

Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

Abteilung 3.

Reine und angewandte Chemie.

Hörsaal des chemischen Laboratoriums.

Mittwoch, den 19. September, nachm. 3 Uhr.

Vors.: Prof. Dr. Klinger, Königsberg.

Otto Ruff, Danzig: „Über das sog. Sulfammonium und den Nachweis neuer Verbindungen auf spektrometrischem Wege.“ Gegenüber den früheren, mehr qualitativen Versuchen über die Natur der merkwürdig gefärbten Lösungen von Schwefel in flüssigem Ammoniak bzw. von Schwefelstickstoff zusammen mit Schwefelwasserstoff in flüssigem Ammoniak ließ sich ein Fortschritt und eine Entscheidung der schwebenden Fragen nur noch von einer quantitativen Untersuchung erwarten, — ähnlich derjenigen, die Vf. gemeinschaftlich mit J. Zedner an den Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak durchgeführt hatte. Die letztere hatte ergeben, das Natrium und Ammoniak zusammen eine Verbindung etwa der Zusammensetzung Na_5NH_3 bilden. Daß auch der Schwefel mit flüssigem Ammoniak unter Bildung einer oder mehrerer Verbindungen reagiert, war nach den bisherigen Untersuchungen, sowohl von Moissan, wie auch von Ruff und Geisel nicht zu bezweifeln; zweifelhaft war nur, die Zahl, Zusammensetzung und Zugehörigkeit dieser Verbindungen. Versuche, diese Verbindungen in fester Form zu isolieren, waren wenig aussichtsreich und sind auch bis jetzt erfolglos geblieben. Beim Verdunsten der Schwefelammoniumlösungen bei Zimmertemperatur bleibt stets nahezu reiner Schwefel zurück, und beim Abkühlen scheiden sich auch aus den konz. Lösungen feste Stoffe erst unterhalb der Schmelztemperatur des Ammoniaks ab; eine Krystallisation erzielt man auch durch Eindunsten konz. Lösungen bei tiefer Temperatur; die ausgeschiedenen roten Krystalle sind aber äußerst unbeständig und von der Mutterlauge kaum zu befreien. So blieb denn nur noch eine Untersuchung der flüssigen Gemische bzw. Lösungen selbst übrig, die nach den hierfür allgemein üblichen Regeln in der Weise durchgeführt werden mußte, daß bestimmte Eigenschaften der Lösung in ihrer zahlenmäßigen Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung verfolgt wurden.

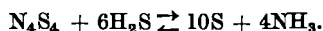
Eine derartige Untersuchung der Lösungen habe ich gemeinschaftlich mit Leopold Hecht durchgeführt; wir haben einerseits die Abhängigkeit der Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der Schwefelammoniumlösungen von ihrer Konzentration und andererseits die Abhängigkeit ihrer Sättigungskonzentration von der Temperatur verfolgt. Die Beobachtungen wurden in einem Zustandsdiagramm vereint. Die Erstarrungskurve des Zustandsdiagramms, das projiziert wurde, verläuft zwischen $-77,7^\circ$ bis $-84,5^\circ$; sie hat ein Eutektikum bei $-79,7^\circ$ und 16,3% Schwefel, das sich bis nahe an 24% Schwefel noch verfolgen läßt, und ein sehr flaches Maximum bei $-78,3^\circ$ und 24% Schwefel; die Kurve fällt danach ab und endet ähnlich wie die Erstarrungskurve der

Natriumlösungen im Schnittpunkt mit der Löslichkeitskurve, d. h. hier bei $-84,5^\circ$ und 39% Schwefel. Diese Grenze der Löslichkeit mit ca. 39% Schwefel wird schon bei 23° erreicht und bleibt dann bis 84° konstant.

Das Diagramm weist auf die Existenz zweier Verbindungen unbekannter Konstitution von Schwefel mit Ammoniak hin, deren eine 6 Mol. NH_3 und deren andere 3 Mol. NH_3 auf 1 Atom S enthält. Die Größe der Schmelzpunktniedrigung macht eine mindestens doppelt so hohe Molekulargröße wahrscheinlich.

Einige Schwierigkeiten machte die Herstellung geeignet konz. Lösungen für die Ermittlung der Erstarrungstemperaturen, indem nämlich flüssiges Ammoniak elementaren Schwefel nicht bei den tieferen Temperaturen, sondern erst bei Zimmertemperatur löst und dann nur etwa 25% davon aufnimmt. Die höher konzentrierten Lösungen mußten deshalb aus der verdünnten durch Abdestillieren des überschüssigen Ammoniaks bei niedriger Temperatur hergestellt werden.

Der Vf. hat nun früher die Ansicht ausgesprochen, daß auch Schwefelstickstoff in flüssigem Ammoniak durch Schwefelwasserstoff in eine Schwefelammoniumlösung übergeführt werden kann, und zwar dann, wenn Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff folgendem Mischungsverhältnis entsprechend sich umsetzen:



Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde aber von Lebeau bezweifelt, da ihm die bis dahin lediglich qualitativen Beobachtungen des Vf. hierfür nicht überzeugend genug erschienen. Um diese zu ergänzen, wurde im Anschluß an die vorstehende Arbeit die Lichtdurchlässigkeit von Lösungen bestimmter Konzentrationen an Schwefelstickstoff in Ammoniak bei Zugabe von Schwefelwasserstoff in steigendem Betrag für 5 verschiedene Wellenlängen ermittelt und mit derjenigen von Schwefelösungen gleicher Konzentration an Schwefel und Schwefelwasserstoff verglichen; dabei wurde der Berechnung der nötigen Schwefelkonzentrationen die vorstehend gegebene Gleichung zugrunde gelegt. Es ergab sich hierbei eine völlige Übereinstimmung in der Lichtdurchlässigkeit der rechnerisch gleich zusammengesetzten Lösungen.

Trug man die Lichtdurchlässigkeit dieser Lösungen für eine bestimmte Wellenlänge in Abhängigkeit von der Schwefelwasserstoffkonzentration (bezogen auf ein Molekül Schwefelstickstoff) in ein Koordinatensystem ein, so ergab die Verbindung aller beobachteten Punkte für jede untersuchte Wellenlänge eine Kurve mit zahlreichen Maxima und Minima. Die Kurve gibt in überraschend anschaulicher Weise ein Bild von dem verwickelten Ablauf der Reaktion zwischen den beiden Stoffen, denn es läßt sich rechnerisch der Nachweis führen, daß der Anzahl der Maxima und Minima eine ähnliche Zahl neuer Verbindungen entsprechen muß, welche aus der Umsetzung von Schwefelstickstoff und Schwefelwasserstoff hervorgehen.

Es läßt sich nämlich, vom B e e r schen Gesetz ausgehend (dessen Richtigkeit vorausgesetzt), beweisen, daß das Auftreten eines Maximums und Minimums der Lichtdurchlässigkeit in der Kurve, welche die Lichtdurchlässigkeit eines Gemisches zweier Stoffe in Abhängigkeit von dem Gehalt des Gemisches an einem der Ausgangsstoffe darstellt, ja häufig schon eine einfache Abweichung vom rein logarithmischen Verlauf dieser Kurve auf die Bildung wenigstens einer chemischen Verbindung zurückgeführt werden kann. Der Beweis läßt sich auch noch für die Fälle, daß zwei gefärbte Stoffe trimolekular eine gefärbte Verbindung, oder bimolekular zwei gefärbte Verbindungen bilden, exakt führen. War die Reaktion aber höher molekular, so führen die Rechnungen zu Gleichungen so hohen Grades, daß deren Diskussion kaum mehr möglich ist.

G. L o c k e m a n n, Berlin: „Über die Adsorption von Arsen durch Eisenhydroxyd.“ Die früher gemeinsam mit M. P a u c k e begonnenen Untersuchungen wurden in bezug auf das Adsorptionsvermögen des Eisenhydroxyds gegenüber dem Arsen noch eingehender verfolgt. Es wurden die Mengen Eisenhydroxyd ermittelt, die zur vollständigen Adsorption von gelöstem Arsen (als Arsenit oder Arseniat) bei verschiedenen Temperaturen erforderlich sind, wenn das Eisen durch Zusatz von Ammoniak ausgefällt wird. Die auf diese Weise gewonnenen Zahlen gaben beim Eintragen in ein Koordinatensystem als Kurve eine Hyperbel, die sich durch folgende Formel zum Ausdruck bringen läßt: $E = \beta \cdot A^p$, worin

$E = \text{mg Eisenhydroxyd in } 100 \text{ ccm,}$

$A = \text{mg Arsen in } 100 \text{ ccm,}$

$\beta = \text{eine Konstante, mit der Temperatur wechselnd,}$
 $p = \text{ein Exponent, für alle Temperaturen gleich,}$
 $= 0,57.$

Als Werte für β ergeben sich:

bei $0^\circ = 70$, bei $25^\circ = 90$, bei $80^\circ = 130$.

Die experimentell gefundenen Werte stimmen mit den nach dieser Formel berechneten ziemlich überein, und zwar innerhalb einer Konzentrationsdifferenz von 0,1–500 mg Arsen in 100 ccm. Ganz allgemein zeigt sich, daß zur vollständigen (oder doch annähernd vollständigen) Adsorption größerer Arsenmengen verhältnismäßig sehr viel weniger Eisenhydroxyd erforderlich ist als für sehr kleine Arsenmengen. So ist z. B. bei 0° für 0,1 mg Arsen die 150- (theoretisch 188,4)-fache Gewichtsmenge an Eisenhydroxyd erforderlich, für 1,0 mg As die 70- (70)-fache, für 10 mg As die 25- (26)-fache, für 100 mg As die 9,8- (9,7)-fache und für 500 mg As die 5,4- (4,8)-fache Menge $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Mit steigender Temperatur nimmt das Adsorptionsvermögen ab: bei 25° ist es fast auf drei Viertel, bei 80° fast auf die Hälfte des Wertes von 0° gesunken. Außerdem wirkt jeder Überschuß von Ammoniak nachteilig; Natron- und Kalilauge sind noch viel schädlicher. Man erhält also die günstigsten Resultate, wenn man die Fällung unter Eiskühlung ohne jeden Überschuß von Ammoniak ausführt. Die angegebene Formel läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen aus der allgemeinen Adsorptionsformel ableiten. Es zeigt sich auch ein gesetzmäßiger Zusammenhang mit den Werten, die W. B i l t z (Berl.

Berichte 37, 3138 [1904]) beim Schütteln von Arsenlösungen mit Eisenhydroxyd erhalten hat.

Durch die angegebene Methode ist man imstande, sehr geringe Mengen Arsen aus sehr großen Flüssigkeitsmengen abzuscheiden, was sowohl für den genauen Arsennachweis wie auch für die Reinigung der Chemikalien von Bedeutung ist.

B ö t t g e r, Leipzig: „Über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode bei Metalltrennungen.“ Vortr. berichtet über Versuche, welche von stud. B a u m a n n auf seine Anregung hin unternommen wurden, und die, wenn auch noch nicht beendet, doch bereits einige Ergebnisse von Interesse zeigten. In der letzten Zeit ist ziemlich viel auf elektroanalytischen Gebiete gearbeitet worden. Die Verwendung von Quecksilber als Kathode wird besonders von dem Amerikaner S m i t h empfohlen. Es wird zwar der Einwand gemacht, daß man das Quecksilber nicht genau genug tarieren kann, doch läßt sich die Bestimmung an Quecksilberkathoden exakt durchführen. S m i t h hat elektrolytisch die Trennung von Cadmium von Aluminium, Mangan, Chrom durchgeführt. Es ist dies leicht möglich, weil die Kationen in der Spannungsreihe weit voneinander entfernt stehen. Vortr. untersuchte die Zersetzungsspannungen von einer Quecksilberkathode; der Abstand der Zersetzungsspannungen ist für Metalltrennungen wichtig. Vortr. beschreibt nun die Arbeitsweise, welche für die Trennung von Quecksilber und Wismut angewandt wurde, sowie einen für diese Untersuchungen konstruierten Apparat, der es gestattet, die Flüssigkeit rasch abzuheben. Die Beobachtung der Kathodenspannung nach der Methode von S a n d und F i s c h e r ist kompliziert und erfordert eine kostspielige Vorrichtung, ist jedoch nicht nötig, man kann die Spannung, bei der Wismut sich abscheidet, gewichtsanalytisch bestimmen. Es wurde auch versucht, neben Mercurosalz auch Mercurisalz von Wismut zu trennen, doch ist dies schwierig. Es tritt zwar an der Kathode Reduktion des zweiwertigen Quecksilberions zum einwertigen und sogar zu metallischem Quecksilber auf, aber sobald die Flüssigkeit zur Anode gelangt, findet dort wieder Oxydation statt, so daß man bei geeigneter Bewegung eine Elektrolyse ohne Ende erhält. Man muß daher eine geeignete Konzentration des Hg^{+} wählen und möglichst rasch rotieren; ein Zusatz von chemischen Mitteln, wie Alkohol, Glycerin, phosphorige Säure erweist sich nicht als geeignet. Mercurio- und Mercurisalze lassen sich gut von Kupfer trennen, auch Silber von Wismut und Kupfer. Es wurde nun versucht, ob Wismut von Antimon getrennt werden kann. Antimon läßt sich an der Quecksilberkathode nicht bestimmen, da es sich schwer legiert. Es gelang, Wismut und Antimon in einem Fall zu trennen, bei Wiederholung des Versuchs traten jedoch Schwierigkeiten auf, so daß hier der Erfolg noch nicht vollständig ist.

Dienstag vorm. 11 $\frac{1}{2}$ Uhr

Vors.: Hofrat Prof. Dr. B e r n t h s e n.

L a n d a u, Berlin: „Über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper.“ G u y e und seine Schüler glaubten, die Drehung der aktiven Körper nach Größe und

Richtung allein durch die Abhängigkeit von der Masse der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Radikale erklären zu können, doch wurde später eine fast unabsehbare Menge von Faktoren gefunden, welche die äußerst labile Größe der Drehung beträchtlich beeinflussen. Die Temperatur, die Wellenlänge des polarisierten Lichtstrahls, die Konzentration, das Lösungsmittel und die Zeit müssen in Betracht gezogen werden, da vorläufig noch Gesetzmäßigkeiten für diese fehlen, und deswegen kein Anhalt dafür gegeben ist, welches die miteinander vergleichbaren Drehungsgrößen sind. Da die größte Anzahl der optisch aktiven Körper fest ist, und wir die Drehungsgrößen aus der Bestimmung im Lösungsmittel extrapolieren, so sind die Resultate oft unzuverlässig. Vortr. hat daher gemeinsam mit G r o ß m a n n, Berlin, versucht, eine Gesetzmäßigkeit für die Einwirkung des Lösungsmittels auf die Drehungsgröße zu ermitteln. Bei der Untersuchung wurde als Beleuchtungsmittel des Polarisationsapparates eine Nernst-Projektionslampe benutzt. In allen Lösungsmitteln wurden 5 verschiedene Konzentrationen untersucht, und auch die Rotationsdispersion, d. h. die Änderung des Drehungswinkels mit der Wellenlänge des polarisierten Lichtstrahls gemessen. Als Lösungsmittel wurden von organischen Flüssigkeiten untersucht Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren und Ester sowie halogen-, schwefel- und stickstoffhaltige Derivate derselben. Als optisch aktiver Körper wurde das *l*-Äpfelsäure Dimethyl verwandt, welches wegen seiner optischen Beständigkeit für vergleichende polarimetrische Messungen besonders geeignet erschien, nur in besonders interessanten Fällen wurde auch das *d*-Weinsäure Diäthyl zum Vergleich herangezogen. Aus den Untersuchungen geht folgendes hervor: Alle Lösungsmittel zeigten einen offenbar mit ihrer Konstitution in Zusammenhang stehenden Einfluß auf das Drehungsvermögen des Esters. Besonders deutlich waren die, einzelnen Gruppen von Verbindungen zukommenden, gemeinsamen Wirkungen. So zeigte die außerordentlich große Anzahl der untersuchten organischen Halogenderivate in jedem Falle eine ausgesprochene Tendenz, die Drehungsrichtung des Esters umzukehren. Die Ausnahmestellung dreier Halogenverbindungen, des Chlorals, des Bromals und des Acetylchlorids fand in ihrem abnormen Verhalten bei der Mischung mit dem aktiven Körper eine vollgültige Erklärung. Die Lösungsmittel, die eine Nitro- oder Hydroxylgruppe enthielten, zeigten in ihrem Einfluß ein ähnliches Verhalten wie die Halogenderivate, während die freie Aminogruppe im Molekül des Lösungsmittels, wie auch der im Kern enthaltene Stickstoff der heterocyclischen Verbindungen eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters mit sich brachte. Eine Stütze dafür, daß dieser Einfluß tatsächlich auf der Anwesenheit dieser Gruppe im Molekül des Lösungsmittels beruhe, gab für die Hydroxyl- und die Aminogruppe der Umstand, daß ihre Einwirkung auf das Drehungsvermögen des Esters abgeschwächt oder aufgehoben wurde, wenn man sie durch Alkylgruppen oder andere Radikale verschloß. Die hierbei erhaltenen Werte kamen in zwei Fällen quantitativen Verhältnissen nahe. Auch der Einfluß der Methylgruppe des Lösungs-

mittels scheint wenigstens in einfacher Substitution in einer Tendenz zur Drehungsumkehr zu bestehen, wie bei der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und der homologen Fettsäuren zu zeigen Gelegenheit war. — Auch hier fand wieder die Ausnahmestellung der Ameisensäure in der von gewöhnlichen Verhältnissen abweichend beobachteten Erscheinung der Mutarotation ihre Erklärung. — Im Gegensatz hierzu zeigte die Aldehydgruppe in Verbindungen der aliphatischen Reihe eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters, in Verbindungen der aromatischen Reihe eine schwächere, aber noch deutlich wahrnehmbare analoge Tendenz.

Interessante Resultate zeitigte die Untersuchung isomerer Verbindungen. An zwei Beispielen ließ sich Drehungsbeeinflussung durch die *m*-Verbindung der *o*-Verbindung gegenüber zeigen. Auch der durch Substitution in Seitenketten oder Ringe hervorgerufene Unterschied in dem Einfluß auf das Drehungsvermögen wies in allen untersuchten Fällen ein analoges Verhalten auf, unabhängig davon, ob es sich wie beim Fluortoluol und Benzylchlorid um eine Halogengruppe oder, wie bei den Toluidinen und den entsprechenden Alkylanilinen, um eine Alkylgruppe handelte. Entsprechend dem sonstigen chemischen Verhalten war die Wirkung der Substitution schwächer, wenn sie sich im Kern, und stärker, wenn sie sich in der Seitenkette befanden.

Vollkommen abnorme Verhältnisse in dem Einfluß auf die Drehungsgröße zeigte das bisher von diesem Gesichtspunkte aus noch wenig durchforschte Gebiet der anorganischen Lösungsmittel, deren Untersuchung auf zwei aktive Körper, einen rechts- und einen linksdrehenden, ausgedehnt wurde. Bei beiden riefen die Halogenphosphorverbindungen Linksdrehung hervor, während sich sonst diese Körper fast immer wie optische Antipoden verhielten.

Für die Auffindung einer Gesetzmäßigkeit bezüglich der Rotationsdispersion erwies es sich von besonderem Vorteil, daß der den Untersuchungen der Arbeit zugrunde liegende aktive Körper normal dispergierend war. Es zeigten die Versuchsreihen an einer fast unübersehbaren Anzahl von Beispielen, daß die normale Rotationsdispersion durchaus keine seltene Eigenschaft ist. Sie tritt ohne Ausnahme jedesmal dann ein, wenn dem Lösungsmittel eine Tendenz zur Drehungsumkehr eigen ist, die erhaltenen Drehungswerte sich aber zum Teil noch auf negativem Gebiet bewegen. Da nämlich die Dispersionskurve auf diesem Gebiet normalerweise fallend ist, auf positivem dagegen steigend, so ist es eigentlich natürlich, daß eine Umwandlung der einen Kurve in die andere allmählich erfolgt, wie dies in der allmählichen Wanderung des Drehungsmaximums oder Minimums aus dem blauen Spektralgebiet nach dem roten zum Ausdruck kommt. Verstärkt sich die Tendenz des Lösungsmittels mit fallender Konzentration, so beginnt auch die allmähliche Verschiebung des Maximums der Dispersionskurve, die ihre allmähliche Umwandlung anbahnt und damit die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion mit sich bringt.

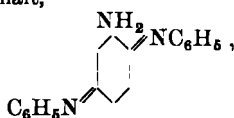
In allen Versuchsreihen der Arbeit fand sich dieses Verhalten bestätigt, das *m*-Nitrotoluol gab ein Beispiel, das die allmähliche Wanderung des

Maximums in allen Stadien erkennen ließ. Diese Gesetzmäßigkeit in der Rotationsdispersion ließ auch die Wirkung der verschiedenen Radikale erkennen, bevor noch eine erhebliche Änderung in der Drehungsgröße des Esters eingetreten war.

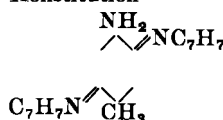
Das Endergebnis dieser Arbeit darf man in dem Nachweis erblicken, daß durch die verschiedenartigsten Lösungsmittel ein in jeder Beziehung gesetzmäßiger Einfluß auf das Drehungsvermögen der aktiven Substanz ausgeübt wird. Bei einigen wenigen Beispielen findet sich eine Andeutung dafür, daß vielleicht die Zeit der Durchforschung dieser Verhältnisse auch in quantitativer Beziehung nicht mehr so fern ist, was natürlich einen tiefen Blick in das noch rätselhafte Wesen des optischen Drehungsvermögens überhaupt gestattet wird.

C. Schall, Leipzig: „Über Zähigkeitsänderung durch den Lösungsakt.“ Die Zähigkeitsänderung läßt sich ersetzen und mittelbar messen durch eine bestimmte Temperaturdifferenz d zwischen Lösung und Lösungsmittel, für welche die beiderseitige Zähigkeit (Fluidität) gleich wird. Ob man bezüglich dieses d 1. von dem Wärmegrad T des reinen oder 2. des vermischten Stoffes ausgeht, gleiche Viscosität also für ein um d verschiedenes T bei letzterem oder ersterem stattfindet, ist gleichgültig. Vorausgesetzt, daß der Gehalt genügend klein oder die d von der Temperatur unabhängig sind. Eingehend behandelt Votr. dann den zweiten, anscheinend größere Regelmäßigkeit bei steigender Konzentration ergebenden Fall.

Börnstein, Berlin: „Über eine Umlagerung in der Chinongruppe.“ Bei der Behandlung des Anilinsulfats mit Bleisuperoxyd erhält man ein Oxydationsprodukt von der Bruttozusammensetzung $(C_6H_5N_2)_2$. Votr. konnte zeigen, daß mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure man ein Chinonimin erhält,



welches analog ist der von Perkin erhaltenen Toluidinverbindung $(C_7H_7N)_3$, für welches Baselowsky die Konstitution

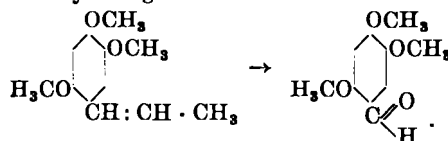


festgestellt hat. Das Chinonimin krystallisiert in schönen dunkelroten Nadeln, bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man zunächst eine grüne Lösung, welche dann schwachgelb wird, und aus der eine orangegelbe Base krystallisiert, welche nach Zusammensetzung und Molekulargewicht der Ausgangssubstanz entspricht, mit dieser aber nicht identisch ist, so daß eine Umlagerung eingetreten sein muß. Man erhält einen ringförmigen Körper, nämlich ein Morpholinderivat, welches ein starkes Chromogen enthält.

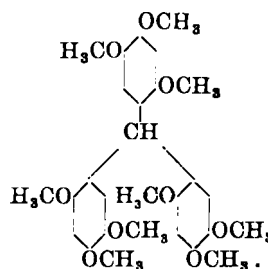
Die von Dr. Hoffmann, gestellte Frage, ob die entstehende Substanz pharmakologisch geprüft wurde, verneint Votr., die entstehenden Körper sind wasserunlöslich.

T. Széki, Klausenburg: „Über eine leichte Überführung des Asarylaldehyds in ein Triphenyl-

methanderivat.“ Aus den im Frühherbst gesammelten Wurzeln des Asarum Europeum hat Votr. gemeinsam mit Prof. Fabinyi durch Destillation mit Wasserdampf das Asaron dargestellt und aus dieser Propenylverbindung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat den Asarylaldehyd, einen Trimethoxybenzaldehyd dargestellt:

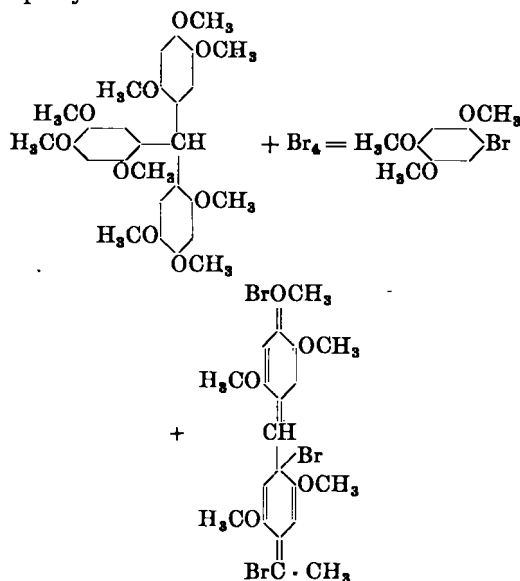


Bei den früheren Untersuchungen zeigte es sich, daß die Verbindung nicht wie die übrigen Aldehyde normal mit Organomagnesiumverbindungen reagiert, die weiteren Untersuchungen zeigten, daß der Asarylaldehyd auch in anderen Fällen ein abnormales Verhalten zeigt. So kann er durch ein einfaches Verfahren, nämlich durch Erwärmen mit Salzsäure, in eine Verbindung übergeführt werden, welche mit aus anderen Aldehyden unter gleichen Verhältnissen erzielten Körpern durchaus nicht analog ist. Es entsteht nämlich ein Triphenylmethanderivat, nämlich das Nonamethoxytriphenylmethan von folgender Konstitutionsformel

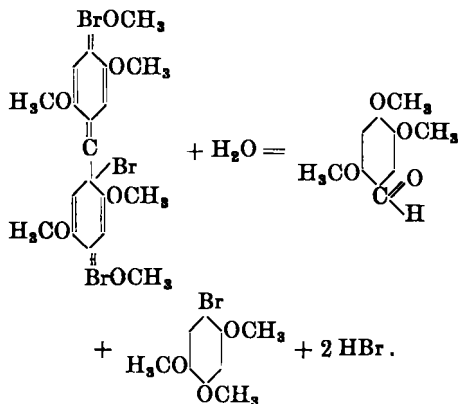


Man erhält diese Verbindung, wenn man den Asarylaldehyd mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt; das Reaktionsgemisch ist anfangs grünlich gefärbt, wird dann schön tiefblau und erstarrt gegen Ende der Operation — was gewöhnlich nach drei Stunden der Fall ist — zu einer zusammenhängenden krystallinischen Masse von schmutzig brauner Farbe. Nach dem Absaugen der Salzsäure sieht man, daß die Krystalle mit einem amorphen braunen Körper verunreinigt sind, doch lassen sie sich mit verdünnter Lauge von diesem trennen. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig und heißem Alkohol bleiben die Krystalle schneeweiß zurück und schmelzen bei $184,5^\circ$. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schöner blavioletter Farbe, nach längerem Aufbewahren im Exsiccator über Chlorcalcium färben sich die Krystalle an der Oberfläche schwach gelb. Die Analyse und die Molekulargewichtbestimmung geben für die Verbindung die empirische Formel $C_{28}H_{34}O_9$, die Oxymethylbestimmung ergab die Gegenwart von 9 Oxymethylgruppen, so daß man sich die Verbindung aus 3 Mol. Asarylaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Formaldehyd entstanden denken muß, die Oxymethylgruppen des Asarylaldehyds bleiben bei dieser Reaktion unberührt. Die Kohlensäurebildung läßt sich leicht nachweisen, der Formaldehyd wird vermutlich von dem Harzprodukt zurückgehalten, welches in erheblicher Menge bei

der Reaktion sich bildet. Mit der Annahme, daß in der erhaltenen Verbindung 3 Oxyhydrochinon-trimethyläthermoleküle mit einem Methankohlenstoff verbunden sind, stehen die Spaltungsprodukte in Einklang. Löst man das Triphenylmethanderivat in Eisessig und läßt konzentrierte Salpetersäure langsam eintropfen, so wird die Lösung zuerst intensiv blau, dann violett, nach einigen Stunden hellgelb, und es scheiden sich Krystalle des 1-2-5-Trimethoxy-4-Nitrobenzols aus. Derselbe Körper kann durch Nitrieren der Asaronsäure erhalten werden. Versetzt man den Triphenylmethankörper mit Brom, so spaltet sich 1 Mol. Trimethoxybrombenzol ab, an den Rest addieren sich 3 Atome Brom, und man erhält folgendes Hexamethoxydiphenylmethanderivat:

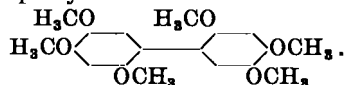


Das Bromadditionsprodukt entsteht, wenn man das Triphenylmethanderivat in Benzol löst und tropfenweise eine benzolische Bromlösung zusetzt. Die zunächst grünlichblau gefärbte Lösung wird blauviolett, dann beginnt sich die Additionsverbindung abzuscheiden, welche nach dem Waschen mit Benzol über Ätzkali im Vakuum getrocknet wurde und beständige dunkelblau violette Krystalle darstellt. Bei der Behandlung mit Wasser spaltet sich die Verbindung in Asarylaldehyd und Trimethoxybrombenzol

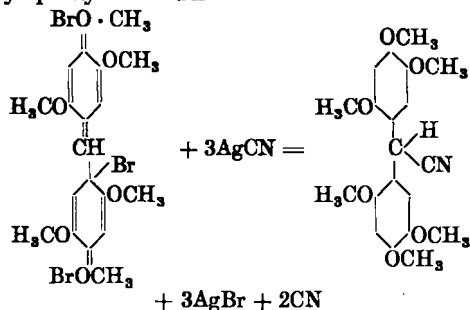


Läßt man die von dem Additionsprodukt abgesaugte Benzollösung vollständig abdunsten, so bleiben gut

ausgebildete grünlichblaue Krystalle zurück, welche nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol farblos werden. Der Körper konnte als 1-2-5-Trimethoxyd-4-Brombenzol identifiziert werden. Dieselbe Verbindung kann auch aus der Asaronsäure direkt dargestellt werden. Es kann das im Oxyhydrochinontrimethyläther zu einer Oxyethylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom durch Brom leicht ersetzt werden, und es konnte ein Trimethoxybrombenzol erhalten werden, welches auch identisch ist mit dem genannten. Läßt man auf eine Lösung des Monobromoxyhydrochinontrimethyläthers überschüssiges Brom einwirken, so erhält man ein unbeständiges Bromderivat, welches bei der Behandlung mit Wasser Trimethoxybrombenzol gibt. Fügt man zu einer Lösung des Trimethoxybrombenzols in Benzol soviel Brom zu, bis das anfangs ausgeschiedene Additionsprodukt wieder in Lösung gegangen ist, so entsteht ein Trimethoxydibrombenzol. Zur Reinigung dieses Körpers wurde die benzolische Lösung mehrmals mit Sodalösung ausgeschüttelt, von der wässrigen Schicht getrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Benzols blieben lange, schöne, weiße Nadeln zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 61° schmolzen. Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Krystalle nicht gefärbt. Beim Erwärmen mit Kupfer nach der Methode von Ullmann gibt das Trimethoxybrombenzol das 2-4-5-2'-4'-5'-Hexamethoxydiphenyl



Diese Verbindung wird ausgeschieden, wenn man das Trimethoxybrombenzol in einem Paraffinbad auf 250° erhitzt und die gleiche Gewichtsmenge fein verteilten Kupfers einträgt. Beim langsamen Erwärmen auf 270° verliert das Kupfer seinen Glanz, die Masse wird teilweise fest und wird nach dem Erkalten mit heißem Alkohol ausgezogen. Nach dem Konzentrieren der Lösung scheidet sich das Rohprodukt aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 179° schmolz. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle schmutzig grün. Das Hexamethoxydiphenylmethan liefert so wie die beschriebene Trimethoxybromverbindung mit Brom ein sehr unbeständiges dunkelblaues Additionsprodukt. Aus diesem Additionsprodukt des Hexamethoxydiphenylmethans können die Bromatome durch Cyan-silber eliminiert und ein Bromatom durch die Cyangruppe ersetzt werden, eine Spaltung des Moleküls tritt hierbei nicht ein, es bildet sich das Hexamethoxydiphenylacetonitril

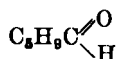


Es wurde das Bromadditionsprodukt des Hexamethoxydiphenylmethans in Benzol suspendiert und mit der 10fachen Menge von fein verteiltem Cyansilber allmählich gemischt. Das suspendierte Salz ging dann mit schwachgelber Farbe vollständig in Lösung, der unlösliche Anteil, der aus Bromsilber und Cyansilber bestand, wurde abfiltriert, nach dem Verdunsten des Benzols erhielt man eine hellgelbe durchsichtige Masse, aus welcher sich beim Behandeln mit Alkohol feine Krystalle ausschieden. Die weißen Blättchen schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 155°. Behandelt man das Nonamethoxytriphenylmethan mit Salzsäure, und zwar in benzolischer Lösung, so scheiden sich tiefblaue klumpig zusammenhängende Krystalle ab. Wenn man die von diesem Körper abfiltrierte Lösung untersucht, so findet man nicht ein weiteres Chlorderivat, es verhält sich das Nonamethoxytriphenylmethan gegen Salzsäure anders als gegen Brom, mit welchem es 2 Bromderivate gab. Daß die mit Salzsäure gewonnene Verbindung ein Additionsprodukt ist, geht daraus hervor, daß der neue Körper seine dunkelblaue Farbe bei Berührung mit Wasser sofort verliert und in eine mit der Ausgangssubstanz nicht identische Verbindung übergeht.

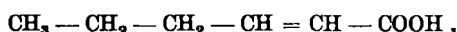
Mittwoch nachm. 3 Uhr

Vors.: Prof. Thiele, Straßburg.

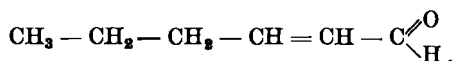
H. Franzen, Heidelberg: „Über den Blätteraldehyd.“ Reinke hat 1881 gezeigt, daß in den grünen Pflanzenblättern reduzierende Körper vorhanden sind, welche mit Wasserdampf flüchtig sind und welche er für Aldehyde ansah, ohne daß es ihm jedoch gelang, diese zu isolieren. Curtius hat dann die Aldehyde abgeschieden, indem er die schwerlöslichen Kondensationsprodukte mit dem Nitrobenzhydrazid darstellte, wegen Mangels an Material konnte jedoch die Konstitution der Verbindungen nicht klar gestellt werden. Der Vortr. hat nun gemeinsam mit Curtius die Untersuchungen wieder aufgenommen und benutzte hierzu Hainbuchenblätter, welche fein zerhackt wurden, sodann mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt und mit Wasserdampf destilliert wurden. Aus dem aufgefundenen Destillat wurde der Benzaldehyd sodann mit einer heißen alkoholischen Lösung von Benzhydrazid abgeschieden. Das gewonnene Hydrazon krystallisiert aus dem Alkohol in schwachgelben Nadeln, welche bei 160° zu sintern beginnen und bei 167° schmelzen. Aus der Kondensationsverbindung konnte dann der freie Aldehyd erhalten werden, für welchen die Formel



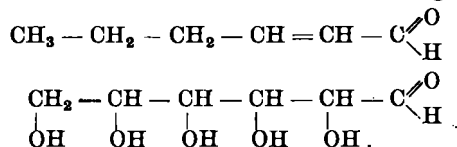
festgestellt wurde. Bei der Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd erhält man eine α - β -Hexylensäure



welche identisch ist mit der von Fittig und Baker aus der Hydrosorbinsäure dargestellten Hexylensäure. Es ist somit der Aldehyd ein α - β -Hexylaldehyd



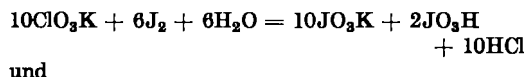
Dieser Aldehyd konnte aus fast allen Pflanzen erhalten werden, es wurden untersucht die Blätter von Edelkastanie, Wein, Adlerfarn, Schwarzerle, Ahorn, Eiche, Lupine, Klee, Rotbuche, Himbeer, Haselnuß und Walnuß. Alle diese Pflanzen geben Hydrazone, welche bei 167—168° schmelzen, und dieser Aldehyd konnte bisher in allen Pflanzen nachgewiesen werden. Nur die Roßkastanie und die Linde geben ein bei 234—238° schmelzendes schwerlösliches Hydraxon. Da nun sämtliche blattgrüne Pflanzen diesen Aldehyd enthalten, so liegt die Vermutung nahe, daß er für den Stoffwechsel von Bedeutung ist. Der Hexylenaldehyd scheint in genetischem Zusammenhang mit der Glucose zu stehen, da er dasselbe Kohlenstoffskelett zeigt



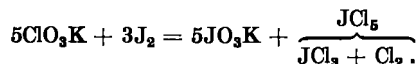
Ob bei der Zuckersynthese die Pflanze den Umweg über den Hexylenaldehyd einschlägt, ist noch nicht erwiesen.

Hurdelbrinck, Königsberg: „*Neuerungen auf dem Gebiete der Leuchtgaschemie.*“ Votr. hat über den gleichen Stoff anderweitig gesprochen. (S. 1516.)

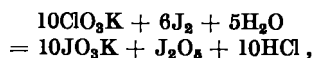
Klinger, Königsberg: „Über die Einwirkung von Jod auf Chlorate und Bromate.“ Vortr. hat in seinem Laboratorium die bekannte Reaktion der Einwirkung von Jod auf Chlorate und Bromate näher untersucht. Millon hat noch ganz unter dem Einflusse der Arbeiten von Gay-Lussac zuerst die Gleichung $\text{ClO}_3\text{K} + \text{J} = \text{JO}_3\text{K} + \text{Cl}$ aufgestellt, doch ist seine theoretische Erklärung nicht genügend gewürdigt worden; er sagt nämlich, Jod habe eine große Verwandtschaft zu Chlor, reiße das Chlor heraus, der Sauerstoff stürze sich auf das Jod und so bilde sich das Jodat. Ostwald hat für die Reaktion zwei verschiedene Gleichungen aufgestellt, nämlich



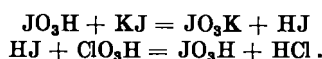
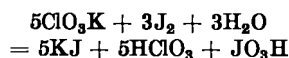
Nach der Millonschen Gleichung entsteht zunächst das Jodpentachlorid



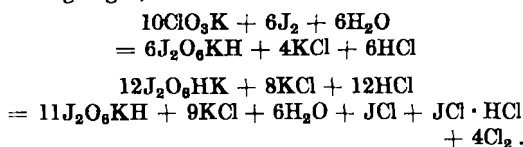
Bei den theoretischen Arbeiten ging man entweder von äquivalenten Mengen aus oder wollte aus einer gegebenen Menge möglichst viel Jodat erhalten. Es sind eine ganze Reihe von Gleichungen zu Erklärung der Reaktion angegeben worden, so von Schützenberger



von Potilitzin sind die Gleichungen

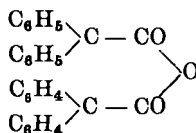


Die besten Arbeiten über dieses Gebiet sind von den Italienern geliefert worden; Basset hat eine sehr komplizierte Gleichung zur Erklärung herangezogen, nämlich

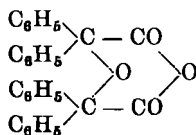


Es ist nicht richtig, daß in den Chloraten das Chlor glatt von Jod ersetzt wird. Die Versuche im Laboratorium des Votr. ergaben, daß die Reaktion nicht einheitlich ist, die Anfangsreaktion besteht wohl darin, daß das Jod das Kaliumchlorat angreift und zwar auch in reinem Zustande und nicht, wie vielfach behauptet wird, erst auf Zusatz von Säuren. Es wurde sorgfältig gereinigtes Jod mit umkrystallisiertem Kaliumchlorat zusammengebracht, es entwickelt sich etwas Chlor, dieses bildet mit dem Jod JCl_3 , welches auf das Chlorat weiter wirkt. Durch direkte Einwirkung von JCl_3 auf das Chlorat entsteht direkt das Jodat. Es bildet sich bei der Reaktion als Zwischenstufe das saure jodsäure Kalium, dieses wird dann weiter zersetzt. Und zwar bildet sich je nach den Temperaturen dann Chlor und Chlorsäure oder unterchlorige Säure. Auch bei Natriumsalz wurde als Zwischenstufe das saure jodsäure Natrium erhalten. Bei zweibasischen Jodaten geht die Reaktion ganz glatt. Bei der Einwirkung von Jod auf Bromate ist die Reaktion viel einfacher, es entsteht sofort das neutrale Jodat neben freiem Brom. Man kann das freie Jod zum Teil durch Jodkalium ersetzen, aus diesem wird dann durch das freiwerdende Chlor Jod in Freiheit gesetzt. Doch kann nur die Hälfte des freiwerdenden Jods durch Jodid ersetzt werden. In der Diskussion fügte Klinger noch hinzu, daß der Zusatz von Jodkali die Reaktion verlangsamt, weil das freiwerdende Chlor das Jodkalium mit Beschlag belegt.

Klinger, Königsberg: „Über Abkömmlinge der Diphenyl- und der Diphenylenglykolsäure.“ Die Benzylsäure gibt mit Schwefelsäure eine rote Färbung, welche ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. Votr. wollte nun untersuchen, was für rote Farbstoffe entstehen, vermutlich Sulfosäuren. Läßt man eine Lösung der Benzylsäure mit Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich ein intensiv rotes Anhydrid aus, die Farbe verschwindet beim Anfeuchten. Unter den Produkten, die gebildet werden, entsteht auch das Anhydrid der Diphenyldiphenylenbernsteinsäure

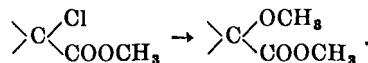


Votr. erklärt sich die Bildung so, daß zunächst die Verbindung

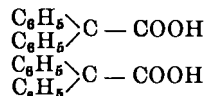


entsteht, und daraus dann Wasser abgespalten wird. Votr. wollte nun die Tetraphenylbernsteinsäure darstellen. Zahlreiche Verbindungen der Glykolsäure, in denen die zwei Valenzen durch zwei Phenyl- oder Phenylenreste ersetzt sind, wurden dargestellt und die Reihe der erhaltenen Diphenylglykolsäurederivate resp. Diphenylenglykolsäurederivate ist sehr groß.

Bei den Untersuchungen wurde beobachtet, daß die chlorierten Säuren, z. B. der Methyläther der Diphenylchloroessigsäure mit Silbernitrat zunächst den Salpetersäureester gibt, welcher sich sofort zersetzt, so daß man das Methoxylderivat erhält



Votr. versuchte nun vom gechlorten Ester der Diphenylbernsteinsäure ausgehend zur Tetraphenylbernsteinsäure zu gelangen, die Verdoppelung wurde mittels Kupferbronze herbeigeführt. In analoger Weise wurde auch die Tetraphenylbernsteinsäure erhalten. Es zeigte sich, daß für die Herstellung der Tetraphenylverbindung sich besser der Methylester für die Herstellung der Tetraphenylverbindung besser der Äthylester eignet. Die Diphenyl- und Diphenylenchlorsäure, sowie die Ester unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Alkohol. Es war nicht möglich, die Tetraphenylbernsteinsäure



zu anhydrieren. Bei der Reduktion erhielt man nicht, wie man erwarten sollte, das Tetraphenyläthan, sondern andere Kohlenwasserstoffe, deren Konstitution nicht bekannt ist. Auch die Tetraphenylbernsteinsäure gibt nicht leicht das Tetraphenyläthan, doch geht hier die Anhydridbildung leicht, wenn man die Säure und den Ester mit Jodwasserstoffsäure erhitzt.

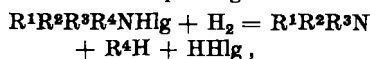
Abteilung 4.

Pharmazie.

Hörsaal des Instituts für pharmazeutische Chemie,
Montag, den 19. September, nachm. 3 Uhr.

Herm. Emde, Braunschweig: „Abbau organischer Basen durch gemäßigte Reduktion.“ Unter „Abbau durch gemäßigte Reduktion“ versteht Votr. die Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen, also z. B. erschöpfend methylierter organischer Basen, durch nascierenden Wasserstoff unter gewissen Bedingungen, die unten angegeben sind.

Bei offenen quartären Ammoniumverbindungen verläuft die Spaltung nach dem Schema



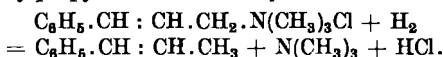
so daß ein Zerfall in ein tertiäres Amin und ein stickstoffreies Spaltstück erfolgt. Die Spaltbarkeit im Sinne dieser Gleichung ist keine allgemeine Eigenschaft quartärer Ammoniumverbindungen, sondern auf solche beschränkt, deren Molekular-

verband durch reaktivierende Gruppen gelockert ist. Als wichtigste reaktivierende Gruppe hat sich die Kohlenstoffdoppelbindung (C:C) erwiesen, wenn sie bestimmte Lagen zur Kohlenstoff-Stickstoffbindung (C.N) einnimmt.

In der aliphatischen Reihe dürfte die Spaltung durchführbar sein, wenn die C:C-Bindung α , β -Stellung zur C.N-Bindung hat, im einfachsten Falle also beim Neurin



weiter bei der quartären Verbindung des Isoallylamins $\text{CH}_3 . \text{CH} : \text{CH} . \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Hlg}$ usw. Rückt die C:C-Bindung in β , γ -Stellung, so ist die Spaltung, falls sonst keine reaktivierenden Gruppen vorhanden sind, nicht möglich: Allyltrimethylammoniumjodid $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{J}$ ist gegen naszierenden Wasserstoff beständig. Dagegen bedingt der phenylierte Allylrest, der Cinnamylrest $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{CH} : \text{CH} . \text{CH}_2$ —, leichte Spaltbarkeit, so daß z. B. Cinnamyltrimethylammoniumchlorid sehr glatt schon in neutraler Lösung in Phenylpropylen und Trimethylamin zerfällt:



In der aromatischen Reihe hat sich für die Benzoldoppelbindung gerade das Umgekehrte ergeben wie für die Äthylendoppelbindung in der aliphatischen: Phenyltrimethylammoniumjodid ist gegen Natriumamalgam beständig, während Benzyltrimethylammoniumchlorid glatt zerfällt in Toluol und Trimethylamin. Benzoldoppelbindung in α , β -Stellung ermöglicht also die Spaltung nicht, in β , γ -Stellung dagegen wohl, weiter auch noch in γ , δ -Stellung (Phenäthyltrimethylammoniumchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}$), wenn auch nicht in demselben Maße. Über Benzoldoppelbindung in δ , ε -Stellung (Phenopropyltrimethylammoniumchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}$) läßt sich noch nichts Endgültiges sagen, da die auffallend glatte Spaltung des Tetrahydrochinoliniums (s. später) der vom Votr. früher mehrfach geäußerten Ansicht widerspricht, daß die Benzolbindung in δ , ε -Stellung zur C.N-Bindung keine Spaltbarkeit mehr bedingt.

Die Spaltung gewährt eine neue Möglichkeit zur Synthese offener tertiärer Amine: so wurde Methylallylpropylamin synthetisiert, indem die Benzylgruppen des Tribenzylamins nacheinander durch Methyl, Allyl und Propyl ersetzt wurden.

Welche Resultate die Spaltung bei gewissen in der Natur vorkommenden Basen voraussichtlich haben wird, setzte Votr. am Beispiele des Mezcalins, Hordenins, Adrenalins, Ephedrins und Phenylalanins auseinander.

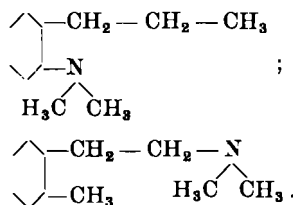
Als weitere wichtige reaktivierende Gruppe wurde die Kohlenstoff-Sauerstoffdoppelbindung (C:O) in Form der Ketongruppe erkannt; ihr Einfluß ist am stärksten in α -Stellung, doch auch noch in β - und sogar in γ -Stellung stark ausgeprägt, so daß die Ammoniumverbindungen der α -, β - und γ -Ketone sich leicht durch naszierenden Wasserstoff in ein tertiäres Amin und in ein Keton oder einen Alkohol, da die Ketongruppe sekundär zum Teil gleichfalls reduziert wird, spalten lassen.

In der Form der Carboxylgruppe COOH übt die C:O-Bindung keine lockernde Wirkung aus, da Betain nicht spaltbar ist.

Die Aminoalkohole als solche sind gleichfalls nicht spaltbar (Cholin), die Alkoholgruppe wirkt nicht lockernd.

An den bis hierher skizzierten Untersuchungen über offene quartäre Ammoniumverbindungen sind M. Franke, E. Runne und H. Schellbach mit beteiligt.

Die Übertragung der Reaktion auf die heterocyclischen Reihen, also auf Cycl ammoniumverbindungen, läßt, soweit sie bis jetzt versucht ist, auch hier eine große Anwendungsmöglichkeit voraussehen und stellt den „Abbaudurchgemäßigte Reduktion“ geradezu dem bekannten „Hofmannschen Abbau nach erschöpfender Methylierung“ zur Seite, mit dem er wesensverwandt ist. Zwar hat sich die Aufspaltung des Dimethylpiperidiniumjodids zum Dimethylpentylamin bis jetzt noch nicht verwirklichen lassen, dagegen gehen sowohl Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid wie Dimethyltetrahydroisocholiniumchlorid glatt in gesättigte tertiäre Amine von gleicher Kohlenstoffzahl über, denen mit großer Wahrscheinlichkeit die Formeln zukommen:



Diese Art der Ringspaltung dürfte einfacher sein, als alle bis jetzt bekannten.

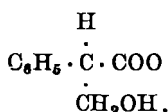
Um bei einer organischen Base die Spaltung zu vollziehen, verwandelt man sie (Basen mit cyclisch gebundenem Stickstoff gegebenenfalls nach der Hydrierung) zweckmäßig in das Chlorid der entsprechenden quartären Ammoniumverbindung, da dies meist leichter wasserlöslich ist als das Bromid und besonders das Jodid. Die möglichst konzentrierte wässrige Lösung behandelt man auf dem Wasserbade nach und nach mit etwa dem Fünffachen der theoretisch nötigen Menge 5%igen Natriumamalgams; die theoretisch nötige Menge ergibt sich in der Regel aus der Annahme, daß ein Molekül quartäre Ammoniumverbindung zwei Atome Wasserstoff verbraucht. Als Reaktionsgefäß haben sich schräggestellte gewöhnliche Fraktionierköhlchen bewährt, deren nach oben gerichtetes Ablaufrohr mit einer säurebeschiedigten Vorlage verbunden ist und deren gleichfalls schräg nach oben gerichtete, mit Stopfen verschließbare Eingußöffnung zur Einführung des Natriumamalgams dient. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist einfach, die Verluste an Nebenprodukten sind minimal.

Votr. gedenkt, den „Abbau durch gemäßigte Reduktion“ nicht nur auf weitere Stoffe bekannter Konstitution auszudehnen, sondern ihn auch zur Konstitutionsaufklärung zu benutzen, und zwar bei den Anhaloniumbasen, zu denen das oben genannte Mezcalin gehört. Versuche mit

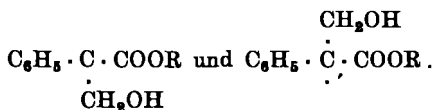
Für Corydin ist die erste, für Isocorydin die zweite Formel wahrscheinlich, weil sich ersteres durch Oxydation mit alkoholischer Jodlösung in ein berberinartiges Dehydrocorydinjodid verwandeln läßt. Durch Reduktion entsteht r-Corydin, das durch die Bitartrate in d- und l-Corydin gespalten werden konnte.

Isocorydin gibt bei der Oxydation mit alkoholischer Jodlösung wie Bulbocapnin ein tief dunkelgrünes, vermutlich chinhydronartiges Produkt.

J. Gadamers, Breslau: „Über Racemisation.“ 1901 hatte der Vortr. beobachtet, daß sich Hyoscyamin und Scopolamin durch Hydroxylionen racemisieren lassen, nicht hingegen die l-Tropasäure selbst. In Gemeinschaft mit M. Kuntze hat er neuerdings die Ester der d- und l-Tropasäure auf ihre Racemisierbarkeit durch Hydroxylionen geprüft und gefunden, daß sie ebenso leicht wie die obigen Alkaloide racemisiert werden können. 1908 hatte der Vortr. in einem kurzen Aufsatz über die Überführung von Ephedrin in Pseudoephedrin bereits die Ansicht ausgesprochen, daß Racemisation auf Dissoziationsvorgänge zurückzuführen und nur durch diese erklärlich sei. Beim Abdissociieren eines Komplexes vom asymmetrischen Kohlenstoffatom werde dieses symmetrisch, bei der Wiederanlagerung wäre daher die Bildung gleicher Mengen Rechts- und Linksverbindung zu erwarten. Bei den Ephedrinen und den Tropasäureestern handelt es sich nun um elektrolytische Dissoziation. Bezüglich der Ephedrine ist dies bereits in der zitierten Abhandlung klargelegt. Interessanter und beweisender sind die Verhältnisse bei der Tropasäure und deren Estern. Die Tropasäure selbst wird durch Hydroxylionen nicht racemisiert, weil sie unter dem Einfluß der Hydroxylionen das Ion



bildet, wobei das asymmetrische Kohlenstoffatom nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Tropasäureester aber sind Pseudosäuren, d. h. an sich neutral; sie werden erst unter dem Einfluß eines Hydroxylions zu Säuren und geben dann Ionen von folgender Konstitution:

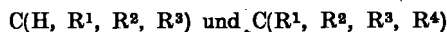


Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß dabei und bei der Wiederanlagerung von Wasserstoff Racemisation eintreten muß.

Andere Racemisierungen könnten auf thermische Dissoziation zurückzuführen sein, doch hat der Vortr. offenbare Beispiele dafür bisher nicht gefunden.

Die geschilderte Anschauung steht zum Teil mit anderen Theorien, zum Teil auch mit Tatsachen wenigstens scheinbar in Widerspruch. Werner nimmt an, daß die Racemisation bei der Einwirkung von Wärme oder Reagenzien durch eine beschleunigte Eigenbewegung der vier die Asym-

metrie bedingenden Atomkomplexe, die bis zu einem Überschwingen in die entgegengesetzte Lage sich steigern könne, bedingt wäre. Dann müßte aber jeder aktive Körper racemisiert werden können. Es dürfte kein wesentlicher Unterschied beispielsweise zwischen Verbindungen von dem Typ



bestehen, wie er tatsächlich zu verzeichnen ist. Letztere Verbindungen sind praktisch nicht racemisierbar. Mit der Anschauung des Vortr. läßt sich diese Tatsache gut vereinigen, da ein System C—C nur eine unendlich kleine Dissoziationsgeschwindigkeit haben und deswegen erst in unendlicher Zeit merklich racemisiert werden wird.

Unvereinbar mit der Anschauung des Vortr. ist die Racemisation des d-ac-Tetrahydro-β-naphthylamins bei der Kondensation mit Benzaldehyd oder bei der Acylierung. Es sind Versuche zur Aufklärung dieser Anomalie im Gange.

Bei Annahme der Hypothese ist ferner nicht einzusehen, weswegen bei Reaktionen, die mit Abspaltung eines Komplexes vom asymmetrischen Kohlenstoffatom und Anlagerung eines anderen verbunden sind, nicht immer Racemisation eintritt, in manchen Fällen sogar der entgegengesetzte drehende Antipode gebildet wird (Waldensche Umkehrung), da in diesen Fällen offenbar vorübergehend Symmetrie des ursprünglich asymmetrischen Kohlenstoffatoms eintreten muß oder doch kann.

Die Bildung eines im gleichen Sinne drehenden Körpers wäre mit der gegebenen Anschauung dann vereinbar, wenn man sich vorstellen würde, daß die restierenden drei Komplexe nicht erst in die Symmetrieebene einschwenken könnten. Es ließe sich auch mit der neuen Hypothese in Einklang bringen, wenn bei der Reaktion neben Racemkörpern nur ein gewisser Teil in den Antipoden überginge. Es könnte dann angenommen werden, daß die drei am typischen Kohlenstoffatome restierenden Atomkomplexe nicht bloß in die Gleichgewichtslage, sondern zunächst infolge des Beharrungsvermögens darüber hinaus ausschlagen und so für den antretenden Komplex die entgegengesetzte Stelle frei machten. Unbefriedigend bleibt diese Deutung sofort, wenn, wie bei der Einwirkung von Rubidium-, Kalium-, Ammoniumhydroxyd auf l-Chlorbernsteinsäure (rechtsdrehend) d-Äpfelsäure quantitativ gebildet wird. Man kann dann zu folgendem Bilde seine Zuflucht nehmen: Die Lösung des Halogens vom asymmetrischen Kohlenstoffatom findet nicht momentan statt, sondern das Halogen entfernt sich unter dem Einfluß eines sich nähernden Kations, bis die Entfernung so groß wird, daß das Halogen der Wirkungssphäre der Valenzkraft entzogen wird. Während dieses allmählichen Abrückens würden die drei Restkomplexe zur Wahrung des Gleichgewichts nachrücken und dadurch auf der entgegengesetzten Seite des asymmetrischen Kohlenstoffatoms Platz für das antretende Hydroxylion schaffen. Der langsame Verlauf der in Frage kommenden Reaktionen steht mit dieser Annahme zum mindesten nicht im Widerspruch.

Bezüglich der weiteren Ausführungen muß auf die in einiger Zeit erscheinende Originalarbeit verwiesen werden.

Dienstag, den 20. September, nachm. 3 Uhr.

K. Dieterich-Helfenberg: „*Weitere Beiträge zur Kenntnis des Bienenharzes (Propolis)*.“ Im Anschluß an die vom Vf. auf der Dresdener Naturforscherversammlung mitgeteilten Ergebnisse der Untersuchung des Bienenharzes unter Hinweis auf die Arbeit von Bohrisch (vgl. K. Dieterich, Chem.-Ztg. 1907, Nr. 79 und Bohrisch, Pharm. Zentralh. 1907, Nr. 45) hat Vf. nunmehr eine größere Anzahl von einerseits selbst gesammelten authentischen Bienenharzen und andererseits eine Reihe von Handelsprodukten untersucht. Der Zweck der Untersuchungen geht darauf aus, in systematischer Weise Anhaltspunkte für die Wertbestimmung zu gewinnen, da das Bienenharz im Handel für Räucher- und Aromatisierungszwecke zu ziemlich hohen Preis angeboten wird.

Der Vortr. kommt zu folgendem Resumé:

Wenn wir die Unterschiede zwischen der Handelsware und zwischen dem selbst gesammelten Bienenharz betrachten, und wenn wir berücksichtigen, daß der aromatische Balsam und das Harz die Hauptträger des Aromas und damit besonders wertvoll für die Verwendung für Räucherzwecke sind, so ist für die Wertbestimmung des Bienenharzes folgendes zu beachten:

1. Die Asche betrage nicht über 2%.
2. Das wässrige Extrakt soll stark opalisieren, stark aromatisch riechen und ungefähr 5–6% betragen.
3. Der Gehalt an Propolis-Rohwachs soll möglichst niedrig sein.
4. Der Gehalt an Propolis-harz und
5. der Gehalt an Propolisbalsam soll ein möglichst hoher sein.
6. Der unlösliche Rückstand soll ebenfalls möglichst niedrig sein und jedenfalls 13–14% nicht überschreiten. Auch sollen die Rückstände keinesfalls metallische oder andere Beschwerungsmittel enthalten.

Vf. behält sich die Untersuchung des Propolis-harzes noch vor, die er, wie obige Untersuchungen, wiederum zusammen mit H. Mix demnächst zu veröffentlichen gedenkt.

Abteilung 5.

Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

Hörsaal des landwirtschaftlichen Instituts.

Montag, den 19. September, nachm. 3 Uhr.

Vors.: Geh. Rat Keller.

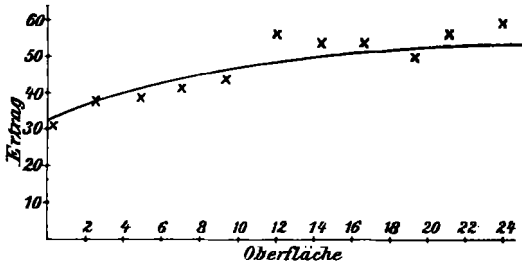
Prof. Eilh. Alfred Mitscherlich: „*Die physikalische Bodenanalyse*.“ Die bis jetzt angewandte „mechanische Bodenanalyse“, die „Sieb- und Schlämmethode“ soll die Korngrößen der verschiedenen Bodenarten bestimmen, welche als „spez. Eigenschaft“ des Bodens, die capillare Wasserbewegung im Boden, die Erwärmung des Bodens, die Kohäsion resp. die Kohärenz, die Plastizität, die Krümelstruktur u. a. m. und somit auch einerseits die Höhe des Ernteertrages, andererseits die Leichtigkeit der Bodenbearbeitung bedingen. Die Bestimmung der Korngrößen durch die mechanische Bodenanalyse hat trotz der Anstrengungen der geologischen Landesanstalt u. a.,

sie praktisch zu verwerten, bis jetzt keine positiven Resultate gebracht; denn die Resultate dieser Analysen sind auch abhängig von der Gestalt der einzelnen Körner, wie es auch Vortr. bei verschiedenen Bodenarten, z. B. Alluvialsand und tertiärem Quarzsand, nachgewiesen hat, bei denen die in gleicher Weise abgesiebten Körner um 100 und mehr Prozente in ihrer Größe variierten; ferner vom spez. Gew. (verschiedene Fallgeschwindigkeit gleich großer Körper) und von dem physikalischen Aufbau der einzelnen Teilchen (Kolloide). Auch die mikroskopische Bodenuntersuchung führt als eine qualitative nicht zum Ziele. Die alte Methode gibt nur dann bei verschiedenen Bodenarten annähernd vergleichbare Resultate, wenn man sich mit 2 bis 3 Korngrößen begnügt; ob sie dann aber brauchbar ist, läßt Vortr. dahingestellt sein.

Vortr. bringt nun in Vorschlag seine Methode der Bestimmung der Oberflächen der festen Bodenteilchen. Die Bodenoberfläche, d. i. die Gesamtoberfläche aller Bodenteilchen, bedingt auch die Feinheit der Bodenarten, ohne, wie bei der Bestimmung der Korngrößen durch die Sieb- oder Schlämmethode, eine bestimmte Gestalt oder das gleiche spez. Gew. vorauszusetzen. Sie ist unter sonst gleichen Umständen eine Funktion der Feinheit des Bodens. An dieser Bodenoberfläche, die identisch ist mit der Oberfläche des Hohlraumvolumens des Bodens, spielen sich alle Vorgänge im Boden ab, wie die capillare Wasserbewegung, die Aneinanderlagerung der festen Bestandteile, die chemischen und physikalischen Ab- und Adsorptionen, die kolloidalen und chemischen Umsetzungen und alle physiologischen Vorgänge.

Vortr. unterscheidet beim Boden, wie z. B. bei Holz, eine äußere sichtbare und eine innere micellare Oberfläche, wie sie ausschließlich bei organischen Substanzen vorkommt, die aber für die Aneinanderlagerung der festen Teile keine Bedeutung hat. Nach grundlegenden Arbeiten von Rodewald, Kiel, ist es gelungen, die Gesamtoberfläche der Bodenarten zu bestimmen als proportionale Größe ihrer Hygroskopizitäten, und auch die innere und äußere Oberfläche zu differenzieren, indem die innere im Gegensatz zur äußeren wohl vom Wasser, nicht aber von organischen Flüssigkeiten mit höherem Molekulargewicht benetzt wird. Zur Bestimmung der Hygroskopizität wird der lufttrockene Boden in einem Vakuumexsiccator über 10%ige Schwefelsäure gestellt und nach erfolgtem Dampfspannungsausgleich gewogen, dann bei 100° über Phosphorpentoxyd im Vakuum 4 Stunden lang getrocknet, gewogen, über ca. 15% und ca. 25% Ölbenzollösung gestellt, und nach erfolgtem Dampfspannungsausgleich wieder gewogen. Die erste Wägung des über Schwefelsäure gestellten Bodens gibt an nach Abzug des trockenen Bodengewichts (zweite Wägung) in Prozenten die Gesamtoberfläche resp. die „Hygroskopizität des Bodens“. Die letzte Wägung des über Benzol gestellten Bodens, geradlinig interpoliert auf 20% Benzol, ergibt, mit 3,86 multipliziert, in Prozenten des trockenen Bodens die äußere Bodenoberfläche. Die äußere Bodenoberfläche soll ein Faktor sein für die Bodenbearbeitungsfähigkeit, die Gesamtoberfläche für den Pflanzenertrag. Vortr. sucht letzteres durch Zahlenmaterial, das den letztjährigen

Kulturversuchen mit Senf in glasierten Tongefäßen auf Sand, mit steigenden Mengen Moor vermengt, entnommen ist, zu beweisen, indem er dartut, wie der Pflanzenertrag nach dem von ihm seinerzeit quantitativ formulierten Gesetze des Minimums mit zunehmender Oberfläche, d. h. Hygroskopizität des Bodens steigt.



Senfversuche: Sand → Moor.

Moor im Gefäß	Oberfläche (Hygroskopizität)	Geerntet Heu (trocken)	Berechnet	Abweichung Multiplum von r.
0,0	0	33,9 ± 1,15	34,9	+0,9
0,1	2,4	40,4 ± 0,85	40,0	-0,5
0,2	4,8	43,9 ± 0,68	44,1	+0,3
0,3	7,2	46,8 ± 0,85	47,4	+0,7
0,4	9,6	49,6 ± 0,56	50,0	+0,7
0,5	12,0	58,7 ± 1,69	52,1	-3,9
0,6	14,4	55,5 ± 0,71	53,7	-2,5
0,7	16,8	55,3 ± 0,44	55,0	-0,7
0,8	19,2	54,6 ± 1,50	56,0	+0,9
0,9	21,6	59,8 ± 0,87	56,8	-3,4
1,0	24,0	62,9 ± 3,64	57,5	-1,5

Gesetzmäßigkeit: (y = Ertrag, x = Hygroskopizität des Bodens, $\log (60 - y) = 1.40 - \frac{1}{24} x$).

Paul Ehrenberg, Münden: „Die Bedeutung und Wirkung der Bodenkolloide für die Oberflächenbestimmung nach Rodewald-Mitscherlich.“ Es konnte festgestellt werden, daß bei Ausführung der Hygroskopizitätsbestimmung zur Ermittlung der Oberflächengröße sämtlicher Bodenbestandteile nach Rodewald-Mitscherlich das vorschriftsmäßige Trocknen vor Ausführung des Dampfspannungsausgleichs den Boden, zumal wenn er ein mehr humushaltiger ist, stark beeinflusst und bereits seine Oberfläche vermindert. Auch wenn lufttrockener Boden direkt zum Dampfspannungsausgleich über der 10%igen Schwefelsäure herangezogen wurde, ergaben sich immer noch merklich niedrigere Werte, als wenn man zunächst frischen bis feuchten Boden seine Dampfspannung mit der 10%igen Schwefelsäure ausgleichen ließ und dann erst trocknete. Es wurde so z. B. erhalten:

	bisheriger Methode	Hygroskopizitäten nach neuer Modifikation Ehrenberg-Pick
Trebnitzer Lößboden, frisch	4,07	5,46
Humuse Breslauer Gartenerde, frisch	7,46	9,86
Kultivierter Hochmoorboden etwas feucht	26,20	35,4

Die neue, gewissermaßen als Umkehrung der alten Methode zu bezeichnende Modifikation ermöglicht auch die Feststellung feinerer Veränderungen der Bodenoberfläche, z. B. infolge von Frostwirkung, und nimmt auf die Eigenschaften der Bodenkolloide möglichst Rücksicht.

Im Anschluß an die hierdurch festgestellte, weitgehende Verkleinerung der Bodenoberfläche durch Austrocknen kann die Größe der Bodenoberfläche für den einzelnen Boden nicht mehr als konstant bezeichnet werden. Auch für Urteile über die gesamten physikalischen Bodeneigenschaften ist sie bei all ihrem großen Wert nur mit Vorsicht zu verwenden, da experimentell hergestellte Bodengemische bei nahezu gleicher Bodenoberfläche sehr verschiedene Zusammensetzung und Eigenschaften besaßen.

Prof. Dr. P. Vageler: „Physikalische und chemische Vorgänge bei der Bodenbildung in den Tropen.“ Für die Tropen typisch und charakteristisch sind die Böden, die unter dem Gesamtbegriff „Laterite“ oder „Roterden“ bekannt sind, und die 25% vom Gesamtbodenareal der Erde ausmachen. (Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd mit unwesentlichen Beimischungen von Kieselsäure, Quarz, Alkalien.)

In seiner Entstehungsperiode bildet der Laterit noch, solange die Feldspate, Glimmer, Hornblenden und Kalkverbindungen noch nicht zersetzt und weggeführt sind, einen nährstoffreichen, fruchtbaren Boden, der für die Bebauung des Landes von großer Bedeutung sein kann; mit seiner fortschreitenden Laterisierung nimmt die Fruchtbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit ständig ab, bis schließlich infolge von Nährstoffmangel und Verkrustung jedwedes Pflanzenwachstum aufhören muß.

Die Bildung der Laterite schrieb man früher den Bodenbakterien, der sich aus Pyriten bildenden Schwefelsäure u. a. zu. Nach Cornu, Gedroiz und Votr. befinden sich die ersten Zersetzungsprodukte aller Mineralien im kolloidalen Zustande und bilden Sole von Silicaten, Kieselsäure, Al_2O_3 , und Fe_2O_3 und kolloidale Absorptionskomplexe dieser Substanzen. Die Lösungen und Pseudolösungen der Silicate zerfallen bei höherer Temperatur weiter, so daß in den tropischen Böden schließlich nur Kieselsäure, Al_2O_3 und Fe_2O_3 vorhanden ist. Die Kieselsäure ist bei der basischen Reaktion der Böden, die bedingt ist durch den Mangel an organischen Stoffen der in lateritischer Zersetzung begriffenen Tropenböden, und bei den höheren Temperaturen außerordentlich stabil, gelangt nicht zur Koagulation und wird vom Wasser ausgewaschen und mit den Alkalien fortgeführt. Im Gegensatz zu ihr sind die Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Sole unter diesen Umständen sehr unbeständig und werden so schnell koaguliert, daß sie an den Ort ihrer Entstehung gebannt werden, und bedingen dadurch je nach dem Ursprungsgestein die physikalischen Eigenschaften der fertigen Lateritböden. Weitere Umsetzungen (z. B. elektrolytische) bewirken unter Aufnahme von Wasser durch das Eisenhydroxyd eine Wiederauflösung desselben und Abscheidung als Bohnerz und Limonit. Demnach scheint die Lateritbildung allein durch die für das tropische Klima charakteristischen Erscheinungen der hohen Wärme und der an sie an-

knüpfenden schnellen Zersetzung der organischen Substanz, die das Auftreten einer sauren Reaktion in dem Boden verhindert, zu erfolgen. Die basische Reaktion der Böden kann auch durch eine große Alkalinität der Lagerstätten bedingt werden, und so findet man auch in gemäßigten Zonen Bodenarten von lateritischem Aussehen (terra rossa der Mittelmeerländer, fast ausschließlich auf Kalkgestein).

Vortr. behauptet ferner, daß auch die den Bodenarten der gemäßigten Zonen sonst ähnlichen Geröll- und Sandböden sich sowohl chemisch, wie physikalisch von diesen stark unterscheiden, entsprechend den verschiedenen klimatischen Einflüssen auf die Zersetzung des Gesteins.

Dienstag nachm. 3 Uhr.

Vors.: Geh. Rat Fresenius.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hansen, Königsberg, referierte über die: „Spezifische Wirkung der Kraftfuttermittel.“ Er ging von der alten Streitfrage, ob die Wirkung der Futtermittel lediglich durch ihren Nährstoffgehalt oder daneben auch durch besondere spezifische Wirkungen bedingt wird, aus. Letzterer Standpunkt ist ganz im allgemeinen von den praktischen Landwirten, ersterer namentlich von den Agrikulturchemikern vertreten worden. Der Vortr. steht auf dem Standpunkt, daß spezifische Wirkungen unbedingt vorhanden sind, und er belegt dies durch eine größere Zahl von Versuchsreihen, welche er in den Jahren 1903 bis 1910 an der Landwirtschaftlichen Akademie Bonn-Poppelsdorf durchgeführt hat. Sämtliche Versuche sind mit denkbar größter Sorgfalt angestellt, und für ihre Zuverlässigkeit spricht die Tatsache, daß bei Wiederholung desselben Versuchs sich niemals Widersprüche ergeben haben. Alle Versuche sind nach dem Periodensystem angestellt. An die Versuchstiere ist die gleiche Menge Stärkeverabreicht worden. Das Grundfutter bestand regelmäßig aus Wiesenheu und Runkelrüben. Zum Nährstoffausgleich dienten verschiedene indifferente Futtermittel. Die vom Referenten vorgelegten Zahlen zeigen, daß in der Tat bei Verabreichung gleicher Nährstoffmengen erhebliche Unterschiede in der Milchproduktion des Rindes bestehen können. Bestätigt wird diese Tatsache durch vom Referenten zu anderem Zweck ausgeführte mehrmonatliche Versuche, bei welchen ebenfalls auffällige Wirkungen, die aus dem Nährstoffgehalt sich nicht erklären lassen, konstatiert wurden. Der Referent kommt zu dem Schluß, daß die Futtermittel ihrer spezifischen Wirkung auf die Milchproduktion nach in verschiedene Gruppen eingeteilt werden können. Teilweise erhöhen sie die Milchmenge wie Maizena, Mais usw., drücken aber den prozentischen Fettgehalt der Milch herab; teilweise erhöhen sie bei gleichbleibender oder wenig veränderter Milchmenge den prozentischen Fettgehalt der Milch, wie Palmkern- und Cocoskuchen, und liefern daher eine größere Fettmenge; teilweise drücken sie umgekehrt den prozentischen Fettgehalt der Milch herunter und liefern deshalb weniger Fett, wie Leindotterkuchen, Mohnkuchen und auch Reisfuttermehl. Ein großer Teil der Kraftfuttermittel läßt ausgesprochene spezifische Wirkungen entweder nicht oder doch nur in erheblichem Maße erkennen.

Dr. Ewert, Vorstand der botanischen Versuchsstation des Kgl. Pom. Instituts zu Proskau, sprach über: „Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Parthenokarpie.“ Vortr., der eine Reihe von Arbeiten über diesen Gegenstand publiziert hat, führte aus, daß nach seinen neueren Untersuchungen nicht allein Birnen und Äpfel, sondern auch Kirschen und Stachelbeeren bis zu einem gewissen Grade parthenokarpisch oder jungfernerfrüchtig sind, d. h. gewisse Sorten dieser Obstarten sind imstande, auch bei Ausschluß der Befruchtung Früchte anzusetzen. Von fremdländischen Obstarten ist neuerdings bei der Kaki-pflaume Jungfernerfrüchtigkeit nachgewiesen. Die Bedeutung der Jungfernerfrüchtigkeit liegt für unseren heimischen Obstbau hauptsächlich darin, daß die jungfernerfrüchtigen Obstsorten selbst in den Fällen, in denen ungünstige Witterungsverhältnisse, Zerstörung der Blütenorgane durch Insekten oder Massenbau einer Sorte die Fremdbestäubung hindern, doch noch eine befriedigende Ernte zu geben vermögen.

Die kernlosen Jungfernerfrüchte sind, wenn sie für sich am Baume entstehen, zuckerreicher und säureärmer als kernhaltige Früchte der gleichen Sorte. Entwickeln sich dagegen zwischen den Jungfernerfrüchten kernhaltige Früchte, so sind letztere zucker- und säurereicher wie die Jungfernerfrüchte. Entstehen nur kernhaltige Früchte an einem Baume, so sind die kernreicheren Früchte nicht allein die größten, sondern sie pflegen auch reicher an Zucker und Säure zu sein wie die kernärmeren Früchte. Ausnahmen von dieser Regel sind wahrscheinlich auf Sorteneigentümlichkeit zurückzuführen.

Dr. Ewert hat diese Verhältnisse hauptsächlich in den beiden Arbeiten: „Die korrelativen Einflüsse des Kerns auf den Reifeprozess der Frucht“ und: „Parthenokarpie bei der Stachelbeere“, beide veröffentlicht in den landwirtschaftlichen Jahrbüchern 1910, klar gestellt. Im einzelnen, so betonte der Vortr., gibt es hier indessen noch viel zu untersuchen, da die chemische Seite der Jungfernerfrüchtigkeit, besonders hinsichtlich des Kernobstes, ein noch ganz unbearbeitetes Gebiet ist.

Auch die Frage wurde vom Vortr. aufgeworfen, ob Bäume, die stets Jungfernerfrüchte tragen, nicht ein geringeres Düngebedürfnis besitzen; denn da in die Kerne beträchtliche Mengen von Stickstoff und Phosphorsäure einwandern, so müßte bei solchen Bäumen nicht so leicht eine Erschöpfung durch die Ernte eintreten; sie müßten daher größere Neigung zum Blühen und Tragen zeigen. Diese Frage wurde dahin beantwortet, daß ein Baum mit kernlosen Früchten aller Wahrscheinlichkeit nach auch geringere Anforderungen an die Nährkraft des Bodens stellt. Ob er indessen imstande ist, häufiger zu blühen und Früchte zu tragen, wie ein Baum, der regelmäßig kernhaltige Früchte zur Entwicklung bringt, hängt weniger von der Ernährung als von dem inneren Wachstumsgesetz der Obstsorte ab. Die Düngungsfrage liegt hier also bei weitem nicht so einfach wie beim landwirtschaftlichen Körnerbau. Die Züchtungsversuche von Dr. Ewert gehen besonders darauf hinaus,

die natürliche Blüh- und Tragwilligkeit der Obstbäume zu erhöhen.

A. Stutzer, Königsberg: „Über Nitride in ihren Wirkungen auf Pflanzen.“ Vom Bericht-erstat-ter wurden Vegetationsversuche insbesondere unter Zugabe von Stickstoff-Silicium gemacht, um festzustellen, ob die Zersetzung dieser Verbindung unter Bildung von Ammoniak im Boden so schnell erfolgt, daß die Pflanzen von Ammoniak einen wesentlichen Nutzen haben. Das Ergebnis bestand darin, daß innerhalb einer ganzen Vegetationsperiode zu wenig Ammoniak erzeugt wird, um mit Aussicht auf praktischen Erfolg das Nitrid als Düngemittel verwenden zu können. Ein anderes Nitrid wirkte nicht günstiger. Die Fabrikanten verfolgen das Ziel, die Nitride durch Behandeln mit Lauge oder mit Säuren unter Druck in Ammoniak und in wieder nutzbare Nebenprodukte zu verwandeln, was als der richtige Weg bezeichnet werden muß. Sollten in Zukunft Nitride noch billiger als bisher hergestellt werden können, so würde ihre direkte landwirtschaftliche Verwertung doch kaum in Frage kommen.

H. Fresenius, Wiesbaden: „Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid.“ Vortr. hat gemeinsam mit Brinton Versuche über die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid durchgeführt. Zunächst wurden außer einer Lösung chemisch reinen Platinchlorides, enthaltend 100 g metallisches Platin im Liter, Lösungen der folgenden reinen Salze dargestellt: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorbarium. Von dem reinen bis zur Beendigung des Dekreptierens erhitzten Chlorkalium wurden 20,6052 g in zwei Liter Wasser gelöst, von dem reinen Chlornatrium 20,567 g in zwei Liter. Zur Herstellung der Lösung von reinem Chlorcalcium wurde reiner isländischer Doppelspat, dessen der Formel entsprechende Zusammensetzung durch wiederholte Analysen festgestellt war, fein gepulvert und dann im Platintiegel gelinde erwärmt. Von diesem Material wurden 8,7758 g abgewogen, mit Wasser übergossen und in chemisch reiner verdünnter Salzsäure in geringem Überschuß aufgelöst. Die Lösung wurde durch Kochen von Kohlensäure befreit und dann auf ein Liter aufgefüllt. Sie enthielt 9,7314 g CaCl_2 und naturgemäß noch eine geringe Menge freier Salzsäure. Für die Herstellung des reinen Chlormagnesiums wurde chemisch reine Magnesia verwendet, welche aus oxalsaurer Magnesia durch Glühen hergestellt war. 4,6366 g dieser reinen Magnesia wurden mit destilliertem Wasser übergossen und in chemisch reiner, verdünnter Salzsäure in geringem Überschuß aufgelöst und zum Liter aufgefüllt. Die Lösung enthielt 10,944 g MgCl_2 und eine geringe Menge freier Salzsäure. Die Lösung reinen Chlorbariums enthielt 10% $\text{BaCl}_2 + 2 \text{aq}$. Bei der Prüfung auf Alkaliverbindungen erwiesen sich die Lösungen des Chlorcalciums, Chlormagnesiums und Chlorbariums als alkalifrei.

Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid in der reinen Chlorkaliumlösung wurden 50 ccm der Chlorkaliumlösung, enthaltend 0,5156 g Chlorkalium, entsprechend 0,3259 K_2O in einer Porzellanschale mit 13,5 ccm einer Lösung reinen Platinchlorids, welche im Liter 100 g metallisches Platin enthielt, versetzt und auf dem Wasserbade

zur Syrupkonsistenz eingedampft. Es wurde sodann eine genügende Menge 80 volumprozentigen Alkohols zugesetzt, mit einem Glasstabe gerieben, auf ein aschefreies Filter filtriert, mit 80% Alkohol gewaschen, bis das Filtrat vollständig farblos ablief. Sodann wurde das Filter mitsamt dem Kaliumplatinchlorid getrocknet, der Niederschlag vom Filter getrennt und der auf dem Filter verbliebene Rest mit heißem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde in einer gewogenen Platinschale zur Trockene verdampft, dann fügte man die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, trocknete bei 130 Grad und brachte zur Wägung. Da das Kaliumplatinchlorid Knöllchen enthielt, wurde die ganze Menge in der Platinschale, in welcher sie sich befand, mit heißem Wasser gelöst und sodann auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Es schied sich das Kaliumplatinchlorid in einer dünnen Lage auf der Oberfläche der Platinschale ab und wurde wieder bei 130 Grad getrocknet und gewogen. Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß das Kaliumplatinchlorid keine Knöllchen enthalten darf, weil diese das eingeschlossene Wasser auch bei sehr langem Trocknen nicht vollständig abgeben. Bei knöllchenfreiem Kaliumplatinchlorid erhält man nach 2 bis 3 stündigem Trocknen bei 130 Grad sehr genaue Resultate bei Mengen von etwas über 1,5 g Kaliumplatinchlorid. Es wurde der Versuch mit einer geringeren Menge Platinchlorid, nämlich mit nur 10 ccm der Lösung wiederholt und es zeigte sich, daß 3 Stunden Trocknen ausreicht, um Gewichtskonstanz zu erzielen, bei längerem Trocknen erhält man etwas zu niedrige Werte. Es wurden sodann Versuche mit Mischungen der Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium gemacht, indem 50 ccm jeder dieser Lösungen mit 20 ccm der Platinchloridlösung versetzt wurden. Die Lösung wurde dann genau so behandelt wie bei dem vorigen Versuche. Sodann wurden die Untersuchungen mit wechselnden Mengen der verschiedenen Lösungen angestellt, so mit 75 ccm Chlornatrium, 50 ccm Chlorkalium und 23 ccm Platinchloridlösung, sodann mit je 50 ccm Chlornatrium- und Chlorkaliumlösung und 16 resp. 12, 10, 8 ccm Platinchloridlösung. Aus den Versuchen geht hervor, daß es bei Vorhandensein annähernd gleicher Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium zweckmäßig ist, die Menge der Platinchloridlösung in der Weise zu berechnen, daß man das Gesamtgewicht von Chlornatrium und Chlorkalium als Chlornatrium annimmt, danach die Menge der Platinchloridlösung berechnet und noch einen kleinen Überschuß gegenüber der so berechneten Zahl anwendet. Man kann aber mit der Menge der Platinchloridlösung auch etwas heruntergehen, wenn nur die verwandte Menge ausreicht, um nicht nur alles vorhandene Chlorkalium in Kaliumplatinchlorid, sondern auch alles vorhandene Chlornatrium in Natriumplatinchlorid überzuführen. Verwendet man weniger Platinchlorid, dann werden die Ergebnisse erheblich schlechter. Versuche mit Mischungen von Chlornatrium-, Chlorkalium- und Chlorcalciumlösungen wurden sodann ausgeführt, es wurden je 50 ccm der drei genannten Lösungen verwendet und einmal ohne Abscheidung des Calciums gearbeitet, das andere Mal so, daß Calcium abgeschieden wurde; zu diesem Zwecke wurden die

Lösungen mit Ammoniakflüssigkeit bis zur neutralen Reaktion versetzt, sodann wurde reines Ammoniumkarbonat zugefügt, nachdem sich der Niederschlag von Calciumkarbonat gebildet hatte, wurde er abfiltriert, und mit reinen mit einer Spur Ammoniak versetztem Wasser gewaschen. Nachdem Filtrat- und Waschwasser in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft waren, wurde der Trockenrückstand auf ein Uhrglas gebracht, die Porzellanschale mit reinem destilliertem Wasser abgspült, die so erhaltene Lösung in einer gewogenen Platinschale eingedampft und die Salzmasse portionsweise zugefügt, nachdem jedesmal die Ammonsalze durch gelindes Erhitzen vertrieben waren. Sodann wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst und einige Tropfen einer reinen Ammoniumkarbonatlösung zugefügt. Von der entstehenden geringen Trübung wurde abfiltriert und der Rückstand ausgewaschen. Die Lösung wurde in derselben Platinschale zur Trockene verdampft und durch gelindes Erhitzen von den Ammonsalzen befreit. Sodann löste man im Wasser, brachte in eine Porzellanschale, versetzte mit 17 ccm der Platinchloridlösung, dampfte zur Syrupkonsistenz ein, versetzte mit einer genügenden Menge 80% Alkohol, zerrieb fein, ließ einige Zeit stehen, filtrierte auf ein aschenfreies Filter, wusch mit 80% Alkohol aus und behandelte dann weiter wie früher. Die Versuche zeigen, daß bei Anwesenheit von viel Chlorcalcium man zu hohe Werte für das K_2O erhält, wenn das Calcium nicht abgeschieden wird; scheidet man es dagegen vor dem Zusatz der Platinchloridlösung ab, so erhält man durchaus befriedigende Resultate. Es folgten dann Versuche mit Mischungen von Chlorkalium-, Chlornatrium- und Chlormagnesiumlösungen. Auch hier zeigte es sich, daß bei Anwesenheit von ziemlich viel Chlormagnesium ohne vorherige Abscheidung der Magnesia etwas zu hohe Resultate erhalten werden; scheidet man aber die Magnesia vor der Behandlung mit Chlorplatin ab, so bekommt man, wie zu erwarten, durchaus befriedigende Resultate. Der nächste Versuch wurde mit einer Mischung von Chlorkalium- und Chlorbariumlösung gemacht. Wie voraus zu sehen war, liefert die Bestimmung bei Anwesenheit von nicht unerheblichen Mengen von Chlorbarium zu hohe Resultate. Ein Versuch mit Abscheidung des Chlorbariums vor der Behandlung mit Platinchloridlösung wurde nicht ausgeführt. Die letzten Versuche bezogen sich auf Mischungen von Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen unter Anwendung von Alkohol verschiedener Stärke. Es wurden verwendet 95%, 85%, 70%iger Alkohol. Die Untersuchungen ergaben, daß bei Verwendung von 70%igem Alkohol die Werte stets zu niedrig ausfallen, mit 95%igem Alkohol erhält man zu hohe Resultate, mit 85%igem Alkohol sind die gefundenen Werte befriedigend. Votr. empfiehlt, nicht vom 80%igem Alkohol abzugehen. Bei Verwendung stärkeren Alkohols liegt die Gefahr nahe, daß das Natriumplatinchlorid teilweise reduziert wird, es bleibt demnach nach dem Auswaschen eine kleine Menge von Chlornatrium im Kaliumplatinchlorid und die Werte werden zu hochgefunden, wenn man nicht nochmal den Niederschlag reinigt.

Gemeinschaftliche Sitzung mit den Abteilungen Physik, Reine und angewandte Chemie, Pharmazie, Bo- tanik und Mathemat. und physikal. Unterricht.

Dienstag 20. September vorm. 8 $\frac{1}{2}$ Uhr.

Der Vorsitzende Geheimrat Stutzer begrüßt die Erschienenen und dankt namentlich den drei Herren Regierungspräsidenten von Ostpreußen für das Interesse, das sie durch ihre Anwesenheit für den Kongreß bekundeten.

Dr. N. Caro, Berlin: „*Moorkultur und Torfverwertung*.“ Die Verwertung des Torfes als Brennstoffmaterial kann bei uns nur eine sehr beschränkte lokale Bedeutung erlangen und kann keinesfalls als ein ausschlaggebender Faktor in der Frage der Moorverwertung angesehen werden.

Es ist seit langem daran gearbeitet worden, die im Torfe gebundenen Energievorräte rationell zu verwerten, in erster Reihe die Heizenergie desselben. Es sind ungemein viele Methoden zur Herstellung von Brenntorf oder hochwertiger Heizprodukte wie Halbkoks, Torfkoks usw. erfunden und industriell versucht worden; es sind die mannigfachsten Verwendungsarten des Torfes in Vorschlag gebracht und auch ausprobiert worden, wie z. B. die Herstellung von Spiritus, Papier, sonstigen Faserstoffen u. dgl. m. Von diesen Methoden haben die allermeisten versagt und nur pekuniäre Verluste gebracht, die wenigsten haben einen beschränkten Erfolg aufzuweisen gehabt.

Von der bekannten Methode des kürzlich verstorbenen Dr. Ludwig Mond in London zur Vergasung von Kohle ausgehend, hat Votr. das Verhalten des Torfes bei Einwirkung von Wasserdampf bzw. Luft und Wasserdampf untersucht und auf Grund der erhaltenen Resultate gemeinsam mit Prof. Frank in Charlottenburg eine Methode zur wirtschaftlichen Verwertung des Torfes ausgearbeitet, die die Übelstände der bisher verwendeten Verfahren vermeidet. Das Verfahren besteht darin, daß man Torf in Generatoren der Einwirkung von Luft und Wasserdampf unterwirft und hierbei die gesamte Torfsubstanz (mit Ausnahme der Asche) in ein heizkräftiges Gas verwandelt, daneben aber noch eine Reihe wertvoller Nebenprodukte gewinnt. Dieses Verfahren ist durch die auf Initiative des Kommerzienrats Wahlen in Köln gegründete, unter Leitung des Dr. Hamers stehende Deutsche Mondgas- und Nebenprodukten G. m. b. H. angewendet und technisch vervollständigt worden und wird nun großindustriell betrieben.

Für den für Vergasung von Kohle oder ähnlichen Brennstoffen üblichen Generatorprozeß läßt sich auch ein trockener, stückiger Torf verwenden, der ein sehr stark mit Teernebeln verunreinigtes Gas liefert, das nach der Reinigung von Teer aber gut verwendbares Heiz- oder Kraftgas ergibt.

Caro und Frank haben nun gefunden, daß, wenn man den Vergasungsprozeß derart leitet, daß die Trocknungs- und die Destillationsperiode (Zerfallperiode) räumlich und zeitlich zusammenfallen, man zur Vergasung einen Torf mit bis zu 60% Wasser, auch grusigen Torf verwenden kann, da dann doch in die eigentliche Gasbildungszone (Ver-

brennungszone) stückiger Koks gelangt, bzw. Koks, der gut durchlässig ist. Dieses Verhalten ist aber für die Torfausnutzung von ganz besonderer Bedeutung, denn es gibt zum ersten Male die Möglichkeit, industriell einen Torf mit 50—60% Wasser zu verwenden, und zwar auch in grusiger Form, also ein Material, das durch Naturtrocknung den größten Teil des Jahres gewonnen und ohne besondere Schwierigkeiten aufbewahrt werden kann.

Dadurch, daß die Vergasung, wie bei dem Mondschen Prozeß durch ein Gemisch von überschüssigem Wasserdampf bewirkt, und daß, als neues Mittel, das zugeführte Luft- und Dampfgemisch vor dem Eintritt in den Generator stark überhitzt wird (auf 400—450°), werden außerdem bis zu 85% des im Torf vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak gewonnen.

Diese Möglichkeit der Ausnutzung des Stickstoffes in Form des schwefelsauren Ammoniums ist für die wirtschaftliche Bedeutung des Verfahrens von ausschlaggebender Bedeutung. Pro Tonne Torf Trockensubstanz erhält man bei dem üblichen Gehalte der Hochmoore von 1% Stickstoff rund 40 kg schwefelsauren Ammoniaks im Werte von 8,50 M und bei einem Stickstoffgehalte von 2%, wie er oft in Übergangs-moorhaltigen Hochmooren vorkommt, 80 kg schwefelsauren Ammoniaks im Werte von 17,00 M.

Für die Kraftzeugung disponibel verbleibt bei diesem Verfahren so viel des gewonnenen Kraftgases von 1250—1350 WE. pro Kubikmeter, daß pro Tonne Torftrockensubstanz 650—750 PS-Stunden und bei kontinuierlichem Betriebe 900 PS-Stunden effektiv elektrisch erhalten werden, die naturgemäß, da die Betriebs- und Gewinnungskosten zum Teil oder ganz aus dem Erlöse des schwefelsauren Ammoniums gedeckt werden, billig (ab Werk geliefert) zu stehen kommen.

In welcher Weise sich so industrielle und landwirtschaftliche Interessen vereinigen lassen, ist aus der der Vollendung nahen, nach diesem System erbauten Elektrizitätszentrale im Dammer Moor, Provinz Hannover, zu ersehen. Hier ist eine Zentrale für 4000 PS erbaut, in der zunächst nur 2000 PS dem Betriebe übergeben werden. Sie versorgt ein weitverzweigtes Netz, an erster Stelle die Stadt Osnabrück, die zwar ein eigenes Elektrizitätswerk besitzt, aber billiger die Kraft aus der Torfzentrale bezieht, als sie sich solche selbst herstellen kann, und außerdem 5 rein ländliche Kreise mit ca. 30 ländlichen Gemeinden.

Mit der Lösung der Frage der Ausnutzung der Moore als Kraftquelle wird hier auch ein zweites Problem der Lösung näher gebracht: die Versorgung der deutschen Landwirtschaft mit billigen, im Inlande hergestellten stickstoffhaltigen Düngemitteln.

Die Verwertung der Moore zur Erzeugung der Elektrizität gibt die Möglichkeit, sich von der Abhängigkeit Deutschlands von den großen Wasserkraften des Auslandes zu befreien, einmal durch die Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak als Nebenprodukt der eigentlichen Torfvergasung, sodann durch billige Herstellung der Elektrizität, die in Verbindung mit der Kraft sparenden Kalkstickstoffindustrie die Herstellung von Kalkstickstoff oder schwefelsaurem Ammoniak aus der Luft

auch in Deutschland in großem Maßstabe wirtschaftlich macht.

Für die Lösung des Problems der inneren Kolonisierung ist das Verfahren von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Bei einer Durchschnittstiefe von 3 m werden pro Hektar 30 000 cbm Rohort und rund 6000 t Torf mit 50% Wasser gewonnen. Diese ergeben rund 2 000 000 PS-Stunden oder 270 PS Jahre. Durch eine ständig betriebene Zentrale von 4000 PS, wie solche bei Osnabrück in Betrieb kommt, werden jährlich rund 16 ha Moor enttorft und der Vehnkultur zugänglich gemacht. Da nun die Enttorfung nach und nach erfolgt, und ca. die 20fache Fläche des Jahresbedarfes in Angriff genommen wird, so werden auf diese Weise alle 20 Jahre ca. 320 ha der Kultur und Besiedlung erschlossen.

Die Ausnutzung der in Mooren gebundenen Kraftvorräte, die unserer Generation vorbehalten worden ist, erfordert ein inniges Zusammenarbeiten der Landwirtschaft und Industrie. Sie ist aber nicht nur für alle Zweige des vaterländischen Gewerbetriebs von Wert, sie ermöglicht auch eine gesunde und wirtschaftliche Ansiedlung eines großen Bevölkerungszuwachses und nicht minder eine hygienische Ausgestaltung der landwirtschaftlichen und industriellen Betriebe in großen, der Kulturarbeit bisher entzogenen Teilen unseres Vaterlandes.

Grüß, Friedrichslagen: „*Botanische Mikrochemie*,“ Vortr. gab zunächst einen geschichtlichen Überblick und zeigte, daß das Problem, an dessen Lösung nicht bloß Biologen, sondern auch Chemiker beteiligt sind, weit in die Vergangenheit zurückgreift. 1809 bemerkte Götting, daß ein Gemenge von Guajakharz, arabischem Gummi, Zucker und Minzenwasser allmählich sich blau färbt, und daß die Färbung besonders schnell durch ein Gemisch von Alkohol und Salpetersäure hervorgerufen wird. Blaufärbungen des Guajakharzes mit Pflanzensekreten wurden dann noch von Planché, Wollaston, Taddéy und Rudolphi beschrieben. Eine Erklärung der Guajakfärbung versuchte Schönbein 1868 zu geben; nach seiner Ansicht ist in dem Pflanzensaft, welcher Guajak an der Luft bläut, ein Produkt enthalten, welches den Luftsauerstoff zu Ozon zu oxydieren vermag; Ozon wirke dann auf Guajak und oxydiere dieses unter Blaufärbung, welche im Licht langsam verschwindet und auch nicht auftritt, wenn der Pflanzensaft vorher aufgekocht wird. Er beobachtete auch zuerst, daß Malzextrakt in Gegenwart von Wasserstoff-superoxyd Guajaklösung intensiv blau färbt, während Hefe ungefärbt bleibt, aber eine heftige Sauerstoffentwicklung hervorruft. Bertram suchte den die Blaufärbung des Guajaks bewirkenden Körper aus dem Zellsaft durch alkoholische Fällung darzustellen, er zeigte, daß dieser ein Enzym, ein lösliches Ferment sei, welches auf verschiedene Körper der Phenolreihe als Sauerstoffüberträger wirken kann. Er stellte diesen Vorgang bei der Einwirkung auf Pyrogallol in Vergleich mit den Vorgängen bei der Atmung. Er nannte das Enzym Laccase.

Claude Bernard hatte bei der Untersuchung der Oxydationsprozesse im Blute festgestellt, daß mit der Sauerstoffabsorption der Zuckergehalt verschwindet, spätere Forscher nah-

men die Gegenwart einer Oxydase als Agens für diese Erscheinungen an. Die Oxydase ist dann als ein Peroxyd angesehen worden, welches bei Zutritt der Luft aus den oxydablen Körpern des Zellsaftes entsteht. Beim Zerfall dieses Peroxyds wird Sauerstoff abgegeben. Bach und Chodat nahmen an, daß in den Pflanzensäften ein Enzym, eine Peroxydase vorhanden ist, welche selbst nicht oxydierende Wirkungen besitzt, aber in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren vermag. Nach ihrer Ansicht ist die Peroxydase verbunden mit einer Oxydase. Es können jedoch nicht alle Fälle in der Natur mit der Ansicht von Bach und Chodat erklärt werden, so z. B. nicht die Keimung bei Diastase. Untersucht man das pflanzliche Gewebe mit der Guajakwasserstoffsuperoxydreaktion, so tritt meist Färbung auf, wo Diastase gebildet wird. Mit der Guajakreaktion ist der Verlauf der Keimung verfolgbar; in der Stärke ist nicht nur ein verzuckerndes Enzym enthalten, sondern neben der Diastase bringt das Korn auch Peroxydase hervor. Die Zusammensetzung der Pflanzensäfte läßt sich nach der Methode der Capillarisation untersuchen, läßt man Farbstoffgemenge auf ausgespanntes Filtrierpapier auftropfen, so breiten sie sich verschieden aus und zeigen verschiedene Capillarisationssubstanzen. Ähnlich verhalten sich Pflanzensäfte. Man teilt, nachdem die Säftebewegung aufgehört hat, das erhaltene kreisförmige Feld in eine Anzahl Sektoren, welche man mit verschiedenen Reagenzien behandelt, man erhält auf diese Weise ein Chromogramm, aus welchem die Zusammensetzung der Stoffe zu ersehen ist. Es konnte gezeigt werden, daß in den stärkehaltigen Geweben weder Lösungsenzyme noch Peroxydase sich entwickeln, daß jedoch wenige Aleuronzellen genügen, um sie hervorzurufen. Auf diese Weise kann man zeigen, daß Oxydase wirksam ist an allen Stellen, wo Mehlkörper sich auszubilden beginnen; die Guajakreaktion tritt nicht auf, wo sich Enzyme bilden. Bringt man einen Pflanzenembryo auf Stärkepapiert, so sieht man, daß, je weiter die Keime vorschreiten, desto mehr Sekret abgeschieden wird. Als geeignetes Reagens auf Peroxydase fand Vortr. das Ursohartarat mit Wasserstoffsuperoxyd; in Gegenwart von Peroxydase erscheint eine schieferartige Färbung, während ohne dieselbe durch Autoxydation Braunfärbung auftritt. Die Antioxydase wird von der Aleuronschicht abgesondert und soll die Oxydation und damit die Schwächung der Diastase verhindern. Durch die Capillarisationmethode kann man erkennen, wie der Zellsaft sich mit der Zeit verändert, die Bilder sind zu verschiedenen Zeiten verschieden. So kann man bei Hefe zeigen, daß die Oxydasereaktion zunimmt nach langem Lagern an der Luft, die reduzierenden Enzyme nehmen beim Lagern ab. Bei den Lakterinspilzen konnte bei der Untersuchung gezeigt werden, daß die Oxydasereaktion mit der Tyrosinasereaktion übereinstimmt, daß wir es also hier nur mit einem Körper zu tun haben. Die Methode der Capillarisation stellt ein wesentliches Hilfsmittel zur Analysierung der Pflanzensäfte dar, besonders wenn mit geringen Substanzmengen gearbeitet werden soll.

Gemeinsame Sitzung

der Abteilungen Physik und Instrumentenkunde,
Reine und angewandte Chemie und Mathemat. und
physikalischer Unterricht

im großen Hörsaal des physikal. Instituts.

E. Pauli, Koblenz. „Über unsichtbare Phosphoreszenz.“ Während kurz nach Entdeckung der Röntgenstrahlen ultraviolette Phosphoreszenz zuerst von den Physikern Winkelmann und Straubel an Flußspath nachgewiesen wurde, ist bisher ultrarote Phosphoreszenz experimentell noch nicht beobachtet worden. Die Untersuchungen des Vortr. wurden an leuchtenden Erdalkalisulfiden angestellt; mit Hilfe der Photographie und geeignet sensibilisierter Platten gelang es, alle bisher unbekannt gewesenen ultravioletten und ultraroten Emissionsbanden der Erdalkaliphosphore nachzuweisen. Es zeigte sich, daß die Calciumphosphore die stärkste und häufigste ultraviolette Phosphoreszenz besitzen, weniger ist dies bei Strontiumphosphoren der Fall, während Bariumphosphore keine ultraviolette Phosphoreszenz aufweisen. Als weiteres Resultat ergibt sich, daß immer dieselben Banden emittiert werden, unabhängig davon, ob das Präparat durch Sonnenlicht, Zuckfunkenlicht, Kathodenstrahlen oder Röntgenstrahlen erregt worden ist. Ultrarote Phosphoreszenz ist eine recht seltene Erscheinung, nur in vier Fällen gelang ihr Nachweis. Bei drei Versuchen waren Expositionsdauern bis zu 50 Stunden nötig. Im weiteren Verlauf der Untersuchung zeigte es sich, daß die unsichtbare Emission einen wesentlichen Einfluß auf das sichtbare Leuchten desselben Präparates haben muß. Kurzes schnell verblappendes Leuchten wird durch vorhandene ultrarote Phosphoreszenz bewirkt, während lang und kräftig leuchtende Präparate meist entsprechende ultraviolette Emissionsbanden zeigen. Dadurch wird das so außerordentlich verschiedene Verhalten verschiedener Präparate in bezug auf ihr Nachleuchten erklärt. Theoretisch liefert die Arbeit einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Anschauungen von Geheimrat Leonard, Heidelberg — dessen Assistent der Vortr. während längerer Zeit war — über die gesamten Vorstellungen von dem Wesen der Phosphoreszenz. — Schließlich ist es dem Vortr. noch gelungen, solche Präparate künstlich herzustellen, die nur ultraviolettes oder ultrarotes Leuchten zeigen. Ersteres war Calciumsulfid mit einem Zusatz von einem zehntausendstel Gramm Silber pro 1 g CaS, letzteres Strontiumsulfid mit einem Zusatz von zweihunderttausendstel Gramm Nickel pro 1 g SrS.

Lehmann, Jena: „Über ein Filter für ultraviolette Strahlen und seine Anwendung.“ Es gibt zwei Arten von Strahlenfiltern, Dispersionsfilter, und Absorptionsfilter. Die Dispersionsfilter gestatten eine sehr genaue und präzise Ausblendung eines bestimmten Spektralgebietes. Bekanntlich kommt man mit einem Prisma nicht aus, man muß zwei anwenden, indem man zwei Spektralapparate hintereinander setzt, daß der eine gleichsam ein Spiegelbild des anderen bildet. Ein derartiges Filter ist zuerst von Helmholtz zusammengesetzt worden zur Benutzung von ultraroten Strahlen. Vortr. hat selbst vor c. 10 Jahren ein ähnliches Filter

zur Benutzung von ultraroten Strahlen konstruiert. Aber weit einfacher sind die Filter, welche die Absorption des Lichtes benutzen. Es gibt ja eine ganze Reihe von Farbstoffen, welche bestimmte Farben absorbieren. Meist gelbe, blaue, grüne Strahlen. Um ein vollständiges Filter herzustellen, welches nur das ultraviolette Licht hindurchläßt, bedarf es aber noch anderer Substanzen, die auch die Wärmestrahlen absorbieren. Man muß also ein kombiniertes Filter anwenden. Der Vortr. hat ein solches zusammengesetzt und zeigt mit demselben außerordentlich schöne Fluoreszenzerscheinungen. Die fluoreszierenden Körper fluorescieren auch in besonderer Stärke, weil sie nur von ultravioletttem Licht beleuchtet werden. Sehr schön sind die Fluoreszenzerscheinungen von Lösungen, bei denen man auch sehr gut das Fluoreszenzspektrum beobachten kann. Uranglas fluoresciert mit mehr als Kerzenstärke. Ebenso fluoresciert Didymglas, Chlorophyll. Chemisch interessant ist besonders, daß viele Präparate fluorescieren, aber nicht die reinen, sondern die technischen des Handels. Bei diesen Salzen fluorescieren aber auch nicht alle Teilchen gleich. Der Vortr. zeigt die Fluoreszenz von Pottasche, die rotglühend ist. Ihm erscheint daher das Verfahren für die chemische qualitative Analyse wertvoll; beim Sublimieren von Sublimat bilden sich Krystalle, die fluorescieren, aber nicht alle. So fluoresciert ein Krystall gelblichrot, ein anderer fast gar nicht; nur einzelne Punkte fluorescieren etwas weißlich. Die Punkte sind so klein, daß es sich wohl um molekulare Teile handelt, vielleicht sogar um ultramikroskopische. Der Mikrochemie eröffnet sich ein weites Feld. Die Krystalle, welche verschieden fluorescieren, unterscheiden sich auch nach ihrer Herstellungsweise. Über die Ursachen dieser Fluoreszenzerscheinungen ist dem Vortr. nichts bekannt, doch vermutet er als solche Verunreinigungen. Für den Mineralogen kann das Verfahren von Bedeutung werden, Flußspat fluoresciert sehr intensiv, aber es gibt sehr verschieden fluoreszierende Flußspate; sie unterscheiden sich auch durch ihre Herkunft; ebenso verhält sich Kalkspat. Daß das Verfahren auch für Physiologen von Interesse ist, zeigte Vortr. an den Fluoreszenzerscheinungen der Zähne, der Nägel, des lebenden Auges. Auch für die Bakteriologie kommt das Verfahren in Betracht, denn Bakterien, von denen man bisher nicht wußte, daß sie fluorescieren, tun dies in ultravioletttem Lichte.

Abteilung 7.

a. Mineralogie.

A. Johnsen, Kiel: „Wachstum und Auflösung der Krystalle.“ Redner sucht zum ersten Male eine Theorie zu begründen, welche Krystallwachstum und Krystallauflösung aus einem einzigen Prinzip herleitet und insbesondere jeder Erscheinung der Auflösung eine solche des Wachstums gegenüberstellt. Unter konstanten Bedingungen geht ein Krystallkörper (d. h. ein Krystall von beliebiger natürlicher oder künstlicher Form) in untersättigter Lösung durch Übergangsformen — „Auflösungskörper“ — hindurch in den „Endkörper der Auflösung“ über,

der bei weiterer Auflösung nur die Größe seiner Flächen, nicht aber deren Zahl und Art ändert; in übersättigter Lösung geht der Krystallkörper analog durch „Wachstumskörper“ hindurch in den „Endkörper des Wachstums“ über. Die Flächen dieser Endkörper ergeben, wenn man sie durch die Längen ihrer Achsenschnitte ausdrückt, im allgemeinen komplizierte Zahlen; diese Zahlen nähern sich den einfachen Zahlen des Hauyschen Gesetzes um so mehr, je weniger untersättigt oder übersättigt die Lösung ist, in der sich der Endkörper bildet. Hauys Gesetz der einfachen Zahlen gilt also im allgemeinen nur für einen Grenzfall, nämlich für die in gesättigter Lösung stabilen Flächen.

Die endgültige Flächenumgrenzung (Endkörper) des wachsenden Krystalles ist von dem Übersättigungsgrade abhängig, genau wie der endgültige Habitus (Endkörper) des sich auflösenden Krystalles von dem Untersättigungsgrade abhängig ist.

Ein idealer Krystall bleibt bei der Auflösung wie beim Wachstum konvex, nur auf unebenen Flächen bilden sich bei der Auflösung „Ätzgrübchen“, beim Wachstum „Wachstumshügel“; unterwirft man also einen ebenflächigen Krystall der Auflösung, so entstehen die Flächen des Auflösungskörpers an den Ecken und Kanten, als ob sie angefeilt würden, und wandern von hier jede mit einer konstanten, ihr unter den betreffenden Bedingungen eigentümlichen Geschwindigkeit nach dem „Urpunkt der Auflösung“ hin, in welchem der Krystall verschwindet; ebenso gehen beim Wachstum eines sich bildenden Krystalles die Flächen von dem „Urpunkt des Wachstums“ aus und verschieben sich parallel sich selbst jede mit einer konstanten, ihr unter den betreffenden Bedingungen eigentümlichen Geschwindigkeit.

Unterwirft man einen unregelmäßigen, d. h. „verzerrten“ Krystall dem Wachstum, so wird seine Form immer regelmäßiger, er wird stilisiert; unterwirft man ihn aber der Auflösung, so wird die Verzerrung immer stärker, er wird karikiert.

An den Endkörpern ändert sich, wie bemerkt, Zahl und Art der Flächen nicht, wohl aber ändert sich im allgemeinen das Größenverhältnis der Flächen; die Form des Endkörpers bleibt im allgemeinen nicht konstant und ist von der Form des Ausgangskörpers abhängig. Eine aus einem Krystall hergestellte Kugel bedeckt sich beim Wachstum mit Flächen kleinster Wachstumsgeschwindigkeit, bei der Auflösung aber mit Flächen größter Auflösungsgeschwindigkeit; unter Geschwindigkeit ist stets die Normalengeschwindigkeit der Flächenparallelverschiebung verstanden.

Alles dieses wird auf Grund besonderer mit Steinsalz angestellter Experimente aus einem einzigen Prinzip hergeleitet, dem Prinzip der „virtuellen Flächen“, d. s. alle an dem betreffenden Krystallkörper nicht reell auftretenden, aber denkbaren ebenen

Flächen, die man als Tangentialebenen an die Ecken und Kanten des Krystallkörpers legt, und von denen sich ebenda diejenigen in einer übersättigten oder untersättigten Lösung realisieren können, deren relative Verschiebungsgeschwindigkeiten in einem bestimmten Spielraum liegen.

In 22 der 32 Krystalsymmetrieklassen sind der Ursprung des Wachstums und derjenige der Auflösung miteinander sowie mit dem Schwerpunkte identisch und rein konstruktiv zu ermitteln; in den übrigen 18 Symmetrieklassen lassen sich die Ursprünge von vornherein nicht festlegen.

W. Meigen: „Über kohlensauren Kalk.“ Vortr. bespricht zunächst kurz die von ihm vor einigen Jahren aufgefundenen Reaktionen zur Unterscheidung von Aragonit und Kalkspat (Aragonitpulver färbt sich beim Kochen mit Kobaltnitratlösung nach kurzer Zeit lila, Kalkspat erst nach längerer Zeit hellblau; Aragonit gibt mit Ferrosulfatlösung einen dunkelgrünen, Kalkspat einen gelben Niederschlag). Während bei Kobalt und Eisen das verschiedene Verhalten von Aragonit und Kalkspat schon qualitativ zu erkennen ist, waren bei anderen Metallen hierzu quantitative Bestimmungen notwendig. Diese haben ergeben, daß bei Mn, Zn, Co und Fe^{II} die Umsetzungsgeschwindigkeit für Aragonit größer ist als für Kalkspat, während es sich bei Cu, Pb, und Ag umgekehrt verhält. Dies kann nicht auf verschiedene Löslichkeit zurückgeführt werden; eine Erklärung ist wohl nur möglich durch die Annahme, daß es sich um Molekularreaktionen handelt, und daß nicht nur die kristallographischen, sondern auch die chemischen Moleküle von Aragonit und Kalkspat verschieden sind. Mittels dieser Reaktionen hat Vortr. auch die bei der Fällung von Calciumsalzen mit Alkalicarbonaten entstehenden Niederschläge untersucht. Nach Rose entsteht hierbei in der Hitze im allgemeinen Aragonit, in der Kälte Kalkspat. Vortr. fand, daß sich das CaCO_3 zuerst immer amorph ausscheidet. In der Hitze wird es schnell

krystallinisch und gibt dann hauptsächlich Aragonit in Form feiner Nadelchen. In der Kälte geht es bei verd. Lösungen vorzugsweise in Kalkspat über. Bei Anwendung konz. Lösungen erhält man dagegen Sphärokrystalle, die sich qualitativ ähnlich wie Aragonit verhalten. Solche Sphärokrystalle hat Vater früher einmal auch bei Krystallisation aus verd. Lösung erhalten und als neue Modifikation des CaCO_3 erkannt. Vortr. kann dies bestätigen, da seine Krystalle das spez. Gewicht 2,56 besitzen (Vater 2,54). Außerdem unterscheiden sich diese Sphärokrystalle auch in ihrem Verhalten zu Mangansulfatlösungen sowohl vom Kalkspat wie vom Aragonit. Für diese neue Form des CaCO_3 wird der Name Vaterit vorgeschlagen.

b. Geologie.

H. Potonié: „Die Entstehung unserer Moore.“ Die brennbaren organogenen Gesteine, die Kaustobiolithe, zerfallen in drei Gruppen: 1. Die Saprolithe (Faulschlammgesteine), 2. die Humusgesteine und 3. die Lipolithe (Harze, Wachsharze u. dgl.). Die hervorragendste Rolle spielen bei uns die Humusgesteine. Ihre wesentlichste Bildungs- und Lagerstätte sind die Moore.

Zur Zeit des Tacitus besaß Deutschland außer natürlichen Wäldern in allen Teilen des Landes große und kleine sumpfige Gelände. In Norddeutschland gehörten die Sümpfe und Moore mit rund $\frac{1}{12}$ der gesamten Landfläche zu den charakteristischsten Geländeformen. Der heutige Forscher hat, zumal in den Kulturländern, das Gelände meist mühsam vor seinem geistigen Auge wieder erstehen zu lassen, um eine Anschauung zu gewinnen, wie es natürlicherweise war und ohne Kultur heute wäre.

Wegen der folgenden Ausführungen des Vortr. sei auf das ausführliche Referat über einen ähnlichen Vortrag verwiesen (S. 751), den er vor einiger Zeit vor dem Rhein.-westfälischen Bezirksverein deutscher Chemiker gehalten hat.

Abteilungssitzungen der medizinischen Hauptgruppe.

Abteilung 13.

Physiologie, physiologische Chemie, Pharmakologie.

Dr. Berg-Loschwitz: „Über Phosphorsäurestoffwechsel.“ Der Redner faßte die Resultate von Rösés und seinen eigenen Arbeiten in folgenden Sätzen zusammen: Die anorganischen Anionen (Phosphorsäure, Schwefelsäure) sind für den menschlichen Organismus als Bausteine nicht verwendbar, sondern dienen höchstens als Reizmittel. Als solche werden sie vom Körper wieder schleunigst ausgeführt, wobei sie zu ihrer Neutralisation den Körper seines Reservervoirs von Kationen, insbesondere von Kalk berauben. Die Calciumphosphate werden hauptsächlich als Tricalciumphosphat durch den Dickdarm ausgeschieden, wobei die sauren Phosphate dem Organismus Kalk entführen. Anstatt mit dem officinellen Dicalciumphosphat dem Körper Kalk zuzuführen, bewirkt man gerade das Gegenteil. Die Phosphate haben für den Körper

weder als Kalk- noch als Phosphorbaumaterial irgend welchen Wert. Ihre Verwendung sollte deshalb bei Rachitis, Tuberkulose und Neurasthenie ausgeschlossen sein. Calciumhypophosphit läßt u. U. ca. $\frac{2}{3}$ seines Kalkes im Organismus, ruft dabei aber allmählich eine Azidosis hervor, die Nephritikern, Gichtikern und bei Rachitis gefahrbringend werden kann. Als Phosphorbaumaterial ist es wertlos. Will man vermehrte Peristaltik oder vergrößerte Harnabsonderung erzielen, so greife man zum Calciumsulfat oder -Chlorid: auch diese Mittel lassen einen Teil ihres Kalkes im Organismus, erfordern dafür aber einen Zusehuß an Natrium oder Kalium seitens des Körpers. Wo dies vermieden werden soll, verwende man das Salz einer leicht verbrennbaren organischen Säure z. B. das Calciumlaktat, wenn man einen raschen und intensiven Kalkansatz erzielen will. Sonst ist unter allen Umständen das beste Kalkpräparat: ohne Nährsalzverlust bereitetes grünes Gemüse.