

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 39.

29. September 1911.

### 83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte. Karlsruhe vom 24.—30. September 1911.

#### Allgemeiner Bericht. I.

24. und 25. September.

War es die besonders große Zahl von angekündigten Vorträgen oder die Aussicht, Baden-Baden, die alte Bäderkönigin, unter fachmännischer Führung zu besuchen, oder war es Alt-Heidelberg's ewig frischer Zauber, oder war es vielmehr dies alles zusammen, in glücklichem Tagungsplan vereinigt, das diesmal die Kongreßteilnehmer in Scharen nach Badens Residenzstadt lockte?

Der Begrüßungsabend am 24./9. in dem an die Festhalle anstoßenden Stadtgarten verlief in der üblichen zwanglosen Weise. Um so festlicher aber war alles am Vormittag des 25./9. gestimmt, wo im großen Saal der Festhalle in Anwesenheit des Großherzogs von Baden die

#### Erste allgemeine Versammlung

stattfand. Prof. Kratzer, Karlsruhe, als 1. Geschäftsführer, eröffnete die Versammlung und gedachte der Sitzung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Karlsruhe im Jahre 1858, zog Vergleiche zwischen dem Stand der Wissenschaft von damals und von heute, und gedachte insbesondere des Physikers Heinrich Herz in Karlsruhe. Auch heute noch hat die Tagung ihre Bedeutung nicht verloren, ja sie hat daran als Mittel- und Sammelpunkt bei der heutigen Zersplitterung gewonnen. Schließlich klangen seine Worte aus in das Hoch auf Kaiser und Großherzog und das badische Haus. Darauf ergriff der Großherzog von Baden selbst das Wort und sprach Worte herzlicher Begrüßung. Ihm schloß sich Staatsminister von Dusch an im Namen der badischen Regierung. Oberbürgermeister Sigerist, der Rektor der Technischen Hochschule in Karlsruhe, Prof. Benndrath, begrüßten im Namen der Stadt und der Technischen Hochschule, in deren Räumen die weiteren Sitzungen abgehalten werden. Ihnen schloß sich der Rektor der Universität Heidelberg, von Duhn, an. Ihnen allen dankte der Vorsitzende, Prof. Dr. v. Frey, Würzburg, und gedachte der beiden Toten des letzten Jahres, van 't Hoffs und Kellners.

Zum Schluß gab er das Wort dem ersten Vortr. Prof. E. Fraas, Stuttgart, der: „Über die ostafrikanischen Dinosaurier“ sprach. Den Schluß dieser Versammlung bildete der Vortrag von

Prof. Dr. C. Engler, Karlsruhe: „Über Zerfallsprozesse in der Natur.“ Wie Energie und Materie in dem Weltbetrieb einen ewig sich wiederholenden Kreislauf des Aufbaus beschreiben, indem sie abwechselnd sich zu Sonnen vereinigen und von da

aus wieder in das Universum zerstrahlen und zerstäuben, um dann von neuem in einen solchen Kreislauf einzutreten, so bildet auch das organische Leben auf unseren Planeten einen Kreislauf. Im Gegensatz zu dem Weltbetrieb, an dem sich die Gesamtenergie und Gesamtmaterei beteiligen, nimmt an dem Kreislauf des organischen Lebens nur ein fast unendlich kleiner Teil der Materie teil, und die treibende Kraft der Sonne scheidet während einer jedesmaligen Umdrehung aus und muß durch neue Sonnenenergie ersetzt werden. Einige Fälle des abbauenden Teiles dieses Kreislaufes, des Vergehens der organischen Substanz und dessen Produkte werden näher besprochen.

Zur Klarstellung des Zusammenhangs zwischen Vergehen und Entstehen werden kurz die derzeitigen Ansichten über das erste Entstehen des organischen Lebens definiert: Die Generatio spontanea oder Selbstzeugung und die Panspermie oder die Lehre von den Kosmozoen. Nach der ersteren Ansicht können überall, auf jedem Weltkörper, wo die dafür günstigen Bedingungen vorhanden sind, lebende Organismen aus lebloser und organischer Materie entstehen und sich bis zu den höchst organisierten Lebewesen entwickeln, eine Meinung, die von jeher ihre Anhänger hatte, von Thales bis zu den Alchemisten, von Wagner, den wir im Faust an der Arbeit sehen, bis zu jenem englischen Physiker neuester Zeit, der irrtümlicherweise glaubte, durch Bestrahlung mit Radium in einer Gelatinelösung Leben hervorrufen zu können. Alle Versuche in dieser Richtung haben sich bisher als nichtig erwiesen, und man darf sich auch durch die glänzenden Ergebnisse der neuen Biologie, welche zeigen, daß man gewisse Lebenserscheinungen künstlich hervorrufen kann, wie z. B. am tierischen Ei durch chemische Mittel, trotz des großen darin liegenden Fortschrittes, nicht irre machen lassen. Noch immer trennt uns eine tiefe Kluft von der Lösung des Lebensproblems, und was die moderne Wissenschaft darin geleistet hat, das läßt sich doch nur etwa vergleichen mit dem künstlichen Erwecken eines Tiefschlummernden gegenüber dem Erwecken eines Toten.

Nach der Lehre von den Panspermen war das Leben gleich Energie und Materie von Uranfang an vorhanden, und es sei eben so aussichtslos, den Uranfang des Lebens oder den von Energie und Materie ergründen zu wollen. Die Verbreitung des Lebens denkt man sich dabei durch kleinste

Urkeime, die gemäß der Annahme Arrhenius' mittels des Strahlungsdruckes der Sonne durch das Weltall getrieben werden und überall zur Entwicklung kommen können, auf jedem Weltkörper, wo die für deren Wachstum erforderlichen Bedingungen vorhanden sind, wie z. B. auf der Erde, vielleicht auch auf dem Planeten Mars und Venus, nicht wahrscheinlich auf den übrigen Planeten, weil hier die Temperatur zu hoch oder zu niedrig ist. In der organischen Substanz der Lebewelt nimmt der Kohlenstoff eine besondere Stellung ein. Um ihn gruppieren sich die übrigen Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff usw. Seiner staunenswerten Kombinationsfähigkeit, d. h. der Fähigkeit seiner Atome, sich mit anderen Atomen und mit sich selbst zu Tausenden der vielartigsten Verbindungen zu vereinigen, verdankt die lebendige organische Substanz ihre wunderbare Gestaltung. Er ist durch diese Fähigkeit unter den für die Betätigung derselben auf unserem Planeten vorhandenen, besonders günstigen Bedingungen zur Herrschaft über die übrigen Elemente gelangt. Sein Kreislauf bietet deshalb besonderes Interesse, auch in diesem abbauenden Teil. Nachdem er aus der Kohlensäure der Luft in die Pflanzen gelangt ist und dort mit anderen Elementen die Pflanzensubstanz: Stärkemehl, Zellstoffe, Zucker, Eiweiß usw. gebildet hat, wobei zugleich Sonnenenergie als chemische Energie aufgenommen wurde, können wir die Pflanzen als Akkumulatoren aufgespeicherter organischer Substanz, beladen mit aufgespeicherter Sonnenenergie, ansehen.

Mit dem Absterben einzelner Teile, zuletzt des Ganzen beginnt der Abbau, welcher auf drei verschiedenen Wegen erfolgen kann. Weitaus der größte Teil unterliegt der Verwesung, wobei als Endprodukte dieses unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft vor sich gehenden Prozesses wieder Kohlensäure und Wasser, die Ausgangsmaterialien, gebildet werden. Dabei erörtert der Vortr. insbesondere den Prozeß dieser langsamen Verbrennung und die Autoxydationstheorie. Das Wesentliche der letzteren ist, daß die Oxydation durch Vermittlung von Überträgern, „Induktoren“ (Autoxydatoren) oder „Katalysatoren“ erfolgt, wobei die Sauerstoffmoleküle sich vorübergehend als Ganzes an die Überträger anlagern, die ihn dann teilweise oder ganz an die sonstigen nicht oder doch nur schwer oxydablen Stoffe, die „Acceptoren“, weitergeben und so eine beschleunigte Oxydation und Zersetzung herbeiführen. Bei biochemischen Vorgängen in Pflanze und Tier, auch bei der Zersetzung derselben durch Verwesung spielt diese Übertragung und Beschleunigung der Wirkung des Sauerstoffs eine sehr wichtige Rolle. Als Induktoren und Katalysatoren wirken dabei die Oxydationsfermente (Oxydasen). Die auf diese Weise durch Verwesung „langsam verbrennende“ organische Substanz liefert dabei ebensoviel Wärme, als sie beim raschen Verbrennen mit Flamme entwickeln würde, nur wird sie wegen des langsamen Verlaufs und der ständigen Abkühlung meist nicht direkt wahrnehmbar. Bei einer Produktion an trockener organischer Substanz durch das Pflanzenleben der ganzen Erde von schätzungsweise jährlich 32 Milliarden Tonnen entspricht dies einer ungefähren Wärmeproduktion gleich derjenigen, die man durch Ver-

brennung von 18 Milliarden Tonnen Steinkohlen erhält, das ist etwa das 17fache einer Gesamtjahresförderung von Europa und Nordamerika. Die dadurch gebildete Kohlensäure, ca 48 Milliarden Tonnen, entspricht annähernd dem 50. Teil der Gesamtkohlensäure unserer Atmosphäre, ohne daß jedoch deren Kohlensäuregehalt dadurch beeinflußt würde, weil er durch Wiederassimilation durch die Pflanzen und durch andere bekannte Ursachen reduziert wird.

So wie der Übergang des Kohlenstoffs der Pflanzenreste in Kohlensäure durch Mikroben und Schmarotzer nur einen Umweg darstellt, so bedeutet auch der Abbau der Pflanzensubstanz auf dem zweiten Weg des Abbaus, als Nahrungsmittel der Tierwelt, nur einen Umweg, denn auch dabei findet eine langsame Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser statt, und der Sauerstoff der Luft wird auch im tierischen Organismus, besonders auf der Blutbahn durch Oxydationsfermente gemäß der Peroxydtheorie übertragen. Der Anteil der Atmungskohlensäure des gesamten Tierlebens dürfte, auf 5—10 Milliarden Tonnen pro Jahr geschätzt, höchstens etwa den 4.—5. Teil der Gesamtkohlensäure aus zersetzen Pflanzen betragen. Der Anteil, der durch den menschlichen Organismus erzeugt wird, mit rund 600 Millionen Tonnen im Jahr, etwa den 80. Teil.

Einen wissenschaftlich sowohl als auch für die Gestaltung unseres heutigen Kulturlebens interessanten Fall des Abbaus oder Zerfalls organischer Lebesubstanz haben wir in der Bildung von Kohle und Erdöl. Beides sind Reste, welche die zu ihrer vollständigen Zersetzung durch Verwesung nötige Sauerstoffmenge nicht gefunden haben, so daß anstatt einer Ablösung der organischen Substanz durch Autoxydation in nur flüchtige Produkte wie bei der Verwesung ein Fäulnisprozeß eintrat, bei welchem die Elemente der organischen Substanz durch innere Umlagerung nur teilweise verflüchtigt wurden, so daß schließlich je nach der Natur des Ausgangsmaterials besonders kohlenstoffreiche Dauerreste als Kohle, oder kohlenwasserstoffreiche Dauerreste als Bitumen oder Erdöl zurückblieben. Bedingung der Bildung dieser Produkte war deshalb, daß die in Frage kommenden pflanzlichen und tierischen Reste vor ihrer völligen Verwesung von der Luft abgeschlossen wurde, wodurch ihre vollständige Verflüchtigung durch Oxydation gehemmt oder ganz behindert wurde und jene Dauerreste zurückbleiben mußten. Der natürliche Zerfallsprozeß führte hier gewissermaßen in eine Sackgasse, und es bildeten sich jene gewaltigen Ansammlungen nicht völlig zersetzter organischer Reste, die nach vieltausendjähriger Ruhe erst in der Neuzeit allmählich durch Menschenhand gehoben und ihrer endgültigen Bestimmung der Oxydation zu Kohlensäure und Wasser, durch Verbrennung zugeführt wurden. Die Bedeutung der Kohle für unser Wirtschaftsleben und im Zusammenhang damit für unser ganzes Kulturleben bedarf keiner besonderen Betonung. In ihr ist die Sonnenenergie früherer Jahrtausende aufgespeichert, und sie ist, indem man sie verbrennt, die vornehmste Kraftquelle unserer in der Neuzeit zu so gewaltiger Entwicklung gelangten Industrie. In dem wirtschaftlichen Konkurrenzkampf der Völker spielt deshalb

der Kohlevorrat ihrer Territorien eine hochbedeutende Rolle: Je mehr Kohlen ein Land besitzt, umso längere Dauer scheint der Grundlage der Weiterentwicklung seiner Industrie gegeben. Es dürfte nicht ohne Interesse sein, zu erfahren, daß nach neuerer Schätzung im Jahre 1908 der Gesamtkohlevorrat Europas ungefähr 700 Milliarden Tonnen betrug, wovon auf das Deutsche Reich 416 Milliarden Tonnen, auf Großbritannien 193, auf Belgien 20, auf Frankreich 19, auf Österreich-Ungarn 17 und auf Rußland 40 Milliarden Tonnen entfallen. Hiernach ist das Deutsche Reich mit seinen gewaltigen Kohlenlagern in Lothringen, Rheinland und Westfalen, vor allem auch in Schlesien im glücklichen Besitz von weit über der Hälfte des Gesamtvorrats an Steinkohle in Europa. Noch reicher gesegnet mit Kohle sind allerdings die Vereinigten Staaten von Nordamerika mit einem geschätzten Kohlevorrat von 680 Milliarden Tonnen. Europa und Nordamerika zusammen weisen somit einen Vorrat von rund 1400 Milliarden Tonnen auf. Macht man die allerdings willkürliche, doch wohl kaum übertriebene Annahme, daß die übrigen Erdteile zusammen, von denen bekanntlich Asien in China ganz gewaltige Kohlenlager besitzt, mindestens ebensoviel Kohlen haben, so kommt man auf einen ungefähren Kohlevorrat der ganzen Erde von gegen 3000 Milliarden Tonnen. Vollständig verbrannt ergäben jene 1400 Milliarden Tonnen Kohle bei nur 75% Kohlenstoffgehalt 3800 Milliarden Tonnen Kohlensäure. Da die Gesamtmenge der Kohlensäure unserer Atmosphäre aber nur ein Gewicht von 2400—2500 Milliarden Tonnen besitzt, so würde diese nur zu  $\frac{2}{3}$  ausreichen, um die in den Kohlenflözen Europas und Nordamerikas aufgespeicherten Kohlen zu bilden und nur zu etwa  $\frac{1}{3}$  für die Bildung des Gesamtkohlevorrats der Erde. Dabei ist aber noch zu berücksichtigen, daß bei der Verkohlung der Pflanzensubstanz sehr viel Kohlenstoff als Sumpfgas (Methangas) und Kohlensäure in Verlust gerät, so daß nahezu doppelt soviel Kohlensäure nur zur Bildung der europäisch-nordamerikanischen Kohlenlager erforderlich war, als die atmosphärische Luft im ganzen heute enthält. Sie ist ja auch in der Tat zur Zeit der Bildung der Kohlenlager, also zur Carbonzeit, auch noch zur Tertiärzeit erheblich kohlensäurerreicher gewesen als jetzt, womit wiederum höhere Temperatur und üppigere Flora und Fauna im Zusammenhang stehen.

Legt man die derzeitige Förderung an Steinkohlen zugrunde, so reicht der Gesamtchorrat für das Deutsche Reich noch auf 3000 Jahre, für Großbritannien 700, für das übrige Europa 900, Nordamerika 1700 Jahre. Allerdings liegen die Kohlenflöze größtenteils so tief, daß an ihre völlige Ausbeutung heutigen Tages der hohen Kosten wegen nicht zu denken ist. Indessen sind auch hierin solche technische Fortschritte mit Sicherheit zu erwarten, daß in späterer Zeit der Abbau dennoch möglich sein wird. Unter Hinzurechnung von 175 Millionen Tonnen Braunkohlen betrug die Gesamtförderung von Kohle im Jahre 1909 nicht weniger als 1100 Millionen Tonnen, entsprechend einem Kohlenwürfel von 900 m Seitenlänge oder gleich dem 290fachen Volumen der Cheopspyramide.

Nimmt man als rohe Gesamtwasserkraft der

Erde nach Prof. Rehbock 8 Milliarden, nach Flügel bis 10 Milliarden Pferdestärken an, davon in Europa nur 400 Millionen, Asien 5000, Afrika 1200, (die Zambosfälle allein 35 Millionen), Nordamerika 2300, (Niagarafälle 5 Millionen, Südamerika 1300, Australien 1,2 Millionen Pferdestärken, so sind zur Erzeugung derselben Kraft mittels Dampfmaschinen jährlich 70 Milliarden Tonnen Kohlen nötig, unser Gesamtchorrat an Steinkohlen Europas und Nordamerikas (1400 Milliarden Tonnen) wäre damit in 20 Jahren total aufgebraucht. Da aber von der rohen Gesamtwasserkraft nach Rehbock nur etwa  $\frac{1}{16}$  ausnutzbar sein dürfte, so daß sich die praktisch verwertbare Wasserkraft der Erde auf etwa 500 Millionen Pferdestärken reduziert, vermindert sich der jährliche, der Wasserkraft äquivalente Kohlenbedarf auf 4,4 Milliarden Tonnen. Immerhin müßte dafür die natürliche Kohlenförderung auf das 4 fache gesteigert werden. Man muß hoffen, daß der derzeitige so geringe Nutzeffekt der Kohle in den Dampfmaschinen von nur 15% der theoretischen Energie baldigst, vielleicht auf elektrischem Wege, wesentlich erhöht und damit der derzeitigen Kohlenschwund gesteuert werde.

Immerhin, es kommt der Tag, an welchem unser jetzt noch gewaltiger Kohlevorrat verbraucht sein wird, und wenn bis dahin keine andere Energiequelle für industrielle Zwecke gefunden ist, so wird eine ganz andere Verteilung des industriellen Lebens auf der Erde die notwendige Folge sein. Da kommen dann vielleicht die alten Kulturländer Asiens mit ihrer Hälfte der Gesamtwasserkraft der Erde wieder zu ihrem historischen Recht. Demnächst folgten Amerika und Afrika, während Europa in die bescheidene Rolle industrieller Leistungsfähigkeit wie etwa vor dem Mittelalter zurück sinken müßte. Doch wer möchte wagen, zu behaupten, daß es dem menschlichen Geiste bis dahin nicht gelungen sein sollte, neue Wege einer direkteren Verwertung der Sonnenenergie oder andere neue Kraftquellen aufzufinden, Intelligenz und technisches Wissen zu noch höherer Geltung zu bringen als heute?

Neben der Kohle bildet das Erdöl einen zweiten Vorrat an Restsubstanz organischen Lebens. Auch dieses ist auf dem Wege seiner völligen Zersetzung durch Luftabschluß in eine Saekgasse geraten, aus der es durch Menschenhand befreit und seiner Bestimmung, der Verbrennung zu den Ausgangsmaterialien Kohlensäure und Wasser, zugeführt werden muß.

Während sich die Kohle in der Haupsache aus der Zellsubstanz und den sonstigen Kohlehydraten der Pflanzensubstanz gebildet hat, nimmt man jetzt fast allgemein als Urmaterial des Erdöls die flüssigen und festen Fette und Wachse irdischer und pflanzlicher Lebewesen an. Dabei kommt höchstwahrscheinlich ebensowohl die Makro- als die Mikrofauna und -flora in Betracht, in letzterer hauptsächlich wieder organisierte pflanzliche Gebilde wie Fettalgen, Diatomeen usw., von ersteren vorwiegend Kleintiere des Meeres und brakischer Küstenwasser.

Sowie man das in alten Gräbern häufig auftretende Leichenwachs oder Adipocire als das nach dem Wegfaulen und Verwesen der stickstoffhaltigen

organischen Substanz hinterbliebene, allerdings auch noch schon etwas veränderte menschliche Fett anzusehen hat, muß man annehmen, daß bei mangelndem oder ganz behindertem Luftzutritt in den mit Schlamm vermischten und von Schlamm bedeckten natürlichen Leichenfeldern tierischer Organismen sich nach dem Verschwinden der Nichtfettstoffe durch Fäulnis und Verwesung Massenreste von Fetten ansammeln. Ein ganz analoger Vorgang führt zu Ansammlungen pflanzlicher Fett- und Wachsreste. Das für die Erdölgenese wesentliche dieses Vorgangs liegt in der natürlichen Abtrennung bzw. Beseitigung der Nichtfettstoffe, der Muskelsubstanz, pflanzlichen Zellsubstanz usw. der abgestorbenen Organismen durch Fäulnis und Verwesung, denn ohne dies läßt sich eine plausible Erklärung für die Bildung der fast reinen Kohlenwasserstoffe des Erdöls aus tierischer und pflanzlicher Substanz nicht finden; müßten doch sonst im Fersteren Fall dem Erdöl große Mengen stickstoffhaltiger Öle, im letzteren Fall Kohlen bei gesellt sein, was nicht der Fall ist.

Es ist nun aber weiterhin auch noch gelungen, durch Erhitzen im geschlossenen Rohr unter starkem Druck tierische und pflanzliche Fette und Wachse künstlich in Erdöl umzuwandeln; da man annehmen darf, daß dieselbe Umwandlung auch in der Natur, und zwar in fast unendlich langen Zeiten auch bei erheblich niedriger Temperatur als beim Laboratoriumsversuch (3000—3500°) vor sich geht, ist damit eine ausreichend begründete Ansicht von der natürlichen Bildung des Erdöls gegeben.

Der noch vorhandene Vorrat an Erdöl in den verschiedenen Erdöllagern der Erde ist bis jetzt nicht sachgemäß eingeschätzt worden. Macht man aber einmal die Annahme, es ruhe etwa die 10fache Menge der von 1860 bis jetzt geförderten 540 Mill. Tonnen Erdöl im Schoß der Erde, so käme man auf einen noch vorhandenen Vorrat von rund 5000 Millionen Tonnen, welcher bei einer Jahresförderung von 50 Millionen Tonnen (1910: 44 Mill.) noch für 100 Jahre vorhalten würde. Ein Vielfaches davon dürfte kaum zu erwarten sein, höchstens das Doppelte, eher vielleicht weniger, so daß man, da eine nennenswerte natürliche Nachbildung nicht vorhanden ist, in absehbarer Zeit der Abnahme und dem Ende der Erdölproduktion entgegensehen muß; immerhin eine Kalamität im Hinblick namentlich auf die Bedeutung dieses Naturproduktes für die Kraftfahrzeuge zu Wasser, Land und Luft. Für geraume Zeit wird man sich noch durch Verschwelen der verschiedenen Bitumina, meist unfertigen Übergangsprodukten des Erdöls, helfen können.

Wie in der Kohle, so haben wir auch in dem

Erdöl ein Zerfallsprodukt, dessen Bildung durch Sonnenenergie vermittelt ist. Und die Flamme der Petroleumlampe ist Sonnenlicht und Sonnenwärme, die vor Tausenden und Millionen Jahren herübergestrahlt sind auf die Erde.

Zum Schluß berührt der Vortr. kurz die Frage nach der Quelle der Strahlungsenergie der Sonne. Der Gedanke, daß die gewöhnlichen chemischen Reaktionen etwa einer Art der Verbrennungsprozesse entstammen, mußte aufgegeben werden, weil das Gesamtmaterial der Sonnenmasse für eine solche Reaktion nur für etwa 5000 Jahre ausgereicht haben würde, während wir schon aus historischer Zeit wissen, daß ihr Alter ein viel höheres sein muß; sie hätte dann zu Zeiten Altbabylons, vor ca. 6000 Jahren, noch nicht gescheinen haben können.

Auch die Helmholzsche Kontraktionstheorie, wonach die strahlende Sonnenwärme auf ein Zusammenziehen der Sonnenmasse zurückgeführt wird, mußte aufgegeben werden, weil sie eine gleich starke Wärmeabgabe nur für einen Zeitraum von gegen 20 Millionen Jahren erklären kann, während das Alter gewisser geologischer Schichten, in denen man die Spuren lebender Organismen aufgefunden hat, auf ein Alter auch der letzteren zwischen 100 und 1000 Millionen Jahren schließen läßt. So wurde man nach der Entdeckung des Radiums mit seinem nach bisherigen Begriffen geradezu unerhörten Strahlungsvermögen zu der Ansicht geführt, daß sich im Innern der Sonnenmasse eine Anhäufung von Radium und verwandter Stoffe finden müsse, die die Quelle ihrer Energiefülle sei. Bedenkt man, daß 1 g Radium, indem es zerfällt, ungefähr 2000 Millionen calorische Einheiten abgibt, während 1 g Steinkohle bei der Verbrennung nur 7000 liefert, man also annähernd 6 Zentner Kohle verbrennen muß, um so viel Wärme zu erhalten, wie aus 1 g Radium erhältlich ist, so ergeben sich unter der obigen Annahme für die Deckung des Wärmeverlustes der Sonne Hunderte und Tausende von Millionen Jahren, zumal, da man zu der Annahme berechtigt ist, daß auch noch radioaktivere Stoffe als das Radium selbst sich im Sonneninnern befinden. Somit scheint es also nicht, wie man früher anzunehmen geneigt war, ein wärmeabgebender Bildungsprozeß einer komplizierteren Verbindung aus einfacheren Komponenten zu sein, sondern ein Prozeß des Zerfalls mit Energie beladener komplexer Körper, der als die Quelle der Energiestrahlen der Sonne anzusehen ist, und es verdankt deshalb auch unser ganzes Erdenleben die Möglichkeit seiner Existenz und Erhaltung auf unabsehbare Zeiten einem Zerfallprozeß, der in weiter Ferne von uns auf der Sonne sich abspielt.

## Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe vom Montag, den 25. September.

### Abteilung 5.

#### Chemie.

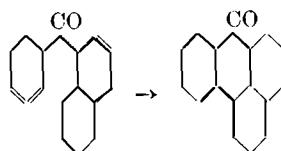
Hörsaal des chemischen Instituts.

Vors.: Prof. Dr. Engler, dann Prof. Dr. C. Graebe.

Roland Schöll, Graz: „Über die katalytische Abspaltung von Wasserstoff und den Auf-

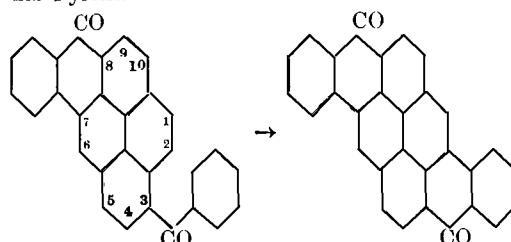
bau kondensierter Kerne durch Aluminiumchlorid.“ Wasserfreies Aluminiumchlorid vermag, wie der Vortr. gefunden hat, die sonst nur bei hohen, der Rotglut naheliegenden Temperaturen erfolgende Abspaltung von Wasserstoff aus aromatischen Kernen katalytisch in dem Maße zu beschleunigen, daß der Vorgang schon bei Temperaturen um 100° in den

Bereich synthetischer Verwendbarkeit gelangt. Ein typisches Beispiel für diese Wirkungsweise des Aluminiumchlorids ist, daß *a*-Naphthylphenylketon, mit Aluminiumchlorid bei 140° zusammengebacken, übergeht in das als Ausgangsmaterial für die Darstellung der von Ball y entdeckten schönen und wichtigen Küpenfarbstoffe Viananthron und Isoviolantron wichtige Benzanthron.

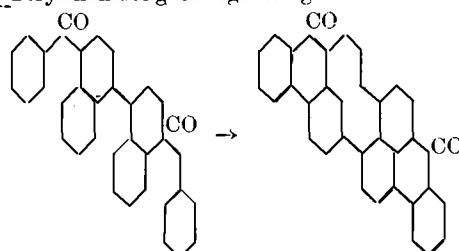


Die selbe Umwandlung bzw. Kondensation vollzieht sich allgemein an solchen aromatischen Mono- und Polyketonen, die wenigstens eine freie Peristellung zu einem Ketonearbonyl enthalten.

Mit Hilfe der neuen Methode ist es gelungen, dem aus einer früheren Synthese des Pyranthrins gefolgernten Zusammenhang dieses Farbstoffes mit Pyren einen direkten experimentellen Ausdruck zu verleihen. Durch Benzoylieren von Pyren erhält man nämlich u. a. ein Dibenzoylpyren, das beim Verbacken mit Aluminiumchlorid in Pyrantron übergeht. Diese Synthese ist zugleich ein Beweis für den Eintritt der Benzoyle in die Stellungen 3 und 8 des Pyrens.



Eine weitere Frucht der neuen Methode ist die Synthese, und damit zugleich die Bestätigung der Konstitutionsformel des von Ball y beim Verbacken von Benzanthron mit Kali aufgefundenen Vilanthrons. Dieser Farbstoff entsteht nämlich auch durch Verbacken von 4,4'-Dibenzoyl-1,1'-dianaphthyl mit Aluminiumchlorid, wobei also letzteres zugleich mit der Benzanthronbindung (zweimal) auch die Perylenbindung zuwege bringt.

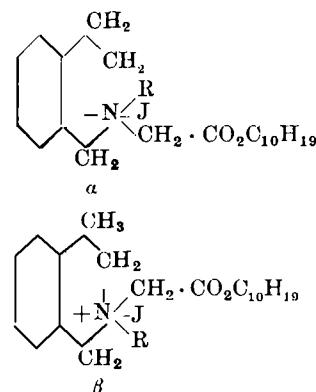


Auch heterocyclische Ringe lassen sich miteinander verbinden. Als Beispiel sei das Di-*a*-thenoylpyren angeführt, das sich mit Aluminiumchlorid zu einem Thiophenanalogen des Pyranthrins kondensieren läßt, einem braunroten Produkte, das sich wie ein Küpenfarbstoff der Anthrachinohreihe verhält.

E. Wedekind, Straßburg: „*Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und asymmetrischem Kohlenstoff.*“ Vor einiger Zeit ge-

wannen E. u. O. Wedekind stereoisomere Ammoniumsalze durch Anlagerung einer kohlenstoffaktiven Halogenverbindung an inaktive Tertiärbasen der Tetrahydroisoquinolinreihe. In Gemeinschaft mit F. Ney konnte der Vortr. diesen Isomeriefall auf eine breitere Grundlage stellen und eine homologe Reihe von isomeren aktiven Ammoniumsalzen gewinnen. Als aktive Komponente wurde wieder der schon früher mit Erfolg benutzte Jodessigsäure-1-methylester angewandt.

Die isomeren Salze entsprechen folgenden allgemeinen Formeln:

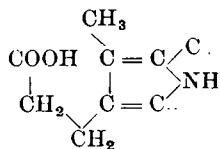


Ist R = Methyl, so bleibt die Isomerie aus, da offenbar diese leicht bewegliche Gruppe zu schnellen Umlagerungen Veranlassung gibt. Erhöhung des Gruppengewichtes am Stickstoff (R > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bewirkt indessen nicht die erwartete größere Beständigkeit der isomeren Salze; es konnte im Gegenteil die früher vermißte Umlagerung mit Sicherheit festgestellt werden, und zwar zuerst bei dem N-Propylderivat: das primäre Salz vom Zersp. 146—147° wandelt sich in alkoholischer Lösung in das stabilere Salz vom Zersp. 162—163° um. Bei dem N-Butylderivat zeigten sich interessante Einflüsse des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit, welche bei dem Isoamylabkömmling sogar polarimetrisch verfolgt werden konnte. Bei der Einwirkung von Silberoxyd liefern sämtliche Jodide äußerst leicht racemisierbare Baseine, deren Drehrichtung zur Konfigurationsbestimmung der isomeren Salze diente.

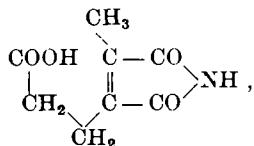
In Gemeinschaft mit K. Bandau wurde dann ferner festgestellt, daß bei der Einwirkung von Jodalkylen auf solche tertiäre Tetrahydroisoquinolinbasen, welche ein inaktives asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, zwei inaktive stereoisomere Salze entstehen, vorausgesetzt, daß das Alkyl am Stickstoff verschieden ist von demjenigen des eingeführten Halogenalkyls. Diese isomeren Salze konnten hauptsächlich durch ihre krystallographischen Eigenschaften charakterisiert werden. Bei Verwendung von Jodessigsäure-1-methylester bildeten sich nicht weniger als 4 Salze, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt und bis auf eins als Isomere sicher gestellt werden konnten.

William Küster, Stuttgart: „*Über Hämatin und Bilirubin.*“ Der Vortr. glaubt, auf Grund neuer Beobachtungen (1. Abspaltung von nur 1 Mol. Hämatinsäure aus dem Bilirubin im Gegensatz zum Hämatin, das 2 Mol. Hämatinsäure liefert, 2. Gewinnung des Imids einer bisubstituierten Malein-

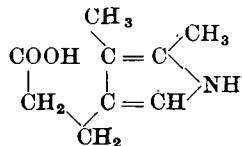
säure aus Bilirubin durch Oxydation, wobei Hämatin kein solches liefert, 3. Abspaltung von Phono-pyrrol aus Bilirubin durch die Kalischmelze) den Schluß ziehen zu können, daß sich das Bilirubin während des Lebens aus dem Hämatin durch Abspaltung von Kohlendioxyd und zwar aus dem einen der im Hämatin vorgebildeten Komplexe



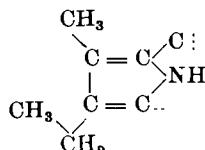
bildet, die bei der Oxydation die Hämatinsäure



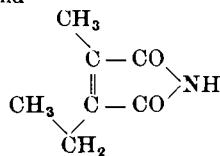
bei der Reduktion die Phonopyrrolecarbonsäure liefern



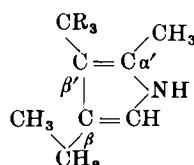
Im Bilirubin ist dann einmal der Komplex



enthalten, aus dem durch Oxydation das Methyl-äthylmaleinimid



durch die Kalischmelze das  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyl-pyrrol (Phonopyrrol)



hervorgeht.

Der zweite Komplex muß dann, wie bereits ein Vergleich der empirischen Formeln

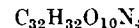


für das Hämatin und  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{N}_4$  für das Bilirubin ergibt, durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff verändert sein. Dies tritt hervor in der großen Labilität des Bilirubins, so daß es durch Zersetzung mit Alkalien gelingt, aus dem Bilirubin ein Molekül Hämatinsäure abzusprengen, was beim Hämatin nicht möglich ist.

Wenn sich aus dem Bilirubin bei der Oxydation sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung

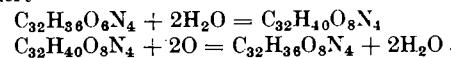
grüne Farbstoffe bilden, so wird diese Farbvertiefung auf einen Verlust von Wasserstoff zurückgeführt, und die Berechtigung dieser Annahme aus der Zusammensetzung  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{N}_4$  eines Dehydrooxybilirubin genannten Körpers gewonnen, der bei der Einwirkung von Eisenchlorid und Eisessig auf Bilirubin entsteht.

Daneben bildet sich ein schwarzes Produkt, das wahrscheinlich die Zusammensetzung



besitzt

Die Biliverdinbildung wird demnach formuliert



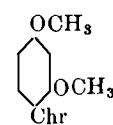
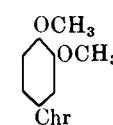
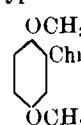
Die hier zum Ausdruck kommende Annahme einer Aufspaltung durch Wassereinlagerung gründet sich auf die Tatsache, daß der grüne Gallenfarbstoff bereits in Natriumbicarbonat löslich ist.

Mit der Sauerstoffaufnahme dürfte auch der Verlust der Fähigkeit, komplexe Metallverbindungen einzugehen, zusammenhängen. Bilirubin ist nicht mehr wie die eisenfrei gemachten Hämatinderivate (Hämatoporphyrin und Mesoporphyrin) imstande, Eisen wieder chemisch zu binden.

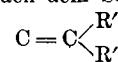
Bei der Alkylierung von Hämin durch Methylalkohol und Salzsäure wird ein Dimethylhämin gebildet. Bei den Versuchen, direkt aus Blut mit Hilfe von Methylalkohol und Schwefelsäure Dimethylhämin zu gewinnen, zeigte es sich, daß manchmal nur ein Monomethylhämin entsteht. Dieses Verhalten bestätigt die Ansicht, wonach 2 Carboxyle im Hämin vorgebildet sind, von denen aber das eine schwächer ausgeprägt saure Eigenschaften besitzt, wofür noch mehrere Beobachtungen angeführt werden.

H. K a u f f m a n n , Stuttgart: „Beiträge zur Kenntnis der Chromophore.“ Der auch für die Benzoltheorie wichtige Verteilungssatz der Auxochrome besagt, daß zwei Auxochrome sich in p-Stellung kräftiger unterstützen als in o- oder m-Stellung. Der Vortr. hat teils allein, teils zusammen mit verschiedenen Mitarbeitern, namentlich mit E mil M e y e r , diesen Satz einer weiteren Erforschung unterzogen. Zur Untersuchung gelangten zumeist solche Benzolderivate, welche das Methoxyl als Auxochrom enthalten. Schon die Stammsubstanzen, nämlich Hydrochinondimethyläther, Veratrol und Resorcindimethyläther gehorchen dem Verteilungssatz. Alle drei Substanzen fluorescieren im Ultraviolet; durch photographische Aufnahmen der Fluorescenz wässriger Lösungen wurde festgestellt, daß die p-Verbindung diese Erscheinung nicht nur bei längeren Wellen, sondern auch intensiver aufweist.

Die untersuchten Derivate entsprechen den Typen:



Das Symbol Chr bedeutet einen Chromophor, der in vielen Fällen nach dem Schema:



zusammengesetzt war. R' und R'' wurden, soweit dies auf präparativem Wege ausgeführt werden konnte, möglichst variiert und bestanden aus den Gruppen: NO<sub>2</sub>, CN, COOH, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CH<sub>3</sub>. Nicht alle diese Kombinationen waren imstande, fluoreszierende Stoffe zu erzeugen; trat aber Fluorescenz auf, so war stets die p-Verbindung bevorzugt. Substanzen, die auch in Lösung fluorescierten, wurden überhaupt nur in der p-Reihe erhalten. Den gleichen Vorzug wie bezüglich der Fluorescenz genießt die p-Reihe auch hinsichtlich der Farbe; ohne Ausnahme zeigte sie sowohl die vertieftesten Körper, als auch Lösungsfarben.

Bei allen diesen Chromophoren liegt das Farzentrum im Benzolring. Wird das Zentrum nach außerhalb verlegt, wie dies z. B. bei der chromophoren Gruppe —CH = N—N = CH— der Fall ist, dann gilt der Verteilungssatz nicht mehr. Die drei Isomeren von der Formel:

(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>—CH = N—N = CH—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigen wesentliche Farbunterschiede nicht mehr und sind gelb wie das Benzalazin selbst. Eine Verlegung des Farzentrums tritt auch dann ein, wenn Auxochrom und Chromophor nicht an ein und denselben Ring eingefügt werden, wie solches beispielsweise beim Stilben möglich ist. Zusammensetzung kann man aussprechen: Der Verteilungssatz der Auxochrome hat einen sehr großen Geltungsbereich. Bedingung für seine Gültigkeit ist, daß das Farzentrum nicht außerhalb des Ringes liegt, und daß Auxochrom und Chromophor am gleichen Ring eingeführt sind.

Dadurch, daß die Reste R' und R'' mannigfach variiert wurden, war es möglich, deren chromophore Wirksamkeiten auf verschiedene Weisen gegeneinander abzuschätzen. Man erhält so die Reihenfolge:

NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
die sich wiederfand, als die Gruppe N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als Auxochrom eingeführt wurde. Hiernach scheinen chromophore Wirksamkeit und saurer Charakter einander parallel zu laufen, ein Befund, der weite Perspektiven eröffnet.

Verschiedene der studierten Substanzen treten in *chromoisomeren* Formen auf, so z. B. das 2, 5-Dimethoxy-2'-nitro-4'-cyanstilben, das infolgedessen die Erscheinung eines doppelten Schmelzpunktes zeigt. Die gelben Krystalle schmelzen bei etwa 114° und erstarren bei weiterem Erhitzen zu einem roten Körper, der dann bei 121° schmilzt.

H. Frey und, Frankfurt: „Über Berberin“.

F. Strauß, Straßburg: „Über Umlagerungen bei ungesättigten Ketonen.“ I. Die Chlorcarbinole bzw. ihre Methyläther, die aus den Ketochloriden ungesättigter Ketone (1) mit Wasser bzw. Methylalkohol entstehen, und die mit Salzsäure die Ketochloride glatt zurückbilden, sind nicht, wie bisher<sup>1)</sup> angenommen wurde, nach Formel 14, sondern nach Formel 2 konstituiert. Analog verläuft die Reaktion beim Dicinnamylidenacetone (6 u. 7), Benzol- und Cinnamylidenacetophenon. Diese einfachen Austauschreaktionen sind also von einer komplizierten Schiebung des Doppelbindungssystems begleitet. Der Mechanismus der Reaktion wird durch

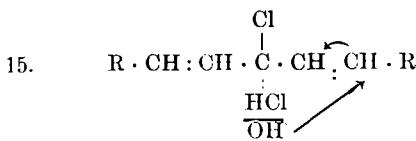
Annahme von Zwischenstufen z. B. nach dem von Werner<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Schema verständlich (etwa 15). Unter Berücksichtigung der ausgesprochenen Salznatur der Ketochloride erscheinen die Carbinole als die zugehörigen Pseudobasen (vgl. Farbsalze der Triphenylmethanfarbstoffe und farblose Carbinole); auch in der offenen Kette geht ein chinoides System in ein gesättigteres, konjugiertes über. Die den Carbinolen konstitutiv entsprechenden Chloride (16) sind bis jetzt unbekannt (vgl. farblose Chloride der Triphenylmethanfarbstoffe). Eine zweite leitende Form der Carbinole (14) scheint im Gleichgewicht in Schwefeldioxydlösung zu entstehen (vgl. gefärbte Ammoniumbasen der Farbstoffe).

II. Das reaktionsträge Chloratom der Chlormethyläther ist beisehr energetischer Behandlung ebenfalls gegen Methoxyl austauschbar; aus dem Derivat des Dibenzalacetons (2) entsteht dabei Acetal des Cinnamylidenacetophenons (4) und daraus mit Säuren dieses Keton selbst (5). Aus Dicinnamylidenacetone bildet sich analog über das Acetal (8) ein neues, durch die Länge seiner Doppelbindungsstrecke interessantes Keton (9). Der Austausch erfolgt vermutlich nach einer Schiebung der Doppelbindung zum Phenylkern; das (hypothetische) Umlagerungsprodukt (3) reagiert mit Methylat nach I. Eine Rückbildung von Derivaten des Dibenzalacetons, Chlormethyläther oder Ketochlorid, aus dem Acetal mit Salzsäure, gelingt nicht (zweimalige Reaktion nach I). Bei Benzal- und Cinnamylidenacetophenon ist das bei dieser Reaktionsfolge entstehende Keton mit dem Ausgangsmaterial identisch (10 u. 11); erst bei verschiedener Substitution der endständigen Kerne entstehen neue Ketone, die durch die gleiche Reaktionsfolge über Ketochlorid, Chlormethyläther und Acetal, in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden können (12 u. 13).

1. R\* · CH : CH · CCl<sub>2</sub> · CH : CH · R  
CH<sub>3</sub>OH ↓ ↑ Cl
2. R · CH(OCH<sub>3</sub>) · CH : CCl · CH : CH · R
3. [R · C(OCH<sub>3</sub>) : CH · CHCl · CH : CH · R] ↓
4. R · C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · CH : CH · CH : CH · R ↓
5. R · CO · CH : CH · CH : CH · R
6. R · CH : CH · CH : CH · CCl<sub>2</sub> · CH : CH · CH ↓ ↑ : CH · R
7. R · CH(OCH<sub>3</sub>) · CH : CH · CH : CCl · CH : CH · CH ↓ · CH : CH · R
8. R · C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · CH : CH · CH : CH · CH ↓ : CH · CH : CH · R
9. R · CO · CH : CH · CH : CH · CH : CH · CH : CH · R
10. R · CO · CH : CH · R ↓
11. R · CH : CH · CO · R
12. R · CO · CH : CH · CH : CH · R' ↓ ↑
13. R · CH : CH · CH : CO · R'
14. R · CH : CH · CCl(OH) · CH : CH · R

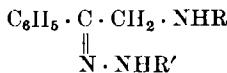
<sup>2)</sup> Berl. Berichte 44, 881.

<sup>\*)</sup> R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



M. Busch, Erlangen: „Konfigurationsbestimmung bei stereoisomeren Hydrazonen.“ Obwohl die Forschungen der letzten Jahrzehnte isomere Hydrazone in beträchtlicher Zahl zu unserer Kenntnis gebracht haben, ist es bisher in keinem einzigen Falle gelungen, die Konfiguration der auftretenden Formen zu bestimmen und somit den effektiven Beweis für Stereoisomerie zu erbringen. Die Lösung des Problems scheiterte bisher an der geringen Neigung der Hydrazone zu chemischen Umsetzungen.

Vortr. hat nun in den letzten Jahren im Verein mit jüngeren Fachgenossen versucht, die fragliche Isomerieerscheinung an neuen, ihm besonders geeignet erscheinenden Hydrazonen zur Aufklärung zu bringen. Die erste, mit den bisher unbekannten Hydrazonen der Phenacylamine

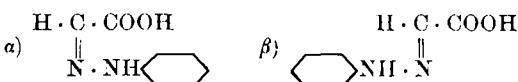


durchgeführte Versuchsreihe brachte dem gesteckten Ziel nicht näher<sup>1)</sup>.

Eine weitere, mit Fr. Achterfeldt aufgenommene Untersuchung beschäftigt sich mit den Hydrazonen der Glyoxylsäure, die sich aus Hydrazinen und Dichloressigsäure aufbauen lassen. Hier konnten zwar bei einer großen Anzahl von Derivaten je zwei Formen isoliert werden, jedoch gelang es nicht, eine experimentelle Handhabe für die Beurteilung der Konfiguration zu bekommen. Die Untersuchung bietet aber für die vorliegende Frage insofern Interesse, als sie ergeben hat, daß die Bildung der einen oder anderen Form einerseits von den Versuchsbedingungen, andererseits von der Natur des angewandten Hydrazins abhängig ist.

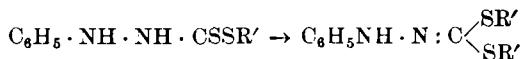
Gewöhnlich entstehen beide Isomere nebeneinander, meist überwiegt die Ausbeute an den höher schmelzenden Formen, die normalerweise als die stabilen erscheinen. Läßt man jedoch die Einwirkung von Dichloressigsäure auf das betreffende Arylhydrazin in Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali vor sich gehen, so scheint die Bildung der niedrig schmelzenden Modifikation begünstigt; den gleichen Effekt ruft die Einführung von Orthosubstituenten in den Benzolkern des Hydrazins hervor; wirken beide Faktoren zusammen, so resultieren in den meisten Fällen ausschließlich die niedrig schmelzenden Isomeren.

Soweit man aus diesen Tatsachen einen Schluß auf die Konfiguration der beiden Formen ziehen darf, wird man annehmen müssen, daß den höher schmelzenden ( $\alpha$ ) Verbindungen die Syn-, den niedrig schmelzenden ( $\beta$ ) die Anti-Form zukommt:

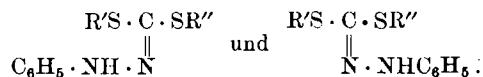


Die Synform erscheint a priori als die begünstigte, insofern die Carboxylgruppe zum basischen Hydrazinrest hinneigen wird; dieses Moment wird aber beim Alkalalisalz wegfallen, und andererseits wird durch den Einfluß der Orthosubstituenten das System der Antiform zumeigen. So plausibel derartige Überlegungen auch erscheinen mögen, eine bindende Beweiskraft hinsichtlich der Entscheidung über die Konfiguration wird man ihnen nicht zugestehen. Die weiteren Versuche in der gedachten Richtung hin scheiterten einstweilen an der großen Empfindlichkeit der Glyoxylsäurchydrazone. —

Neuerdings hat Votr. sich dann den schon vor längerer Zeit von ihm aufgefundenen Hydrazonen der Dithiokohlenäsäureester zugewandt. Bei diesen können die isomeren Paare auf dem Wege der Synthese gewonnen werden, indem man von den Estern der Aryldithiocarbazinsäuren ausgeht, die ein zweites Alkyl unter Umlagerung in die tautomere Hydrazonform ebenfalls am S aufnehmen und auf diese Weise die genannten Hydrazone liefern, z. B.

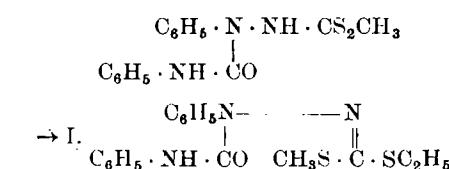


Geht man bei dieser Synthese nun von dem Ester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CSSR}'$  aus und führt in diesen das Radikal  $\text{R}'$  ein, so entsteht nicht die gleiche, sondern eine mit der ersten isomere Verbindung. Den beiden Formen, die sich auch wechselseitig ineinander umwandeln lassen, sollten folgende Konfigurationen entsprechen:



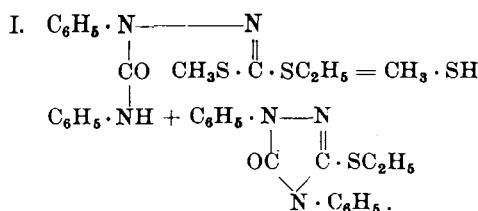
Zur Entscheidung zwischen beiden gibt uns die Synthese keinen Anhaltspunkt.

Die Lösung des Problems der Konfigurationsbestimmung ist aber hier in überraschend einfacher Weise gelungen. Bringt man nämlich die oben erwähnten Carbazinsäureester mit Phenyleyanat zusammen, so resultieren Semicarbaziddithiocarbonäureester, und diese nehmen nun gleich den Carbazinsäureestern unter Umlagerung in die Hydrazonform ein zweites Alkyl auf, z. B.

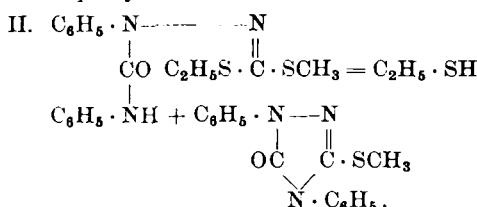


Geht man dagegen vom Athylester der Carbazinsäure aus, addiert Cyanat und methyliert, so entsteht tatsächlich eine von der erst erhaltenen verschiedene Verbindung (II). Beide Isomere, in ihren physikalischen Eigenschaften einander außerordentlich ähnlich, unterscheiden sich nun in ihrem chemischen Verhalten so charakteristisch, daß ein Zweifel der räumlich verschiedenen Lagerung der Atome nicht mehr obwalten kann. Löst man nämlich I in alkoholischem Kali, so macht sich sofort der Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar, während gleichzeitig der Rest der Moleköl zum Diphenyltriazolon-thioäthan kondensiert wird:

<sup>1)</sup> Vgl. Busch & Hefele, J. f. pr. Chemie 83, 425.



II liefert aber unter Austritt von Äthyl mercaptan Diphenyltriazolonthio methan



Die Konstitution beider Triazolonderivate konnte durch anderweitige Synthesen sichergestellt werden.

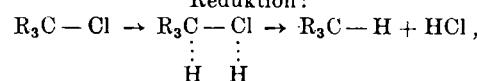
Fügt man oben anstatt Athyl den p-Nitrobenzylrest ein, so erhält man zwei Isomere, die sich in markanterer Weise sowohl in bezug auf Farbe, Kristallform und Schmelzpunkt als auch Löslichkeit voneinander unterscheiden, so daß es möglich war, hier die Umlagerung der einen Form in die andere näher verfolgen und feststellen zu können, daß ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den einfachen Hydrazonen selbst obwalten. Im Schmelzfluß resultiert ein Gleichgewicht, das beide Formen in annähernd gleicher Menge enthält; keine Form gibt sich als die stabilere zu erkennen. Unter dem Einfluß von Alkalien vollzieht sich in ganz analoger Weise wie bei den Methyläthylverbindungen Abspaltung von Mercaptan und Ringkondensation, und zwar ist es auch hier wieder das erst eingeführte Radikal, welches in der geschwefelten Form abgegeben wird. — Durch den Verlauf des außerordentlich leicht sich vollziehenden Ringkondensation erscheinen die Konfigurationen der beiden Hydrazonformen eindeutig bestimmt und damit ist zugleich Stereoisomerie erwiesen. So bedeutet das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung eine schöne Bestätigung der van Hoff'schen Lehre im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Anschauung auch auf dem Gebiete der Hydrazone.

H. Finkelstein, Straßburg: „Über die ungesättigte Natur einfacher Bindungen.“ Die Gruppen  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2$  und  $\text{CCl}_3$ , sowie diejenigen, die an Stelle von Cl ein anderes Halogen enthalten, üben auf benachbarte Teile des Moleküls Wirkungen aus, die dem Einfluß sog. „negativer“ Gruppen durchaus analog sind. Z. B. werden benachbarte Carbonylgruppen zur Bildung beständiger Hydrate befähigt (Chloral-Glyoxylsäure); die saure Natur benachbarter Carboxylgruppen wird verstärkt (Oxalsäure, Brenztraubensäure — Chloressigsäuren); die Wasserstoffatome benachbarter  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ -Gruppen erhalten eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit u. a. m.

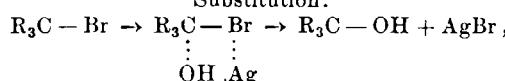
Bei den „negativen“ Gruppen stehen die genannten Eigenschaften zweifellos im Zusammenhang mit ihrem ungesättigten Charakter. Daher ist zunächst aus Analogie zu vermuten, daß auch die Gruppen  $\text{C}\text{Cl}_3$  usw. ungesättigt, d. h. additionsfähig, sind.

Diese Annahme steht mit keiner bekannten Tatsache in Widerspruch. Alle Reaktionen organischer Halogenverbindungen lassen sich in der Weise formulieren, daß primär eine Addition an die einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Halogen stattfindet, worauf dann sekundär eine Lösung dieser Bindung folgt. Beispiele:

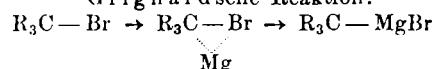
### Reduktion:



### Substitution:

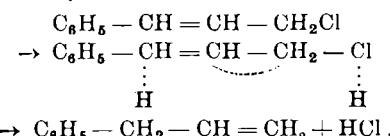


### Grignardsche Reaktion:



Auch mit den Erfahrungen auf stereochemischen Gebiete ist die Theorie vereinbar. Hierin allein ist jedoch noch kein Beweis ihrer Richtigkeit und auch kein wesentlicher Fortschritt gegenüber anderen Erklärungsversuchen zu erblicken, soweit letztere ebenfalls eine primäre Addition voraussetzen (Kekulé, E. Fischer, Werner).

Ein Weg zur experimentellen Prüfung ergibt sich bei der Betrachtung von Verbindungen, die eine C-Cl-Bindung in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung enthalten. Hier lässt die Theorie Additionen in 1-4-Stellung erwarten, wie sie bei konjugierten Doppelbindungen bekannt sind (Thiele), beim Cinnamylchlorid z. B. nach folgendem Schema:



Derartige, sonst auf keine Weise vorauszusehende oder zu erklärende Reaktionen treten tatsächlich in einer Reihe von Fällen ein (Du pont und La b a u n e , Chem. Zentralbl. 1910, II, 734, sowie eigene Untersuchungen des Vf.).

Die Theorie gestattet noch weitere Voraussagungen, deren experimentelle Prüfung noch aussteht.

Das von der Bindung Kohlenstoff-Halogen Gesagte ist auf einfache Bindungen zwischen Kohlenstoff und anderen Atomen bzw. Radikalen zu übertragen, soweit die betreffenden Verbindungen ähnliche Reaktionen zeigen, wie die Halogenverbindungen.

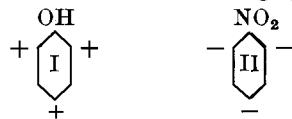
G. Schröter, Berlin: „Über Produkte der Einwirkung von Chloral auf Malonsäureester“.

J. Houben, Berlin: „Über die Darstellung aromatischer Nitrosokörper und ihre Überführung in chinoide Verbindungen“.

J. Obermiller, Stuttgart: „Primäre und sekundäre Orientierungsscheinungen im Benzolkern“<sup>1)</sup>. Die Tatsache, daß beim Benzolkern bald die o- und p-ständigen, bald die m-ständigen Wasserstoffe eines Substituenten leichter als die übrigen

<sup>1)</sup> Vgl. dazu unser Buch: „Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern.“ Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth.

in Reaktion treten, kann nur zweierlei Gründe zur Ursache haben. Entweder sind nämlich durch den Eintritt des Substituenten die bevorzugten Wasserstoffe reaktionsfähig geworden, als es die Wasserstoffe des unbesetzten Ringes waren (I), oder aber hat der Eintritt des Substituenten eine Reaktionshemmung der anderen deshalb dann nicht in Reaktion tretenden Wasserstoffe zur Folge gehabt (II).

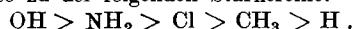


Nur in dem ersten Falle der positiven Begünstigung würden die Substitutionen demnach leichter erfolgen als diejenigen des unbesetzten Benzolringes, nicht aber im zweiten, negativen Falle.

Aus dem Vergleiche der Substituierbarkeit des Benzols mit derjenigen einer größeren Anzahl seiner Monosubstitutionsderivate ergab sich nun, daß die o- und p-orientierenden Substituenten durchweg reaktionsbegünstigend, die metaorientierenden aber hemmend wirken; die o- und p-Orientierung erfolgt demnach im Sinne von I, die m-Orientierung im Sinne von II.

Befinden sich zwei Substituenten im Ringe, so vermögen diese ihren Einfluß nur dann zu vereinigen wenn sie in m-Stellung sich befinden, wo sie gemeinsame o- und p-Stellungen haben. Dementsprechend lassen sich auch im Falle der reaktionsbegünstigenden, d. h. der o- und p-orientierenden Substituenten die m-Derivate, wie Resorcin z. B., ganz besonders leicht weiter substituieren, während im Falle des m-Dinitrobenzols z. B. die Substitution in erhöhtem Maße dann erschwert ist.

Bei den o- und p-Derivaten, wo der Einfluß der beiden Substituenten nicht zur Vereinigung gelangt, stehen diese in Konkurrenzstellung zueinander, und es läßt sich deshalb aus der Art der bei Weitersubstitution dieser Derivate sich bildenden Produkte ein Schluß auf die relative Stärke des begünstigenden Einflusses der Substituenten ziehen. Ich gelangte so zu der folgenden Stärkereihe:



Alle Substituenten üben gleichzeitig sowohl einen reaktionsbegünstigenden als auch einen reaktionshemmenden Einfluß aus. Die tatsächliche Reaktionsfähigkeit eines dadurch beeinflußten Substituenten hängt jeweils dann davon ab, in welchem Maße ihm gegenüber die einzelnen Einflüsse sich Geltung zu verschaffen vermögen; da dies bei den verschiedenen Reaktionsarten in verschiedener Weise der Fall sein kann, so besitzt auch der so oft gehörte Satz, daß ein Substituent stets um so leichter wieder austrete, je leichter er eingetreten sei, jedenfalls keine allgemeine Gültigkeit. So tritt das Chlor bei Nitrobenzol am leichtesten in die m-Stellung; in dieser Stellung ist es dann aber viel weniger reaktionsfähig als in p- oder gar in o-Stellung. Da es in den letzteren Stellungen noch weit reaktionsfähiger ist als beim nicht weiter substituierten Chlorbenzole, so folgt, daß die sonst nach meta orientierende Nitrogruppe in diesem Falle einen o- und p-begünstigenden Einfluß ausübt, der weit stärker übrigens ist als derjenige irgendeines anderen Substituenten.

Die Tatsache, daß o-Substitutionen den p-Sub-

stitutionen gegenüber meistens zurücktreten, erkläre ich mir dadurch, daß die Reaktionsfähigkeit von o-Stellungen durch hemmende Einflüsse in relativ viel höherem Maße beeinträchtigt werden kann, als diejenigen von p-Stellungen. Bemerkenswert scheint es mir, daß ich bei der Sulfonierung von Phenol trotz der verschiedenartigsten Versuchsanordnungen stets weniger o-Säure als p-Säure erhielt, daß aber auch hier wieder das o-Derivat das labilste und das m-Derivat übrigens das stabilste Sulfoxyl besaß.

Bei den bisher besprochenen primären Orientierungsscheinungen handelte es sich um die Beeinflussung der Haftfestigkeit ganzer Substituenten, im Gegensatz zu den sekundären Erscheinungen, wo es sich um die Haftfestigkeit einzelner Teile der Substituenten handelt, die natürlich außerhalb der Haftatome liegen. So ist es bei den Nitrotoluolen längst schon bekannt, daß die Wasserstoffe des o- oder p-ständigen Methyls durch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind. Ebenso sind auch beim o- und p-Xylo die Wasserstoffe der Seitenkette reaktionsfähiger als beim m-Derivate, aber die Kernsubstitution erfolgt hier, worauf ich speziell aufmerksam mache, am leichtesten wieder beim m-Derivate, wo die Einflüsse beider Substituenten sich vereinigen können.

Einen besonders interessanten Fall von sekundären Orientierungsscheinungen bietet die Acidität aromatischer Säuren, die bekanntlich auch von der Stellung der Substituenten abhängig ist. Die Verhältnisse liegen hier allerdings nicht sehr einfach, besonders, da dabei auch verschiedene Zustände des Ringes sich bemerklich zu machen scheinen, wie ich in einer zurzeit im Druck befindlichen Abhandlung<sup>2)</sup> klarzulegen versucht habe. Da hier jedenfalls aber die o-Derivate, nach Messung vor allem von O s t w a l d , fast durchweg den stärksten Charakter besaßen, so scheint mir dies ein Hinweis dafür zu sein, daß die Steigerung der Reaktionsfähigkeit eines Wasserstoffes identisch ist mit einer Steigerung seines sauren Charakters. Ist dies richtig, dann fallen die prinzipiellen Unterschiede zwischen einer eigentlichen Substitution und der Absättigung von Säurewasserstoffen, und man ist berechtigt, auch die eigentlichen Substitutionen, in letzter Phase wenigstens, als reine Austauschreaktionen zu betrachten. Bei der Behandlung der Frage nach dem Wesen der orientierenden Einflüsse könnten so die eine Substitution einleitenden Additionsverbindungen zunächst ohne Berücksichtigung bleiben, was die Frage nur vereinfachen würde.

Die so vielfach nachgewiesene Abnahme des begünstigenden, wie auch des hemmenden Einflusses der Substituenten mit ihrem Weitertreten von ortho über para nach meta schien mir darauf hinzu deuten, daß der bevorzugte Zustand des Ringes Diagonalbindungen enthält. Um die der Clauischen Formel anhaftenden Schwächen zu beseitigen, hatte ich den Ring folgendermaßen formuliert:



Ich nahm hierbei an, daß durch das eigenartige Gefüge des Ringes eine etwas größere Entfernung

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem.

zwischen den p-Stellungen als zwischen den o-Stellungen bedingt ist. Damit würde auch der durch Wellenlinien bezeichnete labilere Charakter der Diagonalbindungen im engsten Zusammenhange stehen.

Da ich wegen der hier geäußerten Anschauungen kürzlich von Holleman in seinem Buche über das Substituierungsproblem in sehr unsachlicher Weise abgeurteilt worden bin, so möchte ich hier bemerken, daß Holleman es gleichwohl für gut befunden hat, eine ganze Anzahl von meinen Anschauungen in oft kaum verändertem Gewande als die seinigen auszugeben. Auf meine diese Tatsache feststellenden Ausführungen<sup>3)</sup> hat er bedauerlicherweise dann nicht geantwortet.

#### Abteilung 6.

##### Angewandte Chemie und Nahrungsmittelchemie.

Hörsaal des chemisch-technischen Instituts.

Vors.: Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte.

Benj. Reinitzer, Graz: „Über die Verunreinigung der Gewässer durch die Ablägen der Sulfitecellulosefabriken und ihre Bekämpfung durch chemische Mittel.“ Die in ungeheueren Mengen bei der Sulfitecellulosefabrikation erhaltenen Kochlaugen können bis jetzt trotz aller Bemühungen nicht verwertet und müssen in die Flüsse abgelassen werden. Durch ihren Gehalt an schwefliger Säure und schwefligsaurem Kalk werden sie dabei den Fischen sehr gefährlich und selbst den Anwohnern lästig, wenn eine genügende Verdünnung nicht erzielt werden kann. Der Vortr. zeigt, daß die bisher vorgeschlagenen Entgiftungsverfahren unwirksam sind. Noch gefährlicher für die Fische sind die bei der Bleichung der Sulfitecellulose abfallenden Chlorkalkrückstände. Der Vortr. berichtet über eine durch sie in jüngster Zeit in einer einzigen Nacht bewirkte Vernichtung des gesamten Fischbestandes der Vel-lach, eines der wertvollsten Forellengewässer Kärntens. Er zeigt, daß durch Vermischung der Kocherablägen mit den Chlorkalkrückständen eine gegenseitige Entgiftung dieser beiden, heute meist gleichzeitig in derselben Fabrik erzeugten Abgänge eintrete und verweist auf ein von ihm auf dieser Grundlage ausgearbeitetes und in der Praxis bereits mehrfach seit längerer Zeit mit vollem Erfolge angewendetes technisches Verfahren.

P. Rohland, Stuttgart: „Die Tone und ihre Kolloidnatur.“ Die Geschichte der Entdeckungen der einzelnen Naturgesetze ist noch ungeschrieben, sie würde in bezug auf ihre Historien der Tone merkwürdige Phänomene aufweisen. Die erste technische Verwendung der Tone reicht vielleicht zurück bis zur Zeit der Menschwerdung im Sinne Darwins; trotzdem ist es erst in den letzten Jahren auf Grundlage der Kolloidechemie gelungen, die eigentlichen Ursachen ihrer wesentlichsten Eigenschaften, der Plastizität, des Bindervermögens, der Schwindung, der Adsorption zu entdecken. Die bisherigen Vermutungen und Hypothesen über die Ursachen der Plastizität kommen über das mehr oder weniger gute Gleichnis nicht hinaus. Vielmehr führt der ganz allgemeine Gedanke auf den richtigen Weg, daß kolloiden Stoffen

die Eigenschaft der Plastizität zukommt, während sie krystalloiden und amorphen Stoffen fehlt, und es muß die zureichende Erklärung dahin lauten, daß die Tone im lufttrockenen Zustande Kolloidstoffe gewissermaßen im latenten Stadium besitzen und in Berührung mit Wasser sie bilden, und zwar die Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums und Eisens und organische Substanzen. Daher besitzen die Tone Wasserimbibitionskraft, die mit einer Kontraktion bei der Wasseraufnahme und einem Quellungsmaximum verbunden ist, Schwindungsfähigkeit beim Trocknen in der Luft und im Feuer, Bindungsvermögen für kleine amorphe und krystallioide Stoffe, die sogenannten Magerungsmittel, Adsorptionsfähigkeit gegenüber kolloiden Stoffen, kompliziert zusammengesetzten Farbstoffen, verschiedenen Ionenarten, üblichen Gerüchen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Einen weiteren Beweis liefern die zinkführenden Tone — sie sind stark plastisch, enthalten fast gar kein Aluminiumsilicat — wohl aber die Hydrolyten des Zinks und Siliciums im kolloiden Zustande. Das Auswintern, Aussämen und Faulen der Tone bezieht, daß hierbei möglichst viel Kolloidstoffe gebildet werden, weil hierdurch der Plastizitätsgrad erhöht wird. Wasserstoffionen beschleunigen die Koagulation der kolloiden Stoffe und die Plastizitätserhöhung, während Hydroxylionen sie verzögern oder aufheben. Temperaturerniedrigung begünstigt den ersten Vorgang, Erhöhung den zweiten. Anorganische und organische Kolloide können vor dem Faulen zugesetzt werden. Die Verflüssigung der Tone findet Verwendung bei der Herstellung von Glasschmelzöfen und Steingut. Auch die Eigenschaft der Schwindung beruht auf dem Gehalt an Kolloidstoffen. Diese hört schon früher auf als die Wasserabgabe, bei der sogenannten Schwindungsgrenze. Die Zusammenziehung des engmaschigen Gewebes, das die Kolloidstoffe darstellen, hört früher auf als die Wasserverdunstung. Auch das Bindervermögen, die Eigenschaft der Tone, kleine amorphe und krystallioide Körper, die sogenannten Magerungsmittel, fest zu umschließen, ist durch Gehalt an Kolloidstoffen bedingt. Endlich sind die Adsorptionsphänomene auf diese zurückzuführen. Solche plastische und kolloidreiche Tone adsorbieren: 1. kolloidgelöste Substanzen; 2. krystallioide, aber kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe, die Anilinfarbstoffe, pflanzliche und tierische Farbstoffe, die Farbstoffe der Fäkalien; 3. die Carbonat- und Bicarbonationen, die Tetracarbonat- und Silicationen vollständig, die Phosphationen zum Teil; 4. starke Gerüche, auch üble; 5. Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$ . Auf dieses Verhalten gründet sich mein „Kolloidtonreinigungsverfahren“ von Ab- und Fabrikwässern, besonders von solchen, die kolloide Stoffe und Farbstoffe enthalten, auch städtische Abwässer kommen in Betracht. Enthalten die Abwässer keine landwirtschaftlich schädlichen Stoffe, so können sie als Düngemittel der Landwirtschaft nutzbar gemacht werden. Aber auch für die Landwirtschaft haben die Kolloidstoffe in den tonigen Böden große Bedeutung, erstere bedingen die Schlußfrigkeit des Bodens, sie vermehren die Haftfestigkeit der Wurzeln der Pflanzen, sie verhindern die Auswitterungen von wasserlöslichen Salzen, sie

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] 82, 462 (1910).

lassen die krystalloiden Nährsalze der Pflanzen diffundieren, sie halten die kolloiden Stoffe zurück, sie reichern durch Adsorption den Boden mit Kohlensäure- und Phosphorsäureionen an, sie ermöglichen dadurch einen Austausch der Erdalkalien in den Lösungen, sie beeinflussen den Wassergehalt des Bodens und mit allen diesen Vorgängen die Düngung. Die Kolloidnatur der Tone ist es, in der sie ihre Verwendung in der Technik und ihre Bedeutung in Landwirtschaft verdanken.

#### Abteilung 7.

##### **Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.**

Hörsaal 2 des chemischen Instituts.

P. Koenig, Bonn: „Über die Bedeutung des Chlors für die Pflanzen.“ Bekanntlich ist man sich im klaren darüber, daß die 10 Elemente: K, Mg, Fe, S, P, N, O, C, H und fast immer auch Ca für die Pflanzen unentbehrlich sind. Als noch nicht entschieden gilt dagegen die Chlorfrage. Die meisten Forscher nehmen die Befunde Nobbes und seiner Mitarbeiter an, welche das Chlor als einen unentbehrlichen Stoff für die Buchweizenpflanze und wahrscheinlich für alle anderen Pflanzen erklären. Durch viele Nachprüfungen wurden die Nobbeschen Arbeiten bestätigt, nur drei Arbeiten (Knop 1868, Bräsel und Rabe 1875 und A. Mayer 1900) sprechen dem Chlor die Unentbehrlichkeit für die Pflanzen ab. Diese letzteren Arbeiten wurden indes nicht oder nur wenig beachtet, da die Versuche mit ganz wenigen Pflanzen und unter unzureichenden äußeren Bedingungen angestellt worden sind. So tritt in der modernen Handbuch- und Zeitschriftenliteratur bei der Besprechung chlorphysiologischer Fragen meistens eine Unsicherheit zutage.

Vortr. hat in den Jahren 1910 und 1911 zur Lösung der Chlorfrage umfassende Nährlösungsversuche an der landw. Akademie Bonn-Poppelsdorf ausgeführt. Etwa 1000 Buchweizenpflanzen wurden (in drei Generationen) untersucht, wobei die verschiedenartigsten Versuchsbedingungen angewandt wurden. Auch Topf- und Beetversuche wurden angestellt. Als Chlorfreie Nährlösungen kamen zur Verwendung die von: v. vonder Cronen und von Knop-Nobbe. (In letzterer wurde das Kalium nicht als  $KCl$ , sondern in Form von  $KNO_3$  verabreicht.) Die Hauptsache war, die Kulturen der chlorfreien und der chlorhaltigen Nährösungen genau zu vergleichen und zu untersuchen. Das Wachstum und die Substanzproduktion war in beiden Lösungen nicht sehr verschieden. Die Chlorpflanzen standen etwas besser. Den Hauptwert legt Nobbe auf die Samenproduktion und die entstehenden Krankheiterscheinungen. Nobbe erhielt 1864 bei nur einer Pflanze ohne Chlor neun Samen und 1865 nur zwei Samen. Dies wurde als Zufall angesehen; die Nährösungen sollen auch nicht vollständig Cl-frei gewesen sein. Bei den vielen Versuchen (1862—1871) hat Nobbe sonst keine Buchweizenpflanze ohne Chlor bis zur Samenproduktion ziehen können. Der Vortr. hat 1910 von sämtlichen Cl-freien Pflanzen Samen gewonnen, von den Cl-haltigen Pflanzen aber brachten nur neun Pflanzen (von 12) Samen. Die

bedeutend umfassenderen Versuche 1911 hatten unter der tropischen Temperatur dieses Sommers gelitten. Immerhin erzeugten 15 Pflanzen ohne Cl 109 und 12 Pflanzen mit Cl 87 Samen, alle übrigen Pflanzen blieben unfruchtbar. Eine Pflanze, welche aus einem Cl-freien Samen (vom Versuch 1910) hervorgegangen war, erbrachte 5 Samen, also Chlorfreiheit in der zweiten Generation! Die Augustanpflanzung konnte noch nicht geerntet werden. Nach den bisherigen Beobachtungen werden bessere Ergebnisse erzielt, als bei der Maigeneration. Bis jetzt haben schon 25 Pflanzen ohne Chlor Samen angesetzt. Sehon aus diesen wenigen Angaben geht hervor, daß das Chlor durchaus nicht für die Buchweizenpflanze zur Samenerzeugung notwendig ist. Durch Versuche, welche 1911 in Bonn von Fr. M. A. Appel ausgeführt worden sind, wurden obige Ergebnisse voll auf bestätigt.

Durch weitgehende Beobachtungen hat Nobbe seinerzeit die charakteristischen Krankheiten des Buchweizens (Vordiekungen von Knoten, Stengeln und Blattstielen, Umrollen und Fleischigwerden und Brüchigkeit der Blätter, Vertrocknen der Blüten, Stärkestockungen in den Blättern) näher studiert und ist zum Schluß gekommen, daß diese Krankheiten einem Chlormangel zuzuschreiben wären. Der Vortr. hat nun denselben und noch andere Krankheiterscheinungen auch an den Chlorpflanzen, selbst an den Chlorkalipflanzen beobachtet. Häufig kommt es sogar vor, daß in ein und derselben Nährlösung völlig gesunde und kranke Pflanzen wachsen. Die Chlorfreiheit oder der Chlormangel kann also nicht die Ursache jener Krankheiten sein. Vielmehr kommen für diese eine ganze Reihe von Faktoren in Betracht. So ist noch keine für den Buchweizen günstige Cl-freie Nährlösung gefunden.

Nach den Versuchen des Vortr. ist das Chlor nicht als spezifisches Nährelement anzusehen. Die Chloride wirken vielmehr in bestimmten Konzentrationen als Reizstoffe. Danach erklären sich auch die Befunde verschiedener Autoren bei Düngungen mit Chloriden zu Zuckerrüben und Kartoffeln, bei welchen eine Erhöhung der Kohlehydratmengen konstatiert werden konnte. Vortr. erklärt die Reizwirkung als das erste Stadium der Giftwirkung, bei welcher die Nährsalze in den Zellen die Reizstoffe zu verdrängen suchen. Dadurch wird der Stoffwechsel beschleunigt; es wird eine größere Menge von Nährstoffen aufgenommen und verarbeitet. Bei der Reizwirkung behalten die Nährsalze die Oberhand in dem Verdrängungsprozeß, während bei zu hoher Konzentration umgekehrt die Reizstoffe die Oberhand gewinnen und dann als Giftstoffe wirken, d. h. den Stoffwechsel vermindern und chemische, osmotische, ätzende u. a. Wirkungen ausüben.

Auf die in neuerer Zeit von Loeb, Osterhout, Bennecke und Loew beobachteten Wirkungen der Salze, die sog. Schutzwirkungen, weist der Vortr. kurz hin, da auch sie bei der physiologischen Tätigkeit der Chloride eine Rolle spielen. Zum Schluß gibt der Vortr. folgende Zusammenfassung der Ergebnisse seiner Arbeiten:

1. Das Element Chlor ist für die Buchweizenpflanze (wie für andere Pflanzen) entbehrlich.

2. Auch in Lösungen ohne Chlor kann Buchweizen von der Keimung bis zur Samenproduktion gezogen werden.

3. Die Krankheitsscheinungen der Buchweizenpflanzen haben mit einem Mangel an Chlor nichts zu tun.

4. Die Stärkestockung in den Blättern kann mit dem Fehlen des Chlors nicht begründet werden.

5. Die Chloride wirken in bestimmten, für jeden Boden und jede Pflanze verschiedenen Konzentrationen als Reizmittel.

6. Werden die Reizwachstumskonzentrationen der Chloride überschritten, so treten Giftwirkungen auf.

Prof. Dr. H. Immendorff: „Die an hydratischer Kieselsäure reichen gebrannten Kalke als Düngemittel.“ Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Wirkung des Kalkes im Boden für die Pflanzenkultur ebenso wichtig wie vielseitig ist, und außerdem gehört ja auch der Kalk zu den unbedingt notwendigen Nährstoffen aller grünen Gewächse. Eine Tatsache ist jedoch auffallend und verdient ausdrücklich hervorgehoben zu werden, nämlich die, daß die Auseinandersetzungen über die Bedeutung des Kalkes für den Ackerboden sehr häufig auf mehr oder weniger theoretischer Grundlage aufgebaut sind. Man kann wohl behaupten, daß der Kalk in seinen Wirkungen unter verschiedenen Verhältnissen uns viel weniger bekannt ist als die anderen wichtigen Pflanzennährstoffe: Stickstoff, Phosphorsäure und Kali.

Zu den Anschauungen, die über die Wirkungen des Kalkes weit verbreitet sind, und die größtenteils rein auf theoretischer und dabei noch recht mangelhafter theoretischer Grundlage aufgebaut sind, gehört auch die über die Bedeutung der leicht löslichen Kieselsäure im gebrannten Kalk.

Man mag die verschiedensten agrikulturchemischen Lehrbücher und Schriften über diesen Punkt befragen, überall wird man die Ansicht finden, daß gebrannte Kalke, die irgendwie größere Mengen von Kieselsäure enthalten, für landwirtschaftliche Zwecke unbrauchbar seien, weil sie im Boden zu einer zementartigen Masse erhärteten sollen. Bevor ich die Frage einer Prüfung unterzog, habe ich mich zu derselben Ansicht bekannt und diese auch verschiedentlich ausgesprochen.

Das Folgende wird zeigen, daß diese Behauptung, trotz der großen Bestimmtheit, mit der sie vorgetragen zu werden pflegt, falsch ist. Nirgendwo findet man auch nur einen einzigen Versuch, durch den diese Behauptung sich stützen ließe.

Die Versuche, die von Herrn Dr. H. Kapp auf meine Veranlassung im Laboratorium der Versuchsstation Jena ausgeführt wurden, sollten feststellen, ob die geschilderte Verhärtung des Ackerbodens durch Düngung mit kieselsäurereichen Kalken, die in der thüringer Triasformation in großen Massen vorhanden sind, in Wirklichkeit eintritt oder nicht.

Zu diesem Zwecke wurden Mischungen aus vier verschiedenen schweren, zum Teil sehr schweren Bodenarten und verschiedenen Bodenarten mit abweichendem Kieselsäuregehalt hergestellt.

Diese Böden wurden zunächst im lufttrockenen Zustand mit 5 und 1% der unten näher bezeichneten Kalksorten vermischt, dann wurden 100 g der Mischung mit einer vorher erprobten Menge Wasser, (sie wechselte bei den verschiedenen Bodenarten, je nach ihrer Feinheit und ihrem Tongehalt, zwischen 35 und 50%) zu einem Brei von üblicher Mörtelkonsistenz angerieben und dann zur Herstellung von Abbindeproben auf Glasplatten benutzt.

Die Abbindeproben blieben zum Teil an der Luft liegen, zum Teil wurden sie, nachdem sie 24 Stunden ausgetrocknet und erhärtet waren, unter Wasser gebracht. Gleichzeitig wurden auch die Böden allein, ohne Kalkbeimischung, derselben Behandlungsweise unterzogen.

In den zu den Mischungen verwendeten Kalkproben wurden die folgenden Gehalte an löslicher Kieselsäure festgestellt:

Probe 1 enthielt 2,69% lösliche Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ )  
Probe 2 enthielt 4,37% lösliche Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ )  
Probe 3 enthielt 6,72% lösliche Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ )  
Probe 4 enthielt 8,20% lösliche Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ )  
Probe 5 enthielt 13,88% lösliche Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ )

Nach den herrschenden Anschauungen haben wir es, wenigstens in den letzten drei Proben, mit an löslicher Kieselsäure reichen Kalken zu tun, von denen einige auch direkt zur Herstellung eines guten Portlandzementes Verwendung finden.

Bereits die Abbindeproben, die mit den reinen, nicht mit Erde vermischten Kalken ausgeführt wurden, ließen die Befürchtungen, daß die Mischungen mit Boden verhärteten könnten, als unbegründet erscheinen. Nach mehr oder weniger langer Zeit zerfielen sie sämtlich zu einem staubfeinen Pulver, von Abbinden keine Spur.

Ebensowenig wie die reinen Kalkproben ließen dann die Mischungen mit den vier verschiedenen Bodenarten eine hydraulische Erhärtung erkennen. Ganz im Gegenteil waren in allen Fällen, die mit den Böden allein, ohne Zusatz von Kalk, angesetzten Abbindeproben viel härter als die Abbindeproben der Mischungen. Diese letzten Proben ließen sich, nach mehrtägiger Erhärtung an der Luft, noch ohne Mühe zwischen den Fingern zu feinem Pulver zerdrücken, was bei den reinen Bodenarten nicht mehr gelang.

Wurden die Abbindeproben nach 24stündiger Luftherhärtung unter Wasser gebracht, so zeigten sie ein etwas verschiedenartiges Verhalten. Bei den Proben ohne Kalkbeimischung und denen mit einem Zusatz von 1% Kalk erfolgte in wenigen Minuten eine vollständige Lösung des Zusammenhaltes (der Kohäsion). Die Proben mit 5% Kalk zeigten aber unter Wasser etwas mehr Zusammenhalt. Diese Erscheinung wurde jedoch durch den Umstand verursacht, daß sich während der Luftherhärtung eine dünne Schicht Calciumcarbonat auf der Oberfläche der Kuchen gebildet hatte, die dann auch unter Wasser den Kuchen etwas zusammenhielt. Durch den leisesten Fingerdruck ließ sich aber dieser Zusammenhalt zerstören. Daß die geschilderte Erscheinung nichts mit einer hydraulischen Erhärtung zu tun hat, geht auch aus der Tatsache hervor, daß

sie bei den reinen Kalken stärker auftrat als bei den kieselsäurereicheren. Ein gleiches Verhalten zeigt sich bei jedem Mörtel, auch wenn er mit ganz kiesel-säurefreiem Kalk hergestellt worden ist. Der Beobachtung solcher Mörtelbrocken im Acker nach bei feuchter Witterung ausgestreutem Kalk, wird ohne Zweifel die falsche Schlußfolgerung über die Unbrauchbarkeit kieselsäurereicher Kalke zu Düngezwecken ihre Entstehung verdanken.

Die Versuche haben hiernach ergeben, daß bei Anwendung selbst von sehr kieselsäurereichen Kalken, in zerkleinertem Zustande, eine Erhärtung des damit gedüngten Bodens völlig ausgeschlossen ist.

Das Ergebnis ließ sich auf Grund dessen, was über die Erhärtung der Zemente bekannt ist, voraussehen. Das Abbinden und Erhärten hydraulischer Bindemittel besteht darin, daß zunächst durch das Wasser die hochkalkigen Silicate der Brennprodukte in Kalkhydrat und in Hydrogele der Kieselsäure und gering basischer Silicate zerstetzt werden. Die hydraulische Erhärtung wird dann weiter dadurch hervorgerufen, daß das gebildete Calciumhydroxyd von neuem auf die Hydrogele unter Bildung von beständigeren Silikaten einwirkt.

Bei Mischungen mit Ackererde stellen sich nun aber die Absorptionskraft, wie auch der Kohlensäuregehalt des Bodens dadurch hindernd entgegen, daß sie das Calciumhydroxyd, das eine zur hydraulischen Erhärtung notwendige Reaktionsprodukt, aus der Lösung entfernen. Tatsächlich ist es jedem Techniker, der mit der Verwendung von Zement vertraut ist, genau bekannt, daß die Bindekraft des besten Zementes mehr oder weniger verloren geht, wenn größere oder geringere Mengen von tonigem Boden oder von humosen Stoffen hineingelangen.

Es kommt bei den kieselsäurereichen Kalken noch hinzu, daß sie nach dem mäßigen Brennen im Kalkofen auch ohne Bodenzusatz nicht die ge ringsten hydraulischen Eigenschaften hervortreten lassen.

Maßgebend für die Beurteilung der Eignung eines Kalkes zu Düngezwecken, wenn wir von Nebensachen absiehen, war bisher:

1. sein Gehalt an basisch wirksamen Bestandteilen ( $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ ),
2. das Fehlen schädlicher Bestandteile,
3. die Menge der löslichen Kieselsäure.

Der dritte Punkt muß nach dem Vorstehenden vollständig ausscheiden. Es ist gar nicht unwahrscheinlich, daß diese lösliche Kieselsäure durch Vermehrung der sog. zeolithischen Bestandteile des Bodens eher günstig als schädlich wirkt, und es ist sogar sehr wahrscheinlich, daß wirklicher und wahrhaftiger Portlandzement, wenn er nur gleichmäßig ausgestreut und im Boden verteilt wird, was bei jedem Kalkdüngemittel geschehen sollte, ein für gewisse Düngungen und Böden ganz geeignetes Material darstellt.

#### Abteilung 8.

##### Pharmazie und Pharmakognosie.

Hörsaal 3 des chemischen Instituts.

Dr. Karl Dieterich-Helfenberg:  
„Weitere Beiträge zur Kenntnis des Bienenharzes“

(*Propolis*)". Vf. geht von der Tatsache aus, daß das Bienenharz auch pharmazeutisch von Interesse ist, da gerade in letzter Zeit in den Bienenzeitungen die Imker angehalten werden, die Propolis zu sammeln und für Heilzwecke zu verwenden. Unter Bezugnahme auf seine früheren Veröffentlichungen bespricht Vf. die neueste Literatur, speziell die Arbeit von Küstenmacher (Ber. pharm. Ges. 1911, Heft 1, S. 65) und faßt über die Entstehung der Propolis seine Ansicht dahin zusammen, daß besonders nach den chemischen Befunden die Grundstoffe von den Bienen von auswärts gesammelt und dann unter Verwendung der im Bienenstock vorhandenen Materialien zum eigentlichen Bienenharz oder Kittwachs umgearbeitet werden. Daß das Bienenharz lediglich zur Brutzeit unter Verwendung des Brutfutters aus der Oberfläche der Pollenkörner allein als Nebenprodukt hergestellt wird, ist nach der chemischen Zusammensetzung unwahrscheinlich. Vf. hat nun insbesondere den aus der Propolis gewonnenen Balsam und das daraus gewonnene Rohharz einer genauen Analyse unterworfen. Die Verarbeitung des Bienenharzes ist wegen der schwierigen Beschaffung des Materials (das Produkt ist so gut wie nicht im Handel zu haben), ziemlich schwierig, auch waren die Ausbeuten zum Teil äußerst geringe. Vf. hat das Bienenharz folgendermaßen verarbeitet: Das Bienenharz wurde mit Petroläther erschöpft und so das Wachs inklusive Balsam erhalten. Aus dem Wachs wurde nach Bohrisch durch 70%igen Alkohol der „Balsam“ gewonnen, wobei das „Wachs“ zurückbleibt. In Petroläther unlöslich bleibt das Rohharz und die „mechanischen Verunreinigungen“, die mittels heißem, absolutem Alkohol getrennt werden. Durch Abziehen des Alkohols bleibt das „Rohharz“, welches bei 90°-106° schmilzt. Dieses Rohharz wird mittels Ausköchen mit Wasser von „Gerbstoffen“ befreit und durch Ein dampfen des Wassers die Gerbstoffe erhalten. Das Rohharz wird nun in kaltem, absolutem Alkohol gelöst, wobei ein in Alkohol unlösliches indifferentes Harz, das „Proporesen“ zurückbleibt. Nach Konzentrieren der alkoholischen Harzlösung wird dieses mit einem Überschuß von Äther versetzt, wodurch das „β-Proporesin“ resultiert, dann der Alkoholäther abgezogen und der Harzrückstand mit Chloroform behandelt. In Chloroform unlöslich bleibt das „β-Proporesin“, während das „Reinharz“ in Chloroform gelöst und aus diesem dann gewonnen werden kann. Über die gefundenen Einzelbestandteile und ihre Eigenschaften berichtet der Vf. wie folgt:

I. Propolis balsam: Der Balsam wurde zimtsäurefrei gefunden, während Küstenmacher im Propolis harz Zimtsäure und Zimtalkohol gefunden hat. Die entgegengesetzten Befunde beweisen lediglich die ungleichmäßige Zusammensetzung der Propolis. Durch Behandeln mit Sulfatlauge, Zersetzen dieser und Ausschütteln mit Äther wurden ganz geringe Mengen einer stark nach Vanillin riechenden, krystallinischen Masse erhalten, die durch das Verhalten gegen Lösungsmittel wie gegen die bekannten Vanillinreagenzien als Vanillin erkannt wurde. Dasselbe scheint aber mit noch anderen aldehydartigen Stoffen verunreinigt zu

sein. Der Balsam ist in Äther, Alkohol und Petroläther löslich und gibt eine intensive Storch-Morawskische Reaktion, wobei die saure Flüssigkeit intensiv blaugrün fluoresciert.

2. Proporesen: Dasselbe erhält man als in kaltem, absolutem Alkohol unlösliches Harz aus dem Rohharz als ein ganz indifferentes Harz, welches zu den Schirchischen Resenen zu rechnen ist. Auch diese Lösung in Schwefelsäure zeigt eine schöne hellgrüne Fluorescenz. Beim Schmelzen bekommt das Proporesen eine trübe Oberfläche, ist fettartig und riecht beim Verbrennen mehr nach Acrolein, als nach Harz. Das Harz sintert bei 76° und schmilzt bei ungefähr 83°. Der Unterschied vom Reinharz und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Proporesin besteht darin, daß das Proporesen in 60—80%iger Chloralhydratlösung unlöslich ist. Im allgemeinen ist das Harz sehr wenig reaktionsfähig.

3.  $\alpha$ -Proporesin: Dasselbe stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches in Äther unlöslich ist, bei 182° sintert, bei ungefähr 187° C schmilzt. Das  $\alpha$ -Proporesin ist in Schwefelsäure mit dunkelrotbrauner Farbe löslich, gibt aber keine Fluorescenz.

4.  $\beta$ -Proporesin: stellt den in Chloroform unlöslichen Anteil des Propolisrohharpzes dar, ein braunes bis dunkelbraunes Harz, welches in Chloralhydratlösung vollkommen löslich ist und in Schwefelsäure eine stark dunkelgrüne Fluorescenz zeigt. Verseift gibt das  $\beta$ -Proporesin einen Alkohol, der Gerbsäurerreaktion zeigt und zu den Resinotannolen zu rechnen ist. Die hierbei erhaltene Säure kann durch Sublimieren in Krystallnadeln erhalten werden, sintert bei ca. 88—90° und schmilzt bei ca. 124—125°. Das  $\beta$ -Proporesin scheint also einen Resinotannolester einer Propolisharzsäure darzustellen.

5. Propolisreinharz: Dasselbe stellt ein grünlichbraunes Harz dar, das bei Zimmertemperatur erreicht und durch indifferenten Lösungsmittel nicht mehr getrennt werden kann. Es wurde bei der Trennung der einzelnen Harze aus dem Rohharz besonders Wert darauf gelegt, nur organische indifferenten Lösungsmittel zu verwenden und dabei Zersetzung zu vermeiden. Alle die neugefundene Harzprodukte konnten in zahlreichen Propolisarten, auch authentischen Proben aus dem Bienenstock selbst isoliert werden, so daß sie als wirkliche Bestandteile bezeichnet werden können. Das Propolisreinharz ist in Äther, Alkohol, Chloroform, wie in den meisten Lösungsmitteln löslich, in Benzin, Petroläther, Petroleum fast vollständig unlöslich, in Schwefelkohlenstoff teilweise löslich. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Harz eine intensiv grüne Fluorescenz. Durch die bei allen Titrationen auftretende Fluorescenz ist die Feststellung der Verseifungs- und Säurezahl außerordentlich schwierig. Bei der Verseifung gibt das Reinharz ein Resinotannol, also einen Alkohol mit Gerbsäurerreaktion, welcher „Proporesinotannol“ genannt wird, während gleichzeitig eine Harzsäure, die „Propolisharzsäure“ abgespalten wird, die durch Sublimation in langen Nadeln krystallinisch erhalten werden konnte. Auch bei der Titration dieser Propolisharzsäure tritt eine Fluorescenz auf. Die Säurezahl von 115,6 muß also als eine nur vorläufige angenommen werden.

Zusammenfassend ergibt sich, daß nach den Untersuchungen von K. Dietrich die Propolis oder das Bienenharz besteht aus:

Wachs (bis zu 60%);  
unlöslichen Anteilen (bis zu 22%);  
bei 100° flüchtigen Anteilen (bis zu 6%);  
Propolisbalsam nach Böhrisch (bis 11%);  
Vanillin und anderen aldehydartigen Substanzen  
(ganz geringe Mengen, in der Hauptsache  
im Balsam);  
Gummi (geringe Mengen);  
Propolisrohharpz (bis 65%).

Das Propolisrohharpz wiederum besteht nach den Untersuchungen von K. Dietrich aus:

Gerbstoffen (ca. 20%);  
Proporesen, in kaltem Alkohol unlöslich  
(ca. 1%);  
 $\alpha$ -Proporesen, in Äther unlöslich (ca. 1%);  
 $\beta$ -Proporesen, in Chloroform unlöslich (ca. 4%);  
freier Harzsäure (Spuren);  
Reinharpz (ca. 70%), welches wahrscheinlich  
einen Resinotannolester der Propolisharzsäure  
darstellt;

Oxydationsprodukten der Gerbstoffe, wie Phlobaphene usw. (ca. 3,5%).

Hiernach würde das Bienenharz zu den Tannolresinen = Resinotannolharzen nach Schirch zu rechnen sein. Vf. hofft, die Untersuchungen dieser neuen Körper fortzusetzen, wenn es gelungen ist, weiteres Material zu beschaffen. Die von Greshoff und Sack aufgestellte Formel  $C_{26}H_{28}O_2$  für das Propolisharz dürfte, nachdem Vf. nachgewiesen hat, daß das Propolisharz ein Gemisch mehrerer Harzkörper ist, zweifelhaft erscheinen.

Bei der Beschaffung des Untersuchungsmaterials ist Vf. in dankenswerter Weise von Herrn Imker Rosati in Helfenberg und bei der Ausführung der zahlreichen Untersuchungen wie immer von seinem Assistenten, Herrn Laboratoriumsvorstand Mix, unterstützt worden.

O. Tunmann, Bern: „Über angewandte Pflanzenmikrochemie und neuere Untersuchungen auf diesem Gebiete.“ Einleitend wird die Entwicklung der Mikrochemie geschildert, die ursprünglich ausschließlich in den Händen der Botaniker lag. Da aber jetzt mikrochemische Studien auch in der Mineralogie, Chemie, Petrographie usw. ausgeführt werden, so gibt der Titel Mikrochemie allein zu Mißverständnissen Anlaß, und Vortr. bezeichnet diejenige Mikrochemie, die sich mit Objekten pflanzlicher Herkunft beschäftigt, als Pflanzenmikrochemie und teilt diese in eine reine und eine angewandte Pflanzenmikrochemie ein. Wenn auch letztere praktischen Zwecken dient, so regt sie doch ebenfalls rein wissenschaftliche Fragen an, wofür Vortr. zunächst Sekret- und Alkaloidstudien anführt.

Über die Substanzen, aus welchen die Pflanze die Harze aufbaut, wissen wir noch sehr wenig. Sie können nur auf mikrochemischem Wege ermittelt werden. Bisher hat man dieselben in den sog. Sezernierungszellen gesucht. Vortr. hat nun angefangen, die harzbildenden Substanzen im Sekretraume selbst aufzusuchen. Allgemein nahm man an, daß in den Öldrüsen nur ätherisches Öl zugegen sei, doch konnte bei den Kompositen neben dem äthe-

rischen Öle und vermengt mit diesem Fett aufgefunden werden. Auch die sog. innere Haut führt Fettsäuren. Daraus lassen sich Schlüsse auf die harzbildenden Substanzen ziehen. — Ferner führten Alkaloidstudien über die Yohimberinde zu dem Schluß, daß man bei den Yohimbeäumen Kameruns den Gehalt an Yohimbins in der Rinde in gleicher Weise durch Erzeugung sog. renewed bark steigern kann, wie den Alkaloidgehalt der Chinarrinden. — Durch quantitative Bestimmungen gestützte, vergleichende Untersuchungen an Einzelpersonen der gleichen Art zeigten bei unter gleichen Bedingungen gezogenen Keimpflanzen von Erythroxylon Coca große Differenzen im Alkaloidgehalt; nur geringe Differenzen fanden sich bei Keimpflanzen von Strychnos nux vomica. Immerhin regt Vortr. weiteres Studium der Frage an, ob und inwieweit individuelle Ursachen bei der Alkaloidproduktion mitwirken.

Die größte Bedeutung kommt aber der angewandten Pflanzenmikrochemie bei der Diagnose zu. Als ein wichtiges Hilfsmittel hat sich hierbei die Mikrosublimationsmethode erwiesen, wobei durch Erhitzen von Pflanzenpulvern und -schnitten die betreffenden Substanzen heraussublimiert werden. Vortr. empfiehlt die von ihm benutzte Ausführung der Sublimation (Schweiz. Wochenschrift 1910). Krystallinische Sublimate geben sehr viele Pflanzen, doch sind nur wenig Sublimate für die Praxis brauchbar, d. h. rein und leicht zu bestimmen. Praktisch brauchbar ist der Nachweis von Thein, Cumarin, Vanillin, Benzoesäure (Nestler), von Anthrachinon-derivaten (Mitscher, Tumannian, Senft), von Gentisin, Betulin, Ferulasäure, Arbutin-Hydrochinon, Äsculin (Tumannian). Die Sublimationsfähigkeit chemisch reiner Körper berechtigt keineswegs zu der Annahme, daß diese sich auch aus den Pflanzenteilen durch Sublimation unzersetzt und krystallinisch gewinnen lassen. Andererseits sind chemisch reine Körper bei der Mikrosublimation unzersetzt sublimierbar, über deren Sublimationsfähigkeit die Chemie keine Angaben macht, Alkalioide (auch Morphin), Glykoside (Äsculin), Phyto-sterine u. a. Zuweilen gelingt es aber nur, den betreffenden Körper auf der Oberfläche der Pflanzenteile zur Ausscheidung zu bringen, aber nicht zur Sublimation (Cytisin). Auch viele Pflanzenwachse geben rein krystallinische Sublimate, die möglicherweise dem Vitin Seifert's nahestehen, und deren Studium sich Vortr. vorbehält. Bruchteile eines Milligramms des Wachs des Pflaume oder der Stengel von Foeniculum liefern bereits starke Sublimate. Vortr. macht schließlich vorläufige Mitteilungen über Membranstoffe der Farne.

Mit Hilfe mikrochemischer Methoden sind jetzt bereits mehrere Pflanzenpulver weit schneller aber ebenso sicher zu identifizieren, wie mit Hilfe anatomischer Charaktere, und diese Methoden können Aufnahme in die Arzneibücher beanspruchen. Bei der zunehmenden Gepflogenheit, die Pflanzenpulver

bis zur Unkenntlichkeit ihrer anatomischen Charaktere zu zerkleinern, wird die angewandte Pflanzenmikrochemie immer mehr an Bedeutung gewinnen. (Schluß folgt.)

## Kritische Bemerkungen zu dem Vorschlag von P. Krais: Maßstäbliche Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe nach „Bleichstunden“.

Von KURT GEBHARD.

(Eingeg. 25.9. 1911.)

In meiner ersten Mitteilung<sup>1)</sup> über den Vorschlag von P. Krais hatte ich es leider unterlassen, darauf hinzuweisen, daß die das Krais-sche Blaupapier charakterisierenden Versuche unter vollkommen vergleichbaren Bedingungen ausgeführt worden waren. Da P. Krais<sup>2)</sup> infolgedessen die Versuche als nicht maßgebend glaubt anschein zu dürfen, möchte ich das Versäumte nachholen und bemerken, daß die vier angeführten Versuche gleichzeitig und gleich lange (von 8 Uhr morgens bis 12 Uhr mittags), unter gleichem Glase und unter gleichem Einfallswinkel der Sonnenstrahlen, bei wolkenlosem Himmel (im Juli dieses Jahres) ausgeführt worden sind. Außerdem wurden die Versuche öfters mit dem gleichen Resultate wiederholt. Ich muß daher mein Urteil über die Verwendbarkeit der Krais-schen Belichtungsmethode voll und ganz aufrecht erhalten. — Den praktischen Nutzen der von mir getroffenen Einteilung der Farbstoffe nach ihrem hauptsächlichsten Absorptionsvermögen (vgl. l. c.), verkennt Krais entschieden, denn sie gibt Aufschluß über das verschiedene Verhalten der Farbstoffe bei wechselnder Beleuchtung. Was Beispiele anbetrifft, so verweise ich auf die früher (l. c.) angegebene Literatur. (Zur Klasse a gehört z. B. Rhodamin, zur Klasse b Azofuchsin G, zur Klasse c Malachitgrün.)

[A. 171.]

## Das Kaliumpermanganat.

### Ergänzende Mitteilung.

Mit Bezugnahme auf meine Abhandlung „Das Kaliumpermanganat“ in Nr. 35 dieser Z. möchte ich noch nachträglich hinzufügen, daß das daselbst von mir näher beschriebene Verfahren in früheren Jahren bei den „Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning“ in Höchst a. M. ausgeübt worden ist, und daß ich das Verfahren in allen seinen Teilen während meiner Dienstzeit auf den „Farbwerken“ so vorfand, wie ich es beschrieben habe.

Kalk-Köln, den 12./9. 1911.

Dr. Ing. E. Schütz.

<sup>1)</sup> Diese Z. 24, 1807 (1911).

<sup>2)</sup> Diese Z. 24, 1809 (1911).