromsäure reagiert mit H_2O_2 nach folgender Formel:



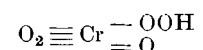
Als Zwischenprodukt entsteht die höchste Zwischenstufe, die Octooxychromsäure



Wird die H_2O_2 -Menge verringert, so findet Umsetzung nach folgender Gleichung statt:



Als Zwischenprodukt entsteht hier die Pentoxychromsäure:



Diskussion: Die Konstitution der freien Säure ist nur aus der Konstitution der analysierten Salze ermittelt.

L. Wöhler - Karlsruhe: „Über neue anorganische Subhaloide“. Wöhler hat, auf ältere Beobachtungen fußend, die Existenz- und Entstehungsbedingungen einiger Subhaloide ($CaCl$, CaJ , CaF , Ag_2F) nachgewiesen. So bildet sich Ag_2F aus AgF und fein verteilt Silber unterhalb 90° ; oberhalb dieser Temperatur findet Umkehr der Reaktion statt. $CaCl$ (äußerst hygroskopische rote Krystalle), früher von Borchers und Stockem erhalten, konnte Verf. erst glatt darstellen (durch Erhitzen von $CaCl_2$ und Ca in eiserner Bombe auf ca. 1000°), als er das langsame Abbühlen durch plötzliches Abschrecken mit fester Kohlensäure vertauschte. Bei langsamem Abkühlen tritt auch hier wieder Umkehr der Reaktion ein. In ähnlicher Weise wurden die Verbindungen CaJ und CaF erhalten. Bei dem Subfluorid zeigte es sich, daß nur dann starke Färbung auftrat, wenn die Umsetzung nicht vollständig gelungen war, so daß die Blaufärbung durch feinverteiltes Metall verursacht wurde. Der Vortr. nimmt daher an, daß die häufig auftretende Färbung von Haloiden weniger durch Subhaloide als durch feinverteiltes Metall hervorgerufen wird.

Diskussion: Es wird angefragt, ob die Färbung natürlicher Salze auf ähnliche Weise zu erklären sei. Redner nimmt organische Beimischungen als Ursache jener Erscheinung an und erwähnt die gegenteilige Ansicht von Siegentopf, nach

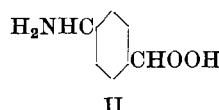
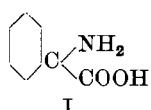
welchem die Färbung durch Radiumstrahlen innerhalb der Erde hervorgerufen werde. Versuche sind im Gange, welche die technische Darstellbarkeit der Verbindung CaCl (z. B. als Reduktionsmittel) wahrscheinlich machen.

E. Stern - Berlin: „*Neue Untersuchungen über Zement*“. In Anknüpfung an einen früheren Vortrag und an der Hand zahlreicher, sehr interessanter Mikrophotogramme erläutert Verf. die Vorgänge, die beim Abbinden und Erhärten des Zements nach seiner Annahme sich abspielen. Zunächst umgeben sich die einzelnen Zementteilchen mit einer Kolloidschicht, in der dann in einer späteren Phase die Bildung von Krystallen vor sich geht. Verf. hofft, daß seine Arbeitsmethode dem Zementchemiker die Mittel an die Hand gibt, die Vorgänge beim Abbinden und Erhärten des Zements wissenschaftlich klarzulegen.

J. Stark - Greifswald: „*Spektrale Beobachtungen über die Fluorescenz organischer Körper*“. An der Hand einer Tabelle, welche die Absorptionspektren einer größeren Anzahl aromatischer Verbindungen graphisch darstellt, erläuterte Verf. die Gesetzmäßigkeit der Fluorescenzbildung bei organischen Körpern. Als Lichtquelle benutzte er eine Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas, die ihm ermöglichte, seine Beobachtungen auf den ultravioletten Teil der Absorptionspektren auszudehnen. Sämtliche aromatischen Verbindungen ohne Chromophor besitzen Fluorescenz, die er dem Benzolring zuschreibt, wobei durch Substitution, Kondensation mehrerer Kerne Modifikationen im Sinne einer Verschiebung nach dem sichtbaren Teile des Spektrums eintreten. Bei der graphischen Darstellung erhält man Kurven, welche nach der längeren Wellenlänge verlaufen. Kompliziert liegen die Verhältnisse bei den Ketonen, wo gegenläufige Kurvenpässe auftreten. Spektren, die noch weiter in das Ultraviolett hineinragen, konnten durch zwischen Aluminiumkondensatoren überspringende Funken noch sichtbar gemacht werden. Alle fluoreszierenden aromatischen Verbindungen besitzen einen starken „lichtelektrischen Effekt“. Auch die Verbindungen der dritten Gruppe, d. h. aromatische mit Chromophor, zeigen ihn, ohne daß sie mit einer Fluorescenzerscheinung verbunden zu sein brauchen.

2. Sitzung, Dienstag, den 22. September,
nachmittags.

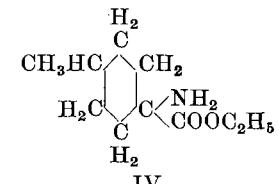
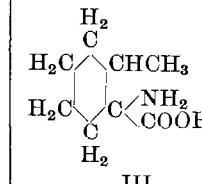
A. Skita - Karlsruhe: „*Über hydrocyclische Aminosäuren*“. Je nachdem die Amino- und Carboxylgruppe an einem oder an verschiedenen Kohlenstoffatomen eines hydrocyclischen Ringes befestigt sind, entstehen zwei verschiedene Typen hydrocyclischer Aminosäuren. Im ersten Falle hat man es mit α -Aminosäuren (I) zu tun, bei denen in bezug auf die beiden genannten Gruppen der Theorie entsprechend keine Isomerie aufgefunden wurde. und die Analoga der aliphatischen Aminosäuren darstellen.



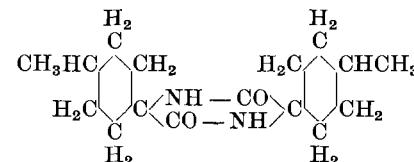
Zu der zweiten Klasse gehören die cyclischen δ -Aminosäuren (II), bei welchen sowohl eine cis-

wie eine trans-Form isoliert werden konnte, von denen die cis-Form ein inneres monomolekulares Anhydrid lieferte, wie z. B. die δ -Aminovaleriansäure das Valerolactam.

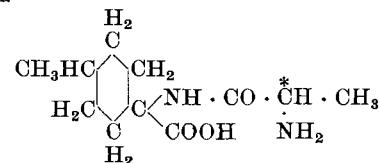
Hydrocyclische α -Aminosäuren (III und IV) entstanden aus dem o- und p-methylierten Cyclohexanon, aus welchen sich mit Cyanammonium Aminonitrile bildeten, die mit Salzsäure verseift wurden



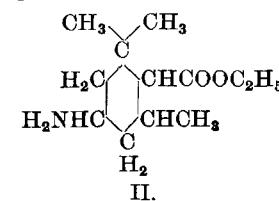
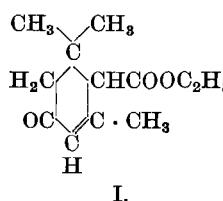
Mit Phenylisocyanat entstanden Phenylureidosäuren, welche wie die aliphatischen Hydantoinen lieferten. Die Ester der cyclischen α -Aminosäuren sind ebenso reaktionsfähig wie die aliphatischen, welche, wie Th. Curtius und besonders E. Fischer gezeigt haben, zu den reaktionsfähigsten Substanzen der organischen Chemie gehören. Beim Erhitzen im Rohr auf 200° entstanden aus diesen Esteren cyclische Diketopiperazine. Ein derartiges bimolekulares Anhydrid

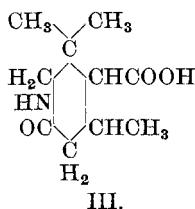


ließ sich mit Bromwasserstoff zu einem cyclischen Dipeptid aufspalten; ein gemischtes alicyclisch-aliphatisches Dipeptid entstand, als das aus der Seide gewonnene δ -Alanin nach E. Fischer in das Alanylchlorid überführt und der mit dem cyclischen Aminoester entstandene Ester verseift wurde. Bei dem p-methylierten Aminoester konnte eine lokal anästhesierende Wirkung festgestellt werden.



Ein allgemeiner Weg zur Herstellung cyclischer α -Aminosäuren schien gegeben, als Merlin und Rabe gleichzeitig die Ester tetrahydrierter Ketone, welche aus den Bisacetessigestern entstehen, als δ -Ketoester erkannten. So entstand aus dem dimethylierten Cyclohexanonecarbonester mit Ammoniumformiat leicht ein hexahydrierter Aminoester. Das Oxim des Isophoronecarbonesters (I) lieferte, mit Natriumamalgam und Essigsäure redu-

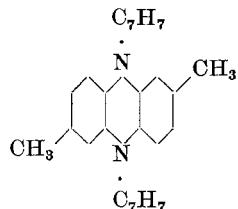




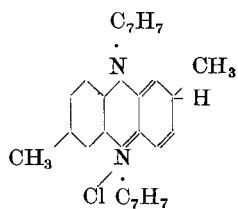
ziert, den Ester einer Aminosäure (II), der beim Kochen mit Alkoholat ein inneres Anhydrid $C_{10}H_{15}ON$ gab. Bei der Reduktion dieses Oxims mit Natrium und Äthylalkohol entstand ein Amino-ester, der beim Kochen mit Alkoholat unverändert blieb, und bei der Reduktion mit Natrium und Methylalkohol entstand aus demselben Oxim eine siebengliedrige Lactamcarbonsäure (III). Die pharmakologische Prüfung ergab, daß die genannten δ -Aminoester ebenfalls lokale Anästhesie hervor-rufen, so daß wir die Gruppe $C_6H_{11}CO$, wie das Benzoyl als anästhesieophore Gruppe ansehen können.

Diskussion: Beckmann fragt an, ob bei der Molekulargewichtsbestimmung der genannten Verbindungen mit Eisessig durch diesen eine Aufspaltung oder Anhydrisierung beobachtet sei, wie es öfters bemerkt wurde. Nach Angabe des Ref. ist eine derartige Wirkung nicht eingetreten.

H. Wieland - Köln: „Die Spaltungen der aromatischen Hydrazine und Tetragone“. Tetraphenylhydrazin und seine Substitutionsprodukte erleiden durch Säuren leicht eine Spaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen; dabei entsteht Diphenylamin, während die andere Hälfte, die als Diphenylhydroxylamin bzw. Diphenylchloramin auftreten sollte, sich weiter verändert. Es wurde nun gefunden, daß diese weiteren Umsetzungsprodukte Phenazinderivate sind, daß z. B. im Falle des Tetratolyhydrazins neben Ditolylamin Ditolyl-dihydrotolazin durch Kondensation zweier Moleküle entsteht:



Diese Phenazinderivate sind an und für sich neutrale Körper, denen jede basische Eigenschaft fehlt. Sie werden aber durch wasserfreie Säuren in die Salze einer farbigen Ammoniumform verwandelt, die ihrerseits durch unerwartet große Beständigkeit ausgezeichnet sind. Diese Salze, deren Konstitution durch die Formel

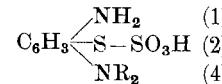


auszudrücken ist, sind in der p-Tolylreihe grün, in der p-Anisylreihe violettrot; sie liefern mit Alkali

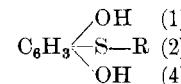
in langsam erfolgender Zersetzung das Phenazin z. T. zurück, teilweise wird die primär auftretende Farbbebase auch in anderer Weise verändert. — Die Spaltung der aromatischen Tetrazone $(Ar)_2.N.N = N.N.(Ar)_2$ geht in der nämlichen Weise, unter Entwicklung von Stickstoff vor sich.

D i s k u s s i o n: Auf eine Anfrage, ob sich Phenylderivate analog verhalten oder eine Methylgruppe in Parastellung wesentlich bei der Reaktion ist, antwortet Vortr., daß auch Phenylderivate der gleichen Reaktion zugänglich sind, daß aber die Methylgruppe den Verlauf der Reaktion erleichtert. Ferner soll die Spaltung nur bei arylierten Hydrazinen stattfinden.

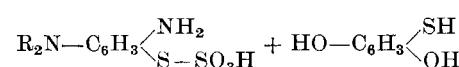
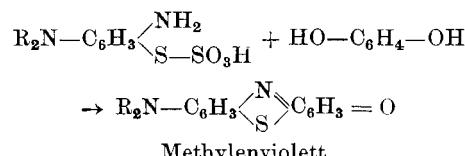
A. Berthelsen bespricht zugleich im Namen von P. Julius die „Bildung blauer Schwefel-farbstoffe bei der Einwirkung von *p*-Aminodialkyl-anilinthiosulfonsäure“



oder des entsprechenden Mercaptans (Bisulfits) auf die geschwefelten Hydrochinone,

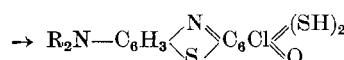
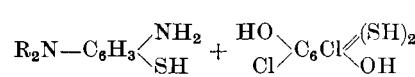


und deren Halogenderivate, welche durch Behandlung von Chinonen bzw. Halogenchinonen mit Thioschwefelsäure, Xanthogensäure, Sulfocyanäure u. dgl. gemäß der Patentschrift 175 070 (vgl. Chem. Zentralbl. 1906, II, 1466) entstehen. Die im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik über die in Frage stehenden Farbstoffe ausgeführten Arbeiten, an denen sich hauptsächlich die Herren Dr. J o h. M a i e r, Dr. E d. M ü n c h und Dr. V. V i l l i g e r beteiligten, haben zu dem Resultat geführt, daß diese Farbstoffe ohne Ausnahme ein- oder mehrfach geschwefelte Abkömmlinge des Methylenviolets, also Thiazine sind, und daß ihr Bildungsmechanismus primär analog ist demjenigen des Methylenviolets, das sich durch Wechselwirkung von p-Aminodialkylanilin thiosulfonsäure und Hydrochinon bei Gegenwart von Luft und Alkali darstellen läßt:



$$\rightarrow R_2N-C_6H_3\begin{array}{c} N \\ \diagup \\ S \end{array}C_6H_2\begin{array}{c} SH \\ \diagdown \\ O \end{array}$$

Mercaptan des Methylenevioleths



Dimercaptan des Chlormethylenvioleths.

Eine ausführlichere Mitteilung über diese Untersuchungen, deren Resultate zum Teil in Patent-schriften (vgl. Chem. Zentralbl. 1906, I, 798; 1907, I, 778) enthalten sind, ist beabsichtigt.

D i s k u s s i o n: Auf eine Anfrage Liebermann an den erklärt Vortr., daß seine Untersuchungen sich nur auf die Konstitution blauer Schwefelfarbstoffe beziehen, daß dagegen für die schwarzen und braunen Schwefelfarbstoffe wahrscheinlich eine andere Konstitution in Frage komme. Wie-l a n d fragt an, ob sich das Hydrochinonmercaptan in ein Chinonmercaptan überführen lasse. Die Frage wird verneint, da die Mercaptogruppe leichter oxydabel sei als die Hydroxylgruppen.

S z é k i - Klausenburg: „Über einige abnormale Eigenschaften des Asarylaldehyds“. S z é k i berichtet über seine Erfahrungen bei der Einwirkung von Grignards Reagens auf Asarylaldehyd, wobei unter bestimmten Bedingungen durch Wasseraustritt aus 2 Molekülen der primär entstehenden Alkohole sich Äther bilden.

R. F a b i n y i - Klausenburg: „Verbrennungswärme und organische Analyse“. Auf Grund eines umfangreichen Analysenmaterials empfiehlt F a b i n y i zur Analyse organischer Substanzen die Rapidmethode mit Natriumsperoxyd unter Druck in einer calorimetrischen Bombe, welche die Elementaranalyse und Bestimmung der Verbrennungswärme vereinigt. In üblicher Weise können N und nach C a r i u s auch die Halogene und S gleichzeitig mitbestimmt werden. Er hat diese Methode weiter für die Schwefelbestimmung in Pyriten und ähnlichen Erzen angewandt und ebenfalls befriedigende Resultate erhalten. Die Methode besitzt vor der von L u n g e den Vorzug, daß sie ein schnelleres Arbeiten gestattet und das Eisenhydroxyd in körniger, leicht filtrierbarer Form liefert. Sie hat den Nachteil, daß sie nur die Anwendung kleiner Substanzmengen (0,1—0,15 g) für jede einzelne Analyse gestattet, da sonst die Verbrennung unvollständig vor sich geht.

3. Sitzung, Dienstag, den 22. September, nachmittags.

R. F a b i n y i - Klausenburg: „Beiträge zur Frage über Eigenschaftsänderungen des Chlors“. Nach F a b i n y i kann schon allein die Reihenfolge der in Reaktion tretenden Agenzien bei sonst gleichbleibenden Bedingungen eine Eigenschaftsänderung des entstehenden Produkts hervorrufen. Er glaubt an Hand von Kurven den ihm von F e r e n c z y gemachten Einwürfen begegnen zu können und führt als Beispiel das verschiedenartige Verhalten der von ihm durch Variation der Reihenfolge aus Kaliumchromat, Kochsalz und Schwefelsäure dargestellten Chlors an.

E r n s t C o h e n - Utrecht: „Neues über die Zinnpest, die Museumskrankheit“ In einer Reihe von Untersuchungen, die Redner in den letzten zehn Jahren, teilweise in Gemeinschaft mit C. v a n E y k und E. G o l d s c h m i d t, ausgeführt hat, wurden die verschiedenen allotropen Formen des Zinns eingehend studiert.

Zwei davon sind für die Praxis des täglichen Lebens von besonderer Wichtigkeit, und

zwar die allbekannte weiße Form, sowie die graue, die sich unterhalb 18° aus der weißen bildet. Es handelt sich hier um eine sogen. enantiotrope Umwandlung im Sinne der Gleichung:

18°

graues Zinn \rightleftharpoons weißes Zinn.

Hierbei ist zu bemerken, daß der Übergang der weißen Modifikation in die graue unter sehr erheblicher Volumzunahme stattfindet. Infolgedessen wird das weiße Zinn vollständig zerissen, falls es längere Zeit unterhalb 18° abgekühlt wird, und zerfällt schließlich zu einem feinen, grauen Pulver.

Werden also Zinngegenstände Temperaturen unterhalb 18° ausgesetzt, so tritt schließlich völlige Disgregation ein. Da das so entstehende graue Zinnpulver sich nicht mehr ohne weiteres zusammenschmelzen läßt, und die ganze Erscheinung in mehreren Punkten, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann, an eine Krankheit erinnert, die sich durch Infektion herbeiführen läßt, ist ihr der Name Z i n n p e s t beigelegt worden.

Redner demonstriert eine Anzahl von Fällen, die sich auf Zinngegenstände beziehen, die in Museen aufbewahrt werden.

Er zeigt die Lichtbilder einer größeren Anzahl zinnerner Münzen vor, die sich im Laufe der Zeit in die graue Modifikation umgewandelt haben. Infolgedessen haben sich große Warzen aus grauem Zinn gebildet, die die Münzen völlig zerstört haben; letztere haben demzufolge ihren Kunst- und Handelswert gänzlich eingebüßt. Die verschiedensten Luxusgegenstände, wie man sie in Sammlungen, oder in den Läden der Antiquare findet, zeigen die Anfänge dieser M u s e u m s k r a n k h e i t. Das Mittel dagegen liegt jetzt auf der Hand: Man sorge dafür, daß die betreffenden Gegenstände sich stets oberhalb 18° befinden, d. h. man heize im Winter die Lokalitäten, oder die Vitrinen, in denen sich die betreffenden Gegenstände befinden, auf eine Temperatur über 18°. Wird dieser Aufruf gefordert genüge geleistet, so ist selbstverständlich das Eintreten der Krankheit ein für allemal ausgeschlossen. Bei einer Nachfrage bei mehreren Museumsdirektoren stellte sich heraus, daß für die beschriebenen Erscheinungen die meist auseinandergehenden Erklärungen ad hoc herangezogen werden; ein Mittel gegen die Krankheit war nicht bekannt, da man die Zerstörung c h e m i s c h e n Einflüssen zuschrieb. Am Schlusse seines Vortrags fordert Redner alle auf, ihm Mitteilung zu machen über neue Fälle der Z i n n p e s t (der M u s e u m s k r a n k h e i t), die zu ihrer Kenntnis gelangen sollten, ev. auch dann, wenn es sich um andere Metalle als Zinn handeln sollte.

D i s k u s s i o n: B e c k m a n n berichtet, daß nach seiner Erfahrung Zinnkühler an der Eintrittsstelle des Kühlwassers nach einiger Zeit des Gebrauchs brüchig werden und vermutet, daß es sich hier um ähnliche Vorgänge handeln könne.

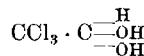
F. S c h l o t t e r b e c k - Würzburg: „Synthese von Ketonen und β -Ketonsäureestern aus Aldehyden“.

a) E i n w i r k u n g v o n D i a z o m e t h a n a u f A l d e h y d e. Läßt man Diazomethan auf Aldehyde in absolut ätherischer Lösung einwirken, so entstehen Ketone, wie der Vortr. vor einiger Zeit

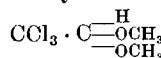
in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft an dem Beispiel des Oenanthols, des Benzaldehyds und des Isovaleraldehyds gezeigt hat. Aus diesen Aldehyden entsteht im ersten Fall Methylhexylketon, im zweiten Acetophenon und im dritten Methylisobutylketon, und zwar in sehr guter Ausbeute.

Da aber Diazomethan ein teures Material ist und auch in verhältnismäßig geringer Menge verwandt werden kann, so kommt diese Synthese nur bei Konstitutionsbestimmungen oder aber zur Darstellung solcher Ketone in Betracht, die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind.

So schien die Diazomethanreaktion geeignet, ein altes Problem der organischen Chemie, die Frage der Existenzfähigkeit zweier Hydroxylgruppen an einem und demselben Kohlenstoffatom, der Lösung näher zu bringen. Da sie sich stets schon in der Kälte vollzieht, darf man erwarten, daß auch bei labilen Verbindungen keine Änderung in den Strukturverhältnissen während derselben eintritt. Es müßte z. B. aus dem Chloralhydrat, falls es einen zweiwertigen Alkohol darstellt



der entsprechende Methyläther entstehen,



der bei 183° siedet und somit der Beobachtung nicht entgehen konnte. Der Versuch hat gezeigt, daß dieser Äther nicht entsteht, wohl aber γ -Trichloraceton, dasselbe Produkt, das aus reinem Chloral erhalten wurde.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

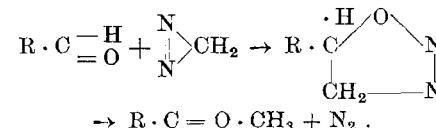
Als Darstellungsmethode hat sich die neue Ketonsynthese bei einer Anzahl von Halogenketonen bewährt, die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind, weil bei der direkten Einführung des Halogens in das Keton das erstere stets an eine bestimmte Stelle tritt und die Bildung anders substituierter Ketone ausschließt. So wurde aus Chloral zum erstenmal reines γ -Trichloraceton (3,3,3) $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und aus Dibrompropionaldehyd und Dichlorpropionaldehyd das bisher unbekannte 1,2-Dibrommethyläthylketon und das 1,2-Dichlormethyläthylketon $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ gewonnen.

Die glatte Darstellung dieser letzteren Verbindung, deren Konstitution gleichzeitig durch die Synthese feststeht, eröffnet einen erfreulichen Ausblick auf die Gewinnung bisher wenig oder gar nicht zugänglicher Substanzen. So kann man, wie ich durch einen Vorversuch festgestellt habe, durch Enthalogenisierung der vorgenannten Verbindungen zum Methylvinylketon $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ dem ersten Gliede der erst seit einem Jahre durch Blaïse und Maire uns erschlossenen α, β -unge-sättigten Ketone gelangen, durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl zu dem ersten Gliede der bisher nur durch wenige Repräsentanten bekannten Klasse der Dioxyketone, dem 1,2-Dioxymethyläthylketon $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, einem Körper, der wegen seiner Beziehungen zur Zuckergruppe besonderes Interesse beansprucht, und durch Austausch des Halogens gegen die Amidogruppe zum

1,2-Diamidomethyläthylketon, einem Repräsentanten der ebenfalls noch wenig bekannten Diamido-ketone.

Im ganzen betrachtet gibt uns also die „Ketonsynthese“ ein Mittel an die Hand, um von den ungesättigten Aldehyden, deren es ja eine große Anzahl gibt, über die Halogenverbindungen zu den entsprechenden Methylketonen zu gelangen.

Dem Reaktionsverlauf wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Verschiedene Beobachtungen und Erwägungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, führten zur Annahme eines Zwischenprodukts. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Gewinnung eines Ketons bei der Einwirkung eines zweiten Moleküls Chloral auf das Reaktionsgemisch von Chloral und Diazomethan, des sym. Trichlorchloralacetons $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CCl}_3$, das ohne Vermittlung des Diazomethans aus Chloral und γ -Trichloraceton — etwa durch Aldolkondensation — nicht zu erhalten ist. Dieses Zwischenprodukt wurde als Abkömmling eines hydrierten Furodiazols aufgefaßt, eine Annahme, die durch die späteren Versuche der Einwirkung von Diazoessigester auf Aldehyde und Säurechloride ihre Bestätigung fand. Der Reaktionsmechanismus ist danach folgendermaßen zu formulieren :

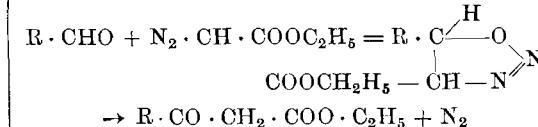


b) Einwirkung von Diazoessigester auf Aldehyde. Die Einwirkung von Diazoessigester auf Aldehyde ist bereits früher von Curtius und Buchner versucht worden. Sie erhielten aus Benzaldehyd in geringer Ausbeute Benzoylessigester, in besserer Benzal-di-Benzoylessigester. Gleichzeitig war die Ausdehnung dieser Versuche auf andere Aldehyde angekündigt, ohne daß jedoch in den letzten zwanzig Jahren etwas darüber publiziert worden wäre.

Nach seinen Erfolgen mit dem Diazomethan nahm der Vortr. diese Versuche wieder auf und zwar aus technischen Rücksichten mit dem Oenanthol. Diese fielen jedoch alle negativ aus, insofern als das Reaktionsprodukt aus einer zähflüssigen Masse bestand, aus der ein einheitlicher Körper nicht zu isolieren war.

Erst die Beobachtung, daß negativ substituierte Aldehyde auf Diazomethan viel heftiger einwirken, und einige theoretische Erwägungen, die aus der Annahme einer intermediären Furodiazolbildung resultierten, führten zu einem Erfolg, indem z. B. aus Chloral und Diazoessigester in guter Ausbeute (70% der Theorie) γ -Trichloracetessigester gebildet wurde.

Angenommen, daß der Reaktionsverlauf auch hier der gleiche ist wie beim Diazomethan :



so ist es sehr plausibel, daß das Vorhandensein der Carbäthoxylgruppe eine sterische Hinderung be-

dingt insofern, als das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe in diesem Falle bedeutend schwerer wandert, als in dem nichtsubstituierten Furodiazolring, wie er durch Anlagerung des Diazomethans an Aldehyd entstanden ist. Und ein einigermaßen glatter Verlauf der Reaktion war erst dann zu erwarten, wenn dieses Wasserstoffatom durch eine benachbarte negative Gruppe eine gewisse Labilität erreichte, die es befähigte, diese sterische Hinderung zu überwinden.

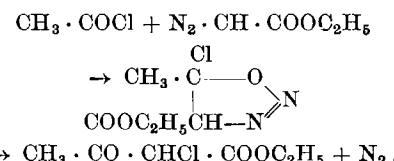
Die mit negativ substituierten Aldehyden angestellten Versuche bewiesen dann auch, daß dieser Gedankengang richtig war — sie führten alle in ziemlich glatter Weise zu den entsprechenden β -Ketonsäureestern — und bilden dadurch gleichzeitig auch eine wesentliche Stütze für die Annahme einer intermedialen Furodiazolbildung.

Außer dem γ -Trichloracetessigester wurden bisher auf dieselbe Weise gewonnen der γ -Dichloracetessigester, der γ -Monochloracetessigester, der γ -Tribromacetessigester, der 1,2-Dichlorpropionylessigester und der 1,2-Dibrompropionylessigester. Von den beiden letzteren gilt auch das bei der Besprechung des 1,2-Dichlormethyläthylketon gesagte. Durch Herausnahme des Halogens gelangt man zu einer ungesättigten Ketocarbonsäure und durch Austausch des Halogens gegen die Amidogruppe zu einer Diamidoketocarbonsäure. Ob es gelingt, Oxyketocarbonsäuren darzustellen, ist zweifelhaft; sicher aber wird man von ihnen aus die Dioxyketone in größerem Maßstabe herstellen können.

Um dem Einwand zu begegnen, daß es sich bei den geschilderten Vorgängen vielleicht um eine Halogenwirkung handelt, wurde ferner noch der bereits von Perkin auf anderem Wege erhaltene *p*-Nitrobenzoylessigester dargestellt.

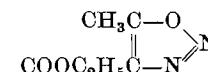
Berücksichtigt man dann weiter, daß nach den Untersuchungen von V. Meyer und von Ostwald dem Phenylrest selbst eine negative Natur zuzuerkennen ist, so erklärt sich auch die scheinbare Ausnahme der Bildung von Benzoylessigester aus Benzaldehyd; und die a Conto dieser von Curtius und Buchner gefundenen Reaktion in die Lehrbücher übergegangene Angabe, daß allgemein β -Ketonsäureester aus Aldehyden mittels Diazoessigester darstellbar seien, ist dahin zu modifizieren, daß diese Angabe nur für negativ substituierte Aldehyde Geltung hat.

c) Einwirkung von Diazoessigester auf Säurechloride. Ausgehend von dem Gedanken, daß Säurechloride Aldehyde vorstellen, in denen das Aldehydwasserstoffatom durch Chlor ersetzt ist, untersuchte der Vortragende auch die Wirkungsweise von Acetylchlorid auf Diazoessigester in der Hoffnung, einen α -chlorsubstituierten Acetessigester zu erhalten und nach dem Schema :



Es zeigte sich jedoch, daß infolge der Gelegenheit, ein verhältnismäßig stabiles Ringsystem zu bilden, die Reaktion nach dieser Richtung hin ver-

lief und unter Abspaltung von Salzsäure (Bildung von Monochloressigester) das Diazoanhydrid des Acetessigesters gebildet wurde, das durch die Arbeiten von Wolff bereits bekannt ist und daher leicht identifiziert werden konnte. Ein Versuch, durch eine benachbarte, stark negative Gruppe die Labilität des Cl so zu beeinflussen, daß die Abspaltung der Salzsäure verhindert wurde, blieb ohne Erfolg. Das zu diesem Zweck verwandte Trichloracetylchlorid $\text{CCl}_3 \cdot \text{COCl}$ gab ebenfalls das γ -Triacetylchlorid $\text{CCl}_3 \cdot \text{COCl}$ gab ebenfalls das Diazoanhydrid des γ -Trichloracetessigesters



obgleich die Reaktion unter guter Kühlung im Kältemisch vor sich ging.

Wenn demnach auch die Reaktion zwischen Säurechlorid und Diazoessigester nicht in dem erwarteten Sinne, der Bildung von α -chlorsubstituierten β -Ketonsäureestern verlief, so ist doch gerade die Bildung eines Furodiazols (oder Diazoanhydrids, wie Wolff die Verbindungen nennt) für die vorher besprochenen Keton- und Ketonestersynthesen von Wichtigkeit, weil dadurch strikte bewiesen wird, daß die Annahme einer intermedialen Furodiazolbildung richtig war.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die Ketonestersynthese mittels Diazoessigester als Darstellungsmethode wohl in Betracht kommt, da die Ausbeute eine verhältnismäßig gute ist — sie beträgt durchschnittlich 60—70% — und Diazoessigester im Laboratorium leicht in größeren Mengen und ohne zu große Kosten herzustellen ist. Daran anschließend sei noch erwähnt, daß bei der Darstellung der negativ substituierten Ketone der Diazoessigester das Diazomethan ersetzen kann, da ja die zuerst entstehenden β -Ketonsäureester leicht die Ketonspaltung erleiden.

Abgesehen von den bereits besprochenen Umsetzungen erhalten die angeführten Synthesen noch eine besondere Bedeutung dadurch, daß sie sich vermutlich wesentlich erweitern lassen werden, wenn man an Stelle des Diazomethans das Diazoäthan und an Stelle des Diazoessigesters den Diazopropionäureester oder das Diazoacetophenon verwendet. Der Verf. bittet deshalb die Herren Fachgenossen, ihm die Bearbeitung dieses Gebietes auf kurze Zeit zu überlassen.

Discussion: Engelmann empfiehlt zur präparativen Darstellung des Diazomethans den Nitrosomonomethylbarnstoff.

J. R. Meyer - Berlin: „Über das Scandium“. Das 1879 entdeckte, zu der Gruppe der Yttererden gehörende Scandium war bis vor kurzer Zeit ein äußerst seltener Körper, da es nur durch monatelang fortgesetztes Fraktionieren der ebenfalls sehr seltenen Mineralien Euxenit, Yttrotitomit und Gadolinith erhalten werden konnte. Meyer stellte sich gemeinsam mit Eberhardt die Aufgabe, durch systematische, spektrographische Untersuchung von 367 Erzen (die im astrophysikalischen Institut Potsdam von Eberhardt ausgeführt wurden) nach neuen Quellen für Scandium zu suchen. Mit Hilfe des sehr charakteristischen Spektrums vom Scandium gelang es, in dem

an der böhmisch-sächsischen Grenze nicht selten vorkommenden Wolframat und Zinnstein das geeignete Ausgangsmaterial aufzufinden. Die gleichen Erze anderer Herkunft enthalten kein Scandium. Wolframat (mit ca. 0,14—0,15%) liefert nach der technischen Abscheidung des Wolframs als Fabrikationsabfall ein Gemenge von Schwermetalloxyden, welches nach dem Aufschließen mit Soda mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt wird. Hierbei scheiden sich unter Zersetzung der H_2SiF_6 die Fluoride der seltenen Erden ab, aus deren Gemenge das Sc mit Hilfe von Natriumthiosulfat fast rein isoliert werden konnte. Es enthält noch ca. 1% Thorium, dessen vollständige Abscheidung der Vortr. noch zu bewerkstelligen hofft, da nunmehr im Wolframat reichliche Mengen zur Verfügung stehen. 330 kg des Oxydgemisches liefern 1 kg Scandiumoxyd.

4. Sitzung, Mittwoch, den 23. September,
vormittags.

F. W. Hinrichsen: „Über die Untersuchung von Wolframstahl.“ Zur Wolframbestimmung im Stahl hat von Knorre die Fällung des Wolframs mit Benzidin vorgeschlagen. Dies Verfahren gibt im allgemeinen gute Resultate, bietet dagegen Schwierigkeiten, sobald gleichzeitig Chrom zugegen ist. Es wurde daher empfohlen, den Wolframstahl mit Natriumsperoxyd aufzuschließen und die Lösung von Wolframat und Chromat mit Quecksilberoxydulnitrat zu fällen. Nach dem Glühen hinterbleibt die Mischung von Wolframtrioxyd und Chromoxyd. Der Chromgehalt wird sodann für sich durch Titration ermittelt und von der Summe in Abzug gebracht.

Von Knorre hat nun in einer neueren Veröffentlichung Versuchsbedingungen beschrieben, unter denen die Benzidinfällung auch bei Gegenwart von Chrom richtige Werte liefern soll. Jedoch sind die so erhaltenen Zahlen im allgemeinen nur angenähert richtig, da die zur Wägung gebrachte Wolframsäure unter Umständen noch merkliche Mengen von Chromoxyd sowie von Kieselsäure enthalten kann. Für genaue Bestimmungen erscheint es daher vorteilhafter, in der oben angegebenen Weise (Aufschluß mit Natriumsperoxyd) zu verfahren, zumal hierbei die Bestimmung von Wolfram und Chrom aus einem Aufschluß möglich ist. Auch die Phosphorbestimmung läßt sich in der gleichen Lösung ausführen.

Die Frage der Phosphorbestimmung in Wolframstählen, die bisher in der Literatur noch nicht behandelt war, bot erhebliche Schwierigkeiten. In ausgedehnten Versuchsreihen, über deren Einzelheiten in den „Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamts“ später berichtet werden soll, wurde zunächst nachgewiesen, daß die Gegenwart von Wolfram die Phosphorbestimmung nach Finkenre zu hoch ausfallen läßt. Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Trennung von Wolframsäure und Phosphorsäure versagen sämtlich unter den im Wolframstahl vorliegenden Verhältnissen. Die quantitative Abscheidung der Wolframsäure gelingt weder als Sulfid, noch mittels Gerbsäure. Dagegen hat sich gezeigt, daß bei der Fällung mit Quecksilberoxydulnitrat Wolframsäure

und Phosphorsäure quantitativ zusammen gefällt werden. Aus der nach Aufschluß des Glührückstandes mit Natriumcarbonat erhaltenen Lösung läßt sich die Phosphorsäure mit Magnesiamischung nach Jörgensen abscheiden. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und nunmehr nach Finkenre gefällt. Neben diesem etwas umständlichen Verfahren kommen zur quantitativen Trennung von Wolframsäure und Phosphorsäure noch die Reduktion der Wolframsäure in salzsaurer Lösung und nachfolgende Titration mit Eisenchlorid sowie die unmittelbare Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat bei Gegenwart von Weinsäure, durch welche die Wolframsäure in Lösung gehalten wird, in Betracht. Die Untersuchungen über die beiden letzten Reaktionen sind jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen.

F. W. Hinrichsen: „Über die Untersuchung von Eisengallustinten.“ Die Frage der Tintenuntersuchung ist bei weite noch nicht so geklärt, wie man bei der kulturellen Bedeutung der Tinte annehmen sollte. Für die preußischen Behörden bestehen seit dem Jahre 1888 Vorschriften für amtliche Tintenprüfung, nach denen für dokumentarische Zwecke nur Eisengallustinten (Klasse I) zu verwenden sind. Letztere enthalten neben Gerb- und Gallussäure, die den amtlichen „Grundsätzen“ gemäß aus Galläpfeln gewonnen sein sollen, Eisenoxydulsalz und freie Säure, welche Abscheidungen verhindert. Um Schimmelbildung zu vermeiden, sind ferner geringe Mengen antiseptisch wirkender Stoffe, gewöhnlich Carbolsäure, zugesetzt. Da eine so erhaltene Flüssigkeit so gut wie farblos ist, muß von vornherein, damit die Schriftzüge sichtbar hervortreten, ein vorläufiger Farbstoff (Anilinfarbe) vorhanden sein. Die Bildung des eigentlichen Tintenfarbstoffs findet erst auf dem Papiere statt, wobei sich unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft vermutlich gerbsaures Eisenoxyduloxyd bildet.

Für Tinten der Klasse I ist ein Mindestgehalt von 30 g Gerb- und Gallussäure, sowie von Eisen-salz entsprechend 4 g metallischem Eisen im Liter vorgeschrieben. Um feststellen zu können, ob eine Tinte diesen Anforderungen genügt, bedarf es vor allem eines einwandfreien Verfahrens zur Bestimmung der Gerb- und Gallussäure. Durch die im Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfeld ausgeführten Untersuchungen ist die wissenschaftliche Bearbeitung der Frage in Angriff genommen.

Zur Ermittlung der Gerb- und Gallussäure wird die Tinte mit Salzsäure angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt. Die Säuren gehen hierbei neben etwas Eisenchlorid in die Essigesterschicht über. Zur Entfernung des Eisensalzes wird die Essigesterlösung mit halbgesättigter Chlorkaliumlösung ausgewaschen und dann im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, in einen gewogenen Tiegel übergeführt und nach dem Eindampfen und Trocknen bei 105° als wasserfreie Gerb- und Gallussäure gewogen. Durch Vermehrung um den neunten Teil erhält man mit genügender Annäherung das Gewicht der wasserhaltigen Verbindungen. Da nach diesem Verfahren aber auch andere Stoffe als Gerb- und Gallussäure in den Essigester übergehen können, muß der Rückstand noch weiteren Nachprüfungen

unterworfen werden. Als charakteristische Reaktionen auf Tannin haben sich die Titrationen mit Kupfersulfat in Gegenwart von Calciumcarbonat und mit Jod auf Zusatz von Natriumbicarbonat erwiesen. Für manche Zwecke ist auch die colorimetrische Prüfung der mit Ammoniummolybdat erzeugten Braunfärbung von Gerbsäurelösungen im Vergleich zu Farbstufen von Lösungen bekannten Gehalts von Wert.

Auf diese Weise gelingt es, den Gehalt einer Tinte an Gerb- und Gallussäure mit einiger Sicherheit zu ermitteln.

In den „Grundsätzen“ ist aber ferner die Forderung enthalten, daß die zur Tintenherstellung zu verwendende Gerb- und Gallussäure aus Galläpfeln stamme. Es war daher weiterhin zu prüfen, ob es überhaupt möglich ist, die aus Galläpfeln gewonnenen Säuren von denen anderer Herkunft, d. h. aus anderen Gerbmaterialien, welche etwa an Stelle der Galläpfel zur Verwendung kommen könnten, zu unterscheiden. Vergleichende Versuche mit Galläpfeln, Myrobalanen, Dividivi und anderen Gerbstoffen ergaben, daß bei den Galläpfeln annähernd die gesamten im wässerigen Auszug enthaltenen Stoffe sich mit Essigester ausschütteln lassen und die Reaktionen reiner Gerb- und Gallussäure geben. Bei den übrigen Gerbstoffen ging nur ein Teil der Bestandteile des wässerigen Auszuges in den Ester mit über, der nach dem Verdampfen des Essigesters verbleibende Rückstand verhielt sich aber z. B. bei den Myrobalanen und Dividivi so, als ob er zu etwa zwei Dritteln aus reiner Gerb- und Gallussäure bestände. Verwendet man daher zur Tintenfabrikation etwa Myrobalanen- auszug, dem die in Essigester unlöslichen Anteile durch geeignete Behandlung vorher entzogen wurden, und nimmt man so große Mengen des Auszuges, daß die im Laufe der Tintenanalyse gefundene Gerb- und Gallussäure dem in den „Grundsätzen“ für Tinten der Klasse I geforderten Gehalte entspricht, so ist es nicht möglich, einen Rückschluß auf die Herkunft der Säuren zu ziehen. Da andererseits aus den Versuchen Schlußtig und Neumanns folgt, daß Schriftzüge einer Eisengallus-

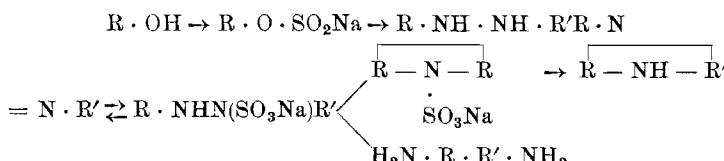
tinte aus Myrobalanen auszug denen einer mit reiner Gerb- und Gallussäure bereiteten Tinte an Tiefe der Färbung und Haltbarkeit nicht nachstehen, so dürfte es sich empfehlen, bei einer etwaigen zukünftigen Änderung der zurzeit bestehenden „Grundsätze“ die Forderung fallen zu lassen, nach der die zu verwendenden Säuren lediglich Galläpfeln entstammen sollen.

Auch auf die Haltbarkeit der Tinte im Glase wird bei späteren Vorschriften besondere Rücksicht genommen werden müssen, da es nicht nur darauf ankommt, daß die Tinte im Augenblitze des Öffnen der Flasche den Bedingungen der Klasse I genügt, sondern auch, daß sie die erforderlichen Eigenschaften längere Zeit beibehält.

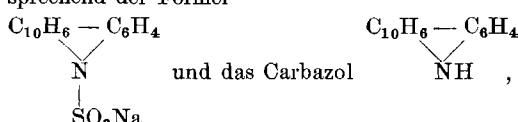
Auch die Ermittlung des Gehalts an freier Säure dürfte in manchen Fällen von Wichtigkeit sein, da der Angriff der Feder und etwaiges Durchdringen des Papiers von dem Säuregrad abhängen. Die Bestimmung läßt sich innerhalb gewisser Grenzen sehr bequem mittels gewisser Indicatorpapiere ausführen, indem man die Tinte zunächst zur Aussalzung des vorläufigen Farbstoffs mit festem Kochsalz versetzt und das mit einer geeigneten Indicatorlösung getränktes Papier in die Flüssigkeit taucht. Letztere saugt sich in die Höhe und läßt etwaige Farbenumschläge deutlich erkennen.

Die wichtigsten Reaktionen wurden im Vortrage durch Experimente erläutert.

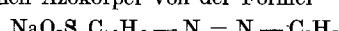
H. Bucherer - Dresden: „Farbstoffsynthese mittels der Schwefligsäureester“ (nach Versuchen von M. Schmidt, E. Sonnenburg und C. Sprent). Der Vortr. hat in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern seine Arbeiten über die Einwirkung des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches auf aromatische Amine und Phenole fortgesetzt und dieselben, insbesondere nach eingehender Untersuchung verschiedener Naphthylamin- und Naphtholsulfonsäuren auf Aminonaphtholsulfonsäuren und schließlich auf Farbstoffe selbst ausgedehnt. Auf Grund der ersten Arbeiten, die sich auf das β -Naphthol bezogen, hatte sich ergeben, daß die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Naphthol in Gegenwart von Bisulfit in den durch das Schema



angedeuteten Weise vor sich geht. Auch aus α -Naphthol ließ sich die Carbazol-N-sulfonsäure, entsprechend der Formel



dagegen nicht der Diaminokörper der Formel $H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ gewinnen. Letzteres war jedoch der Fall bei der 1,4-Naphtholsulfonsäure, die ferner, ebenso wie die 1,6-Naphthylaminosulfonsäure einen Azokörper von der Formel



lieferte. Im übrigen hat sich gezeigt, daß die Reaktion in ihrer Anwendung auf Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren durchaus nicht einheitlich verläuft, indem auch hier wieder eigenartige Unterschiede zwischen α - und β -Derivaten zu bemerken waren, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Sehr interessant gestalteten sich die Versuche — und hiermit wurde das Gebiet der Farbstoffsynthesen mittels der Schwefligsäureester betreten — die 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure mit dem Phenylhydrazin-Bisulfitgemisch zu kondensieren. Es entstanden hierbei zwei gelbfärbte Kondensationsprodukte von verschiedener Löslichkeit und

verschiedenem Verhalten gegen Alkali, welches unter geeigneten Bedingungen die gelben primären Produkte in gelb- oder blaustrichigrote Azofarbstoffe überführt, welche sich teils vom α - teils vom β -Naphthol abzuleiten scheinen. Der 1,2,4-Monosulfinsäure analog verhielt sich eine aus R-Salz durch Nitrosieren und darauffolgende Reduktion gewonnene Disulfinsäure. Es wurden weiterhin auch Azofarbstoffe selbst, zunächst solche einfacher Art, der Einwirkung des Phenylhydrazinbisulfitgemisches unterworfen und dabei gleichfalls gelbgefärbte Zwischenkörper von farbstoffartigem Charakter erhalten, die gegen Alkali ein vollkommen analoges Verhalten aufweisen, wie die oben erwähnten Kondensationsprodukte aus Aminonaphtholsulfinsäuren.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die Reaktion auch auf Pyridinbasen ausgedehnt wurde, wobei zunächst farblose Lösungen erhalten wurden, die durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien in Farbstoffe bisher noch unerkannter Konstitution übergeführt werden konnten.

Abteilung Va.

Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

1. Sitzung, Dienstag, den 22. September,
vormittags.

K. Wimmer - Bremen: „Coffeinfreier Kaffee, ein neues Genußmittel“. Der Redner weist zunächst darauf hin, daß nach den neueren wissenschaftlichen Forschungen der einwandfreie Nachweis erbracht ist, daß der gewohnheitsmäßige, reichliche Genuß unserer alkaloïdhaltigen Genußmittel schwere Störungen der Gesundheit hervorzurufen imstande ist. Bei dem Kaffee bestehen die Störungen des Allgemeinbefindens in Neurasthenie, Kopfschmerzen, Schwindelanfällen, Herzschwächen, Schlaflosigkeit und ähnlichen Symptomen.

Prof. Fraenzel schreibt sogar die Entstehung der Herzvergrößerung, Gefäßverkalkung und Verfettung bei vielen Herzerkrankungen dem regelmäßigen Genusse starken Kaffees zu.

Nachdem die Wissenschaft zur Erkenntnis gelangt war, daß das Coffein allein derjenige Bestandteil ist, der die oben erwähnten Erscheinungen hervorruft, daß den übrigen im Kaffee vorhandenen Substanzen wohl eine anregende, aber keinerlei schädigende Wirkung zugeschrieben werden kann, konnte es nicht wundernehmen, daß Mittel und Wege gesucht wurden, das Coffein aus den Kaffeebohnen zu entfernen.

Redner bespricht darauf die Schwierigkeiten dieses Problems, die sowohl in der morphologischen Beschaffenheit der Kaffeebohne selbst, als auch in dem Verhalten des herauszuschaffenden Coffeins, das nach den Untersuchungen Gorters als chlorogensaures Coffeinkali enthalten sein soll, zu suchen ist.

Die Versuche Nikolais, der Kaffeepulver extrahierte, haben nur theoretisches Interesse. Eingang in die Praxis konnte sein Verfahren infolge der Kompliziertheit und sonstiger Nachteile nicht finden. Mannigfache Versuche auf diesem Gebiete sind von der Kaffeehandels-A.-G. in Bremen ange stellt worden, die schließlich auch zu Verfahren

führten, die es gestatten, coffeinfreien Kaffee so herzustellen, daß er den Anforderungen, die an ein derartiges Genußmittel gestellt werden müssen, vollkommen entspricht.

Das mit der Bezeichnung „Coffeinfreier Kaffee HAG“ Marke „Rettungsring“ in den Handel gebrachte Produkt wird so hergestellt, daß die rohen ganzen Kaffeebohnen zunächst einem „Aufschließverfahren“ unterworfen werden, durch welches die Coffeinsalze zerlegt und die Bohne in einen Zustand übergeführt wird, der sie der nachfolgenden Extraktion mit einem leichtflüchtigen Coffeinslösungs mittel zugänglich macht.

Redner erwähnt neben verschiedenen anderen Verfahren auch die Patentansprüche einer Mannheimer Gesellschaft, die nach seiner Ansicht keinen neuen Effekt gegenüber den bestehenden Verfahren aufweisen. Zum Schluß dieses Abschnittes erwähnt der Vortr., daß auch die Natur in ihrer unerschöpflichen Mannigfaltigkeit auf Madagaskar und Réunion wildwachsenden coffeinfreien Kaffee hervorbringe, der jedoch infolge seines Bitterstoffs (Cafamarin) ungenießbar sei. Versuche, derartigen Kaffee zu veredeln, scheinen bisher ohne Erfolg zu sein.

Redner bespricht darauf die Forderungen, die an ein derartiges „entgiftetes“ Genußmittel zu stellen sind, wenn es das natürliche Produkt möglichst vollkommen ersetzen soll.

Diese Forderungen werden in folgenden Leitsätzen zusammengefaßt:

Das Genußmittel muß:

1. im Aussehen, Geschmack und Aroma, in der Zubereitung, in der Art der Darreichung dem Originalprodukt möglichst gleich sein;

2. in seiner chemischen Zusammensetzung den allgemeinen Anforderungen, die an das natürliche Genußmittel gestellt werden, entsprechen;

3. insbesondere frei sein von fremden, von der Fabrikation herrührenden Körpern;

4. die „Entgiftung“ so weit durchgeführt sein, daß schädliche Wirkungen bei seinem Genusse ausgeschlossen erscheinen.

Diese verschiedenen zum Teil sehr weitgehenden Anforderungen wurden näher beleuchtet, auch die entsprechenden Untersuchungsmethoden besprochen.

Der „Coffeinfreie Kaffee HAG“ kommt in geröstetem Zustande in Bohnenform in den Handel. Geruch und Geschmack sind dem natürlichen Kaffee gleich. Im Aussehen sind Unterschiede kaum vorhanden. Die Zubereitung geschieht ebenso wie bei gewöhnlichem Kaffee. Die Tassenprobe ergibt ein angenehmes, aromatisches Kaffeetrinken, welches in Geschmack und Aroma vom Originalkaffee nicht zu unterscheiden ist.

Die eigenen chemischen Untersuchungen zeigten ebenso wie die von Fresenius in Wiesbaden, Rabenhorst und Varges in Dresden und K. Lendrich und Murdfield vom staatlichen hygienischen Institut zu Hamburg ausgeführten, daß der coffeinfreie Kaffee dieselbe chemische Zusammensetzung wie der Originalkaffee besitzt. Die Prüfungen der erwähnten Autoren haben ferner ergeben, daß keinerlei fremde Bestandteile im coffeinfreien Kaffee enthalten sind.

Was die „Entgiftung“ anlangt, so ist diese so weit durchgeführt, daß der coffeinfreie Kaffee

durchschnittlich nur noch ca. $1/10\%$ Coffein besitzt.

Die Unschädlichkeit des von der Kaffeehandels-A.-G. in den Handel gebrachten coffeinfreien Kaffees ist durch eingehende physiologische Versuche im Krankenhaus am Friedrichshain in Berlin und durch klinische Versuche in der Königlichen Charité in Berlin nachgewiesen worden.

A. Jolles - Wien: „Beitrag zur quantitativen Harnstoffbestimmung“. Der Zerfall des Harnstoffs mit Bromlauge zu Kohlensäure und Stickstoff liegt der neuen Methode zugrunde. Während nach der Hünfer-Knöpischen Methode der aus der erwähnten Reaktion entstandene Stickstoff zur Messung gebracht wird, wird nach der neuen Methode die aus dem Harnstoffzerfall entstandene Kohlensäure bestimmt. Die Ausführung der Bestimmung geschieht wie folgt: Einer Menge von ca. 0,25 g Harnstoff werden in einem 750 ccm fassenden Erlenmeyerkolben 100 ccm Bromlauge (30 g Br in 10% Natronlauge gelöst) zugesetzt. Dem Kolben wird zur Vermeidung der Aufnahme der Kohlensäure aus der Luft ein Bunsenventil aufgesetzt und durch 5 Minuten langes Umschwenken die erwähnte Reaktion ausgeführt. Nun wird durch den Zusatz von 3 g Devarda-schen Gemisches die Reduktion des überschüssigen Natriumhypobromids vollzogen.

Die in der alkalischen Lösung vorhandene Kohlensäure, welche sowohl aus dem zersetzen Harnstoff, wie von den in der Natronlauge enthaltenen Carbonaten und Verunreinigungen der Devarda-schen Legierung stammt, wird durch Freisetzung mittels Salzsäure in einem entsprechenden Apparate zur Wägung gebracht. Ein mit denselben Mengen von Reagenzien (Lauge und Legierung) ausgeführter Leerversuch gestattet, die nur aus dem Harnstoff entstehende Kohlensäure zu ermitteln und den vorhandenen Harnstoff zu berechnen. Die Versuchsfehler betragen 0,2—0,4 Prozent. Die Harnstoffbestimmung ist also durch große Genauigkeit ausgezeichnet. Sie hat aber den Nachteil, daß sie nur in Lösungen, welche frei von organischen Substanzen und Carbonaten sind, ausführbar ist.

S. Bein - Berlin: „Die chemischen Vorgänge beim Waschen“. Vortr. erklärt zunächst den Begriff des Waschens, den er als ein Reinigen von allen fremdartigen Stoffen, verbunden mit dem gleichzeitigen Bestreben, der Materie ein gefälliges Äußere zu verleihen, definiert.

Der Vortr. führt an der Hand angestellter exakter Versuche aus, daß das seit Ursprung alles organischen Lebens zum Reinigen wohl nur mit primitiven mechanischen Unterstützungsmiteln angewandte Wasser stets und unter Umständen auch heute noch allein imstande sei, den erforderlichen Zweck zu erfüllen.

Das Wasser sei nicht nur zum Wegschwemmen von Schmutzteilen, sondern auch geeignet, anhängende Stoffe zu lösen, ja sogar auf rein chemischem Wege fetthaltige Verunreinigungen in ihre Bestandteile zu zerlegen und die entstandenen Spaltungsprodukte fortzuspülen, auch viel Krankheitskeime abzutöten.

Der Vortr. zeigt, daß mit der fortschreitenden Kultur das Bedürfnis nach Hilfsmitteln zum Zwecke eines rascheren Reinigens entstanden sei. Dadurch kam zuerst die sogen. Aschlauge in Verwendung, die allerdings unter den heutigen Verhältnissen organische Stoffe, insbesondere Gewebe, zu sehr angreife, ja sogar zum Teil vernichte.

Später, aber immerhin noch lange vor unserer jetzigen Zeitrechnung, lernte man die Lauge mit Fetten zu verbinden, wodurch die heutigen Seifen in den Vordergrund traten. Dr. Bein zeigt an Versuchsergebnissen, daß die Seifen, entgegen früheren anderen Annahmen, nur mit Wasser vollkommen brauchbar seien und damit dann sofort in ein wirksames Alkali und ein saures fettsaures Salz zerfallen. Erstes wirke, weil es im sogen. Entstehungszustande frei wird, trotz seiner geringfügigen Menge stark reinigend, ohne die Materie wesentlich anzugreifen, während das zweite Spaltungsprodukt nach Einschluß von Luft als Schaum die Schmutzteile einhüllt, die mit viel Wasser fortgespült werden.

Diese Wirkungsweise sucht man mit mehr oder weniger Erfolg auf die Ersatzmittel der Seife (Waschpulver usw.) zu übertragen. Es wurden dann auch die zum Teil überflüssigen, zum Teil sogar schädlichen Beschwerungsmittel der Seife usw. erörtert.

Auf rein chemische Umsetzungen führt Dr. Bein an der Hand von Versuchen die Verwendung der schnellwirkenden Waschbleichmittel zurück. Sie werden naturgemäß in der modernen Zeit an Stelle der seit Jahrtausenden hierzu herangezogenen Teile der Sonnenstrahlen verwendet. Dadurch werden oft unerwünschte Verfärbungen beseitigt, aber auch häufig — namentlich in unkundigen Händen — durch starke Oxydation und Reduktion unliebsame Substanzzerstörungen herbeigeführt.

Die uralte Verwendung von Öl wird von dem Vortr. nach mehreren Richtungen hin, auf Grund seiner Versuche, erschöpfend erörtert. Er erwähnt, daß diese erst wieder im Jahre 1825 durch Einführung der Benzinpüsse (sogen. Trockenwässche) von einem Franzosen im modernen Kulturleben erneuert worden ist.

Schließlich demonstriert Dr. Bein den allerneuesten Kulturfortschritt, das Waschen mit Präparaten, die alle wünschenswerten Vorgänge chemischer und mechanischer Natur in sich vereinigen. Das sind solche, die in einer klaren Lösung Wasser, Seife, Öl und ein Fettlösungsmittel (Tetrachlor-kohlenstoff) enthalten, ohne sich beim Zusatz beliebiger Wassermengen zu trüben. Ref. erklärt die hierbei vor sich gehenden chemischen Umsetzungen sowie die reinigenden und mit einer Art Desinfektion verbundenen Vorgänge.

Der umfangreiche Vortrag schließt mit einem Appell an die Kulturstaaten: Man lege in der Gegenwart mit Recht auf die Heilung von Krankheiten und auf Krankenhäuser ein besonderes Gewicht. Möge man nun vorab die Krankheiten tunlichst verhüten. Dies ist aber in allerster Linie durch ein besonderes Augenmerk auf zweckentsprechendes Waschen (Reinigen) zum Wohle der Menschheit zu erreichen.

Gemeinschaftliche Sitzung der
Abteilungen II und IV.

Donnerstag, den 24. September, nachmittags.

H. Straeche - Wien: „Die Erklärung des periodischen Systems der Elemente mit Hilfe der Elektronentheorie“. Der Vortr. stützt sich auf die durch die Elektronentheorie hervorgerufene atomistische Auffassung der Elektrizität und die durch die Ruth erforderliche Atomzerfallhypothese neuerdings in den Vordergrund getretene Ansicht über die Einheitlichkeit der Materie, ferner auf die schon von Seecchi dargelegte Vorstellung über den Weltäther, wonach die einzelnen Teilchen desselben im Raume und in allen Nichtleitern, ähnlich wie die Moleküle fester Stoffe, durch elastische Kräfte in bestimmten Gleichgewichtslagen festgehalten werden.

Betrachtet man die negativen Elektrizitätsteilchen (Elektronen) als identisch mit den Ätherteilchen und mit den kleinsten Teilchen, welche die Atome zusammensetzen (Korpuskeln), nimmt man ferner an, daß diese Urteilchen (Korpuskeln) alle in ganz gleicher Weise mit einer Kraft (Attraktion) aufeinander wirken, die in großen Entfernungen der Anziehung der Gravitation entspricht, in molekularen Entfernungen jedoch in Abstoßung übergeht, dann bei noch größerer Annäherung wieder anziehend usw. abwechselnd abstoßend und anziehend wirkt, so gelingt es, alle Naturerscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen und auch eine Erklärung des periodischen Systems der Elemente zu geben.

Zwischen den Entfernungen, welche einer Anziehung und einer Abstoßung entsprechen, befinden sich naturgemäß Gleichgewichtslagen. Denken wir uns eine große Anzahl von Korpuskeln in solchen Gleichgewichtslagen zu ihren Nachbarn stehen, so erhalten wir ein Gebilde, welches der Seecchischen Vorstellung über den Weltäther entspricht. Da es jedoch zwischen zwei Korpuskeln mehrere Gleichgewichtslagen in verschiedenen Entfernungen gibt, kann man sich auch Anhäufungen von Korpuskeln in geringster Entfernung voneinander vorstellen, und solche Anhäufungen von Korpuskeln betrachtet der Vortr. als Atome. Die Atome wirken dann derart aufeinander, daß sie sich wieder in bestimmte Gleichgewichtslagen zueinander begeben und Moleküle bilden; ebenso lagern sich Moleküle in bestimmten Gleichgewichtslagen aneinander und bilden feste Substanzen.

Die elektrischen Erscheinungen werden als Spannungs- und Bewegungszustände der Korpuskeln des Äthers bezeichnet. Wird in das feste Gefüge der Ätherteilchen eine Korpuskel (ein Elektron) im Überschuß gebracht, so werden die Ätherteilchen (Korpuskeln) in der Umgebung desselben aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben, was einem negativen elektrostatischen Felde entspricht. Wird dagegen eine Korpuskel (ein Elektron) aus dem festen Gefüge der Ätherteilchen herausgenommen, so ergibt sich eine Spannung im umgebenden Äther, welche dem elektropositiven Felde entspricht. Nach dieser Vorstellung gibt es also nur eine Art von Elektrizität, die durch die Korpuskeln selbst vergrößert wird. Ein Überschuß von Korpuskeln bringt die negative Ladung,

ein Mangel an Korpuskeln im Äther, bringt die positive Ladung hervor. Eine Korpuskel (ein Elektron) an sich enthält somit keine Ladung, sondern ruft nur Spannungszustände im Äther hervor, die bei Überschuß einer Korpuskel die negativen, bei Mangel einer Korpuskel die positive Ladungseinheit ergeben. Es läßt sich dann beweisen, daß sich gleichnamige Spannungszustände im Äther abstoßen und ungleichnamige anziehen müssen.

Wird eine Anhäufung von Korpuskeln (ein Atom) zwischen die im Raume in Gleichgewichtslagen stehenden Korpuskeln (Ätherteilchen) des Äthers gebracht, so hängt es von der Entfernung der Oberfläche des Atoms von den umgebenden Ätherteilchen ab, ob die Wirkung auf letztere eine anziehende oder abstoßende wird, je nachdem, ob dieser Entfernung ein anziehender oder abstoßender Teil der Attraktion entspricht. Die umliegenden Ätherteilchen werden also je nach der Größe des Atoms entweder angezogen oder abgestoßen. Die Anziehung ruft im umgebenden Äther dieselbe Spannung hervor, wie der Mangel einer Korpuskel. Ein seine Ätherhülle anziehendes Atom erzeugt also ein elektropositives Feld. Ein seine Ätherhülle abstoßendes Atom erzeugt hingegen ein elektonegatives Feld. In diesen geladenen Atomen erkennen wir die Ionen.

Durch Entfernung einer bestimmten Anzahl von Korpuskeln (Elektronen) aus dem Äther in der Umgebung eines elektronegativen Atoms kann die Spannung beseitigt, das negative Ion entladen werden. Das positive Ion wird hingegen durch Zugabe einer Anzahl von Korpuskeln (Elektronen) zu dem umgebenden Äther entladen. Je nachdem ob 1, 2, 3 usw. Korpuskeln entfernt oder zugegeben werden müssen, um die Spannung zu beseitigen, ist das Atom 1, 2, 3 usw.-wertig elektronegativ oder elektropositiv. Da jedoch in der Umgebung der Atome nicht nur eine, sondern mehrere Gleichgewichtslagen in verschiedenen Entfernungen vorhanden sind, so kann eine Bezeichnung der Spannung negativer Ionen nicht nur durch Wegnahme, sondern auch durch weitere Zugabe von Korpuskeln in die Ätherhülle erfolgen. Jedes Atom hat daher außer seiner normalen Wertigkeit noch eine andere entgegengesetzte geartete (z. B. N: -3wertig, oder +5wertig; O: -2wertig oder +6wertig usw.).

Die Größe des Atoms ist danach ausschlaggebend für die Wertigkeit und für seinen elektropositiven oder -negativen Charakter. Außer den positiven und negativen Atomen gibt es solche, die den Äther nicht beeinflussen, weil ihre Ätherhülle gerade in eine Gleichgewichtslage ihrer Attraktion zu liegen kommt. Es sind dies die nullwertigen Elemente der Argongruppe. Die Wertigkeit eines Elementes muß somit in einer einfachen Beziehung zur Größe seiner Atome, also auch zum Atomgewicht stehen. Trägt man die Atomgewichte auf der Abszissenachse und die Wertigkeiten als Ordinaten auf, wobei die positive nach oben und die negative nach unten gelegt werden, so erhält man ein Diagramm, welches diese Beziehung ausdrückt und gleichzeitig das periodische System der Elemente darstellt. Es besteht aus lauter nahezu geraden, gegen die Abszissenachse nahezu gleichmäßig geneigten Linien. Auf das nullwertige He folgt das -1wertige Li, das +2wertige Be, das

+3wertige B, der +4wertige und -1wertige C, der +5wertige und -3wertige N, dann der +6wertige und -2wertige O, das +7wertige und -1wertige F, das nullwertige Ne, das +1wertige Na, +2wertige Mg usw. Jeder Zunahme einer Wertigkeit entspricht eine im Durchschnitt ungefähr gleichbleibende Zunahme des Atomgewichts, welche eben durch die gleichmäßige Neigung der Linien ausgedrückt ist.

Aus dem Diagramm ist zu erkennen, welche neuen Elemente noch erwartet werden können. Der Vortr. bezeichnet als solche:

ein 7wert. elektropos. Element m. d. Atomgew.	99
„ 4 „ „ „ „ 178	
„ 3 „ „ „ „ 228	
„ 5 „ „ „ „ 235	

auf Grund des Diagramms konnte eine Tabelle des periodischen Systems zusammengestellt werden. Diese enthält die seltenen Erden Sn, Eu, Ga, Tb, Ho als eine besondere Serie.

Der Vortr. erläuterte sodann einige der wichtigsten Naturerscheinungen auf Grund seiner Hypothese.

Der elektrische Strom wird als relative Verschiebung der Ätherteilchen (Elektronen) in einem Leiter gegenüber den feststehenden Ätherteilchen des umgebenden Dielektrums bezeichnet. Die Richtung des Stromes ist der Fortbewegung der Korpuskeln (Elektronen) entsprechend vom negativen gegen den positiven Pol, also entgegengesetzt dem Sprachgebrauch.

Es wird dann gezeigt, daß zwischen zwei anziehenden (elektropositiven) Atomen ein Ätherteilchen wohl in einem labilen, nicht aber in einem stabilen Gleichgewicht stehen kann, daß somit die Ätherteilchen zwischen den Atomen einer elektropositiven Substanz sich wie die Teilchen einer Flüssigkeit frei bewegen können, daß also alle elektropositiven Elemente, also die Metalle, gute Elektrizitätsleiter sein müssen, während die abstoßenden elektronegativen Elemente die Ätherteilchen (Elektronen) in stabilen Gleichgewichtslagen festgehalten werden und daher den Strom nicht leiten.

Zufolge der stabilen Gleichgewichtslagen der Ätherteilchen in Nichtleitern (Dielektrica) pflanzen diese die transversalen Lichtwellen fort, d. h. alle Dielektrica sind, wenn sie homogen sind, durchsichtig. Die Stärke, mit der die Ätherteilchen in ihren Gleichgewichtslagen festgehalten werden, bedingt die Elastizität des Äthers und daher die Dielektrizitätskonstante und den Lichtbrechungskoeffizienten, so daß dadurch die enge Beziehung zwischen beiden verständlich wird. Alle Elektrizitätsleiter müssen dagegen undurchsichtig sein, weil in ihnen die Elastizität des Äthers Null ist. Die Dichte des Äthers muß nach der Hypothese des Vortr. in allen Stoffen gleich sein.

Die Hervorrufung des elektromagnetischen Feldes durch einen elektrischen Strom wird durch eine Verschiebung der Ätherteilchen des Dielektrums in der Richtung des elektrischen Stromes erklärt. Das magnetische Feld besteht danach ebenfalls aus einer statischen Verschiebung der Ätherteilchen aus ihren Gleichgewichtslagen, jedoch in transversaler Richtung, d. h. parallel zu dem das

Feld erzeugenden elektrischen Strome in negativer Richtung. Die anziehende Wirkung zweier gleichgerichteter Ströme und die abstoßende Wirkung zweier entgegengesetzt gerichteter Ströme ergibt sich aus der Veränderung der bei Annäherung der Ströme durch die Verschiebung der Ätherteilchen aus ihren Gleichgewichtslagen im Felde zwischen den Strömen aufgespeicherten Energie. Ein Magnetstab bringt ebenso wie ein Kreisstrom eine Art Torsion im umgebenden Äther in der Ebene senkrecht zur Achse des Magneten hervor. Von der einen Seite gesehen, ist die Verdrehung der Ätherteilchen im Sinne des Uhrzeigers, von der anderen Seite gegen den Sinn des Uhrzeigers gerichtet, dies ergibt den Unterschied zwischen Nord- und Süd-magnetismus.

Atome oder Moleküle, welche starke Unregelmäßigkeiten im Bau aufweisen, beeinflussen den Äther an verschiedenen Stellen in verschiedenem Maße. In ein magnetisches Feld gebracht, müssen sie sich alle gleich richten. Die gleichgerichteten Moleküle erzeugen selbst durch gegenseitige Unterstützung ihrer Wirkungen auf den Äther ein magnetisches Feld. Andererseits aber wird durch die Gegenwart der Moleküle ohne Rücksicht auf die Unregelmäßigkeiten ihres Baues die Verschiebbarkeit der Ätherteilchen verringert. Überwiegt die Unregelmäßigkeit des Baues, so wird durch die Gleichrichtung derselben das magnetische Feld, welches ihre Gleichrichtung bewirkte, verstärkt, und es liegt ein paramagnetischer Stoff vor. Überwiegt hingegen die Verringerung der Verschiebbarkeit der Ätherteilchen zufolge der Anwesenheit der Moleküle, so wird das magnetische Feld abgeschwächt, und darin erkennt man einen diamagnetischen Stoff, d. h. einen Stoff, dessen magnetische Permeabilität kleiner als die des leeren Raumes ist. Durch diese Auffassung des Magnetismus wird auch die Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde, durch Krystalle und durch asymmetrische Moleküle verständlich. Beim Vorbeigehen eines Lichtstrahles, der in transversalen Schwingungen der Ätherteilchen besteht, an einem unregelmäßig gebauten Molekül wird die Schwingungsebene zufolge der unregelmäßigen Spannungszustände des Äthers in der Nähe dieses Moleküls abgelenkt. Sind die Moleküle nicht gleichgerichtet, so findet sich zu jedem Molekül ein Spiegelbild, welches die Schwingungsebene ebensoviel zurückdreht, wie die erste Verdrehung betrug. Werden jedoch die Moleküle entweder durch Krystallisation oder durch ein magnetisches Feld gleichgerichtet, so entfällt die Rückdrehung, und es bleibt also eine Drehung der Polarisationsebene bestehen. Auch bei Substanzen, deren Moleküle im Sinne der Stereochemie asymmetrisch sind, findet sich zu jeder Lage eines Moleküls ein Spiegelbild. Trennt man jedoch die Moleküle in rechts- und linksdrehende, so sind in einer Lösung der einen Gattung nur solche Moleküle vorhanden, zu denen es kein Spiegelbild gibt, infolgedessen bleibt auch in Flüssigkeiten, welche nur die eine Gattung der asymmetrisch gebauten Moleküle enthalten, die Drehung der Polarisationsebene bestehen.

Der Vortr. erläutert ferner noch auf Grund seiner Hypothese die disruptive elektrische Entladung, die Geschwindigkeit des elektrischen Stromes, die

Elektrolyse, Berührungselektrizität, Vorgänge in der galvanischen Batterie, die elektrolytische Dissoziation, die chemische Bindung, Reaktionstemperatur, Reaktionswärme, Reaktionsgeschwindigkeit, die Wirkung der Katalysatoren usw. und verwies zum Schluß darauf, daß sich die Anwendung seiner Hypothese auf die kinetische Wärmtheorie, die Aggregatzustände und die Erscheinungen bei der Änderung derselben, die Eigenschaften der Lösungen, den osmotischen Druck, die Erscheinungen auf dem Gebiete der Elektrizität und des Magnetismus sowie des Lichtes, wie Thermoelektrizität, Peltiereffekt, Kathoden- und Kanalstrahlen, Doppelbrechung, Thomsoneffekt, Halleffekt usw. als zu den Tatsachen passend erwiesen hat, und daß er eine ausführliche Publikation hierüber in Form einer Broschüre beabsichtige.

Rebelé - Eberswalde: „Über chemisch wirkende elektrische Strahlungen.“ Der Vortragende hat schon vor $2\frac{1}{2}$ Jahren eine merkwürdige Beobachtung am Borstickstoff (BN) gemacht, einer weißen, feinpulvigen Substanz, welche, wenn sie nach dem alten Wöhlerschen Verfahren durch heftiges Glühen von gebranntem Borax mit der doppelten Menge trockenen Salmiaks dargestellt worden ist, durch einen hohen Grad von Unveränderlichkeit, sowohl Glutbeständigkeit als auch Unangreifbarkeit durch chemische Agentien, sich auszeichnet. Von dieser Substanz wurde ungefähr 1 g in der Form eines großen lateinischen B auf eine in undurchsichtiges, schwarzes Papier eingewickelte, mit der Bildschicht nach oben gewendete Bromsilber-Gelatineplatte gelegt, und bei völligem Lichtausschluß sich selbst überlassen. Nach einer Expositionzeit von 2 Jahren 2 Monaten und 8 Tagen, bei deren Dauer der Zufall etwas mitgewirkt hat, wurde die Platte entwickelt und lieferte nun ein Strahlungsnegativ von ganz demselben Charakter und ebenso ausgeprägt wie diejenigen, welche man mit den Uran- und Thorsubstanzen und schneller mit Radiumpräparaten bekommt: genau entsprechend der Borstickstoffauflage in Buchstabenform zeigt das sonst klar gebliebene Negativ sich geschwärzt. Ein ebensolcher Versuch, bei dem die Exposition aber nur auf 9 Monate weniger zwei Tage sich erstreckte, ergab, wenn auch viel schwächer, dieselbe photographische Wirkung.

Es ist dem Chemiker bekannt, daß der Borstickstoff mit schönem grünlichweißem Lichte aufleuchtet, wenn er in einer nichtleuchtenden Gasflamme erhitzt wird. Diese Lichterscheinung tritt auch in den Flammen anderer brennender Gase oder Dämpfe ein; sie ist aber nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, an ein Erglühen gebunden, im Gegenteil hört sie hierbei auf, und in der Bunsenflamme zeigt sie sich mindestens schon bei 110° . Der auf einer geeigneten Unterlage (anfangs wurde hierzu der Deckel eines Platintiegels, später nur Bergkristallglas genommen) einfach mit Hilfe von destilliertem Wasser aufgeschichtete Borstickstoff wirkt nun, wenn er in dieser Flamme leuchtet, weit energischer und noch bei 8 cm und mehr Abstand durch schwarzes Papier hindurch auf die photographische Platte; die Expositionzeit, um auf diese Art kräftige Strahlungsbilder zu bekommen, bemäßt sich nach Stunden. Allein ein solches Verhalten ist

nicht auf den Borstickstoff beschränkt: es kommt auch Metallen (wie Platin, Nickel, Silber) und selbst nichtmetallischen Substanzen (z. B. Asbest) zu, jedoch in diesen Fällen nur in voller Glühhitze.

Die Strahlung des leuchtenden Borstickstoffs geht nicht bloß durch photographisches Schleierpapier hindurch, sondern auch durch andere undurchsichtige Medien, wie Leder und Kautschuk, weiter noch durch bedecktes Glas; auch von einem Präparat vom menschlichen Körper wurde damit durch schwarzes Papier ein Schattenbild erhalten. Dagegen wird dieselbe durch Metalle, Blech oder selbst dünne Folie absorbiert. In erster Linie wird jene Strahlung durch die Elektrizität der Flamme erregt, außerdem aber auch durch Radiumbestrahlung und durch den elektrischen Funkenstrom, dagegen nicht durch Röntgenstrahlen. Anderseits wird sie auch durch Reibung hervorgerufen, und wenn ein Glas mit Borstickstoff gut geschüttelt wird, so kann man beim Öffnen desselben öfter einen deutlichen ozonartigen Geruch wahrnehmen.

Es lag nahe, dem Borstickstoff radioaktive Eigenschaft im Curieschen Sinne zuzuschreiben, allein keine Spur einer solchen ließ sich mit den empfindlichsten Elektrometern nachweisen. Sonach können nur rein elektrische Vorgänge im Spiele sein, und dies wurde durch ausgedehnte elektroskopische Versuche bestätigt. Nähert man den in einer Flamme zum starken Leuchten gebrachten Borstickstoff rasch einem negativ geladenen Elektroskop, so wird dieses entladen, ebenso aber geschieht dies auch durch glühende Metalle und andere feste Körper; hierbei handelt es sich offenbar bloß um die Einwirkung der in Berührung mit dem erhitzen festen Körper positiv geladenen heißen Gase. Bringt man dagegen an einem Elektrometer in leitender Verbindung mit den jetzt gewöhnlich benutzten Aluminiumblättchen eine Metalltrommel an und schüttet in diese das Borstickstoffs pulver, so nimmt das entladene Instrument in kurzer Zeit eine rasch zunehmende negative Ladung an, während das positiv geladene Elektrometer umgekehrt sofort durch diese nämliche Substanz entladen wird. Daraus folgt, daß negativelektrische Teilchen von Borstickstoff ausgesendet werden. Diese elektroskopische Reaktion teilt der Borstickstoff mit verschiedenen anderen Körpern in gepulvertem Zustande, insbesondere solchen, die durch Reibung leicht elektrisch werden, wie Schwefel, Colophonium, Bernstein, Bergkristallglas, sowie ferner mit fluoreszierendem Flußpat bei hinreichend starker Belichtung.

Der Vortragende bezeichnet mit dem Namen Elektroaktivität die photographische und elektroskopische Wirksamkeit, wie sie beim Borstickstoff sich äußert. Dieses auffallende Verhalten muß eine Beziehung haben zu dessen chemischer Natur; denn bei keiner anderen Borverbindung, Mineralien oder Kunstprodukten, und ebensowenig beim freien Bor, fand sich etwas derartiges. Man kommt also zu der Vermutung, daß der Stickstoff im Spiele ist, und es wurden deshalb noch weitere Verbindungen des letzteren mit einem anderen Element, sog. Nitride, untersucht. In der Tat wirkte Magnesiumnitrid und mehr noch Lithiumnitrid bei Lufttemperatur durch schwarzes Papier hindurch langsam auf die Trockenplatte. Am auffälligsten aber geschah dies durch frisch bereitetes Urannitrid, indem genau unter der

Stelle, wo es neben 4 anderen Uranpräparaten und einem Stück Uranpecherz auf dem Papier gelegen hatte, nicht bloß, wie durch diese letzteren, eine Schwärzung im Negativ, sondern an dessen Oberfläche eine glänzend-grünliche, auf einen besonders kräftigen Vorgang hinweisende metallische Ausscheidung entstand.

Abteilung V.b.

Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

1. Sitzung; Montag, den 21. September, nachmittags.

Rodewald - Kiel: „Die Bedeutung der Fehlerausgleichung für die Lösung landwirtschaftlich wichtiger Fragen“. Der Vortr. geht, um seine folgenden Ausführungen zu erläutern, von einem bekannten Beispiel aus: das Volumen eines Gases ist abhängig von Druck und Temperatur. Mathematisch ausgedrückt: das Volumen ist eine Funktion zweier Variablen, des Drucks und der Temperatur. So sucht man auch in der Landwirtschaft eine Variable zu bestimmen, indem man bei verschiedenen Versuchen sämtliche anderen Variablen gleichsetzt. Am leichtesten glückt die Feststellung chemischer Variablen; anders stellt sich die Sache bei physikalischen Variablen, z. B. dem Einflusse des Lichts, der Windgeschwindigkeit (Verdunstung) usw. auf das Wachstum der Pflanzen. Überlegt man das, so kommt man den gebräuchlichen Methoden gegenüber zu recht starken Zweifeln. Die üblichen Methoden geben Anlaß zu systematischen und zufälligen Fehlern; die Veranlassung zu den letzteren ist größer; eine Trennung der systematischen von den zufälligen ist nur möglich, wenn alle Variablen als Funktionen der Zeit betrachtet werden.

Diskussion: Auf Veranlassung von Dr. Ehrenberg gibt Prof. Rodewald noch weitere Erläuterungen. Die Temperaturmessungen eines aufgestapelten Heuhaufens ergaben höchst abenteuerliche Kurven. Das Rätsel löste sich, als dem Vortr. Tabellen der Windgeschwindigkeit zu Gesicht kamen. Hier ergab sich eine auffallende Übereinstimmung. Dr. Mach fragt nach Lehrbüchern über den vorliegenden Gegenstand. Der Vortr. nennt das Handbuch der Ausgleichsrechnung von Jordan, die Methode der kleinsten Quadrate von Koll, die Wahrscheinlichkeitsrechnung von Zuber.

Imendorff - Jena: „Die Umsetzung des Kalkstickstoffs im Ackerboden“. Überall in Deutschland hat man mit dem Kalkstickstoff Versuche angestellt. Sein Vorzug vor Chilesalpeter ist seine Billigkeit. Das Wirksame in ihm ist $\text{Ca}(\text{CN})_2$ (Calciumcyanamid). Mit Wasser gibt er ein einbas. Salz. $(\text{CNH}_2)_2\text{Ca} \cdot 2\text{CN}_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CNH}_2)_2\text{Ca} + \text{CaO}$. Dieses Salz gibt mit CO_2 Cyanamid und kohlens. Kalk. (Ähnlich wirken Humussäuren und Zeolithe.) $(\text{CNH}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{CNH}_2 + \text{CO}_3\text{Ca}$. Bei 40° (auch schon bei niedrigerer Temperatur) polymerisiert sich das Cyanamid zu Dicyanamid.

Hinsichtlich der Giftigkeit führt der Vortr. folgendes aus:

1. Gegen Tiere ist Cyanamid und seine Salze äußerst giftig; Dicyanamid weniger giftig.

2. Gegen Pflanzen ist Cyanamid sehr giftig; die Keime in Samen werden vernichtet. Dicyanamid wirkt auf Samen gar nicht; Pflanzen sterben langsam ab.

3. Gegen Bakterien ist Cyanamid giftig, aber einige vertragen schwache Lösungen und entwickeln daraus Ammoniak. Die Salze des Cyanamids sind gegen Bakterien sehr giftig; daher sind dem Boden ev. die Bestandteile zu geben, die aus den Salzen das Cyanamid frei machen. Dicyanamid wirkt nicht giftig, weil es gar nicht aufgenommen wird.

M. Popp Darmstadt: „Das Verhalten von Kalkstickstoff und Stickstoffkalk beim Aufbewahren und im Ackerboden.“ Im Gegensatz zu früheren Präparaten erleidet der heute auf den Markt kommende Kalkstickstoff nur geringe Stickstoffverluste beim Lagern. Durch Wasseranziehung können die Produkte allerdings schwerer werden, wodurch dann natürlich der prozentische Stickstoffgehalt sinkt. Aber auch der absolute Stickstoffgehalt kann sich verringern, wenn der Kalkstickstoff feucht in dünner Schicht lagert.

Kommt der Kalkstickstoff in den Boden, so muß sich seine stickstoffführende Substanz, das Calciumcyanamid, erst in Ammoniak und Salpetersäure umwandeln, bevor sie als Pflanzennahrung dienen kann. Diese Umwandlung wird von Bakterien verursacht und ist abhängig in erster Linie von dem Verdünnungsgrad, in dem sich der Kalkstickstoff im Boden befindet. Je weniger Calciumcyanamid in den Boden gebracht wird, um so vollständiger und um so leichter wird es in Pflanzennahrung übergeführt. Da die Umwandlung von Bakterien abhängig ist, wird sie am schnellsten vor sich gehen, je mehr Bakterien ein Boden enthält; demnach ist nicht jeder Boden im gleichen Maße befähigt, das Calciumcyanamid zu zersetzen. Auch scheint ein Lehm Boden günstiger zu wirken als ein Sandboden.

Ziemlich gleichgültig ist dagegen die Art des Düngemittels, d. h. ob man Kalkstickstoff oder Stickstoffkalk verwendet. Ebenso wird die Umsetzung nicht aufgehoben durch die Anwesenheit von viel Wasser, nur etwas verzögert wird sie. Hornmehlstickstoff und der Stickstoff der grünen Pflanzenmasse setzen sich etwa eben so schnell zu Pflanzennahrung um, wie der Stickstoff des Kalkstickstoffs.

Wird die Konzentration des Kalkstickstoffs im Boden sehr hoch, so erfolgt gar keine Umsetzung zu Ammoniak mehr, die Bakterien werden getötet, und es bildet sich aus dem Cyanamid Dicyandiamid, ein starkes Pflanzengift.

Auf die Keimung der Pflanzen hat dies Produkt keinen schädigenden Einfluß, während Kalkstickstoff und Stickstoffkalk die Keimungsenergie herabsetzen und unter Umständen sogar die Keimfähigkeit erheblich beeinträchtigen. Diese schädigende Wirkung beruht aber nicht, wie bisweilen angenommen wurde, auf dem im Kalkstickstoff vorhandenen Ätzkalk.

Das Verhalten des Kalkstickstoffs zu den wachsenden Pflanzen wird zunächst durch Vegetationsversuche in Gefäßen studiert. Hier fand man, daß die düngende Wirkung des Kalkstickstoffs im günstigsten Falle 90% von der des Salpeters und 95% von der des schwefelsauren Ammoniums beträgt.

Soll diese Wirkung in der Praxis erreicht werden, so gehören jedoch besondere Vorsichtsmaßregeln dazu, die man gleichfalls durch Gefäßversuche feststellen kann. Beispielsweise kann der Kalkstickstoff etwa 20% seiner Wirkung verlieren, wenn man ihn direkt bei der Saat oder gar erst als Kopfdünger auf die aufgegangene Frucht streut. Am besten kommt er zur Wirkung, wenn man ihn etwa 14 Tage vor der Einsaat in den Boden bringt.

Soll man den Kalkstickstoff hier tief oder flach unterbringen? Photographische Abbildungen von Versuchen über diese Frage zeigen, daß es am vorteilhaftesten ist, wenn man den Kalkstickstoff tief in den Boden bringt, doch so, daß er mit dem Boden vermischt wird. Dann wird er weit verteilt und findet eine genügende Menge von Bakterien zur Umsetzung.

Wird der Kalkstickstoff dagegen nur flach untergebracht, so treten, besonders auf bakterienarmen Sandböden, sehr starke Schädigungen auf, die bis zur völligen Vernichtung der Pflanzen gehen können.

Das Dicyandiamid, welches die Keimung der Getreidesamen nicht beeinflußt, besitzt gar keinen Düngewert. Sobald es von den Pflanzen aufgenommen worden ist, erkranken diese, bleiben in Entwicklung zurück und liefern weniger Ertrag, als wenn sie ohne jede Düngung geblieben wären.

Diskussion: Prof. Im mend orff zweifelt, daß der sich bildende Ätzkalk gar keine Wirkung ausübe. Man dürfe diesen nicht mit anderem Ätzkalk gleichsetzen, da der aus dem Kalkstickstoff sich bildende im Augenblick seiner Entstehung stark in Lösung gehe, was bei jenem nicht der Fall sei.

(Schluß folgt.)

Eine einfache Bestimmung des Ätzkalks.

Von Dr. MAX PÖPEL.

(Eingeg. d. 20./7. 1908.)

In vielen Fällen, wo es sich darum handelt, Calciumoxyd oder Kalkhydrat neben kohlensaurem Kalk zu bestimmen, sind die gebräuchlichen Methoden meist umständlich und zeitraubend. In chemischen Betrieben, z. B. in der Ammoniakindustrie, ist es häufig erwünscht, eine laufende Kontrolle über die Ausnutzung des angewendeten Ätzkalks zu haben; aber auch die Güte des gebrannten Kalks selbst zu ermitteln, den Gehalt des Mörtels, des Zements an diesem wirksamen Anteil festzustellen, ist vielfach die Aufgabe des Chemikers. Trotz der Einfachheit der mit wenigen Worten zu beschreibenden Methode bin ich bisher noch nirgends auf deren Anwendung gestoßen, was mich eben zu ihrer Veröffentlichung veranlaßt. Eine gewogene oder gemessene Menge der zu untersuchenden, gut gemischten Substanz, sei sie in fester oder flüssiger Form, als Milch oder als Schlamme, wird mit einer neutralen Lösung eines Ammoniumsalzes — am besten Salmiak — gekocht, es entweicht so viel Ammoniak, als dem wirksamen Ätzkalk entspricht. Dieses wird in titrierte Schwefelsäure geleitet, und aus der gefundenen Menge mit Leichtigkeit der Ätzkalk berechnet. Kohlensaurer Salz wirkt nicht auf das Ammoniumsalz; will man auch den Gehalt

des ersteren wissen, so genügt meist die Feststellung des Gesamttiters mit Salzsäure nach Abzug des Ätzkalks, vorausgesetzt, daß andere auf die Säure wirkende Körper nicht vorhanden sind. Magnesia und deren Carbonat können außer Berücksichtigung bleiben, da ihr Verhalten im Betriebe gleich derjenigen der Kalkverbindungen ist. Enthält das Kalkmaterial freies Ammoniak, wie es bei der Destillation der Ammoniakwässer der Fall ist, so muß dieses erst weggekocht werden, ehe das Ammoniumsalz zugesetzt wird.

Über das Prof. Deutschmann-Serum in medizinischer und chemischer Hinsicht.

Vortrag von Dr. C. ENOCH.

(Eingeg. d. 21./4. 1908.)

M. H.! Schon mehrfach hatte ich Gelegenheit, Ihnen über verschiedene Seren, ihre Herstellung, Wirkung usw. vorzutragen; heute aber kann ich Ihnen wiederum über ein neues Serum berichten, das gerade den Chemiker ganz besonders interessieren muß, über das seit einiger Zeit eingeführte Serum unseres Hamburgers, Prof. Dr. D e u t s c h - m a n n.

Eigentlich wird es Sie berühren, wenn gerade ein Augenarzt zum Erfinder eines Serums wird; doch ich will nicht vore greifen.

Ich sprach zu Ihnen früher über das Diphtherieserum, später über Typhusserum, über Staphylokokken- und Streptokokkenserum und über das Rotlaufserum. Schon diese angeführten Seren unterscheiden sich sehr wesentlich voneinander, worauf ich nochmals kurz eingehen muß, um das Wesen derselben dem Chemiker näher zu bringen. Ich selbst stehe ganz entschieden auf dem Standpunkte, daß rein chemische Körper in allen Fällen das wirksame Prinzip der betreffenden Seren bilden.

Wird ein Mensch z. B. von Diphtherie befallen, hat also eine Infektion mit Diphtheriebakterien stattgefunden, so vermehren sich diese kleinen Diphtheriebakterien in seinem Körper mit großer Geschwindigkeit und überschwemmen ihn in kurzer Zeit. Durch den Lebensprozeß dieser Mikroorganismen werden nun Stoffwechselprodukte in den Patienten abgesondert, welche im höchsten Grade giftig sind und leider häufig den Tod des Patienten herbeiführen, als Herzgift, wenn wir dem Körper nicht im Kampfe gegen diese Vergiftung zu Hilfe kommen.

Diese Giftstoffe sind Eiweißgifte, ihre Einwirkung auf den lebenden Organismus ist genau so wie bei jedem anderen Gift oder Giftstoff. Auch die Schnelligkeit der Wirkung ist dieselbe, wenn wir nur genügende Quantitäten der verschiedenen Gifte oder Toxine usw. verwenden. Das Ende ist natürlich der Tod, nur die physiologischen Vorgänge vorher sind verschieden.

Daß ein natürlicher Krankheitsverlauf sich viel langsamer abspielt, kommt einerseits daher, daß die Bakterien immerhin nur sehr wenig Gift produzieren, und dann, daß sich der lebende Körper gegen diese langsame Giftzufuhren ganz energisch wehrt, gerade so, wie z. B. ein mit Morphin Ver-