

voll unterbrechenden festlichen Veranstaltungen mit Dankbarkeit und inniger Befriedigung zurückblicken.

## Fachgruppensitzungen.

Freitag nachmittags.

### Fachgruppe für analytische Chemie.

Nachmittags 4 Uhr im Hörsaal für Physik.

Vors. Prof. Wilh. Fresenius, Schriftführer Dr. Stadlmayr-Darmstadt. Anwesend 25 Mitglieder.

Der Vors. erstattet den Jahresbericht.

Die Tätigkeit der Fachgruppe für analytische Chemie seit der letzten Hauptversammlung hat hauptsächlich in der Verfolgung der Anregungen bestanden, welche auf der letzten Tagung in Frankfurt gegeben worden sind.

Es ist damals beschlossen worden, die Verhandlungen über die Prinzipien der Durchführung der Schiedsanalysen in einem speziellen Protokoll niederzulegen und in demselben die gefaßten Beschlüsse als solche grundsätzlicher Art darzustellen. Ein derartiges Protokoll ist von dem Vors. und dem Schriftführer der Frankfurter Tagung, Herrn Dr. R. Fresenius, verfaßt worden und gemäß dem damaligen Beschluß allen Mitgliedern, die an jener Beratung teilgenommen hatten, vorgelegt worden. Es ist nur von einer Seite eine kleine Ergänzung gewünscht worden, nach Berücksichtigung derselben ist das Protokoll in unserer Vereinszeitschrift zum Abdruck gelangt.

Bei Gelegenheit der Vorlage dieses Protokolls ist von einer Seite die Anregung gegeben worden, dieses Protokoll in weiteren Kreisen zu verbreiten.

Ich habe die Mitglieder des Vorstandes unserer Fachgruppe darüber befragt. Die Mehrzahl derselben stimmte dem Vorschlag zu. Nur von einem oder zwei Herren wurden gewisse Bedenken laut.

Andererseits wurde wieder speziell angeregt, diese Beschlüsse den Handelskammern zu senden und sie zu veranlassen, sie auch ihrerseits zu beachten und ihren Mitgliedern ihrer Beachtung zu empfehlen.

Da eine völlige Einigung nicht erzielt war und sich die Angelegenheit durch diese Verhandlungen ziemlich hingezogen hatte, habe ich schließlich geglaubt, die Entscheidung der diesjährigen Tagung der Fachgruppe unterbreiten zu sollen und habe nur, um eine weitere Verbreitung zu ermöglichen, 2000 Sonderabdrücke herstellen lassen. Wir werden nachher über diesen Punkt zu beschließen haben.

Weiter haben sich erst im laufenden Jahre unsere Kassengeschäfte regeln lassen, da wir dem Beschluß der Frankfurter Versammlung entsprechend erst pro 1910 einen Beitrag von unseren Mitgliedern erhoben haben. Hierüber wird Ihnen Herr Dr. R a u berichten.

Die im vorigen Jahre gewählte Kommission zur Vorbereitung der gemeinsamen Bearbeitung der Analysenmethoden zur Eisenbestimmung hat ebenfalls ihre Arbeiten begonnen und wird Ihnen nachher darüber berichten. Wenn auch hier noch keine abschließenden Ergebnisse vorliegen, so muß beachtet werden, daß wir nur über ein halbes Jahr berichten können, und daß wie bei allen neuen Ein-

richtungen am Anfange bei derartigen Kommissionsarbeiten immer besondere Schwierigkeiten sich darbieten.

Im Anschluß hieran wurde die Versendung des Spezialprotokolls über die Beschlüsse der Frankfurter Versammlung hinsichtlich der Prinzipien bei Schiedsanalysen beraten. Nach kurzer Diskussion wurde beschlossen, dieses Protokoll an die Handelskammern und sonstige Interessenten mit einem entsprechenden Begleitschreiben zu versenden.

Bericht des Kassierers. Herr Dr. R a u -Stuttgart teilt mit, daß die Fachgruppe zurzeit 120 Mitglieder zählt, daß demnach die Jahreseinnahme 120 M beträgt, die seit Bestehen der Fachgruppe erwachsenen Ausgaben sind 111 M, deren Hauptmenge etwa 90 M auf Druckkosten und etwa 25 M auf Porto kommt. Es wird beschlossen, auch im folgenden Jahre einen Beitrag von 1 M zu erheben. Die bei Abrechnung des Schatzmeisters noch nicht eingegangenen Mitgliederbeiträge sollen nach vorheriger Mahnung in der Zeitschrift durch Nachnahme-postkarten erhoben werden.

Wahl des Vorstandes. Durch Los scheiden aus die Herren: Dobriner, Fresenius, Kyll und Langfurth. Dieselben werden durch Akklamation wieder gewählt. Zur Rechnungsprüfung werden gewählt die Herren: Dr. Alexander-Berlin und Dr. Woy-Breslau.

H. Nissenson: „Gold- und Silberbestimmung im Schwarzkupfer.“ Zur Bestimmung von Gold und Silber im Schwarzkupfer kommen heute zwei Methoden in Betracht: eine kombinierte nasse Methode und eine trockene Methode.

Die kombinierte nasse Methode wird folgendermaßen ausgeführt: 25 g Schwarzkupfer werden in verd. Salpetersäure gelöst, wobei das Gold ungelöst bleibt und abfiltriert wird. Im Filtrat wird mit Kochsalz das Silber ausgefällt, abfiltriert und das abfiltrierte Chlorsilber mit dem Gold vereinigt. Der Gesamtniederschlag wird mit 25 g Bleiglätte und einem Gemisch von Soda, Borax und Weinstein in einem eisernen Tiegel im Windofen eingeschmolzen und der Regulus abgetrieben. Das erhaltene Silber und Gold wird gewogen, das Silber durch  $2 \times$  Lösen in Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und  $1 \times$  von 1,3 spez. Gew. (bestimmter Konzentration) vom Gold getrennt, das ungelöst zurückbleibende Gold gewogen und durch Rechnung das Silber bestimmt. Die Methode ist einfach und sehr genau; leider haben sich die Affinerien mit der Methode noch nicht einverstanden erklären können, und beim Kauf ist immer noch die trockene Methode die maßgebende.

Bei dieser trockenen Methode werden ca.  $40 \times 2,5$  g mit ca. 40 g Kornblei in Ansiedeschern vereinigt und angesotten. Die Regulusse werden in Kapellen abgetrieben und das Gold und Silber wie vorhin getrennt und bestimmt. Diese Methode ist dadurch vereinfacht worden, daß man die  $40 \times 2,5$  g in Bleitüten von ca. 10 g einwägt und direkt in Kapellen mit ca. 30 g Kornblei versetzt und abtreibt; sie hat aber den Nachteil, daß man 40mal einwiegen muß, was bei dem ziemlich grobkörnigen Produkt sehr zeitraubend ist. Wir haben diese Methode nun auf folgende Weise vereinfacht: Wir wägen  $8 \times 12,5$  g in einem Tontiegel

mit je 20 g schwarzer Flußmischung (1 Teil Salpeter und 3 Teile Weinstein werden in eisernem, vorher rotglühend gemachtem Löffel verpuffen gelassen und die Masse pulverisiert [schwarzer Fluß]; der eigentliche schwarze Fluß wird noch mit der zweieinhalbfachen Menge Soda und Borax vermengt und gut gemischt), 25 g Bleiglätte und ca. 60 g gewöhnliche Mischung (7 Teile Soda und 6,5 T. Borax und 1 Teil Weinstein) gut gemengt und im Windofen eingeschmolzen. Wenn die Probe gar ist, werden 200 g Blei zugegeben und noch 5 Min. stark erhitzt, dann wird der Inhalt ausgegossen und nach dem Erkalten in 5 Teile geteilt und abgetrieben und Silber und Gold wie oben bestimmt. Die Methode führt zu sehr guten Resultaten.

An der Diskussion beteiligen sich: Dr. Bullheimer, Prof. Hintz und Dr. Bein.

H. Nissenon: „Anwendung des Kupferrons zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt.“ In Nr. 149 der Chem.-Ztg. wies Dr. Oskar Baudisch (Ref. d. Z. 23, 324) auf die Anwendung des Kupferrons (Nitrosophenylhydroxylaminammonium) zur Fällung von Eisen und Kupfer hin.

Bekanntlich ist die Trennung des Ni und Co von viel Fe eine sehr lästige, und ich versuchte daher, das genannte Präparat bei der Bestimmung des Ni und Co in der Speise anzuwenden. Wir lösen 1 g in einer mit Brom gesättigten konz. Salzsäurelösung, dampfen ab, wobei sich das As verflüchtigt, und geben zum Rückstand verd.  $H_2SO_4$  und dampfen solange ab, bis die weißen Dämpfe der  $SO_3$  auftreten. Nach dem Erkalten nehmen wir mit heißem Wasser auf und leiten Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes gekocht, mit Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfat oxydiert und mit einer Lösung von 8 g Kupferron in 100 ccm Wasser tropfenweise unter stetem Schütteln versetzt. Das ausgefällte Eisen wird abfiltriert und das klare Filtrat eingedampft, bis schwefelsaure Dämpfe auftreten, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit 50 ccm Ammoniak versetzt, aufgekocht, und die Lösung, die nun das Ni und Co enthält, elektrolysiert.

Ist in der Speise noch Arsen zu bestimmen, so löst man 1 g in 15 ccm konz. Schwefelsäure in der Hitze auf, versetzt nach dem Erkalten mit heißem Wasser und fällt mit Schwefelwasserstoff das Arsen aus. Das Filtrat wird gekocht, oxydiert und weiter wie oben verfahren.

An der Diskussion beteiligen sich: Dr. Baudisch, Prof. Hintz, Dr. Woy und Dr. Toussaint.

#### Bericht der Kommission für die Vorbereitung der gemeinsamen Bearbeitung der Methoden der Analysen von Eisenerzen.

Prof. Hintz berichtet, daß die Kommission zunächst im engeren Kreise einige Erze vergleichend untersucht habe und nun vorschlägt, daß den Mitgliedern der größeren Kommission 6 verschiedene Eisenerze in analysenfertigem Zustande zugesandt werden sollen. Dieselben sollen ferner eine genaue Arbeitsvorschrift erhalten und dann die Erze einmal so und dann mit Kupferzusätzen auf ihren Eisengehalt untersuchen. Die Resultate werden späterhin ohne Namensnennung vergleichend zu-

sammengestellt. Wenn sich dann noch hierbei die Ausarbeitung der Methode nach bestimmten Richtungen hin als notwendig herausstellen sollte, so wird die Kommission dann weitere noch zu vereinbarende Arbeiten aufzunehmen haben.

An der Debatte beteiligen sich die Herren: Dr. Corleis, Kinder, Prof. Kolb, Fischer. Es soll in der Zeitschrift zur Mitarbeit aufgefordert werden.

Über Zinnerzanalysen macht Herr Bayerlein-Essen Mitteilungen. Er empfiehlt, die Zinnerze abzurösten, mit Salzsäure auszuziehen und den Rückstand im hessischen Tiegel mit Cyankalium zu schmelzen. Die Temperatur darf nicht zu hoch gesteigert und das Schmelzen nicht zu lange fortgesetzt werden. Den erhaltenen Regulus wägt man, löst ihn dann in Salzsäure, fällt das Zinn mit Aluminium und löst es dann in Kohlensäureatmosphäre mit Salzsäure. Die Lösung wird dann mit einem Jodkalium-Jodwasserstoffsäureindikator und Stärkekleister versetzt und mit Eisenchloridlösung titriert.

An der Diskussion beteiligen sich die Herren: Schüpphaus, Prof. Hintz, Dr. Bullheimer; es werden dabei die Schwierigkeiten erwähnt, welche die verschiedenen sonst vorgeschlagenen Aufschlußmethoden bieten.

Wahl einer Kommission zur ständigen Bearbeitung der Gebührenfrage: Der Vors. teilt mit, daß der Vorstandsrat und die Geschäftssitzung den Beschluß gefaßt haben, die Fachgruppe für analytische Chemie zu beauftragen, eine Kommission zu wählen, welche die Gebührenfrage dauernd bearbeitet und dem Vorstand darüber berichtet. Nach Beschluß der geschäftlichen Sitzung soll sich diese Kommission mit der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz ins Einvernehmen setzen. Der Vors. und Herr Dr. Bein erläutern den gegenwärtigen rechtlichen Zustand der Ordnung der Gebühren von Chemikern als gerichtliche Sachverständige. Es werden die Herren Prof. Fresenius, Dr. Woy und Dr. Bein gewählt, mit dem Recht der Zuwahl, wobei ins Auge gefaßt ist, daß ein Jurist und ein der Industrie nahestehender Herr zugewählt werden.

#### Fachgruppe für anorganische Großindustrie.

Nachmittags 3 Uhr.

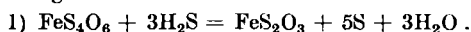
Vors. Dr. F. Quincke.

Walther Feld-Zehlendorf: „Über die Bildung von Eisenbisulfid in Lösungen.“ Über die Bildung des in der Natur so weit verbreiteten und besonders für die chemische Industrie als Rohmaterial für die Darstellung der Schwefelsäure so bedeutungsvollen Eisensulfids, des Pyrits, sind bis jetzt nur hypothetische Erklärungen gegeben. Diese Hypothesen sind am eingehendsten behandelt in Bischofs Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie I, 917ff. Von anderer Seite wurden Versuche zur Darstellung von Eisenbisulfid gemacht, welche indessen in Anbetracht der komplizierten Versuchsbedingungen, zur Erklärung der natürlichen Pyritbildung nicht in Frage kommen. Eine unerwartete Betriebsschwierigkeit bei einem neuen Verfahren zur Auswaschung und Nutzbarmachung von in Gasen enthaltenem Schwefelwasserstoff führte zur Entdeckung der ebenso einfachen wie leichten Bildung von Eisenbisulfid.

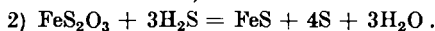
Das genannte Verfahren dient zur Auswaschung von Schwefelwasserstoff allein, sowie zur Auswaschung von Schwefelwasserstoff neben Ammoniak, z. B. aus Leuchtgas. Dabei wird der Schwefelwasserstoff direkt in der Reaktionsflüssigkeit, in ersterem Falle in freien Schwefel, in letzterem Falle in Schwefelsäure bzw. in schwefelsaures Ammonium übergeführt. Zur Einleitung des Verfahrens benutzt man eine Lösung von Eisensulfat. Unter der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff entsteht Schwefeleisen ( $\text{FeS}$ ) und schwefelsaures Ammonium. Die Suspension von Schwefeleisen wird mit verd. gasförmiger schwefliger Säure behandelt. Es entstehen, je nachdem man neutral oder sauer arbeitet, mehr oder weniger Eisenthiosulfat und Eisenpolythionate, wobei sich eine entsprechende Menge Schwefel ausscheidet. Die resultierende Lösung von Eisenthionaten wird wiederum zum Auswaschen von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus Gasen benutzt. Es bilden sich jetzt die entsprechenden Thionate des Ammoniaks neben Schwefeleisen. Die Behandlung mit schwefliger Säure verläuft wie vorher. Die Lauge wird so lange wechselweise der Behandlung mit Gas und schwefliger Säure unterworfen, bis die erwünschte Konzentration an Ammoniumsalzen erreicht ist. Sobald die Lauge auf 1 Mol. Eisensalz etwa 10 Mol. Ammoniumsalz enthält, wird sie unter Durchleiten von schwefliger Säure gekocht. Die Thionate zerfallen dabei in Sulfat unter Ausscheidung von Schwefel. Der ausgeschiedene körnige Schwefel wird von der Lauge getrennt und zu schwefliger Säure verbrannt. Die Lauge wird nach Ausfällung des Eisens als Schwefeleisen auf Ammoniumsulfat verarbeitet.

Wesentlich interessanter verläuft der Vorgang, wenn Schwefelwasserstoff allein oder über den dem Ammoniak entsprechenden Teil hinaus ausgewaschen wird. Es finden dann mehrere Reaktionen neben- und nacheinander statt. Die bei der Behandlung des Schwefeleisens mit schwefliger Säure gebildeten Polythionate werden durch Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zu Thiosulfat reduziert.

Für Tetrathionat verläuft die Reaktion z. B. wie folgt:

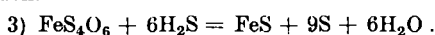


Sobald eine gewisse Menge Thiosulfat gebildet ist, beginnt eine neue Reaktion, welche nun dauernd neben der Reaktion 1) stattfindet:

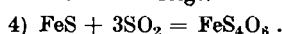


Diese beiden Reaktionen laufen so lange nebeneinander her, bis das Fe-Salz in  $\text{FeS}$  übergeführt ist.

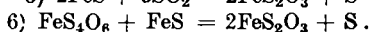
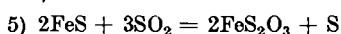
Der Gesamtverlauf kann wie folgt dargestellt werden:



Die Rückbildung von Polythionat, z. B. Tetrathionat vollzieht sich wie folgt:



Selbst bei Überschuß von  $\text{SO}_2$  entsteht nebenher auch Thiosulfat in wechselnden Mengen, je nach den Versuchsbedingungen, teils nach Reaktion 5), teils nach 6).



Dieses sind die wichtigsten der mitgeteilten Reaktionen. Das Endresultat ist eine Lösung, welche Eisen-Polythionate neben Thiosulfat in wechselnden Mengen enthält. Der ausgeschiedene Schwefel ist leicht filtrierbar. Der Vorgang ist praktisch durchaus einfach, da es für die Absorption des Schwefelwasserstoffs gleichgültig ist, welche Zwischenverbindungen entstehen. Besonders hervorzuheben ist noch, daß alle diese Reaktionen bei Temperaturen von  $40-80^\circ$  in steigendem Maße schneller verlaufen, als bei etwa  $20-25^\circ$ . Bei  $80^\circ$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa fünf- bis sechsmal größer als bei  $20^\circ$ . Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur kommt plötzlich ein Punkt, wo die Lauge sauer wird. Es entstehen freie Thiosäuren, welche auf Schwefelwasserstoff langsamer einzuwirken scheinen als die Eisenthionate.

Die ersten Versuche wurden während mehrerer Monate mit wechselnden Mengen von Leuchtgas, und zwar bis zu 50 000 cbm in 24 Stunden, durchgeführt und ergaben keine Schwierigkeit. Nach den bekannten Eigenschaften des hauptsächlich in Betracht kommenden Schwefeleisens schienen solche auch ausgeschlossen. Man schritt zum Ausbau einer größeren Versuchsanlage mit einer täglichen Leistung von etwa 60 000 cbm zu reinigendem Koks-Ofengas. Die erste Betriebszeit verlief ohne Störung. Während zunächst der gewonnene Schwefel nur Bruchteile eines Prozentes an Asche enthielt, stieg der Aschengehalt nach einiger Zeit bis auf ca. 35%. Der Schwefel enthielt eine in Salzsäure, Schwefelsäure, Kalilauge und Schwefelalkalien unlösliche, pyrophorische Verbindung, in Form eines amorphen Pulvers von metallisch brauner Farbe.

Die Analyse ergab: 44,5% Fe und 51,7% S. Entsprechend einem Verhältnis von Fe: S = 46,2:53,8  $\text{FeS}_2$  verlangt, Fe: S<sub>2</sub> = 46,6: 53,4.

Weitere Versuche führten zu der Entdeckung, daß: „Eisenbisulfid stets dort entsteht, wo einfach Schwefeleisen mit Schwefel in neutralen oder schwach sauren Flüssigkeiten erhitzt wird.“

Kocht man einen Überschuß einer Eisenlösung mit Alkalipolysulfid, so geht die Farbe des voluminösen schwarzen Niederschlages in Metallbraun über. Gleichzeitig wird der Niederschlag sehr dicht und unlöslich in Salzsäure. Es hat sich Eisenbisulfid gebildet. Überschuß von Alkali, selbst die Gegenwart von Magnesiahydrat und Eisenoxydhydrat, verhindert die Bildung von  $\text{FeS}_2$ . Wird die Fällung des Schwefeleisens mit überschüssigem Ammoniumpolysulfid vorgenommen, so entsteht das Eisenbisulfid erst, nachdem das überschüssige Ammoniak abgedampft ist.

Diese Bildungsweise gab noch keine genügende Erklärung für das bei dem beschriebenen Verfahren entstandene  $\text{FeS}_2$ . Weitere Versuche führten schließlich zu der Beobachtung, daß sich bei der Behandlung neutraler und polythionatfreier Eisenthiosulfatlösung mit Schwefelwasserstoff, sowohl in der Wärme wie in der Kälte Eisenbisulfid bildet. Bei Gegenwart von Polythionat entsteht Bisulfid erst beim Kochen.

Eine untere Temperaturgrenze für die Bildung von Eisenbisulfid aus Monosulfid und Schwefel in Gegenwart von Thiosulfat und Schwefelwasserstoff

scheint überhaupt nicht vorhanden, nur verläuft die Umwandlung sehr langsam. Das in der Kälte durch Schwefelwasserstoff aus Eisenthiosulfat ausgefällte Einfach-Schwefeleisen enthält neben Schwefel stets, wenn auch geringe Mengen einer in Salzsäure unlöslichen Eisenverbindung. Bei mehrträgiger Behandlung in der Kälte geht der größte Teil des Monosulfids in Bisulfid über. Das aus Polythionat enthaltenden Laugen selbst bei 80° ausgefällte Schwefeleisen ist in Salzsäure und schwefeliger Säure völlig löslich und hinterläßt reinen Schwefel.

Die Nachprüfung der Betriebsanalysen des oben erwähnten Verfahrens bestätigte, daß das Eisenthiosulfat bei Abwesenheit von Polythionat die Ursache der Eisenbisulfidbildung gewesen ist. Das Vorhandensein von Unverbrenlichem im Schwefel trat auf, als die regenerierten Laugen nur noch Thiosulfat, kein Polythionat mehr enthielten. Die durch die Bisulfidbildung aufgetretene Schwierigkeit ließ sich leicht durch eine Änderung der Arbeitsbedingungen beseitigen, indem die Bildung von Polythionat begünstigt wird.

Die Entdeckung dieser schnell und leicht verlaufenden Bildung von Eisenbisulfid aus Eisenthiosulfatlösungen bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff ist wahrscheinlich imstande, die Bildung der natürlichen Pyritlager ungezwungen zu erklären. Die dazu nötige Menge von Thiosulfat kann äußerst gering sein, solange nur die Verhältnisse seiner Bildung und Wiederbildung günstig sind. Vortr. verweist besonders auf Bischoff l. c. S. 920 und 921, welche diese Annahmen zu bestätigen scheinen.

Die Zersetzung von Eisenlösungen in der erläuterten Weise läßt sich leicht experimentell vorführen, wenn man Eisensulfatlösung mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und Schwefelwasserstoff einleitet. Die Ausscheidung von S und FeS erfolgt sofort in der Kälte; beim Erwärmen oder bei mehrträgiger Behandlung in der Kälte entsteht FeS<sub>2</sub>.

Auch analytisch scheint sich diese Reaktion verwerten zu lassen. Während die Metalle der Eisengruppe, Nickel, Kobalt und Eisen, und ebenso Zink mit Thiosulfat allein in der Kälte und Wärme kein Schwefelmetall bilden, fällt Schwefelmetall aus, wenn bei Gegenwart von Thiosulfat Schwefelwasserstoff in die Metallsalzlösung eingeleitet wird. Manganoxydulsalz gibt diese Reaktion nicht. Auch bildet Mangansalz beim Kochen mit Alkalipoly-sulfiden keine in Salzsäure unlösliche Schwefelverbindung. Der Vortr. behält sich eine ausführliche Wiedergabe seines Vortrages, sowie weitere Mitteilungen darüber vor, ob und wie weit die erläuterten Eigenschaften der Eisensalze, unter den angegebenen Bedingungen, in Salzsäure unlösliches Eisenbisulfid zu bilden, zur Bestimmung des Eisens und zu dessen Trennung vom Mangan verwendbar sind.

Wilhelm Prandtl: „Thermitreaktionen.“ Der Vortr. demonstriert an einigen Beispielen sein Verfahren zur Ausführung von Thermitreaktionen im Fluorcalciumschachte ohne Anwendung von Tiegeln (vgl. Z. anorg. Chem. 64, 217 [1909] Ref. diese Z. 23, 42 [1910]).

C. Graebe: „Gewinnung der Ballongase für Luftschiffahrt.“ Prof. Graebe bespricht mit Be-

zugnahme auf die vorjährige internationale Luftschiffahrtsausstellung, im Rahmen einer historischen Übersicht, die Methoden, welche zur Ballongaserzeugung benutzt wurden. Der Physiker Charles, welcher zuerst den Wasserstoff anwandte, stellte diesen in größerem Maßstabe aus Eisen und Schwefelsäure dar. Coutelle benutzte während der Feldzüge 1794 und 1795 die Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen. In dem Maße, als sich die Gasindustrie entwickelte, wurde der Wasserstoff durch Leuchtgas verdrängt, bis die Konstruktion der großen Fesselballons seit 1867 und die der Militärluftschiffahrt seit 1870 der Anwendung von Wasserstoff zur Ballonfüllung wieder große Bedeutung verschaffte. Infolge der Entwicklung der Elektrotechnik und der Elektrochemie in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde der nach den älteren Methoden dargestellte Wasserstoff immer mehr durch den elektrolytischen verdrängt, und ist die Luftschiffahrt namentlich von seiten der Alkalindustrie und speziell durch die Fabrik Griesheim-Elektron, welche den als Nebenprodukt erhaltenen Wasserstoff in komprimiertem Zustande für Ballonfüllung lieferte, außerordentlich gefördert worden. Gleichzeitig war die chemische Industrie und die Gasfabrikation bemüht, die älteren Methoden der Ballongaserzeugung zu verbessern und neue zu erfinden.

In diesem kurzen Referate über den Vortrag sei nur auf die wichtigsten Momente hingewiesen. Durch die Internationale Wasserstoff-A.-G. ist die Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen in technisch verbesserter Form wieder in die Technik eingeführt worden. Frank & Caro gewinnen aus Wassergas durch Entfernen des Kohlenoxyds den Wasserstoff in zur Ballonfüllung hinreichend reinem Zustande. Griesheim-Elektron hat die Methode, im Wassergas das Kohlenoxyd durch das gleich Volumen Wasserstoff zu ersetzen, auf neuer Grundlage industriell durchgeführt.

Von den Methoden, welche in erster Linie für fahrbare Entwickler bestimmt sind, ist die Einwirkung von Natronlauge auf Silicium von Wichtigkeit geworden; die Schuckertsche Fabrik hat eine größere Zahl fahrbare Anlagen an die verschiedenen Armeen geliefert. In beschränkterem Maße hat auch das Calciumhydrin Anwendung gefunden.

Die Gesellschaft Carbonium hat eine Fabrik in Friedrichshafen errichtet, um den bei der Rußgewinnung durch Spalten des Acetyls fre werdenden Wasserstoff nutzbar zu machen. In der allerletzten Zeit hat die A.-G. Siemens & Halske ein Patent zur Herstellung von Wasserstoff durch Einwirkung von Wasserdampf auf Calciumcarbid bei einer Temperatur, die hinreichend hoch ist, daß die Reaktion wesentlich nach folgender Gleichung

$$\text{CaCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$$

erfolgt, erhalten.

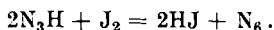
Auch die Leuchtgasindustrie ist bestrebt gewesen, die Luftschiffahrt durch Gewinnung eines spezifisch leichten Gases zu fördern. Generaldirektor v. Oechelhaeuser hat gezeigt, wie aus einem Leuchtgas von 0,41 ein Ballongas von 0,225 spez. Gew. erhalten werden kann, und Herr Ing.

Rincker hat mitgeteilt, daß nach dem Verfahren von Rincker und Wolter für Ölgas ein zur Ballonfüllung geeignetes leichtes Gas dargestellt werden kann.

In der Diskussion sprach Prof. Erdmann-Charlottenhurg.

F. Raschig - Ludwigshafen a. Rh.: „*Fehlgeschlagene Versuche zur Herstellung von Hexastickstoff  $N_3 - N_3$  und von Diimid  $NH = NH$ .*“ Bei dem Bekanntwerden der Stickstoffwasserstoffsäure und namentlich der Halogenazide  $N_3J$  und  $N_3Cl$  mußte die Frage, ob nicht die Existenz eines Hexastickstoffes  $N_3 - N_3$  möglich sei, auftauchen, und das Gelingen dahin zielender Versuche schien nicht ganz ausgeschlossen. Zwei Wege versprachen Erfolg. Einmal die Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure, analog der Herstellung von Jod durch Oxydation des Jodwasserstoffes, zweitens die Reaktion von Chlorazid,  $N_3Cl$ , auf Stickstoffwasserstoffsäure, analog der Entstehung von Jod aus Chlorjod und Jodwasserstoff.

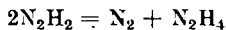
Die Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure erfolgt glatt durch Jod in essigsaurer Lösung, wenn man mit einem Krystall von Natriumthiosulfat, das als Katalysator wirkt, schüttelt. Sie folgt haarscharf der Gleichung:



Dabei entsteht ein Gas, daß nach seinem Volumen und seinem spez. Gew. sich als reiner Stickstoff erweist.

Behufs Einwirkung von Chlorazid auf Stickstoffwasserstoff vermischt man eine Lösung von Natriumhypochlorit (1 Mol.) und Natriumazid (2 oder mehr Mol.) mit einer schwachen Säure. Auch hier entsteht ein Gas in berechneter Menge, das sich als reiner Stickstoff erweist. Offenbar ist also das Molekül  $N_6$  nicht beständig; und von den entstehenden  $N_3$ -Molekülen schließen sich nicht zwei zum Doppelmolekül  $N_6$  zusammen, sondern es tritt Zerfall in gewöhnlichen Stickstoff ein.

Das hypothetische Diimid hat schon Thiele aus Azodicarbonsäure  $HOOC - N = N - COOH$  darzustellen gesucht. Er erhielt dabei aber an Stelle von 2 Mol.  $HN = NH$  1 Mol. Stickstoff und 1 Mol. Hydrazin und schließt daraus, daß  $N_2H_2$  nicht existenzfähig sei, sondern sofort nach dem Entstehen nach der Gleichung



zerfalle.

Ich suchte, Diimid durch Zersetzen des Benzolsulfohydracids  $CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$  mittels Alkali zu erhalten. Es war zu erwarten, daß hier Benzolsulfinsaures Natrium entstehen würde und ein Oxyhydrazin  $HO \cdot NH \cdot NH_2$ , das vermutlich sogleich unter Wasserabspaltung in  $HN = NH$  überzugehen hätte. In der Tat entstand Benzolsulfinsäure in fast berechneter Menge; aber an Stelle des Diimids fand man ein Gas, das bei näherer Untersuchung sich als ein Gemisch von halb Stickstoff und halb Wasserstoff erwies. Augenscheinlich zerfällt also Diimid nicht in dem von Thiele vermuteten Sinne, sondern nach der Gleichung  $HN = NH = N_2 + H_2$  in Stickstoff und Wasserstoff genau so, wie das Acetylen bei höherer Temperatur in Kohlenstoff und Wasserstoff. Thiele's Resultat ist dem Umstande zuzuschreiben, daß bei seinem Versuche

der entstehende Wasserstoff sich auf ein zweites Mol. Azodicarbonsäure warf und Hydrazodicarbonsäure bildete, die dann beim Ansäuern Hydrazin gab.

Auch durch sehr langsam wirkende Oxydationsmittel kann man Hydrazin in die Spaltungsprodukte des Diimids, in Stickstoff und Wasserstoff überführen, so durch Natriumchlorat und Natronlauge bei Siedehitze. Perchlorat oxydiert dagegen Hydrazin nicht; Natriumbromat liefert nur Stickstoff.

Nachdem also auch Diimid sich als nicht existenzfähig erwiesen hatte, wurde versucht, ein Triimid,  $N_3H_3$ , durch Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure herzustellen. Dabei fand sich aber, daß saure Reduktionsmittel, so Jodwasserstoff, den Stickstoffwasserstoff glatt nach der Gleichung  $N_3H + H_2 = N_2 + NH_3$  in gasförmigen Stickstoff und Ammoniak überführen. Alkalische Reduktionsmittel, wie amalgamiertes Aluminium, liefern ebenfalls ein Drittel des Stickstoffgehaltes vom Stickstoffwasserstoff in Form von Ammoniak; das Gas, das hier außerdem entsteht, ist aber wiederum halb Stickstoff und halb Wasserstoff, so daß man annehmen muß, daß hier eine Reaktion nach der Gleichung  $N_3H + 2H_2 = N_2H_2 + NH_3$  eingetreten ist, und daß das zuerst entstandene Diimid sich nachträglich wieder in Stickstoff und Wasserstoff gespalten hat. Ein kleiner Teil davon scheint allerdings der Spaltung zu entgehen, indem er weiter reduziert wird; denn in geringer Menge entsteht bei dieser Reduktion auch Hydrazin.

Soviel aus diesen Versuchen zu schließen ist, sind die hypothetischen Körper Hexastickstoff, Diimid und Triimid nicht existenzfähig.

In der Diskussion weist Prof. Curtius darauf hin, daß die Zersetzung der Stickstoffwasserstoffsäure zu Stickstoff und Ammoniak auch durch Hydrolyse möglich ist, es ist nicht Reduktion notwendig, da der Wasserstoff des Diimids die Bildung des Ammoniaks bewirkt.

An Stelle des erkrankten Th. Meyer - Offenbach, verlas Dr. Neumann - Wiesbaden, dessen Vortrag über „*Kraftverbrauch beim Säureheben*“. Meyer hat bei Untersuchungen über den Kraftverbrauch eines Schwefelsäuresystems für die Hebung der Säuren mittels Preßluft und Montejus ein sehr ungünstiges Resultat gefunden und der Nutzeffekt, d. h. das Verhältnis der geleisteten nutzbaren Arbeit, ausgedrückt in Meterkilogrammen, betrug nur  $3\frac{1}{2}\%$ . Das Unökonomische des Hebens mit Preßluft kann nach Ansicht des Autors vermieden werden, wenn man die gebrauchte Preßluft, anstatt sie frei austreten zu lassen, mit ihrem vollen Druck wieder in die Saugleistung des Kompressors eintreten lassen würde, doch läßt sich dies praktisch nicht ausführen, weil die gebrauchte Preßluft stets etwas Säuredunst enthält. Nach den Berechnungen des Autors sind 71% des Kraftbedarfs im Schwefelsäurebetrieb auf Rechnung der Säurehebung zu setzen und die Kosten der Kraft für die Säurehebung machen 3% der gesamten Selbstkosten aus. Die Verbilligung der Säurehebung ist daher von großer Wichtigkeit. Um dies zu erreichen, scheint es Autor zweckmäßig, die Zentrifugalpunkte mit ihren modernen Verbesserungen, die mehrstufige mit Elektromotor gekuppelte Turbinenpumpe zu verwenden, da diese sich den An-

forderungen des Schwefelsäurebetriebes anzupassen vernag. Nach Angaben des Autors ist von der sächsisch-anhaltischen Armaturenfabrik und Metallwerke A.-G. in Bernburg eine Hartbleipumpe konstruiert worden. Die bis jetzt im Betrieb erzielten Resultate ergeben einen Nutzeffekt von 19,4%.

In der Diskussion hält Dr. Quincke die angegebenen Zahlen nicht für richtig. Das Heben mit Druckluft kommt im allgemeinen billiger als die Verwendung einer Zentrifugalpumpe, erfordert jedoch eine teure Apparatur.

#### Fachgruppe für Geschichte der Chemie.

Nachmittags 2 $\frac{1}{2}$  Uhr.

Vors. Prof. Dr. E. v. Meyer.

1. Prof. Dr. E. v. Mayer teilt einiges aus einem Manuskripte von R. K o b e r t „Über einige echte gefälschte Papiere des frühen Mittelalters“ mit.

E. v. Meyer: „Aus unveröffentlichten Briefen J. v. Liebig's an H. Kolbe.“ Von Briefen Liebig's pflegt eine Fülle von Anregungen auszustrahlen, und gerade die an H. Kolbe in den Jahren 1860 bis Ende 1872 gerichteten gewähren tiefen Einblick in Liebig's Wesen sowie in damalige Zeitverhältnisse nach der wissenschaftlichen wie politischen Seite. Sie geben Zeugnis von seinem edlen Charakter, seiner staunenswerten Urteilskraft und Vielseitigkeit. Zur Veröffentlichung ihres vollen Inhalts ist die Zeit noch nicht gekommen.

Der Vortr. teilt unter Erläuterung der damaligen Zeitverhältnisse bemerkenswerte Briefstellen mit. Besonders bedeutungsvoll sind Liebig's Ausführungen über eigene Ideen und Versuche, seine kritischen Bemerkungen über den Zustand der Chemie in den 60er Jahren (des chemischen Unterrichts, der Literatur, der chemischen Theorien), sowie seine Beurteilung physiologisch-chemischer Fragen u. a. m.

Liebig's Tätigkeit als Redakteur der Annalen der Chemie tritt uns in wohlthuender Weise aus manchen Briefen hervor, indem er Streitigkeiten weise beizulegen sucht, aber auch mit feurigem Geiste ungerechte Angriffe und Ansprüche zurückzuweisen versteht. Kolbe's Arbeiten, die häufig den Inhalt der Briefe bilden, werden mit rückhaltloser Anerkennung, ja mit Begeisterung besprochen. Auch über die Leistungen anderer Forscher finden sich bemerkenswerte Urteile.

Wegen des geschichtlichen Wertes dieser Briefe, die zugleich unsere Auffassung von Liebig's großzügigem Wesen verstärken, glaubte der Vortr. mit Auszügen aus ihnen nicht zurückhalten zu sollen.

F. H e n r i c h: „Über chemische Geräte und Öfen aus alchymistischer und iatrochemischer Zeit“ (mit Lichtbildern). Als Vorbereitung für einen Besuch des Deutschen Museums. Die Urformen der chemischen Apparate entstammen der Küche und wurden je nach der Eigenart der Operationen und nach Bedürfnis vervollkommen. Die Abbildungen der ältesten chemischen Apparate, die auf uns gekommen sind, entstammen frühestens dem 10. oder 11. Jahrhundert. Sie befinden sich in Kodizes griechischer Alchemisten und sind mehr schematische Zeichnungen von zum Teil schon

komplizierteren Destillationsapparaten. In den Handschriften späterer griechischer Kodizes analogen Inhaltes sind die Zeichnungen den wirklichen Apparaten schon viel ähnlicher.

Um Metalle mit Quecksilber, Schwefel oder Schwefelarsen zu behandeln, bediente man sich Anfangs der Kerotakis, die von der Palette der griechischen Maler abstammte. Aus ihr wurden in der syrischen und arabischen Alchemie zwei neue Apparate: Die Aludel, die zum Sublimieren diente, und die Digestorien. Die Araber, welche die Wissenschaft vom Hellenismus übernahmen, verbesserten auch die Apparaturen wesentlich und überlieferten sie über Spanien den europäischen Gelehrten. Als die Buchdruckerkunst erfunden war, entstanden viele alchemistische Bücher, die die Wissenschaft auch in ihrem praktischen Teile bereits methodisch geordnet lehrten. Der Vortr. bringt Lichtbilder aus einem Werke des Jahres 1500, erläutert die Apparate und Öfen und zeigt ihre Entwicklung bis zur Zeit Lavoisiers an der Hand weiterer Lichtbilder. Diese heute fast vergessenen Apparate sind die Grundlagen chemischer Technik und Wissenschaft der heutigen Zeit.

Anwesend 35 Herren. Schluß der Sitzung 3,50 Uhr.

#### Fachgruppe für Mineralölchemie.

Nachmittags 1 $\frac{1}{2}$ 3 Uhr im Chemiegebäude.

Vors. Dr. H. K ö h l e r.

In Abwesenheit des I. Vors. Herrn Dr. W. Scheithauer übernimmt der II. Vors. Herr Direktor H. K ö h l e r den Vorsitz. Er erstattet den Jahresbericht und erteilt das Wort Dr. L a n d s b e r g zur Rechnungslegung. Die Rechnung wird nach Prüfung durch Dr. W ü r t h und Dr. H ö l a n d richtig befunden, und dem Vorstand wird für die Geschäftsführung Entlastung erteilt. Darauf wird der Vorschlag für das nächste Jahr genehmigt und der Antrag des Dr. S c h e i t h a u e r den Jahresbeitrag wie bisher mit M. 2.— festzusetzen, angenommen.

F. R a s c h i g - Ludwigshafen: „Über wasserlösliches Steinkohlenteer“. Die Frage, in welcher Weise wir die Straßen staubfrei machen können, ist überaus wichtig; bei der stets anwachsenden Zahl der Fuhrwerke und deren zunehmender Geschwindigkeit ist auch die Abnutzung sehr groß. In vielen Fällen greifen deshalb die Straßenbauer wieder auf das Kopfsteinpflaster zurück, obwohl es sehr teuer ist und auch viel Lärm macht. Seit 5 Jahren weiß man, daß es ein gutes Mittel gibt, um den Abnutzungswiderstand der Straßen zu verbessern, nämlich die Tränkung mit Teer. Diese Art, den Staub zu beseitigen, wurde in Monte Carlo zuerst angewandt, wo die Staubplage schon zu einer wahren Landplage geworden war, und hat sich überaus gut bewährt. Dies liegt vor allem daran, daß an der Riviera infolge der Temperatur die mit heißem Gasteer besprengten Straßen gut trocknen und der Teer in die Straße eindringt. Es ist vor allem wichtig, daß die Teerung keine Oberflächen-teerung ist, denn dann dauert der Schutz höchstens ein Jahr, im Herbst unter dem Einfluß der Niederschläge und besonders dann des Frostes löst sich der Teer von der Straße ab und rollt sich auf. Der Teer muß in die Straße 5, am besten 8–10 cm

tief eindringen. In Deutschland hat sich der Teerung ein Übelstand entgegengestellt, nämlich bei unserem Klima kann der Teer nicht genügend trocknen, denn es sind mindestens 8 heiße Tage dazu notwendig. Damit der Teer aufgenommen wird, muß das Material, auf dem die Straßen gebaut sind, porös sein, also eignen sich Schottersteine, Kies und Sand, während Lehm Boden nicht der Teerung zugänglich ist, da der Teer nicht durchgeht. Der Vortragende beschäftigte sich nun mit dem Problem, den Teer in den Straßenbau zu bringen, bei Gegenwart von Wasser, und er fand, daß Teer mit Wasser, wenn auch nicht löslich, so doch gut emulgierbar ist, wenn eine geringe Menge Ton zugesetzt wird. Das Wichtigste aber ist, daß der Teer nach dem Trocknen unlöslich ist und auch bei Regen im Straßenbau bleibt. Das so hergestellte Produkt, das Vortragender Kiton nannte, ist äußerlich vom Teer nicht sehr verschieden und zeigt die gleiche zähe Konsistenz. Obwohl das Mittel erst seit einem halben Jahre bekannt ist, ist seine Verwendung doch schon eine sehr große. Das Kiton hat aber noch eine andere Eigenschaft. Es kann nämlich als Teeranstrich an Orten und in einer Weise verwendet werden, wie dies bisher nicht möglich war. Bis jetzt konnte man Teeranstriche nur an trockenen heißen Metallen anbringen, in der Form des Kitons sind die Anstriche von jeder beliebigen Dünne an kalten und nassen Wänden von jedem Material anzubringen. Wenn der Anstrich dann trocken ist, ist er auch wasserfest. Durch den Ton erhält der Teer die Eigenschaft, sich nur einmal mit Wasser zu emulgieren. Vortragender glaubt, daß auch diese Verwendung des Kitons als Anstrich eine große Zukunft habe, da es ein billigeres Anstrichmittel wohl nicht gibt.

Die an ihn gestellte Frage, ob auch Petroleum sich für diese Zwecke eignet, beantwortete Vortragender damit, daß er die Versuche nur mit Steinkohlenteer gemacht habe und daß nur präparierter Teer befriedigende Resultate gibt.

Dr.-Ing. R. Müller: „Die Verwendung von Steinkohlenteerölen zum Betriebe von Verbrennungskraftmaschinen“. Der Vortragende erörtert kurz die Entwicklung der Motoren Brennstofffrage in Deutschland und weist an der Hand von statistischem Material nach, daß die einheimische Erdöl-, Braunkohlenteer- und Schieferöl-Industrie nicht imstande ist, die Nachfrage der Motoren-Industrie nach einem billigen, insbesondere für den Betrieb von sogenannten Dieselmotoren geeigneten Brennstoff zu decken. Das Explosionsverfahren lasse nur die Verwendung der leichten, bei der Verkokung der Steinkohle als Nebenprodukt gewonnenen Steinkohlenteeröle zu, während für den Dieselmotor bisher als billiger Brennstoff, abgesehen von dem im Inlande erzeugten geringen Mengen Paraffinöl, nur das vom Auslande eingeführte Gasöl in Betracht kam. Nach einem von der Gasmotorenfabrik Deutz in Köln-Deutz ausgearbeiteten Verfahren ist es nunmehr auch möglich, die bei der Destillation von Steinkohlenteer gewonnenen billigen Teeröle zum Betriebe von Dieselmotoren zu verwenden, wodurch die Erzeugungskosten von mechanischer Energie bis auf 0,7 bis 1,1 dl pro Pferdekraftstunde heruntergedrückt werden. Der Vortragende macht über den Betrieb mit diesen Teerölen noch nähere Angaben

und weist darauf hin, daß die Lösung der Teerölfrage nicht nur für die einheimische Teerölindustrie, sondern auch in militär- und marinetechnischer Hinsicht eine außerordentliche Bedeutung hat.

Nach kurzer Pause eröffnet der stellvertretende Vors. die Sitzung mit der Mitteilung, daß der frühere Vors. der Fachgruppe Direktor Dr. Krey durch einen jähen Trauerfall in seiner Familie betroffen worden ist. Die Anwesenden drückten ihr Beileid durch Erheben von den Sitzen aus. Darauf erhält das Wort Dr. W. Fils zu seinem Referat über: „Die Mineralschmieröle, deren Fabrikation“. Der Vortragende bespricht kritisch die verschiedenen Destillations- und Reinigungsmethoden der Mineralschmieröle, namentlich unter Berücksichtigung deutscher Rohöle.

An der Diskussion beteiligen sich Russig, Dr. Fils, Dr. Böhm, Dr. Sohn und Prof. Holde.

Den Schluß bildet das Referat des Herrn Dr. H. Hönigsberger über „Allgemeine Mitteilungen über flüssige Brennstoffe“. Die stetig wachsende Produktion an Rohöl hat es notwendig gemacht, nach neuen Absatzmöglichkeiten für das gewonnene Produkt zu suchen, und man ist aus sehr naheliegenden Gründen dazu gekommen, den nicht für Leucht- und Schmierzwecke zu verarbeitenden Anteil der erzeugten Rohölmenge zu verfeuern. Die flüssigen Brennstoffe sind für alle Arten von Kesselfeuerungen angewandt worden, und namentlich die Heizung von Lokomotiven und Schiffsdampfkesseln hat gegenüber der Feuerung mit festem Brennstoff eine Reihe von Vorteilen herbeigeführt. Bestimmend dafür, ob der Ölf Feuerungsbetrieb irgendwo aufgenommen werden soll, ist in erster Linie die Frage der Wirtschaftlichkeit. Der Vortragende geht zunächst auf die technische Seite der Ölverbrennung ein. Die neuen Rohölf Feuerungen sind sämtlich als Zerstäubungsfeuerungen ausgebildet und man kann drei Grundarten unterscheiden, nämlich die Zerstäubung mit Hilfe eines Dampfstrahles, die Zerstäubung mittels eines Preßluftstrahles und endlich die Zerstäubung durch mechanischen Druck, bei der das Öl unter Druck gesetzt, in einen Brenner gedrückt und beim Austritt aus der Düse möglichst fein zerstäubt wird. Jedem dieser Verfahren sind besondere Vorzüge zuzuschreiben. Was nun die erzielte Ausnutzung des Heizwertes und den Wirkungsgrad der Feuerung betrifft, so finden sich hierüber in der Literatur recht weit auseinandergehende Werte angegeben. Nach Susman haben Versuche über Ölf Feuerung für Lokomotiven ergeben, daß während bei der Kohle höchstens 60% des ursprünglichen Heizwertes in der Lokomotive ausgenutzt werden, bei der Ölf Feuerung die Ausnutzung mindestens 85% beträgt. Nimmt man zum Vergleich eine mittlere Steinkohle von 7000 Wärmeeinheiten an und den Heizwert des Öls mit rund 10 000, so ergibt sich, daß bei Kohle 4200, bei Öl 8500 Wärmeeinheiten ausgenutzt werden, daß also die Ölf Feuerung einen doppelt so großen Wirkungsgrad gibt als die Kohlenfeuerung. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß das Verhältnis von Öl zu Kohle sehr verschiedenartig sein kann und sich das Wirtschaftlichkeitsverhältnis beider Systeme dann sehr verschiebt. Außer der Verwendung des Öls zur Kesselfeuerung gibt es noch

andere Verwendungszwecke für flüssige Brennstoffe, bei denen diese gegenüber den festen Brennstoffen noch in anderer Hinsicht einen erheblichen Vorsprung gewinnen können. Das ist überall da der Fall, wo es darauf ankommt, in welcher Zeit eine bestimmte Stoffmenge auf eine hohe Temperatur gebracht werden kann. Das ist bei allen Schmelzoperationen der Fall. Die Temperatur der Ölflamme ist infolge des höheren Wasserstoffgehalts und des praktisch geringen Lichtbedarfs bedeutend heißer als die Kohlenflamme oder die durch Vergasung von Kohle und Koks in Generatoren erzeugte Gasflamme, und man erreicht mit der Ölflamme mit Leichtigkeit Temperaturen, die mit der Gasflamme nur unter Anwendung komplizierter Systeme erreicht werden können.

Deutschland hat keine bedeutenderen natürlichen Rohölvorkommen, und da durch hohe Zollschranken und große Transportkosten die Verwendung ausländischer Heizöle erschwert wird, könnte es die Vorteile der Ölföuerung kaum genießen, wenn es nicht auf künstlichem Wege erzeugte Stoffe zur Verfügung hätte, die alle Eigenschaften der natürlichen Rohöle, soweit sie für die Verbrennung in Frage kommen, besitzen. Solche Produkte bringt die Kohlenveredelungsindustrie in großen Mengen hervor, und zwar sowohl die Verkokungsindustrie der Steinkohle wie der Braunkohle, sowie die Braunkohlenverschmelzungsindustrie in Sachsen-Thüringen.

Im ganzen kann man in Deutschland heute wohl auf 450 000—500 000 Tonnen Öl jährlich rechnen. Wenn nun auch keineswegs die gesamte Menge für Feuerungszwecke zur Verfügung steht, so ist es doch ein bemerkenswerter Teil, mit dem schon weitere Interessenkreise für Ölföuerung rechnen können. Auch ist die Ölföuerung in Deutschland noch steigerungsfähig. Vortragender geht sodann auf die Entwicklungsmöglichkeiten der Ölföuerung ein. Selbstverständlich wird die Ölföuerung die Kohlenföuerung nicht einmal ganz ersetzen können, denn die Rohölproduktion und die auf künstlichem Wege gewonnenen Ölprodukte betragen nur ca. 3,6% der Kohlenförderung. Immerhin scheinen die flüssigen Brennstoffe berufen, eine hervorragende Rolle zu spielen und auch einen großen Teil des Nationalvermögens zu erhalten.

Diskussion: Dr. Allner und Dr. Hönigsberger.

Schluß der Sitzung gegen 6 Uhr.

#### Fachgruppe für med.-pharm. Chemie.

Nachmittags 1/23 Uhr.

Anwesend vom Vorstande die Herren: Dr. Eichengrün, Dr. Beckmann, Dr. Ammelburg, Dr. Dörmer, Dr. Flimm. 32 Teilnehmer.

Dr. Eichengrün eröffnet die Sitzung um 2,50 Uhr, erstattet Bericht über die Betätigung der Fachgruppe seit der vorjährigen Hauptversammlung und teilt mit, daß Prof. Dr. Thoms von seinem Amte als Vors. zurückzutreten wünscht wegen zu großer Arbeitsüberhäufung durch seinen Lehrberuf.

Dr. Beckmann verliest einen Brief des seitherigen Kassierers, Dr. Dietrich, in welchem

auch dieser bittet, sein Amt in andere Hände legen zu können.

Dr. Beckmann verliest in Vertretung des Herrn Dr. Dietrich den Kassenbericht.

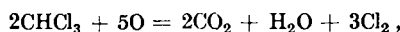
Da die seither geübte Gepflogenheit, die Mitgliedsbeiträge für die Fachgruppe durch die Kasse des Hauptvereins zu erheben, zu großen Mißlichkeiten und Verzögerungen, hauptsächlich durch ungenügende Angaben von seiten der Mitglieder auf den Einzahlungsformularen, geführt hat, so wird auf Antrag des Med.-Rat Dr. Mercks beschlossen, in Zukunft den Mitgliedsbeitrag, und zwar 1,20 M, durch Postauftrag einzuziehen.

Die darauf stattfindende ergänzende Wahl zum Vorstande ergab die folgende nunmehrige Zusammensetzung des Vorstandes: Vors.: Dr. Eichengrün-Berlin, dessen Stellvertreter: Dr. Beckmann, Schriftführer: Dr. Flimm-Darmstadt, dessen Stellvertreter: Dr. Hübner-Berlin. Die Geschäfte des Kassierers werden vorläufig vertretungsweise durch Dr. Flimm versehen. Beisitzer: Dr. med. et phil. W. Merck-Darmstadt, Dr. Ammelburg-Höchst a. M., Dr. Doermer-Elberfeld.

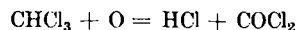
Es fanden die folgenden Vorträge statt:

Dr. Stadlmayr-Darmstadt: „Über das Narkosechloroform.“ Das große Verdienst, das Chloroform in den Dienst der Medizin eingeführt zu haben, gehört dem Professor der Gynäkologie James Young Simpson in Edingburgh, der im Jahre 1847 der dortigen Gesellschaft der Ärzte über 50 Operationen berichten konnte, bei denen er sich des Chloroforms bedient hatte.

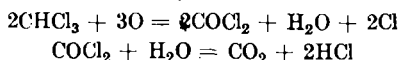
Das Narkosechloroform ist kein chemisch einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol; die Menge des letzteren beträgt 0,5—1%. Der Zusatz von Alkohol geschieht in der bestimmten Absicht, die Haltbarkeit des Chloroforms zu erhöhen. Chloroform in chemisch reinem Zustande erleidet unter der Einwirkung des Sonnenlichtes durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht Zersetzung, bei welcher das Chloroform Eigenschaften annimmt, die seine Anwendung für Narkosezwecke im höchsten Grade gefährlich machen. Die genaue Kenntnis dieses Zersetzungs Vorganges verdanken wir N. Schoorl und L. M. van den Berg. Sie fanden, daß bei genügender Menge Sauerstoff eine totale Oxydation des Chloroform stattfindet:



bei ungenügender Sauerstoffmenge hingegen, und dies ist der Fall, der für die Praxis fast ausschließlich in Betracht kommt, die Oxydation im Sinne der Gleichung verläuft:



Die Beobachtungen der genannten Forscher stehen im Widerspruch zu einer Mitteilung des Apothekers Dr. E. Blitz, der die Zersetzungs Vorgänge durch diese Gleichungen



ausdrückte.

Über die Dauer des Alkoholschutzes sagt Blitz, daß Chloroform mit 0,25% Alkohol nur einige Wochen oder Monate haltbar ist. Ein Gehalt



von 0,5% zeigt sich bis zu 11 Monaten wirksam und ein ganzes Prozent Alkohol kann den Schutz weit über ein Jahr ausüben. Der Anschauung Blitzs vermag David Brown nicht beizustimmen. Brown hatte Chloroform mit einem Zusatz von 0,077% Alkohol und solches ohne Alkohol unter gleichen Bedingungen dem Sonnenlichte ausgesetzt und konnte nach mehreren Tagen bei den alkoholhaltigen Proben keine Oxydationsprodukte nachweisen, während die alkoholfreien Proben 0,348% Phosgen enthielten. Er berechnet aus seinen Versuchsergebnissen, daß zur Bindung der entstandenen Zersetzungsprodukte 26mal soviel Alkohol verbraucht worden wäre, als zur Verhinderung der Zersetzung notwendig ist.

Adrian untersuchte Chloroform verschiedenen Reinheitsgrade in bezug auf Haltbarkeit nach Alkoholzusatz.

Adrian kam zu dem bemerkenswerten Resultat, daß das einfache destillierte Handelschloroform sich trotz des Alkoholzusatzes nicht hielt. Er hat weiter festgestellt, daß schon sehr geringe Mengen von Alkohol ( $\frac{1}{4000}$ — $\frac{1}{10000}$ ) das Chloroform vor der Zersetzung zu schützen vermögen. Adrian hat ferner die belichteten alkoholhaltigen Chloroforme der fraktionierten Destillation unterworfen und Fraktionen erhalten, welche Acetaldehyd nachweisen. Auf Grund dieser letzteren Beobachtung spricht Adrian die Ansicht aus, daß die Oxydationsprodukte des Chloroforms mit dem Alkohol Verbindungen eingehen, und auf diese Weise unschädlich gemacht werden.

Das Resultat der Brownschen Arbeit, daß die Zersetzungsprodukte, welche in dem alkoholfreien Chloroform innerhalb bestimmter Zeit entstehen, weitaus mehr Alkohol verbrauchen, als in dem durch Alkohol geschützten Chloroform vorhanden ist, zwingt uns zur Annahme, daß der Alkohol auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen muß.

Erwähnenswert ist noch, daß außer Alkohol auch noch andere Substanzen das Chloroform zu konservieren vermögen, wie Schwefel, Terpentinöl, Wallrat, Menthol, Terpeneol, Geraniol, Methyl- und Amylsalicylat, Quajakol, Thymol u. v. a.

Wenden wir uns nun der Reinheitsprüfung des Chloroforms zu. Bei der Untersuchung des Chloroforms auf seine Brauchbarkeit für Narkosezwecke wird man zu prüfen haben:

1. auf Verunreinigungen, welche das Chloroform aus der Fabrik mitbringen kann, die sog. „organischen Verunreinigungen.“

2. hat man bei der Chloroformprüfung zu achten auf die Zersetzungsprodukte des Chloroforms, also Phosgen, Salzsäure und Chlor, die ja leicht und sicher nachweisbar sind.

Auf die sog. organischen Verunreinigungen wird nach dem deutschen Arzneibuch, welches mit Ende dieses Jahres außer Kraft tritt, durch Schütteln des Chloroforms mit konz. Schwefelsäure geprüft. Zwei Jahre nach dem Erscheinen dieses Arzneibuches hatte Prof. Dr. A. Langgaard beobachtet, daß Chloroforme, welche die Schwefelsäureprobe des deutschen Arzneibuches aushielten, eine ganz intensive Reaktion gaben, sobald er der Schwefelsäure einige Tropfen einer wässerigen Form-

aldehydlösung zusetzte. Da Langgaard unter den acht von ihm untersuchten Chloroformen 2 gefunden hatte, welche auch nach Formaldehydzusatz die Schwefelsäure nicht färbten, so hatte er auch den Beweis erbracht, daß die eingetretene Reaktion keine dem Chloroform eigentümliche ist, sondern durch eine Verunreinigung des Chloroforms hervorgerufen wird.

Auf Grund eigener Beobachtungen kann man sagen, daß der Nachweis von organischen Verunreinigungen mit Hilfe der einfachen Schwefelsäureprobe in vielen Fällen ebenso gelingt, wie mit dem kombinierten Reagens. Allerdings braucht man im ersteren Falle, um eine Färbung der Schwefelsäure konstatieren zu können, häufig 4, 5 Stunden, manchmal aber auch 12 Stunden, während die Formaldehydschwefelsäure meist schon nach wenigen Minuten und viel intensiver die Anwesenheit der Verunreinigung anzeigt.

Das neue deutsche Arzneibuch wird von Narkosechloroform außer der Indifferenz gegen Formalinschwefelsäure nicht verlangen, daß es die einfache Schwefelsäureprobe bei einer Dauer von 48 Stunden aushält. Diese Forderung erscheint mir auch vollständig überflüssig.

In der Diskussion wies Dr. Hoffmann-Elberfeld auf die verschiedenen Versuche hin, Ersatzmittel für das Chloroform zu finden. Er erwähnte auch die englische Statistik über die Unfälle in der Chloroformnarkose, die er für besonders wertvoll hält. Diesem widerspricht Med.-Rat Dr. Merck.

G. Wesenberg-Elberfeld: „Der Übergang der Arzneimittel in die Milch und des Nahrungsfettes in das Körperfett.“ Vortr. gibt eine kurze zusammenfassende Übersicht über die Arzneimittel, deren Übergang in die Milch bisher festgestellt wurde.

Von den normalen Aschebestandteilen der Milch können die für den Aufbau des kindlichen Organismus wichtigsten, Kalk und Eisen, durch entsprechende Zufuhr zur Nahrung nicht willkürlich vermehrt werden, wohl aber in geringem Maße die Phosphorsäure. Am meisten studiert ist der Übergang der Jod- und Bromsalze in die Milch (vom Vortr. auch vom Jothion); von anderen Arzneimitteln sind in der Milch nachgewiesen worden: Salicylsäure (auch nach Aspirin), Antipyrin, Morphin, Atropin, Strychnin, Nikotin, Formaldehyd (nach Hexamethylentetramin und Helmitol), Äther, Chloroform, Quecksilber, Zink, Kupfer, Blei, Arsen, ebenso Alkohol. Daß Giftpflanzen im Futter die Milch ungenießbar und schädlich machen können, ist bekannt, ebenso daß riechende Pflanzen ihren Geruch der Milch mitteilen können, z. B. Fenchel, Kamillen, Zwiebeln, dgl. auch Campher, Phenol, Asa-foetida, Terpentin usw.; Fische geben Trangeschmack, Aloe macht die Milch bitter. Salpeter geht nicht in die Milch über; der Nachweis von Salpetersäure in der Milch ist daher nicht ein Beweis für stattgehabten Wasserzusatz, da Salpetersäure in den meisten Brunnenwässern vorhanden ist. Daß Milch von Tieren, die Gifte bekommen haben, vom Verkehr auszuschließen ist, erscheint selbstverständlich, um so mehr, als der kranke Organismus offenbar mehr Gift durch die Milchdrüse ausscheidet als der gesunde. Die gegen die Bakterien und Toxine

gebildeten Schutzstoffe, Tetanus-, Diphtherieantitoxin, Typhusagglutinin, Antiabrin usw. sind in derselben Menge in der Milch vorhanden wie im Blutserum.

Nahrungsfette, z. B. Leinöl in größeren Mengen verabreicht, vermögen das Körperfett und auch das Milchfett derartig zu verändern, daß es als eine Mischung des Körperfettes mit dem Nahrungsfett betrachtet werden kann. Auch die für manche pflanzlichen Öle charakteristischen Farbreaktionen, z. B. des Sesamöles bzw. Baumwollsamensöles, können in dem Milchfett usw. auftreten; nachträglich zu Fälschungszwecken zugesetzte pflanzliche Fette lassen sich aber durch ihren Phytosteringehalt, der aber bei der Fütterung nicht in die Milch übergeht, als nachträglich zugesetzt erkennen. Auch die Jod- bzw. Bromfette gehen zum Teil als solche in das Körper- und Milchfett über, wie Winternitz (mit Jodipin) und Votr. (mit Sajodin und Sabromin) nachweisen konnten. Typisch ist der Unterschied zwischen Sajodin und Sabromin bezüglich der Ablagerung im Gehirn und Rückenmark, wo das Jodfett nur in Spuren, das Bromfett aber — offenbar infolge spezifischer Affinität zu den Nervenzellen — in Mengen von mehreren Milligrammen zur Aufspeicherung kommt.

In der Diskussion richtet Dr. Beckmann die Frage an den Votr., wie es sich mit dem Übergang von Farbstoffen in die Milch verhält. Dr. Eichengrün fragt nach den Beziehungen, die zwischen den von der Milch aufgenommenen und nicht aufgenommenen Arzneimitteln bestehen.

Korpsstabsapotheker U t z - München: „Über den Nachweis von Nitraten in Milch, die mit Wasserstoffsuperoxyd konserviert ist.“ Nach den Untersuchungen von S. Rothenfußer steht der Wert der Nitratreaktion für die Beurteilung der Milch nunmehr außer allem Zweifel; die Bedenken und Behauptungen, die auf dem vorjährigen Kongresse für Milchwirtschaft usw. in Budapest von einzelnen Seiten geäußert worden sind, haben durch diese Arbeiten ihre Bedeutung verloren.

Für den Nachweis der Nitrate wird wohl allgemein die Diphenylamin-Schwefelsäurereaktion verwendet, und zwar am vorteilhaftesten in der von Rothenfußer angegebenen Abänderung, nach der das Diphenylamin aus einem Streugläschen auf Schwefelsäure aufgestreut und dann etwa 1 ccm des nach den Angaben von Ackermann gewonnenen Chlorcalciumserums der Milch vorsichtig darüber geschichtet wird.

Nun ist seit einiger Zeit zur Konservierung der Milch das Wasserstoffsuperoxyd empfohlen worden; Römer und Muth haben dieses Mittel zur Herstellung der sog. Perhydrasemilch empfohlen. Wie aber Mulder schon vor einigen Jahren nachgewiesen hat, gibt auch Wasserstoffsuperoxyd mit Diphenylamin und Schwefelsäure eine Blaufärbung, gleich der Reaktion mit Nitraten. Demnach kann eine durch das genannte Reagens hervorgerufene Blaufärbung außer durch Nitrate auch durch die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd bedingt sein.

Es mußte daher versucht werden, die durch das Wasserstoffsuperoxyd bedingte Blaufärbung aufzuheben d. h. das Wasserstoffsuperoxyd aus dem

zu untersuchenden Milchserum bzw. aus der Milch zu entfernen.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Katalysatoren in den Kreis der Versuche gezogen, leider mit negativem Erfolge: bei allen dauerte es viel zu lange, bis die letzten Spuren von Wasserstoffsuperoxyd entfernt waren, bei einzelnen konnten die letzten Anteile überhaupt nicht zum Verschwinden gebracht werden, so daß immer noch die Anwesenheit von Nitraten vorgetäuscht werden konnte.

Römer und Muth lassen mit Hilfe von Perhydrol Merck bekanntlich zunächst eine Perhydrolmilch herstellen, und zwar wird auf 1 l Milch 1 g Wasserstoffsuperoxyd =  $3\frac{1}{2}$  ccm Perhydrol Merck zugesetzt. Um das zugesetzte Wasserstoffsuperoxyd vor dem Genuße zu entfernen, werden der Perhydrolmilch auf jedes Liter 0,2 ccm Normal-Hepin zugesetzt; dies ist eine von Römer und Muth gefundene und vom Behringwerk in Marburg a. d. Lahn hergestellte Katalase. Durch den Zusatz von Hepin wird das Wasserstoffsuperoxyd aus der Milch vollständig entfernt; das fertige Produkt heißt dann Perhydrasemilch.

Die Katalase Hepin eignet sich nach meinen Untersuchungen auch zur Entfernung des Wasserstoffsuperoxydes aus der Milch, um in dieser etwa vorhandene Nitrate mittels der Diphenylaminreaktion nachweisen zu können. Ist daher diese Reaktion positiv gewesen, und besteht der Verdacht auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, wovon man sich durch eine der bekannten Reaktionen rasch überzeugen kann, so setzt man der zu prüfenden Milch Hepin in dem angegebenen Verhältnisse zu und stellt kurze Zeit in den Brutschrank oder erwärmt auf etwa 35° C. Sind die letzten Mengen von Wasserstoffsuperoxyd verschwunden — Kontrolle! —, so kann man mit dem Chlorcalciumserum die Diphenylaminreaktion ausführen.

Bemerken möchte ich dazu, daß durch den Zusatz von Hepin die Refraktometeranzeige des Chlorcalciumserums nicht verändert wird, wenn man dafür sorgt, daß während des Erwärmens kein Wasser verdunstet, oder wenn man einfach nach dem Erwärmen das verdunstete Wasser wieder ersetzt.

In der Diskussion fragt Dr. Högner den Votr. nach der Brauchbarkeit der Brucinreaktion.

Dr. S. Rothenfußer: „Anwendung der Kolloidchemie in der Lebensmittelkontrolle.“ Votr. entwickelt die anregende Idee, es mögen die physikalischen Energiearten für die Entwicklung der nahrungsmittelchemischen Analyse mehr nutzbar gemacht werden. Es sei dies um so aussichtsreicher, als bereits eine Anzahl interessanter Ergebnisse, die von verschiedenen Autoren gewonnen worden sind, vorliegen. Er hat speziell die Energiearten im Auge, die in der Grenzflächenchemie eine wesentliche Rolle spielen. Es werden dann die Beziehungen der Kolloidchemie zu den verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen beleuchtet, wobei der Votr. die Anregung gibt, die Nahrungsmittel allmählich auch einer endophysiologischen Wertbeurteilung zu unterziehen und nach genauem Studium der Frage eine Methode hierfür auszubauen, damit Verkauf und Konsum Nutzen ziehen könnten. Es werden dann verschiedene von ihm ausgearbeitete Untersuchungsmethoden und im Bereich der quali-

tativen Analyse liegende Verfahren, die mit den Oberflächenenergien direkt oder indirekt in Beziehung stehen, beschrieben, die erkennen lassen, wie fruchtbringend diese Auffassung bereits verwendet werden konnte. So gelang es ihm, Milchkucker, Invertzucker oder Dextrose und Laevulose auf sehr einfache Art abzuscheiden, so daß bei Verfälschungen von Milch, Wein, Weißbier usw. sehr kleine Mengen von Saccharose noch festgestellt werden konnten. Auch für die Untersuchung von Malz, das eine künstliche Schöpfung mit Zuckerglasur erhalten hat, hat der Vortr. ein sehr einfaches Verfahren zum Nachweis dieser Behandlung gefunden. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß verschiedene Zuckerarten die Eigenschaft haben, bei Anwesenheit von Kolloiden, insbesondere von Casein durch Behandlung mit Schwermetallsalzen (Bleiacetat) in stark ammoniakalischer Lösung vollständig mit dem Kolloid ausgefällt werden können, wodurch dann leicht in dem Filtrat von dem Emulsionsdispersoid und der chemischen Fällung ein Nachweis der noch vorhandenen Saccharose in dem molekular oder iondispersen System mit dem von ihm angegebenen Reagenz erfolgen kann. Es ist u. a. namentlich auch wichtig für die Entscheidung, ob ein Wein naturrein ist oder nicht.

In der Diskussion hebt Korpsstabsapotheker U t z die Wichtigkeit der A c k e r m a n n schen Methode hervor.

Dr. M ü l l e r - Elberfeld: „Über die Giftwirkung des Phosgens.“ Einleitend gibt der Vortr. Krankengeschichten über Phosgenvergiftung und kommt dann auf die Bedeutung derartiger Studien für die Gewerbehygiene zu sprechen.

Dr. H e i d u s c h k a - München Siehe S. 990.  
Schluß 5,40 Uhr.

Die Fachgruppe besichtigte sodann die Krankenhausapotheke in Schwabing mit Laboratorium für Großbetrieb unter Führung von Oberapotheker Dr. R a p p.

#### Fachgruppe für Photochemie und Photographie.

Nachmittags 4 Uhr.

Nach Eröffnung der Sitzung um 4 $\frac{1}{2}$  Uhr, bei der 21 Teilnehmer zugegen waren, erstattete der Vors., Prof. Dr. S c h a u m - Leipzig, den Jahresbericht, aus dem hervorgeht, daß die Anzahl der Mitglieder der Fachgruppe jetzt 48 beträgt. Zwei der anwesenden Teilnehmer beantragten ihre Aufnahme als Mitglied der Fachgruppe. Die beiden ausscheidenden Mitglieder des Vorstandes, Dr. K ö n i g und Prof. Schaum, wurden durch Akklamation wiedergewählt. Bezüglich der Frage, ob zur Deckung der laufenden Unkosten der Fachgruppe ein Beitrag erhoben werden soll, wurde beschlossen, vom nächsten Jahre ab einen Beitrag von 1 M von den Mitgliedern einzufordern.

Nachdem der Vors. noch mitgeteilt hatte, daß Prof. Dr. S c h e f f e r - Berlin telegraphisch mitgeteilt habe, daß er leider verhindert sei, seinen Vortrag zu halten, nahm er selbst das Wort zu seinem Vortrag:

Karl Schaum: „Umkehrungserscheinungen.“ Außer der Solarisation gibt es eine Reihe anderer Umkehrungserscheinungen, die zwar keine eigentliche Bedeutung für die gewöhnliche Photographie

besitzen, wohl aber bei spektroskopischen Arbeiten bei Blitzaufnahmen bzw. Photographien von elektrischen Entladungserscheinungen, bei Röntgenaufnahmen usw. störend wirken können. Am bekanntesten ist der sog. Claydeneffekt. In Gemeinschaft mit Herrn V o l m e r habe ich festgestellt, daß alle hierher gehörigen Erscheinungen sich von folgendem Gesichtspunkte aus einheitlich darstellen lassen: Trägt man in ein Koordinatensystem die Schwärzungskurven für die verschiedenen Energiearten (auf gleiche sonstige Umstände bezogen, wobei als Einheit der Energie jedesmal die zur Erreichung des Schwellenwertes notwendige Energiemenge gesetzt ist) ein, so zeigen die annähernd gradlinigen Mittelstücke verschiedene Neigungen gegen die Abszisse. Jede Energieart vermag nun eine Vorbelichtung durch eine andere dann rückgängig zu machen, wenn der Neigungswinkel ihrer Schwärzungskurve kleiner ist, als der derjenigen Energieform, die zuerst zur Einwirkung gelangt ist. Während es sich bei diesem Phänomen unserer Auffassung nach um eine progressive, der Solarisation verwandte Änderung der lichtempfindlichen Schicht handelt, ist der Herscheleffekt wessensverschieden von jenen Erscheinungen. Bei ihm handelt es sich nach unseren Feststellungen um eine regressive Wirkung. Vom Standpunkt der chemischen Dynamik lassen sich unter Berücksichtigung der teilweisen Umkehrbarkeit des photochemischen Prozesses die Phänomene übersichtlich darstellen, wenn man eine dreigliederige Stufenreaktion als dem Belichtungsvorgang zugrundeliegend annimmt.

W. U r b a n - München: „Aus der Praxis der gerichtlichen Photographie.“ In den Bereich der wissenschaftlich angewandten Photographie gehört auch das Gebiet der Gerichtsphotographie. Dieselbe hat zweierlei Aufgaben zu erfüllen: entweder tritt sie als beschreibendes Element auf, wie dies beispielsweise bei der photographischen Festlegung ephemerer Indizien oder bei der signalistischen Aufnahme von Personen zutrifft oder sie hat, wie dies z. B. in ihren Anwendungsweisen bei der Urkundenfälschung zutrifft, Tatsachen auszuforschen, die sich der sinnfälligen Wahrnehmung ganz oder teilweise entziehen. Sie wirkt also in den Fällen der ersten Art deskriptiv und in der zweiten explorativ.

Gestatten Sie nun, daß ich Ihnen an einigen der eigenen Praxis entnommenen Bildern Art und Technik explorativer Aufnahmen kurz erläutere. Der Vortr. spricht sodann über die bei explorativen Aufnahmen in Betracht kommenden optischen Instrumente, sowie über eine von ihm speziell für gerichtliche Arbeiten zusammengestellte Konstruktion einer Universalapparatur und führt dann in zahlreichen Kollektionsbildern den Hörern eine Reihe sehr instruktiver Arbeiten vor, an welchen er die Durchführungsweise von photographischen Aufnahmen in ihren verschiedenen Methoden erläuterte.

Dr. G e b h a r d t - München: „Über Licht und Farben.“

An der Diskussion beteiligten sich Prof. S c h a u m, Dr. K ö n i g, Dr. L i m m e r und der Vortragende.

Dr. L i m m e r: „Neues vom Ausbleichverfahren.“ Das Ausbleichverfahren (Farbenanpassungs-

verfahren) stützt sich auf das Gesetz: Lichtempfindliche Stoffe werden nur von den Lichtstrahlen zerstört, die sie absorbieren, wenn sie erhalten bleiben im Licht derjenigen Farben, die sie reflektieren; es wird rot in rotem Licht, blau in blauem Licht usw. bestehen bleiben. Es hat theoretische Überlegung und das praktische Verfahren gelehrt, daß die Farbstoffe rot, gelb und blau, in einem bestimmten Verhältnis gemischt, schwarz ergeben. Wenn ein derartig schwarzes Gemisch von farbigen Strahlen (unter einem farbigen Diapositiv kopiert) getroffen wird, so werden nach dem oben gelehrtens Grundsatz diejenigen Farben zerstört werden, welche die auftreffenden Strahlen absorbieren. Nehmen wir z. B. eine rote Stelle eines farbigen Diapositivs, so werden durch diese rote Stelle die roten Lichtstrahlen hindurchgehen. Diese roten Lichtstrahlen werden die komplementären Farbstoffe blau und gelb zerstören, weil Absorption eintritt, während rot erhalten bleibt. Gewisse organische Verbindungen haben die Eigenschaft, die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe zu erhöhen, derartige Verbindungen nennt man beim Ausbleichverfahren Sensibilisatoren.

Die praktische Verwertung wird in erster Linie davon abhängen, daß Sensibilisatoren gefunden werden, die die Lichtempfindlichkeit in der Weise erhöhen, daß sie den praktischen Anforderungen entspricht. Zum erstenmal hat den Weg in die Praxis gefunden das Ausbleichverfahren in Gestalt des Utopapieres von Smith in Zürich. Entsprechend der Theorie des Ausbleichverfahrens kopiert das Utopapier nach einer farbigen Vorlage direkt eine farbige Kopie. Diesem Utopapier haften jedoch Mängel an. Die Lichtempfindlichkeit war eine noch verhältnismäßig geringe. Der Sensibilisator (das Anethol) ließ sich nicht in genügender Weise entfernen. Dadurch litt die Lichtbeständigkeit der Farben, auch war die Ausbleichgeschwindigkeit der einzelnen Mischungsfarbstoffe noch nicht genügend abgestimmt. Alle diese dem Utopapier anhaftenden Mängel will Dr. Smith bei seinem Utokolorpapier beseitigen.

Der Votr. konnte das Papier nicht demonstrieren, da ihm die Proben von Dr. Smith noch nicht zugekommen sind. Er gibt schließlich dem Wunsche Ausdruck, daß die Hoffnung, die Dr. Smith auf sein Papier setzt, sich erfüllen möge.

Die Fachgruppe besichtigte unter Leitung von Prof. Emmerich die Anstalt für Photographie, Chemigraphie usw.

#### Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Nachmittags 4 Uhr, Hörsaal 12.

Vors.: Dr. E. Kloppel.

Justizrat Dr. Edwin Katz: „Über die patentrechtliche Bedeutung des chemischen Zwischenproduktes.“ Der Gegenstand regt gleichzeitig die Aufmerksamkeit des Chemikers und des Juristen an, weil er, wie wenige andere, die Grenze zeigt, bis zu welcher das Recht der Denktätigkeit des Chemikers den Schutz angedeihen läßt. Die Grenze des Schutzes hört auf, sobald das in der Reaktion sich bildende Durchgangsprodukt nicht abscheidbar ist. Dieser Gesichtspunkt gilt ebenso für die Prüfung der Patentfähigkeit wie für den Patentverletzungsprozeß. Im übrigen nimmt das Zwischenprodukt rechtlich keine andere Stellung ein, wie das End-

produkt. Der Votr. erörtert diesen Rechtssatz an zahlreichen Beispielen aus der Rechtsprechung des Reichsgerichts.

Dr. Isay: „Stoffpatente.“ Der Votr. untersuchte die Frage, ob es gerechtfertigt sei, die chemischen Erfindungen insofern anders zu behandeln, als die übrigen, als hier das Ergebnis (der Stoff) selbst dann nicht zum Gegenstand eines Patentes gemacht werden kann, wenn die Erfindung nicht im Herstellungsverfahren, sondern nur im Endprodukt liegt. Er erörterte die theoretischen und die praktischen Gründe, die bisher dafür geltend gemacht sind, und kam zu dem Schlusse, daß es sich empfiehlt, in der bevorstehenden Novelle zum Patentgesetz die Ausnahme für chemische Stoffe zu beseitigen.

Rechtsanwalt W. Meinhardt I-Berlin behandelt das Thema: „Chemische Patente in der Praxis der Gerichte.“ Er weist zunächst auf die Schwierigkeiten hin, die der Erörterung der mit chemischen Patenten betrauten Gerichten dadurch erwachsen, daß in der Regel die Vermittlung des Verständnisses durch Demonstrationen und Vorführung von Modellen, wie bei den mechanischen Patenten ausgeschlossen ist.

• Der Richter könne den Chemiker nur verstehen, wenn er hinreichende Erfahrung besitze, um sich in die Denk- und Ausdrucksweise des Chemikers hineinzufinden.

Von diesem Gesichtspunkte hat die Auswahl des Gerichtes erhöhte Bedeutung, da nur bei wenigen Gerichten Patentkammern oder Patentenate beständen, welchen die zur Entscheidung chemischer Patentprozesse erforderliche Erfahrung zur Verfügung stehen.

Er zeigt dann an Hand der neuesten Judikatur des Reichsgerichts und des Kammergerichts die Möglichkeit, durch Auswahl des Gerichtsstandes der unerlaubten Handlung die Zuständigkeit bei den Spezialkammern zu begründen.

Weiter behandelt der Votr. die Frage, ob sich für die Ermittlung des Schutzzumfanges und die damit zusammenhängenden Fragen der Patentverletzung bei chemischen Patenten besondere Grundsätze finden lassen. Er verneint die Frage und bekämpft die abweichenden Ansichten, die in der Judikatur der Untergerichte und in der Literatur hervorgetreten seien.

Nach seiner Ansicht seien die allgemeinen Grundsätze für die Auslegung der Patente für chemische genau so anzuwenden, wie für unchemische.

Er legt diese Grundsätze an Hand der neuesten Judikatur des Reichsgerichts dar und zeigt ihre Anwendung an einigen Beispielen aus dem Gebiete der chemischen Patente.

Rechtsanwalt Staedel: Die von H. Isay in der vorjährigen Versammlung dargelegte Regel darüber, wann ein analoges Verfahren das Patent verletzt, befriedigt deswegen nicht, weil es an einem Unterscheidungsmerkmal zwischen grundlegenden und nicht grundlegenden Erfindungen fehlt. Die einfache Übertragung der für das Gebiet der mechanischen Erfindungen feststehenden Regel, daß nämlich die Frage der Äquivalenz durch eine „Interpretation des Erfindungsgedankens“ (Seligson) zu lösen sei, stößt auf die Schwierigkeit, daß man bei Erfindungen, die auf einer Entdeckung beruhen

(Entdeckungserfindungen), nicht von einem Erfindungsgedanken sprechen kann. Die Entdeckungserfindungen bereichern den Schatz der technischen Mittel um ein neues Wissen; das auf eine solche Erfindung erteilte Patent behält die technische Anwendung dieses Wissens dem Erfinder vor; jeder verletzt das Patent, der von diesem neuen Wissen, wenn auch in einer anderen Form, Gebrauch macht. Daraus ergibt sich der Begriff der Äquivalenz. Mit Isay ist daran festzuhalten, daß aus dem Patentanspruch der Schutzbereich des Patentbesitzes nicht zu entnehmen ist; er ist auch nicht aus der Beschreibung oder den Erteilungsakten zu entnehmen; er ist auch von der subjektiven Erkenntnis des Erfinders über die Tragweite seiner Erfindung oder Entdeckung unabhängig; er ist vielmehr objektiv durch eine Verallgemeinerung des in der Patentschrift mitgeteilten neuen technischen Wissens zu finden; diese Verallgemeinerung findet ihre Grenze an dem Stand der Technik, d. h. dem Stand des technischen Wissens zur Zeit der Anmeldung.

An den Diskussionen beteiligten sich: Patentanwalt Dr. Wiegand - Berlin, Dr. Ephraim, Prof. Dr. Bucherer, Dr. Isay, Justizrat Katz, Geheimerat Duisberg, Hofrat Bernthsen, Rechtsanwalt Meinhardt, Regierungsrat Rathenau.

Dr. Willy Hahn - Berlin: „Die Novelle zur Strafprozeßordnung und deren Einfluß auf den gewerblichen Rechtsschutz.“ Die Novelle zur Strafprozeßordnung bestimmt in § 377, 7 u. 8 folgendes: „Im Wege der Privatklage können verfolgt werden:

7. alle nach dem Gesetz gegen den unlauteren Wettbewerb strafbaren Vergehen,
8. alle Verletzungen des literarischen, künstlerischen und gewerblichen Urheberrechts, soweit sie als Vergehen strafbar sind.

Wegen dieser Vergehen wird die öffentliche Klage nur erhoben, wenn es im öffentlichen Interesse liegt.“ Zuständig ist nach der Novelle zum Gerichtsverfassungsgesetz (§ 23, Abs. I, 8) das Amtsgericht.

Dem Privatklageverfahren haften jedoch eine ganze Reihe von Mängeln an, welche in einer für die Parteien zweckentsprechenden Weise beseitigt werden müssen. Vorteilhafter ist ohne Frage das Officialverfahren. Die Zuständigkeit des Amtsgerichts in erster Instanz entspricht aus mancherlei Gründen nicht den eigenartigen Rechtsverhältnissen des gewerblichen Rechtsschutzes, insbesondere deshalb nicht, weil auf diese Weise das Reichsgericht als letzte Instanz vollständig ausgeschaltet wird. Ein weiterer wichtiger Grund ist die mangelhafte oder gänzlich fehlende technische Ausbildung der Schöffen. Es ist daher die Einsetzung des Landgerichts als erste Instanz anzustreben.

#### Fachgruppe für chemisch-technologischen Unterricht.

Nachmittags 4 $\frac{1}{2}$  Uhr.

Vors. in Stellvertretung: Prof. Dr. B. Rassow.  
Anwesend 11 Herren.

1. Die ausscheidenden Herren des Vorstandes werden wiedergewählt. Prof. Kötze übernimmt das Amt des Kassieres vom Jahre 1911 ab. Die

Rechnung für 1909 wird revidiert und richtig gesprochen.

2. Bericht über die Eingabe des Vereins deutscher Chemiker an die Ministerien und Fakultäten betr. die Verbesserung des technologischen Unterrichts.

Vors. teilt den Wortlaut der Eingabe und die bisher eingelaufenen Antworten von Ministerien und Fakultäten mit. Die Antworten lauten im allgemeinen günstig, nur wird wiederholt auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die unsern Plänen aus der Finanzlage der betreffenden Bundesstaaten erwachsen.

Die Fachgruppe beschließt, den Hauptvorstand zu bitten, bei den übrigen Fakultäten nochmals anzufragen. Diese Anfrage könnte bei Übermittlung der Resolution, die zum Antrag Escales gefaßt wurde, erfolgen.

#### 3. Gutachten des Rechtsbeirats betr. die Haftpflicht der Dozenten bei Exkursionen.

In Anlage sende ich Ihnen die Anfrage des Herrn Prof. Dr. Fischer - Göttingen, die sich auf den Verpflichtungsschein der Peiner Walzwerke bezieht, wieder zurück und gestatte mir, dazu folgendes auszuführen:

Der Standpunkt der Peiner Walzwerke ist rechtlich unanfechtbar und auch sachlich nicht ganz unbegründet.

An und für sich sind die Inhaber von Fabriken und industriellen Werken usw. nur für solche in dem Betriebe vorgekommenen Unfälle haftbar, die aus einem Verschulden eines Bevollmächtigten oder Repräsentanten oder einer zur Leitung oder Beaufsichtigung des Betriebes oder der Arbeiter angenommenen Personen verursacht sind. Es ist nun schon häufig vorgekommen, daß Gerichte nachträglich ein Verschulden solcher Betriebsleiter oder Beamten angenommen haben, obwohl diese vor Eintritt des Unfalles glaubten, alles zur Sicherung des Betriebes Erforderliche getan zu haben. Man ist ja immer klüger, wenn man aus dem Rathause kommt. Das erklärt die Vorsicht, die die großen Werke gegenüber ihren Besuchern üben müssen.

Es fragt sich nun, was Leiter wissenschaftlicher Exkursionen machen können, ohne entweder ihr Vermögen zu riskieren oder ganz auf den Besuch solcher Werke zu verzichten. Das Zweckmäßigste scheint mir folgendes:

1. Jeder Dozent, der eine Exkursion veranstaltet, läßt sich von den Teilnehmern einen Revers des Inhalts ausstellen, daß der Teilnehmer von vornherein ausdrücklich darauf verzichtet, aus Anlaß eines ihm etwa bei dem Besuch des und des Werkes zustoßenden Unfalles Haftansprüche an das betreffende Werk zu stellen. Die Verpflichtung muß gegenüber dem Leiter der Exkursion übernommen werden.

2. Der Dozent muß jeden Teilnehmer ausdrücklich auf die Gefahren, die der Besuch eines bestimmten Betriebes mit sich bringen kann, aufmerksam machen, so daß jeder einzelne Teilnehmer weiß, wie er sein Verhalten einzurichten hat. Hierbei wäre es wohl am besten, daß der betreffende Dozent sich die zu besichtigenden Betriebsanlagen selbst genau vorher ansieht, um sich im klaren zu sein, an welchen Stellen des Betriebes die Möglich-

keit etwaiger Unfälle besteht. Da wird er besondere Vorkehrungen selbst derart organisieren müssen, daß seine Vorkehrungen auch befolgt werden. Also ev. Einteilung in kleinere Gruppen unter zuverlässigen Führern, die darauf hingewiesen werden, auf das Benehmen der ihrer Gruppe Angehörigen zu achten. Hat auf diese Weise der Leiter der Exkursion selbst alles getan, was in seinen Kräften stand, um ev. Unfälle zu verhüten, wird er auch rechtlich und moralisch in der Lage sein, jedem einzelnen die Verantwortung für etwa trotzdem eintretende Unfälle aufzubürden.

gez. Osterrieth.“

Die Fachgruppe spricht dem Rechtsbeirat des Vereins den Dank für sein Gutachten aus. Sie empfiehlt ihren Mitgliedern, dafür zu sorgen, daß alle Teilnehmer an Exkursionen gegen Unfall versichert werden, und daß die Studierenden den vom Rechtsbeirat empfohlenen Revers unterschreiben.

4. Prof. R a s s o w legt Probedrucke der Flugblätter für den technologischen Unterricht vor. Da bei manchen Verlegern von chemisch-technologischen Lehrbüchern die Bitte um Verleihung von Klischees auf Widerstand gestoßen ist, hat man sich an die Maschinenfabriken gewandt, die bereitwilligst zahlreiches Material zur Verfügung stellten. Es sollen ungefähr 25 Serien von je 4—6 Bogen angefertigt werden, besonders auch von allgemein wichtigen Apparaten der chemischen Technik. Die Bilderbogen und Tabellen werden zum Selbstkostenpreis an die Mitglieder der Fachgruppe abgegeben, für Nichtmitglieder wird der Preis verdoppelt werden.

Dr. G r o ß m a n n beantragt, das Deutsche Museum um Überlassung von geeigneten Tafeln anzugehen. Prof. R a s s o w macht noch einige Mitteilungen über Herausgabe von Wandtafeln und einem Atlas für den technologischen Unterricht durch Prof. R a u in Aachen.

Schluß der Sitzung 6,30 Uhr.

Sonnabend den 21./5.

**Gemeinsame Sitzung mit der Fachgruppe für medizinisch-pharm. Chemie.**

Vormittags 9 $\frac{1}{2}$  Uhr.

Reg.-Rat. Dr. R a t h e n a u: „*Wortzeichenschutz für Arzneimittel*“. Der Votr. wies in seinem Referat einleitend darauf hin, daß er über dasselbe Thema erst vor kurzem in der chemisch-pharmazeutischen Fachgruppe des Vereins deutscher Chemiker gesprochen habe<sup>1)</sup>, er also heute nur einen Überblick über den Stand der wissenschaftlichen Diskussion in dieser Frage geben, seine eigenen Anschauungen vertiefen und gegen die Angriffe, die sie erfahren haben, verteidigen könne.

Zur Sache selbst führte Redner aus, daß einzig und allein die Rücksicht auf die Apotheker, die in dem Wortzeichenschutz den Ursprung so mancher sie betreffenden Mißstände sähen, nicht zu einer Änderung des bestehenden Rechtszustandes verleiten dürfe. Denn die Apotheker seien heute zum Teil infolge der veränderten Produktionsbedingungen, zum Teil infolge der Ausbreitung der Reklame und des Markenkaufsystems nicht mehr bloß Arzneimittelhersteller, sondern im wesentlichen

Händler; diese Entwicklung habe zu ungeheuren Fortschritten in der Medizin, namentlich der Arzneimittellkunde geführt. Auch der Vertrieb von Spezialitäten und von Arzneimitteln in Originalpackungen habe unleugbare Vorzüge, die durch etwaige teure Preise nicht aufgewogen würden, wobei die Frage der Selbstdarstellung galenischer Präparate durch die Apotheken dahingestellt bleiben müsse. Dennoch habe das Wortzeichen für Arzneimittel auch seine Schattenseiten, namentlich weil und insofern es die Neigung habe, sich zur Warenbenennung zu entwickeln. Dies entspreche aber, wie Redner an Hand der Rechtsprechung und Rechtswissenschaft nachwies, nicht dem Wesen des Warenzeichens, dessen einzige Aufgabe es sei, als Ursprungs- und Unterscheidungsmerkmal zu wirken, nicht aber andere Monopole zu begründen. Gegenüber der vielfach vertretenen Ansicht, daß ein einmal eingetragenes Wortzeichen nicht mehr zum Warennamen entarten könne, berief sich Redner auf die Entscheidung des Reichsgerichts vom 8./3. 1910, in der grundlegend und abweichend von der bisherigen Rechtsprechung ausgesprochen ist, daß ein Wort kraft des allgemeinen Sprachgebrauchs zu einem im Sinne des § 13 des Warenzeichengesetzes freien Warennamen werden kann, auch wenn es als Warenzeichen eingetragen ist, und das Zeichen zur Zeit der Anmeldung noch als Herkunftsbezeichnung diene. Das Reichsgericht lehne also die Unantastbarkeit des eingetragenen Zeichens ab und erkläre es auch ohne vorherige Löschung für wirkungslos, wenn es in den allgemeinen Sprachgebrauch übergegangen sei. Dies müsse in den Fällen, in denen es sich nicht, wie in dem erwähnten Falle, nur um ein Kombinationszeichen handle, notwendig zu der Forderung führen, ein solches entartetes Zeichen aus der Rolle zu entfernen, also eine neue Löschungsklage einzuführen, da sonst ein innerlich abgestorbenes Zeichen in der Rolle stehen bleiben würde. Wie leicht gerade Wortzeichen für Arzneimittel der Metastase zum Warennamen ausgesetzt seien, ergebe sich daraus, daß sie in den Arzneibüchern, den Arzneitaxen, amtlichen Bekanntmachungen, wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Publikationen ohne irgendwelchen Hinweis auf den Zeicheninhaber gebraucht, ebenso von den Ärzten verschrieben wurden und damit in den allgemeinen Sprachgebrauch übergingen. Da aber dasselbe auch bei Wortzeichen für andere Waren eintreten könne, so dürfe die Löschungsklage für den Fall der Entartung der Zeichen nicht auf Arzneimittel beschränkt, sondern sie müsse allgemein eingeführt werden. Unzutreffend sei es, daß bei Annahme seines Vorschlages gerade die wertvollsten Zeichen entwertet werden würden; denn der Zeicheninhaber könne sich schützen, indem er von vornherein oder doch dann, wenn er merke, daß das Zeichen in den allgemeinen Sprachgebrauch übergehe, ihm einen Individualzusatz gebe. Während er, Redner, früher den Standpunkt vertreten habe, daß erst nach erfolgter Löschung der Zeicheninhaber sich durch einen solchen Zusatz das Individualrecht an der Marke wieder erwerben solle, müsse es auf Grund des Vaselineurteils als im Interesse des Zeicheninhabers selbst liegend erachtet werden, durch solche Maßnahmen der Ent-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 23, 535 (1910).

artung des Zeichens vorzubeugen. Gelte dies allgemein, so komme besonders bei Wortzeichen für Arzneimittel noch hinzu, daß sie im Interesse der Allgemeinheit nach ihrer Entartung zu Warennamen nicht mehr als Warenzeichen frei gebraucht werden dürften, da sonst die Sicherheit des Arzneimittelverkehrs untergraben würde. Der Vorwurf, daß dieser Vorschlag unpraktisch sei, weil der Arzt weiter unter dem alten Namen verschreiben werde, treffe nicht zu, weil nicht überall der sogenannte Kopierzwang bestehe, und weil der Apotheker auf Grund medizinisch-polizeilicher Vorschriften die Verabfolgung eines ohne den Individualzusatz verschriebenen Mittels, als nicht hinreichend bestimmt, ablehnen, den Arzt also zur richtigen Rezeptur zwingen könne. Durchaus abzulehnen sei eine zeitliche Beschränkung oder gar gänzliche Beseitigung des Wortzeichenschutzes, weil durch erstere Maßnahmen auch solche Zeichen getroffen würden, die es gar nicht zu einer Monopolwirkung gebracht hätten, letzterer Vorschlag aber die einheimische chemisch-pharmazeutische Industrie auf dem Weltmarkt vogelfrei machen würde; ebenso wenig könne einer Beschränkung des Wortzeichenschutzes auf solche Heilmittel das Wort geredet werden, deren Darstellungsverfahren patentfähig sei, weil es eine ganze Reihe auch neuer Mittel gebe, ohne daß sie nach einem patentfähigen Verfahren hergestellt seien. Unzutreffend sei es auch, daß der monopolartigen Wirkung des Wortzeichens durch die sogenannten „Ersatzpräparate“ begegnet werden könne; diese Bezeichnung an sich sei mehrdeutig; man müsse unterscheiden zwischen „Konkurrenzpräparaten“, die gar nicht dasselbe, wie das ersteingeführte Präparat, sein und auch nicht auf Kosten dieses den wirtschaftlichen Kampf aufnehmen wollten (z. B. Diplosal im Verhältnis zum Aspirin, Medinal im Verhältnis zum Veronal u. a. m.) und solchen „Ersatzpräparaten“ i. e. S., die im Vergleich zum Originalpräparat sich als idem unter neuerer Bezeichnung darstellten; letztere seien unter Umständen vom medizinischen Standpunkte aus bedenklich, besonders wenn sie als „chemisch und therapeutisch gleichwertig“ angepriesen würden; einen vollgültigen Ersatz für die Originalware böten sie höchstens in den seltenen Fällen, in denen sie in das Arzneibuch aufgenommen seien, also wenigstens für ihre identische Zusammensetzung einige Gewähr geboten sei; nicht unbedenklich sei von diesem Gesichtspunkte aus die Abgabe von „Ersatzpräparaten“ besonders durch die Krankenkassen. Es gebe also tatsächlich nach geltendem Recht kein durchgreifendes Mittel, der monopolartigen Wirkung des Wortzeichens für Arzneimittel zu entgegen; zumal es völlig ausgeschlossen sei, die wortgeschützten Namen durch die wissenschaftlichen Bezeichnungen, die meist Wortungeheuer seien, zu verdrängen und für letztere nicht etwa neue Phantasieworte geschaffen werden könnten.

Im zweiten Teile seines Referates erörterte der Votr. die Frage, ob es wünschenswert ist, für Arzneimittel freie Namenswahl zuzulassen; der in dem § 4 Ziff. 1 und 3 des Warenzeichengesetzes niedergelegte Rechtsgedanke, daß eine

Marke weder deskriptiv, noch dezeptiv sein dürfe, müsse ausgedehnt und dem unlauteren Treiben auf diesem Gebiete gerade durch Nutzbarmachung des Warenzeichenrechts, das in engstem Zusammenhang mit der Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbes stehe, ein Riegel vorgeschoben werden; deshalb dürften die für Arzneimittel bestimmten Wortzeichen — gleiches habe auch für Nahrungs- und Genußmittel zu gelten — keine Andeutungen über die Wirkung und Zusammensetzung des Mittels enthalten, es sei denn, daß sie daraufhin von einer Fachbehörde geprüft und für zutreffend befunden seien. Einen allgemeinen Deklarationszwang für Arzneimittel einzuführen, sei für die Zwecke des Warenzeichenrechts überflüssig. Weil aber das Warenzeichen nur Unterscheidungsmerkmal sein solle, dürfe es auch nicht auf die Eigenschaften der Ware in einer Art hinweisen, die ihr notwendigerweise einen Vorsprung vor der Konkurrenz deshalb verleihe, weil das arzneibedürftige Publikum — sofern es sich nicht um die Apotheker vorbehaltene Mittel handle — schon durch den Namen auf das Arzneimittel hingelenkt werde; in dieser Hinsicht nehmen eben die Arzneimittel eine andere Stellung als andere Waren ein, zumal der Hang des Publikums zum Selbstkurieren oder zur Anrufung von Kurpfuschern außerordentlich groß sei. Gegenüber dem Mehr an Schutz, das die Arzneimittel durch solche selbst bei extensiver Interpretation des § 4, Ziff. 1 und 3 auszuschließende Wortzeichen erhalte, sei es nicht unbillig, diese Wortzeichen vor der Eintragung besonders scharf unter die Lupe zu nehmen. Die chemische Großindustrie werde dadurch weniger getroffen werden, als die nicht ungefährliche, immer mehr anwachsende Industrie der Ersatz- und Geheimmittel. Wer übrigens auf die beschreibende Natur solcher Wortzeichen verzichte oder die erforderlichen Unterlagen für die Prüfung nicht beibringen könne, sei ja in der Lage, einen völlig indifferenten Namen zu wählen. Da das Patentamt selbst aber die erforderliche Prüfung nicht vornehmen könne, müsse sie einer besonderen Fachbehörde — die sich am besten den bestehenden Medizinalkollegien oder der zu schaffenden chemischen Reichsanstalt angliedere — übertragen werden, sie hätte nur zu bescheinigen, daß der Wortwahl vom chemischen und medizinischen Standpunkte aus keine Bedenken entgegenstehen; eine Bezugnahme auf dieses Attest in Ankündigungen des Mittels sei zu untersagen. Voraussetzung sei, daß die Eintragung nur für ein einzelnes, vom Fabrikanten seiner Zusammensetzung nach bestimmt bezeichnetes Arzneimittel erfolgen dürfe, um Umgehungen möglichst zu vermeiden.

Zum Schluß wies der Redner nach, daß die hiergegen erhobenen Einwendungen, namentlich der praktischen Undurchführbarkeit und Außerachtlassung der Abhängigkeit der Inlands- von der Auslandsmarke nicht stichhaltig seien. Jedenfalls gingen die Interessen der deutschen Allgemeinheit den wenn auch noch so berechtigten Sonderinteressen der chemischen Industrie vor.

Das Koreferat hielt Rechtsanwalt D o e r m e r-Elberfeld (wird in einer späteren Nr. d. Z. veröffentlicht).

An der Diskussion beteiligten sich: Justizrat

Dr. Katz, Patentanwalt Dr. Ephraim, Dr. Wiegand, Dr. Köbner, Justizrat Häußner, Rechtsanwalt Krug, Prof. Dr. Osterrieth.

Nach den Schlussworten dankte für die pharm. Fachgruppe Dr. Eichengrün und wies darauf hin, daß eine weitere Behandlung der gegebenen Anregungen notwendig sein werde.

Vorträge und Diskussionen werden im Wortlaute veröffentlicht.

#### Fachgruppe für Gärungsgewerbe.

Vormittags 9 Uhr im Chemiegebäude der Technischen Hochschule; kleiner Hörsaal für Chemie. Vors.: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Delbrück-Berlin. Anzahl der Teilnehmer außer dem genannten 35.

Nach der Begrüßung der Versammlung bespricht der Vors. den Jahresbericht. Bei der Neuwahl der Vorstandsmitglieder macht Prof. Dr. Stockmeier-Nürnberg den Vorschlag, die bisherigen Mitglieder der Vorstandschaft zu bitten, ihr Amt weiter zu führen. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Delbrück und Prof. Dr. Lintner nehmen die Wahl als Vorstandsmitglieder an. Hieran reihten sich die Vorträge:

Dr. Wolfs-Nürnberg: „Über Unterlagen zur Schaffung von Vereinbarungen über die Untersuchungen von Gerste, Farbmaltz und Caramelmaltz.“ Die Verschiedenheit der Gersten- und Farbmaltzuntersuchungsergebnisse veranlassen uns auf Wunsch unserer Mitglieder Vereinbarungen zu diesen Untersuchungen näherzutreten. Unserem Ansuchen, solche Vereinbarungen zu treffen, wurde von den Versuchsanstalten Berlin, München und Weihenstephan zugestimmt, es wurde mir der Auftrag erteilt, bei der heutigen Tagung diese Angelegenheit zur Sprache zu bringen.

Es sollen bei den Untersuchungen aufgenommen werden die Bestimmungen der Keimfähigkeit, der Sortierung, des Wassergehaltes, Eiweißgehalt, Extrakt- oder Stärkegehalt; ferner das Hektolitergewicht, das Tausendkörnergewicht, Aussehen und Farbe der Gerste, sowie die Feststellung, ob die Gerste Auswuchs enthält. Da der Eiweißgehalt der Gerste bestimmt wird, wäre von der Bestimmung der Mehligkeit einer Gerste Abstand zu nehmen, wird jedoch eine solche gewünscht, so sollte die Mehligkeitsbestimmung nur nach 24stündigem Weichen der Gerstenkörner im Wasser in gewöhnlicher Temperatur und späteren Trocknen ausgeführt werden. Diese Bestimmung müßte jedoch genau präzisiert werden. Das Hektolitergewicht ist mit der von der deutschen Normaleichungskommission eingeführten Getreidewage, und zwar ohne Korrektur festzustellen. Das Tausendkörnergewicht ist mindestens zweimal von je 500 Körnern zu ermitteln und die erhaltene Zahl auf Gerstentrockensubstanz zu berechnen. Die Keimfähigkeit soll in 1000 Körnern bestimmt werden, und zwar ist sie entweder im Aubryschen Keimkasten oder im Schönfeldschen Keimtrichter auszuführen. Es wäre hier in Betracht zu ziehen, ob die Bestimmung nicht schon am 5. Tage beendet werden könnte. Besondere Vereinbarung müßte über die Sortierung der Gerste getroffen werden, und zwar in bezug auf Apparat, Zahl der Umdrehungen und Zeitdauer

der Schüttelung. Bei der Abgabe der Zahlenwerte wäre in Betracht zu ziehen, ob die Resultate von Sieb 1 und 2 zusammengefaßt werden sollen. Als Ausputz wäre nur Sorte 4 zu bezeichnen. Der Wassergehalt einer Gerste ist im Schrote der Seckmühle zu ermitteln. Als Trockenschränke wären die Ulschen und Scholvienschen vorzuschlagen und ebenfalls die Stundenzahl der Trocknung festzusetzen. Um den Eiweißgehalt der Gerste zu bestimmen, wäre eine größere Probe von ca. 25 g Gerste auf der Seckmühle zu Feinmehl zu schroten. Zur Bestimmung selbst werden ca. 1,5 g Gerstenmehl abgewogen und nach der üblichen Kjeldahlschen Methode verarbeitet. Eine große Bedeutung hat gegenwärtig die Bestimmung des Extraktgehaltes erlangt; leider zeigen aber gerade diese Bestimmungen die größten Differenzen, da wohl fast in jedem Laboratorium eine andere Methode eingehalten wird. Besonders haben wir in unserem Laboratorium mit allen Methoden, die mit Chemikalien arbeiten, übereinstimmende Resultate nicht erzielt. Zuverlässige und übereinstimmende Resultate wurden mit der Methode Graf erreicht, jedoch ist hier eine genaue Festsetzung der Ausführung der Methode durchaus notwendig, erforderlich ist, daß nur feinstes Mehl verarbeitet wird. Der zu verwendende Malzauszug muß eine Stärke von 4% Ba aufweisen. Bei Ausführung der Methode verkleistern wir die Gersten im kochenden Wasserbade und nicht auf dem Bratnetze oder in einem Sandbade. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes muß piknometrisch erfolgen. Da diese Methode jedoch einer schnellen Gerstenuntersuchung hindernd im Wege steht, wurde von Herrn Wilde, Chemiker unserer Versuchsanstalt, eine neue Methode ausgearbeitet, welche eine wesentliche Abkürzung der Untersuchungszeit gestattet. Die erhaltenen Resultate stimmen mit denen der Methode Graf überein. Die Methode benötigt keinen Zusatz von Säure oder Lauge und schließt dennoch das 15stündige Stehen der Gerstenmaische über Nacht vollständig aus. Sie beanspruchen also nur einen Zeitaufwand von 6—7 Stunden gegenüber der Graf'schen oder Erich'schen Methode, die einen Zeitraum von mindestens 18 Stunden beanspruchen. Wir hoffen noch im Laufe dieses Monats die Arbeit zum Abschlusse bringen zu können.

Aus dem Extraktstamen der Gerste lassen sich annähernd Schlüsse auf den zu erhaltenen Extraktgehalt des Malzes ziehen. Nach den vielen ausgeführten Untersuchungen kommen wir jetzt zu dem Schlusse, daß eine Extraktbestimmung einer polarimetrischen Stärkebestimmung vorzuziehen ist, da die erstere einwandfrei gewichtsanalytisch ausgeführt wird, während bei der letzteren die Analysenzahlen nur auf der Empfindlichkeit der Augen der Untersuchenden beruhen. Es haben sich hier gerade sehr große Differenzen in den Resultaten gezeigt, außerdem haben wir durch eine große Reihe von Analysen festgestellt, daß man von dem gefundenen Stärkegehalt auf den Extraktgehalt einer Gerste nicht schließen kann, die Differenzen schwankten zwischen 14,2 und 20,0%. Soll eine Stärkebestimmung dennoch aufgenommen werden in die Vereinbarungen, so müßten auch hier über die Ausführung der Methoden genaue Normen auf-



gestellt werden. Über Probeentnahme, Größe und Verpackung der Proben könnte das gleiche, wie bei der Handelsmalzanalyse festgesetzt werden.

Bei der Festsetzung der Caramelmalzanalysen und Farbmalzanalysen wäre die Vereinbarung des Wiener Kongresses für angewandte Chemie im Jahre 1898 beizubehalten, daß also 25 g feinstgemahlenes Farbmalmehl mit 25 g Mehl aus einem diastase-reichen Malze bekannter Zusammensetzung ver-naischt wird. Die Farbenbestimmungen in den 1%igen Abkochungen wären wohlmöglich nach der Lindnerschen Methode auszuführen und zwar wäre hier anzugeben, ob die Farbe nach Lindner 2 oder 3, je nach der Art des Malzes bestimmt werden soll, wie Windisch in seinem Buche: Über die Arbeiten des Brauereilaboratoriums angibt. Die Feststellung des Geschmacks der 10%igen Abkochung müßte genau nach dem auftretenden Geschmacke präzisiert werden, auch wäre in Erwägung zu ziehen, ob, wie Jakob angibt, die Geschmacksprobe- und Färbekraftbestimmung auch in kaltem Farbmalzauszuge auszuführen wäre. Die Probeentnahme die Einsendung der Probe, die Bestimmung des Wassergehaltes, des Hektolitergewichtes wäre von vorn den Bestimmungen der Malzanalyse zu gestalten. Bei der Schnittprobe von Farbmälzen wären die vollkommen verkohlten und mangelhaft gelösten Körner bei Caramelmalz ebenfalls die verkohlten und nicht vollständig caramelsierten Körner anzugeben.

Zum Schlusse erlaube ich mir, den Vorschlag zu machen, daß eine engere Kommission gewählt werden sollte, die Mitte oder Ende Juli zusammentreten müßte, um noch vor der neuen Kampagne die gewünschten Vereinbarungen festzusetzen.

Dr. Schönfeld: „Die Beziehung zwischen der wirklichen und berechneten Stammwürze.“ In der Praxis der Gärungsindustrie ist vielfach damit zu rechnen, daß während der Gärung mehr oder minder erhebliche Verluste durch Verdunstung von Alkohol stattfinden. In der Brennerei, wo die Gärtemperatur über 25° hinausgeht, sind die Verluste derartig, daß man in letzter Zeit sich genötigt gesehen hat, zur Vermeidung derselben die Gärbottiche zuzudecken. Bei der Biergärung liegen die Verhältnisse wesentlich anders; die Untergärung geht bei kalten Temperaturen vor sich. Auch die Obergärung arbeitet vielfach bei niedrigen, immerhin aber etwas höheren Temperaturen als die Untergärung. Gewisse obergärige Biere können aber nur bei warmer Gärführung erzeugt werden, z. B. Berliner Weißbier und die englischen Biere, Porter, Ale usw. Der Chemiker ist sehr oft genötigt, aus einem Bier den ursprünglichen Stammwürzegehalt zu berechnen. Die Berechnung geschieht auf Grund der von Balling aufgestellten Formel. Es finden sich in der Literatur vielfach Angaben, daß die auf diese Weise ermittelten Stammwürzeextraktzahlen nicht der Wirklichkeit entsprechen, sondern daß sie angeblich immer, unter Umständen bis auf 0,5%, hinter dem Extraktgehalt der ursprünglichen Anstellwürze zurückbleiben. Diese Abweichung wird nun in erster Linie mit der Verdunstung von Alkohol bei der Gärung in Zusammenhang gebracht. Verf. hat nun die Grundlagen der Ballingschen Formel nachgeprüft und zugleich auf Grund vielfacher Versuche in der Praxis fest-

gestellt, daß bei der kalten Gärführung (Untergärung) von einer Alkoholverdunstung in qualitativ nachweisbaren Mengen nicht die Rede ist. Es ergeben sich sogar, nach der Ballingschen Formel berechnet, aus der Bestimmung des Alkohols und des wirklichen Extraktes eines Bieres bei genauen Untersuchungen in der Praxis etwas höhere — nicht aber niedrigere — Werte als bei der Anstellwürze. Dasselbe ist auch der Fall, wenn die kalt geführten obergärigen Biere in dieser Weise untersucht werden. Es kann also eine Alkoholverdunstung nicht angenommen werden. Bei obergärigem, warm geführten Bier haben dagegen Untersuchungen ergeben, daß die in derselben Weise rechnerisch ermittelten Stammwürzen meistens um ein geringes (unter Umständen bis 0,4%) hinter dem Extraktgehalt der Anstellwürze zurückbleiben. Alkoholverdunstung läßt sich bei diesen letzteren direkt daraus erkennen, daß am Ende der Gärzeit der wirkliche Extraktgehalt abnimmt, dagegen aber der Alkoholgehalt nicht höher wird. Wenn bei Untersuchungen von untergärigem Bier durch Ermittlung des Alkohol- und Extraktgehaltes die berechneten Stammwürzen gegenüber dem Extraktgehalt der Anstellwürze niedriger ausfallen, — was vielfach vorkommt — so muß die Ursache dafür auf das in manchen Brauereien nicht zu umgehende Hinzutreten von Wasser (beim Nachdrücken, Nachstechen usw.) zurückgeführt werden, bei obergärigen Bieren aber auch mit auf geringe Alkoholverdunstung. Andernfalls müßte bei der Untergärung der nach Balling berechneten Stammwürzegehalt, wie aus den eigenen Versuchen hervorgeht, wo absolut kein Wasserzutritt stattfand, sogar etwas höher ausfallen als der Extraktgehalt der ursprünglichen kalten Anstellwürze. Es beruht das jedenfalls darauf, daß in der Ballingschen Formel, den wirklichen Verhältnissen nicht entsprechend, ein zu hoher Hefenfaktor angesetzt ist. Eigene Versuche ergeben aber einen erheblich niedrigeren Hefenfaktor. Wird dieser in die Ballingsche Formel eingesetzt, so stimmt die Extraktzahl der berechneten und der ursprünglichen Stammwürze bei den untergärigen Bieren genau überein. Differenzen, welche sich unter Umständen bei der Untersuchung durch verschiedene Laboratorien herausstellen, sind aber auch auf verschiedene Berechnungsarten zurückzuführen. Es wird nötig, daß man sich auf eine bestimmte Formel der Berechnung einigt.

An der Diskussion beteiligen sich Dr. Döhmen, Geheimrat Delbrück, Dr. Wolfs. Geheimrat Delbrück beantragte, daß die Analysenkommission auch dieses Arbeitsgebiet in Angriff nehmen solle.

J. Brand: „Über den Nachweis einer Schwefelung von Gerste und Malz.“ Vielfach werden Gersten sowie helle Malze, um ihnen ein schöneres Aussehen zu geben, geschwefelt. Der Nachweis von Schwefelung wird zumeist wie beim Hopfen in der Weise geführt, daß wässerige Auszüge derselben mit Salzsäure und Zink versetzt werden, und der entstandene Schwefelwasserstoff durch Bleipapier nachgewiesen wird. Diese Methode hat den Nachteil, daß auch ungeschwefelte Materialien nach einiger Zeit eine Braunfärbung ergeben, wodurch Irrungen entstehen können. Vortr. benutzt deshalb zum

Nachweis der Schwefelung die Destillationsmethode. Im Destillat wird die schweflige Säure durch Jodlösung titriert. Bei Verwendung von 100–200 ccm Fluhydrid geht, wenn dieselbe nur geringe Mengen von schwefliger Säure enthält, fast die gesamte Menge derselben in die ersten 5 ccm des Destillates über. Es wurde ferner konstatiert, daß im geschwefelten Malze schweflige Säure im freien Zustande nicht vorhanden, sondern organisch gebunden ist. Die Destillation muß deshalb immer unter Zusatz von Phosphorsäure vorgenommen werden. Eine Anzahl von geschwefelten Malzen wurde auf schweflige Säure geprüft, es ergab sich ein Verbrauch von 1,2–3 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung entsprechend 0,4–1 mg schwefliger Säure pro 100 g Malz. Auch die Destillate ungeschwefelter Malze zeigen einen gewissen Jodverbrauch. Derselbe schwankt zwischen 0,3–0,4 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung. Der Jodverbrauch ist aber in diesem Falle nicht durch schweflige Säure bedingt, sondern durch Wasserstoffverbindungen des Schwefels, was daraus hervorgeht, daß keine Schwefelsäure gebildet wird. Zum Schluß weist Vortr. darauf hin, daß bei der Destillation wohl durch Oxydation geringe Verluste von schwefliger Säure stattfinden können, diese Bestimmung soll auch keine genau quantitative sein, sie soll nur rasch Aufschluß geben, ob geschwefeltes Material vorliegt oder nicht. Da der Verbrauch an Jodlösung Anhaltspunkte über die Stärke der Schwefelung gibt, ist sie der Bestimmung der schwefligen Säure durch Überführung in Schwefelwasserstoff, die noch leichter zu Täuschungen Veranlassung geben kann, vorzuziehen.

An der Diskussion beteiligten sich der Vorr. und Dr. Wild.

C. I. Lintner: „Über das Verschwinden des Furfurols bei der Gärung.“ Der Vortr. bespricht zunächst das Vorkommen von Furfurol in Maischen aus Würzen, in denen es aus den Pentosanen der Gerstenspelzen beim Kochen entsteht. Bei der alkoholischen Gärung verschwindet es auch aus stark furfurolhaltigen Würzen. Im Bier scheint freies Furfurol überhaupt nicht vorzukommen. Man hat angenommen, daß es größtenteils oxydiert wird zu Brenzschleimsäure. Nun hat aber Windisch beobachtet, daß Bier aus stark furfurolhaltiger Würze, wie sie allerdings nur unter besonders ungünstigen Verhältnissen erhalten wird, einen widerlich brotartigen Nebengeschmack aufwies; ebenso wie vergorene Flüssigkeit, bei welcher man absichtlich Furfurol zugesetzt hatte. Es muß also wohl das Furfurol irgendwie an dieser Erscheinung beteiligt sein. Nun hat der Vortr. die Beobachtung gemacht, daß das Furfurol in wässriger Lösung sehr leicht reagiert mit Schwefelwasserstoff unter der Bildung geschwefelter Produkte, welche in sehr starker Verdünnung einen penetrant brotartigen Geruch besitzen. Es entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfurol Polythiofurfurol, eine Substanz, welche schon Catours (1849) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfuramid in alkoholischer Lösung erhalten hat. Baumann und Fromm erhielten später Trithiofurfurol durch Sättigen einer salzsäurehaltigen Lösung von Furfurol in Alkohol bei  $-5^{\circ}$ . Wahrscheinlich sind es nun nicht die Thiofurfurole selbst, welche den erwähnten Geruch besitzen, son-

dern Zersetzungsprodukte derselben, etwa Furfuromerkaptane. Zur Entstehung solcher Substanzen wäre nun Gelegenheit gegeben durch Schwefelwasserstoffbildung bei der Gärung. Daß es Hefen gibt, welche eine nicht unerhebliche Schwefelwasserstoffbildung bei der Gärung bewirken, ist mehrfach nachgewiesen worden. Man wird daher der Furfurolbildung und der Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Gärung einige Beachtung schenken müssen. Nebenbei wird noch bemerkt, daß das Polythiofurfurol beim trockenen Erhitzen in Furfurolstilben übergeht, das gärungschemisch allerdings kein Interesse besitzt.

An der Diskussion beteiligten sich Prof. Will und der Vorr.

H. Will: „Die Gattung *Mycoderma*.“ Über die Abgrenzung der Sproßpilze mit endogener Sporenbildung, der *Saccharomyceten* oder Hefen, besteht in wesentlichen Punkten keine Unklarheit mehr. Dagegen ist die Zusammenfassung der Sproßpilze ohne Sporenbildung zu Gruppen, abgesehen von den *Torulaceen*, noch wenig gefördert. Die aufgestellten Familien und Gattungen waren viel zu wenig charakterisiert, und es begegnete daher die Zuteilung der einzelnen Formen zu einer dieser Gruppen großen Schwierigkeiten. Durch umfassende morphologische und chemisch-physiologische Untersuchung einer Reihe von typischen Formen wurde es ermöglicht, die Gattung *Mycoderma*, welche morphologisch scharf gekennzeichnete Kahmpilzformen umfaßt, bestimmter abzugrenzen. Hauptsächlich kamen Unterscheidungsmerkmale gegenüber der zweiten Untergruppe der *Torulaceen* in Frage, und zwar lag der Schwerpunkt in dem chemisch-physiologischen Verhalten. Alle bis jetzt geprüften Torulaarten besitzen, wenn auch in verschiedenem Grade ausgeprägt, Gärvermögen. Im Gegensatz hierzu vergären alle bis jetzt untersuchten *Mycoderma*-arten Zucker nicht. Das Verhalten der *Mycoderma*-arten gegenüber Alkohol und organische Säuren ist demjenigen der Torulaarten ähnlich, jedoch wird Äthylalkohol von den *Mycoderma*-arten viel energischer oxydiert. Gegen organische Säuren erwiesen sich die *Torulaceen* weniger widerstandsfähig, assimilierten jedoch auch Weinsäure und Citronensäure, welche von den *Mycoderma*-arten nicht angegriffen werden. In diesen drei Punkten unterscheiden sich die *Torulaceen* mit *mycoderma*-ähnlichen Zellformen und *mycoderma*-ähnlichen Erscheinungen wesentlich von den *Mycoderma*-arten. Die jetzt aufgestellte Gattungsdiagnose gibt genügende Richtpunkte zur kritischen Sichtung der bisher unter dem Gattungsnamen *Mycoderma* beschriebenen Sproßpilzformen. Mehrere von diesen führen jenen Namen unzweifelhaft mit Unrecht.

In der Diskussion stellt Geheimrat Delbrück die Überweisung dieses Gebiets an eine Kommission vor.

Schönfeld: „Die Heranzüchtung der Reinhefe.“ Wenn man bei der üblichen Heranzüchtung von Hefen von Einzelkulturen ausgeht, diese aber, wie es bisher allgemein üblich ist, unter gewöhnlichen Temperaturen aufzubewahren pflegt, so entstehen leicht Eigenschaftsänderungen, namentlich insofern, als nach der Überführung in die Praxis die Bruchbildung bei der Gärung weniger stark

hervortritt, eventuell überhaupt nicht eintritt und auch nach längerer Führung nicht zustande kommt, die Vergärung vielfach eine höhere ist, als gewünscht, und das Absetzen der Hefe auf dem Boden bei der untergärigen Hefe, andererseits der Auftrieb bei der obergärigen nicht befriedigt. Nach Feststellungen von Schönfeld werden derartige Eigenschaftsveränderungen oder Umbildungen der Stämme und Arten am wirksamsten verhindert, wenn man die Stammkulturen in der Kälte aufbewahrt, die Heranzüchtung bei kühlen Temperaturen vornimmt und übermäßig starke Lüftung vermeidet. Hefen, welche sehr warm geführt werden, leiden dabei in ihrem Wachstum, büßen durch die stärkere Betätigung peptischer Enzymwirkungen in ihrem Flockungsvermögen und Klärvermögen ein und neigen zu höherer Vermehrung. Auch das Zentrifugieren der Hefe zwecks Trennung vom Bier zerstört die Flockeneigenschaft und erzeugt die Staubhefenform. Dagegen führt die Kaltlagerung und die Kaltheranzüchtung zur Ausbildung kräftig ernährter Zellen, zur Ausbildung des Klumpencharakters, niedriger Vergärung und vorzüglicher Bruchbildung bei der Gärung. Die chemisch-physiologischen Eigenschaften und die stoffliche Zusammensetzung bei warm, andererseits bei kalt herangezüchteten Hefen sind sehr verschieden. Die warm geführten und stark gelüfteten Hefen sind arm an Asche, Fett und Eiweiß, dagegen sehr reich an Glykogen und entwickeln eine niedrige Triebkraft. Die kalt herangezüchteten sind dagegen reich an Fett, Eiweiß und Asche, aber arm an Glykogen und von sehr hoher Triebkraft. An löslicher Phosphorsäure enthalten die letzteren mehr als die ersteren. Ebenfalls sind sie an organisch gebundener Phosphorsäure außerordentlich reich, die warm geführten und stark gelüfteten aber auffallend arm; dagegen an anorganisch gebundener die kalt geführten arm und die warm geführten reich. Bei der Heranzüchtung wird es daher nötig, diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen, und die Stammhefe durch eine kalte Aufbewahrung, kühl geführte Heranzüchtung, zu einem kräftig ernährten, kernigen, für den praktischen Betrieb gleich gut geeigneten Organismus heranzubilden, welcher alle die Eigenschaften besitzt und bei der Überführung in die Brauerei betätigt, welche diese benötigt.

An der Diskussion beteiligten sich: Geheimrat Delbrück und der Votr. Sie erstreckte sich auf Entstehen und Vorkommen des Glykogens sowie über die Temperatur der Hefenführung.

Geheimrat Delbrück schlägt sodann noch folgende Resolution vor:

„Die Versammlung hält es für wünschenswert, daß die Fachgruppenversammlungen vor den allgemeinen Sitzungen abgehalten werden.“

Angenommen.

#### Fachgruppe für organische Präparate und Halbfabrikate.

Vormittags 9 Uhr.

Vors.: Prof. Dr. Otto Dimroth.

1. Prof. Dr. Jordis: „Über die Grundlagen einer chemischen Theorie der Kolloide“. Votr. greift auf die Entdeckung der Kolloide durch Graham

zurück und geht dann auf die neuere Definition ein, daß Kolloide als reine feste Stoffe anzusehen sind, die infolge ihrer Oberflächengestaltung besondere chemische Wirkungen zeigen. Graham glaubte zwar durch Dialyse die Krystalloide rein von den Kolloiden trennen zu können, gibt aber schon selbst an, daß dies nur bis auf 1,5%, manchmal aber auch nur bis 51% möglich ist. Untersuchungen haben ergeben, daß die Flüssigkeit Einfluß auf die Substanz hat, z. B. bei Kaolin-Quarzpulver in Wasser aufgeschlämmt zeigt sich nach dem Filtrieren, daß der Quarz bis 5% Wasser aufgenommen hat. Die einfachen Gleichungen bei der Bildung der kolloiden Stoffe, z. B.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl}$  können nicht richtig sein. Natriumsilikat ist in Wasser stufenweise dissoziiert, sowie durch Hydrolyse und andere Prozesse beeinflusst. Ähnlich verhält sich eine Lösung von  $\text{MeCl}_3$ .

Prof. Dr. F. W. Hinrichsen: „Physikalisch-chemische Kautschukstudien.“ Während die Chemie des Kautschukkohlenwasserstoffes selbst in den letzten Jahren außerordentliche Fortschritte gemacht hat, und man bereits bis zur synthetischen Darstellung des Kautschuks vorgedrungen ist, sind die Vorgänge, die für die technische Verarbeitung des Kautschuks maßgebend sind, wissenschaftlich nur sehr wenig durchforscht. Der Votr. berichtet über Untersuchungen, die im Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde im Anschluß an analytische Arbeiten auf diesem Gebiete ausgeführt worden sind.

Für die technisch wichtige Unterscheidung des Parakautschuks von anderen Handelsorten ergaben sich Anhaltspunkte aus der Prüfung der optischen Aktivität der sog. Kautschukharze, d. h. der acetonlöslichen Bestandteile des Kautschuks. Es zeigte sich nämlich, daß die Harze der aus Heveaarten gewonnenen Kautschuksorten inaktiv waren, während alle übrigen Sorten, wie auch Guttapercha und Balata, aktive Harze lieferten. Diese Beziehung gilt auch für vulkanisierte Materialien. Die weitere physikalisch-chemische Untersuchung der Harze machte es wahrscheinlich, daß die inaktiven Anteile der Harze aus Oxydationsprodukten des Kautschuks bestehen, während als Träger der Aktivität nur die Begleitstoffe des Kautschuks im Latex, wie Zucker, Eiweiß u. a. in Betracht kommen.

Eine zu diesen Versuchen verwendete Probe von Kickia-Latex wurde zur Bestimmung der Molekulargröße des Kautschuks im Latex benutzt. Die durch unmittelbares Ausschütteln des Milchsaftes mit Benzol in der Kälte erhaltene Lösung ergab eine Gefrierpunktserniedrigung, die auf sehr hohes Molekulargewicht des Kautschuks (mehr als 3000) hindeutete. Die Theorie Webers, nach welcher der Kautschuk im Milchsaft als niedrigmolekularer Kohlenwasserstoff, etwa  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2$  vorhanden ist, der erst im Laufe der Verarbeitung sich zu der hochmolekularen Verbindung polymerisiert, kann daher nicht aufrecht erhalten werden.

Von besonderer technischer Bedeutung ist ferner die Vulkanisation des Kautschuks. Auch über die Natur der hierbei sich abspielenden Vorgänge ist noch außerordentlich wenig bekannt. Die einzige Theorie über diesen Gegenstand rührt

von Weber her, sie gibt aber zu schwerwiegenden Einwänden Anlaß. Zunächst gelangte die Theorie der Kaltvulkanisation, die auf der Behandlung des Kautschuks mit Schwefelchlorürlösung beruht, zur Bearbeitung. Versuche über die Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür ergaben, daß das mit großem Überschuß von Schwefelchlorür unmittelbar erhaltene Produkt stets wechselnde Zusammensetzung aufwies. Dagegen ließ sich auf indirektem Wege die Existenz einer Verbindung  $(C_{10}H_{16})_2 \cdot S_2Cl_2$  wahrscheinlich machen. Die Bildung schwefelreicherer Körper bei den ursprünglichen direkten Versuchen dürfte auf die Adsorption von Schwefel zurückzuführen sein, der durch Zersetzung des Schwefelchlorürs durch die Luftfeuchtigkeit entsteht. Die bei der Heißvulkanisation (Behandlung des Kautschuks mit Schwefel in der Wärme) auftretenden Produkte sind wohl am wahrscheinlichsten als reine Adsorptionsverbindungen zu deuten, jedoch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen. Die Annahme von Gleichgewichten von Kautschuk und Schwefel oder Schwefelchlorür führt zu der Vorstellung, daß die Reaktion unter Umständen umkehrbar sein muß. In der Tat scheint auch die umgekehrte Reaktion — Entschwefelung der Additionsverbindung — unter geeigneten Versuchsbedingungen einzutreten, was für die Theorie der Regenerationsprozesse von Bedeutung sein kann.

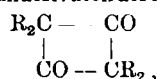
E. Berl: „Über Glanzstoff-Kunstseide.“ In Gemeinschaft mit A. G. Innes wurde der Prozeß der Darstellung von „Glanzstoff“-Kunstseide und die Eigenschaften von Kupferoxydammoniumcellulose untersucht. Nur ammoniakalischen Lösungen von Kupferhydroxyd und von basischen Kupfersalzen kommt die Eigenschaft zu, Cellulose lösen zu können, während ammoniakalische Lösungen von krystalloidem Kupfertetraminsulfat  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  dies nicht vermögen. Die Herstellung von kupferreichem Kupferoxydammonium ist nur bei tiefer Temperatur (Quellungsvorgang) möglich, ferner kann die Darstellung von festem, definiertem Kupferoxydammonium nicht ermöglicht werden. Konz. Kupferoxydammonium (6–12fach normal) zeigt fast die gleiche Ammoniaktenzension wie gleichkonzentrierte Ammoniaklösungen. Hieraus wurde in Übereinstimmung mit Grimaux gefolgert, daß in konz. Kupferoxydammoniumlösungen neben Kupfertetraminhydroxyd auch noch kolloidales Kupferhydroxyd enthalten ist.

Kupferoxydammoniumcelluloselösungen zeigen die gleichen Ammoniumtensionen wie gleichkonz. Kupferoxydammonium. Beide Lösungen sind optisch inhomogen. Die Viscosität von Kupferoxydammoniumcelluloselösungen hängt von der Vorbehandlung der Cellulose, von der gelösten Menge Cellulose und vom Alter der Lösung ab. Alkalien fällen ein weniger stark abgebautes Produkt als Säuren, worauf die Vorteile des Verspinnens in alkalischen Medien beruhen. Neutralsalze, auch in ammoniakalischer Lösung, fällen fast reine, kupferarme resp. kupferfreie Cellulose. Sauerstoff wird gierig absorbiert, wobei die Viscosität außerordentlich stark zurückgeht, und stark abgebaute Oxycellulose von geringer Festigkeit beim Verspinnen resultiert. Durch Dialyse gegen Ammoniak läßt sich eine kupferarme Gelatine gewinnen, die beim Ein-

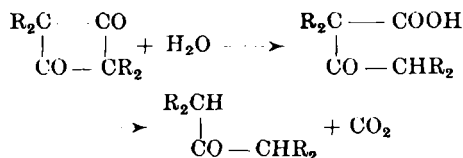
dunsten über konz. Schwefelsäure im Vakuum ein in Ammoniak lösliches blaues Pulver mit 69,5% Cellulose und 30,5%  $Cu(OH)_2$  (Molekulares Verhältnis  $(C_6H_{10}O_5 : Cu(OH)_2 = 1 : 0,74)$  ergibt. Formylaldehyd fällt ein in Ammoniak lösliches grünblaues Pulver mit 62% Cellulose, Alkohol fällt ein Gemisch von Cellulose und entwässertem, schwarzem Kupferoxyd, das nicht mehr in Ammoniak gelöst werden kann.

Im Hinblick auf die Herstellung und Eigenschaften der Kupferoxydammoniumcelluloselösungen dürfte der Lösungsprozeß als Kolloidvorgang angesprochen werden können. Der kolloidale Anteil des Kupferoxydammoniums tritt mit dem Kolloid „Cellulose“ zu einer in Ammoniak löslichen Adsorptionsverbindung zusammen. Diese Anschauung gibt eine Erklärung für die Vorgänge bei der Quellung der Cellulose und dem Verhalten von Kupferammoniumcelluloselösungen gegenüber Spuren und größeren Mengen von Alkalien, gegenüber Neutralsalzen und Alkohol, sowie eine Aufklärung über die fehlenden stöchiometrischen Beziehungen zwischen Kupfer und Cellulose beim Lösungs- und Fällungsvorgang.

H. Staudinger - Karlsruhe: „Über Cyclobutanderivate“. Alle Ketene polymerisieren sich mehr oder weniger leicht zu dimolekularen Produkten, Cyclobutanderivaten der allgemeinen Formel



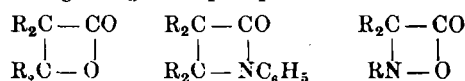
Die Konstitution dieser Polymeren erweist sich durch die Tatsache, daß sie wie  $\beta$ -Lactone durch Anlagerung von Wasser aufgespalten werden unter Bildung von substituierten Acetessigsäuren, die weiter in Ketene zerfallen.

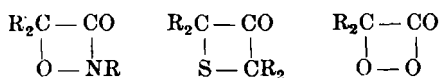


Einige der Cyclobutanderivate dissoziieren bei höherer Temperatur unter Rückbildung der ursprünglichen Ketene, andere sind beständig und nicht zu entpolymerisieren.

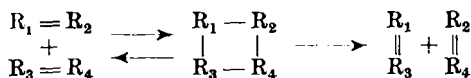
Diese eben beschriebene Bildungs- und Zersetzungsweise ist bei Cyclobutanderivaten häufiger zu finden. Es können sich allgemein 2 Mol. von Äthylenverbindungen zusammenlagern und die so gebildeten Tetramethylanderivate zu den Ausgangskörpern wieder entpolymerisieren; so z. B. das Produkt aus Diphenylketen und Cyclopentadien. Hierher gehört auch die Bildung und Spaltung der Truxillsäure, und weitere Beispiele werden sich in der Terpenchemie (Kautschuk) finden lassen.

Ferner verhalten sich auch heterocyclische Vierringe den isocyclischen ganz analog. So bilden sich durch Anlagerung von Ketenen (resp. Isocyanaten) an die C:O-, C:N-, C:S-, N:O-, O:O-Doppelbindung, z. B. folgende Vierringe, die sich je nach dem in der einen oder anderen Richtung in zwei ungesättigte Körper spalten können.





Es läßt sich also allgemein sagen, daß sich Vier-  
ringe nach folgender Gleichung bilden oder zer-  
setzen können:

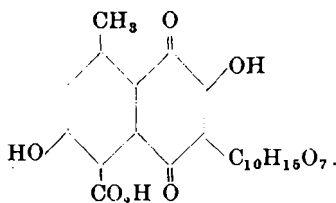


Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktionen  
vor sich gehen, wechselt stark je nach Charakter der  
ungesättigten Verbindungen und der Vierringe.

5. Derselbe: „Zur Kenntnis der auxochro-  
men Gruppen“. Vortr. berichtet über die Wirkung  
und Stellung auxochromer Gruppen auf karbonyl-  
haltige Körper und erklärt an mehreren Beispielen,  
wie Farbe und ungesättigter Zustand in Zusammen-  
hang steht.

6. Prof. Dr. Otto Dimroth: „Über die  
Farbstoffe der Cochenille und des Kermes“. Da man  
im allgemeinen über die chemische Natur tierischer  
Farbstoffe wenig orientiert ist, verdienen die Far-  
bstoffe der Cochenille, der Stocklack und Kermes  
besonderes Interesse; denn sie bilden, nah ver-  
wandten Insekten entstammend, eine Gruppe von  
sehr ähnlichen Farbstoffen. Man mußte vor allem  
die Frage beantworten, wie weit ihre Struktur-  
ähnlichkeit reicht.

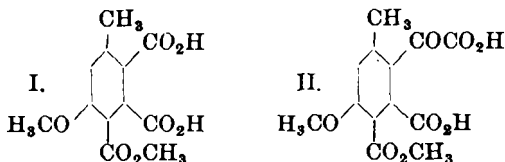
Die Karminsäure, der Farbstoff der Cochenille,  
ist nach den Untersuchungen von Liebermann,  
v. Miller und Rhode, sowie denen des Vortr.  
ein Derivat des Naphthochinons, und besitzt wahr-  
scheinlich die Konstitution



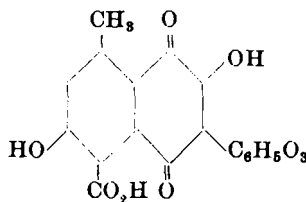
Die Struktur der Gruppe  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7$  ist noch unbe-  
kannt.

Der Farbstoff des Stocklack ist zuerst von R.  
Schmidt untersucht worden, er gibt andere  
Spaltstücke als die Carminsäure. Seine Zusammen-  
setzung ist  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ .

Viel näher verwandt mit der Carminsäure ist  
der Farbstoff des Kermes, die schön krystallisierende  
Kermessäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_9$ . Sie läßt sich mit Salpeter-  
säure zu Nitrococcussäure oxydieren. Oxydation  
eines Trimethylderivates mit Kaliumpermanganat  
ergab den Dimethyläther der Cochenillesäure I,  
der selbst wiederum ein Abbauprodukt der Keto-  
säure II ist.



Die Kermessäure gibt demnach dieselben Spalt-  
stücke wie die Carminsäure, ihre Konstitution ist  
vermutlich die folgende:



Die Struktur des Restes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$  bleibt noch auf-  
zuklären.

7. Geschäftliche Mitteilungen. Die ausge-  
schiedenen Herren des Vorstandes werden wieder-  
gewählt.

Schluß der Sitzung: 12,30 Uhr.

Anwesend: 60 Herren.

### Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Vormittags 9 $\frac{1}{2}$  Uhr im Chemiegebäude.

Großer Hörsaal für Chemie.

#### A. Geschäftssitzung:

Den Vorsitz führte Herr Geh. Rat Prof. Dr.  
Möhlau, als Schriftführer fungierte Prof. Dr.  
Schwalbe. Die Teilnehmerzahl betrug 58.

Der Vors. regte bei der Geschäftsstelle an, die  
Fachgruppensitzungen zwecks persönlicher An-  
näherung der Fachgenossen zwischen die Haupt-  
sitzungen einzuschalten.

Dr. P. Kraus berichtete über die Kassen-  
verhältnisse, als Prüfer der Kasse wurden Dr. Ga-  
lewski und Dr. Skita gewählt, die Rechnung  
von ihnen als richtig befunden.

Die Herren Möhlau, Schwalbe, Kö-  
nitzer und Walther scheiden satzungsgemäß  
aus dem Vorstand aus, sie werden durch Zuruf  
wieder gewählt. Der Beitrag fürs nächste Jahr  
wird wieder auf 1 M festgesetzt.

#### B. Vorträge:

K. Gebhardt: „Zur Frage der Lichtech-  
theit von Färbungen.“ Redner zeigt eine Reihe von  
Ausfärbungen vor, welche von der chemischen  
Großindustrie herkommen und als lichtecht be-  
zeichnet werden, aber zum Teil bereits verschossen  
sind. Er empfiehlt auf Grund eigener Versuche,  
über welche er nähere Angaben noch nicht machen  
kann, ein anderes Verfahren zur Bestimmung der  
Lichtechtheit und empfiehlt einheitliche Prüfungs-  
methoden, die den Einfluß des Lichtes, die Feuchtig-  
keit und Reinheit der Luft mehr berücksichtigen.  
Diese Untersuchungen sollten von einer Zentral-  
prüfungsstelle ausgeführt werden.

In der Diskussion wird darauf hingewiesen,  
daß der Begriff Lichtechtheit stets relativ und die  
Prüfung auf Lichtechtheit nur mit Rücksicht auf  
die Verwendung der Farbstoffe vorzunehmen sei.  
Bei der Prüfung müßten stets gleiche Farbtiefen  
des Vergleiches wegen belichtet werden.

P. Kraus - Tübingen: „Über die Einwirkung  
des Lichtes auf Teerfarbstoffe und Holzfärberei.“  
An Hand von Belichtungsproben bespricht der Vortr.  
1. die Lichtechtheit der wollenen Teppichgarne,  
vergleichende Färbungen mit Teerfarbstoffen und  
Naturfarben.

2. Baumwollgarnfärberei, Belich-  
tungen von Mustern aus der Praxis.

3. Tapetendruck, vergleichende Belich-

tungen von Mustern aus der Praxis und von mit echten Farbstoffen hergestellten Mustern.

4. Papierfärberei, Wünsche nach Vergrößerung der Anzahl der zur Verfügung stehenden lichtechten Farbstoffe.

5. Holzfärberei.

(Der wörtliche Abdruck erfolgt in einer der nächsten Nummern.)

In der Diskussion betont Hofrat Bernthsen, daß die Konsumenten beim Einkauf der Farbstoffe mehr betonen sollen, für welche Zwecke sie gebraucht werden und daß das Publikum selbst Belichtungsproben vornehmen solle, wozu einfache Methoden mitgeteilt werden könnten.

Prof. Fischer weist auf den Unterschied der Auffassung von der Schönheit der Farbe hin, die der Künstler im Gegensatz zum Farbenfabrikanten hat. Er meint, das Publikum könne nicht prüfen, sondern sei auf das Vertrauen der Lieferanten angewiesen. Bernthsen entgegnet ihm, daß die einheitlichen Individuen der Farbstoffe, welche in größter Anzahl vorhanden seien, beliebig vom Künstler zu seinen Zwecken gemischt werden können, um die gewünschten Farbtöne zu erhalten. Da der Künstler die Farbstoffe vom Händler kauft, auf welche die Farbenfabriken keine Kontrolle ausüben können, so müsse der Künstler mitprüfen. Prof. Duisberg stellt sich auf den Standpunkt, daß die Farbenfabriken und Künstler zusammen Schulter an Schulter kämpfen müßten. Leider fehle in Künstlerkreisen vielfach das Verständnis und die Kenntnis von dem Vorhandensein echter Farben.

Prof. Fischer legt gleichfalls die Hauptschuld der vorhandenen Klagen dem Zwischenhandel bei und wünscht Anweisungen der Farbenfabriken für die Prüfung der Farbstoffe, welche Kraus für äußerst einfach erklärte.

Carl G. Schwalbe - Darmstadt: „Über die Einwirkung von Wasser und Natronlauge unter Druck auf Baumwollcellulose.“ (Nach Versuchen von cand. chem. M. Fobinoff.) Entgegen den Angaben von Taub wurde gefunden, daß mit Wasser unter hohem Druck aus völlig reiner Baumwollcellulose (Mako) Hydrocellulose nur in bescheidenem Umfang gebildet wird; oxycellulosehaltige Cellulosen scheinen allerdings weit stärkere Hydrolyse zu erleiden. Mit steigendem Druck und ansteigender Temperatur scheint ein Entwässerungsvorgang stattzufinden, da die Hydratzahlen bzw. Hydrolysierzahlen sinken. Die Löslichkeit in Wasser nimmt bis 150° C nur sehr langsam, über dieser Temperatur sehr rasch zu.

Beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck verschwindet bei den Konzentrationen von 1% und 2% über 100° C das unterhalb dieser Temperatur beobachtbare Reduktionsvermögen; bei Konzentrationen von 3–5% steigt das Reduktionsvermögen — ausgedrückt durch die Kupferzahlen — bis 135° C; oberhalb dieser Temperatur nimmt es ab, d. h., die gebildeten Hydrocellulosen werden zersetzt durch die Natronlauge. Am größten wird die Hydrolyse, nach dem Reduktionsvermögen zu schließen, bei der Konzentration von 4%, weder 3%ige, noch 5%ige Lauge wirkt so stark.

Die Löslichkeit der Baumwollcellulose hält sich bis 150° C in bescheidenen Grenzen, über dieser

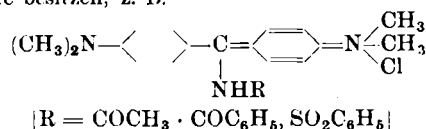
Temperatur nimmt sie außerordentlich rasch zu. Die Temperatur von 150° C kann als Zersetzungstemperatur der Baumwollcellulose betrachtet werden. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die Löslichkeit der Baumwollcellulose, beobachtet im Intervall 1–8%, mit zunehmender Konzentration ab. Gleiches gilt für 100° C. Die Löslichkeit bei 150° C schwankt für etwa 1–5% in den Grenzen 5–7%; Relativ ist die Löslichkeit bei der Konzentration von 5% am kleinsten (ebenso wie die Bildung von Hydrocellulose), während sie ihren Höchstwert bei der Konzentration von 4% erreicht.

Wie bei der Einwirkung des Wassers findet auch beim Erhitzen mit Natronlauge scheinbar ein Entwässerungsvorgang statt, da die Hydrolysierzahlen mit zunehmender Temperatur fallen.

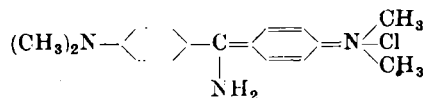
Makobaumwolle scheint stärker hydratisiert zu sein als amerikanische Baumwolle.

In der Diskussion erklärt Schwalbe, daß die Hydrocellulose wohl kaum ein stärker hydriertes Produkt sei als die Hydratcellulose.

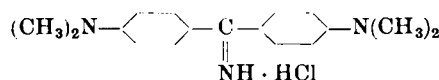
L. Semper: „Über die Konstitution des Auramins.“ Aus acylierten Auraminen entstehen durch Säuren, Metallhalogenide, Jodalkyl (1 Äqu.) tief blauviolette Farbsalze, die nach Spektrum und Reaktionen völlig den Charakter chinoider Farbstoffe besitzen, z. B.



und sich von der Muttersubstanz, dem gelben technischen Farbstoff Auramin, und ihren übrigen (Methyl-, Phenyl-, Trinitrophenyl-) Derivaten scharf unterscheiden. Eine Zusammengehörigkeit beider Reihen, wie man sie auf Grund der meistens angenommenen chinoiden Formulierung des Auramins



erwarten müßte, erscheint ausgeschlossen. Diese Formel, die auch die Bildung tiefer farbiger Salze aus Auramin in Berührung mit überschüssiger Säure nicht erklärt, muß daher aufgegeben und durch die viel wahrscheinlichere Graebesche Formel

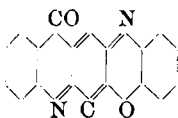


ersetzt werden.

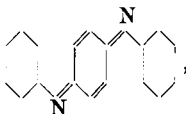
Die Bildung eines Farbstoffes aus der fast farblosen Auraminbase und ihren nur wenig gefärbten Methyl- usw. Derivaten ist auf den eigentümlichen halochromen Charakter der Gruppen (C = NH und C = NH<sub>2</sub>) zurückzuführen, den diese bei stark ungesättigtem Gesamtmolekül — analog wie die Carbonylgruppe — annehmen können.

Bucherer hält die Motivierung des Redners nicht für so stichhaltig, um ohne weiteres die chinoiden Formel abzulehnen.

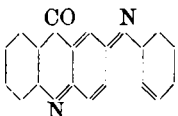
L. Kalb: „Über Chinondiimine der Akridonreihe.“ Chinakridon (Ullmann u. Maag, Berl. Berichte 39, 1693) wurde in benzolischer Suspension mit Bleidioxid und etwas Eisessig zum entsprechenden Chinondiimin



oxydiert. Die neue Verbindung wird „Dehydrochinakridon“ genannt. Sie bildet schwarzblaue Blättchen, in Durchsicht und Lösung ist sie tief grünstichig blau. Man kann sich die Substanz abgeleitet denken vom Chinondianil



welches orangerot gefärbt ist (Diphenyl-p-azophenylen, Baudrowski). Zum Vergleich der farbvertiefenden Wirkung nur eines Akridonringes wurde auch das „Dehydrophenylamidoakridon“

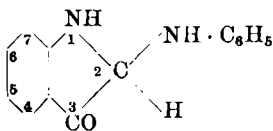


durch Oxydation von p-Phenylamidoakridon hergestellt. Es zeigt dunkelrote Farbe.

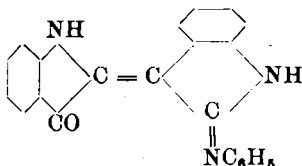
Dehydrochinakridon besitzt außerordentlich starkes Oxydationsvermögen. Es setzt andere Chinone und Chinondiimine aus ihren Hydroverbindungen in Freiheit, wobei es selbst wieder in Chinakridon übergeht, und vermag sogar Indigo in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Chloroform, in Dehydroindigo überzuführen.

Salze bildet Dehydrochinakridon nicht. Mit konzentrierter Salzsäure entwickelt es schon in der Kälte Chlor.

Dr. R. Pummerer: „Über Leukoisatinanile und Indigrot-2-anil.“ Die Isatinanile, auch die am Stickstoff alkylierten, gehen beim Behandeln mit Hydrosulfit und Natronlauge in alkalilösliche Leukoverbindungen über, sind also „verküppbar“; die Färbungen sind auf Wolle lediglich waschecht, gegen Säuren aber sehr unbeständig. Besonders luftempfindlich und reaktionsfähig ist das Isatinleuko-2-anil oder Anilidoindoxyl:



Mit Säuren, auch schon ganz verdünnten, erleidet es zweierlei Umwandlung: 1. Unter Abspaltung von 2 Mol. Anilin entsteht aus 2 Mol. Leukanil Indigo. 2. Es bildet sich unter Austritt von Anilin und Wasser Indigrot-2-anil:



Letztere Verbindung läßt sich bequemer darstellen, indem man Isatin-2-anil oder dessen Leukoverbin-

dung in alkalischer Lösung mit Indoxyl kondensiert. Das Indigrot-2-anil ist ein blauvioletter Küpfenfarbstoff, dessen Leukoverbindung jedoch zur Baumwollfaser keinerlei Affinität zeigt.

Isatinleuko-2-anil wird auch durch kaltes alkoholisches Schwefelammonium erst im Laufe mehrerer Stunden angegriffen, Isatin-2-anil ( $\alpha$ -Isatinanilid) wird hingegen durch dieses Reagens sofort zu Indoxyl reduziert. Die Sandmeyer'sche Darstellungsmethode für Indigo führt also offenbar nicht über das Isatinleuko-2-anil.

## Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette.

Von A. HEIDUSCHKA<sup>1)</sup>.

In der Fettanalyse finden wir eine Reihe Methoden, die auf dem verschiedenen physikalischen Verhalten der bei der Verseifung der Fette erhaltenen Fettsäuregemische fußen, und zwar treten dabei ganz besonders diejenigen hervor, die sich auf die Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit der Fettsäure gründen.

An der Spitze dieser Verfahren steht die Bestimmung der sogenannten Reichert-Meißl'schen Zahl und eine weitere wesentliche Rolle spielt jetzt auch die Bestimmung der sogenannten Polenskeschen Zahl. Die Reichert-Meißl'sche Zahl ist ein unentbehrlicher Faktor der Fettanalyse und von fast allen näher bekannten Fetten ist sie ermittelt worden. Die Bestimmung der Polenskeschen Zahl ist noch nicht in demselben Maße in Anwendung, aber dennoch dürfte sie bei dem größten Teil der Speisefette ausgeführt worden sein und man hat sogar schon eine Klassifikation einer Reihe von Fetten nach der Größe ihrer Reichert-Meißl'schen Zahl und Polenskeschen Zahl vorgenommen<sup>2)</sup>. Der Gang der wesentlichsten Arbeitsweisen der Bestimmung dieser Konstanten ist folgender: Zuerst werden die Fette verseift, die Seife durch Säuren zerlegt und von diesem so erhaltenen Fettsäuregemisch die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit nach genau einzuhaltender Vorschrift bestimmt.

Es lag nun der Gedanke sehr nahe, einmal mit den hauptsächlichsten in Fetten vorkommenden reinen Fettsäuren oder von Gemischen davon, die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Polenskeschen Zahl nach ein und derselben Methode auszuführen, um so einen tieferen Einblick in die Entstehung dieser Werte zu gewinnen und Vergleiche mit den Zahlen der Fette selbst ziehen zu können.

Im folgenden seien nun zunächst die hauptsächlichsten Resultate einer Reihe von Untersuchungen, die in dieser Richtung vorgenommen wurden, mitgeteilt. Als Bestimmungsmethode wurde das bekannte Arnoldsche Verfahren<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vortrag vor der 23. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in München 1910.

<sup>2)</sup> Arnold, Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 201.

<sup>3)</sup> Arnold, Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, 148.