

83. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

Karlsruhe vom 24.—30. September 1911.

Allgemeiner Bericht. II.

(Schluß von S. 1844.)

Gesamtsitzung der medizinischen Hauptgruppe

in der Aula der Technischen Hochschule

Mittwoch, den 27./9. vormittags 9^{1/4} Uhr.

Arthur Biedl, Wien: „Referat über innere Sekretion.“ Die von Brown-Séquard vor mehr als zwei Dezennien aufgestellte Lehre von der inneren Sekretion erhielt erst auf der Stuttgarter Naturforscherversammlung im Jahre 1906 eine festere Fundamentierung. Es liegen nunmehr so zahlreiche und überzeugende Beweise für die durch chemische Boten vermittelte Beeinflussung von Organaktivitäten vor, daß in der letzten Zeit der neutrale und humorale Consensus partium in der Wertschätzung der Biologen die Rollen vertauscht haben. Jedes Organ, jedes Gewebe und in letzter Linie jede Zelle verändert die Zusammensetzung der Säftenmasse und übt durch spezifische Produkte unter Vermittlung des zirkulierenden Blutes auf die übrigen Teile einen bestimmenden Einfluß aus. Der Einfluß von innersekretorischen Organen ist nicht nur auf die Gesamtheit der Verbrennungsprozesse im Tierkörper, sondern auch auf die einzelnen Teilstücke des Stoffwechsels erwiesen. Exakte, allen Kautelen entsprechende Untersuchungen zeigen den mächtigen Einfluß der Schilddrüsen und der Keimdrüsen auf den Gesamtumsatz, indem beim Fehlen dieser Organe eine starke Herabsetzung, bei Zufuhr ihrer Hormonstoffe eine wesentliche Steigerung des gesamten Stoffwechsels in Erscheinung tritt. Diese Feststellungen haben für Ursprung und Betrachtung der konstitutionellen Fetsucht eine besondere Bedeutung. Die mannigfaltigen und zum Teile antagonistischen Beziehungen von Hormonorganen zum Kohlenhydratstoffwechsel können das Verständnis des Diabetes mellitus anbahnen. Diejenigen Wirkungen der Hormone, welche zu Änderungen von funktionellen Leistungen des Körpers führen, können entweder durch die direkte chemische Beeinflussung der einzelnen Gewebe oder indirekt unter Vermittlung des Nervensystems zustande kommen. Das Sekretionsprodukt des Adrenalsystems, das Adrenalin, ist ein elektiv auf das genetisch verwandte sympathische Nervensystem wirkendes physiologisches Stimulans. Der für den Kreislauf des Blutes wichtigste Mechanismus, der Gefäßtonus, wird durch diesen Reizstoff herbeigeführt und in einer den variablen Bedürfnissen des Organismus entsprechender Weise geregelt. Auch der andere maßgebende Faktor einer ungestörten Zirkulation, das Herz, unterliegt in bezug auf seine Tätigkeit vielfach dem Einfluß von Hormonen. Aus neuen Versuchen, welche Vortr. gemeinschaftlich mit Dr. Tschekosaroff ausgeführt hat, geht hervor, daß aus der Niere Substanzen in die Blutbahn gelangen, welche die physikalischen Verhältnisse der Gefäßwand und auf diese Weise den Lymphstrom und die Zusammensetzung des Blutes abändern. Die Vorgänge der Sekretion und Motivität im gesamten Gebiete des vegetativen Nerven-

systems werden durch Hormone teils ausgelöst, teils modifiziert. Es sei auf das Adrenalin, auf das Hypophysenextrakt als Uterustonicum und auf das Peristaltikhormon hingewiesen. Im Kretinismus und seiner günstigen Beeinflussung durch Schilddrüsenpräparate im Morbus Basedowii, im Morbus Adrenii und in der Tetanie liegen hinreichende Beispiele der Abänderung von Nerventätigkeiten durch Mangel oder Überfluß von inneren Sekreten vor. Die Keimdrüsen, welche durch ihre generativen Anteile die Erhaltung der Art ermöglichen, sorgen durch ihre innersekretorischen Anteile für die richtige Durchführung ihrer hohen Aufgabe, der Erhaltung der Kontinuität des Lebens.

Sodann hielt P. Morawicz, Freiburg, das Referat über das gleiche Thema; er führte etwa aus:

Unsere Betrachtungsweise der Lebenserscheinungen unter normalem und krankhaften Verhältnissen wird von der Cellularpathologie Virchows beherrscht. Der Arzt sucht die kranken Zellen und Organe kennen zu lernen, auf sie einzuwirken. Die Krankheit hat, nach dieser Auffassung, einen bestimmten Sitz, und die allgemeinen Störungen sind nur Folgen örtlicher Veränderungen. Nicht zu allen Zeiten hat diese lokalistische Denkweise die Ärzte-welt beherrscht. (Noch vor 60 und 70 Jahren stellte man am Krankenbett die allgemeinen Störungen in den Vordergrund und sah in den lokal beschränkten Prozessen nur mehr oder weniger wichtige Erscheinungsformen des allgemeinen Krankheitsvor-ganges.) Wenn die moderne lokalistische Betrach-tungsform gewiß große diagnostische und therapeu-tische Fortschritte angebahnt hat, so vergaß man doch vielfach, daß der menschliche Körper nicht aus zahllosen einzelnen und isolierten Zellen und Organen besteht, sondern ein Zellenstaat ist, in dem jedes Organ, jede Zelle übergeordneten Reihen gehorcht, die ihnen von außen zufliessen. Erst in neuester Zeit gewinnt man wieder Verständnis für den organischen Zusammenhang aller Gewebe des Körpers, für die Einheit des Organismus. Und diese ist es, die den Grundakkord der Lehre von der inneren Sekretion bildet. Die Wechselwirkungen der Organe des Körpers, deren Existenz sich jedem unbefangenen Beobachter aufdrängt, wird auf zwei Wegen vermittelt: Erstens durch nervöse Reize und zweitens auf dem Blutwege durch chemische Substanzen, die in den verschiedensten Teilen des Körpers entstehen und von den Zellen in die Blutbahn abgesondert, sezerniert werden. Diese chemischen Stoffe nennt man nach dem Vorgange Starlings Hormone. Der Ausdruck innere Sekretion zeigt an, daß die Stoffe im Organismus selber ihre Wirkung entfalten und nicht nach außen abgeschieden werden. Gerade die letzten Jahre haben uns mit einer solchen ungeahnten Fülle von Erscheinungen auf dem Gebiete der inneren Sekretion bekannt gemacht, daß die Bedeutung dieser chemischen Korrelationen im Stoffwechsel neben den nervösen nicht hoch genug veranschlagt werden

kann. Es gibt im Körper der Menschen und der höheren Tiere eine Reihe von Organen drüsiger Natur, die keinen Ausführungsgang besitzen und dem Blutgefäßsystem angeschlossen sind. Daher wurden sie früher „Blutgefäßdrüsen“ genannt. Dazu gehören: Schilddrüse und Nebenschilddrüsen, Thymus (Pries), Nebenniere, Hirnanhang (Hypophysis) und einige andere. Diese fristeten bisher ein wenig beachtetes Dasein; denn über ihre Funktion, über ihre Bedeutung im Haushalte des Organismus war bis vor wenigen Jahrzehnten nichts Sichereres bekannt. Jetzt sind sie plötzlich in den Mittelpunkt des Interesses getreten. Immer mehr erkennt man, daß diese unscheinbaren Organe lebenswichtige Stoffe in die Blutbahn abscheiden, daß der Fortfall dieser Drüsen mit innerer Sekretion zu schweren, oft tödlichen Erscheinungen führt. Im übrigen darf man aber nicht denken, daß nur diese Organe mit der Eigenschaft der inneren Sekretion begabt sind. Auch solche Drüsen, die einen Ausführungsgang besitzen, wie die Leber, die Bauchspeicheldrüse (Pankreas), die Keimdrüsen, haben eine innere Sekretion, ja, wenn man den Begriff weiter faßt, dann hat jedes Organ, jedes Gewebe eine Bedeutung für das harmonische Zusammenarbeiten aller Teile des Körpers, dadurch, daß es chemische Substanzen in den Kreislauf entsendet, die in fernem, oft ganz abgelegenen Organen bestimmte, für den Körper notwendige Reaktionen auslösen. Das beste Beispiel ist die Kohlensäure, die als Stoffwechselprodukt von allen Zellen in das Blut abgeschieden wird, scheinbar als überflüssiges und schädliches Endprodukt des Stoffwechsels, als Schlaeke. In Wahrheit hat aber auch die Kohlensäure noch höchst wichtige Funktionen zu erfüllen: sie reguliert die Atembewegungen und scheint nach neueren Beobachtungen auch für eine Reihe anderer Lebenserscheinungen bedeutsam zu sein. Der Organismus verträgt weder eine starke Erhöhung, noch eine gar zu weit gehende Verminderung der Kohlensäuretension seiner Säfte. Er ist auf ein ganz bestimmtes Optimum eingestellt, das er durch Regulation der Atmung zu erhalten sucht. Jede Änderung kann schädlich wirken, ja sogar den Tod im Gefolge haben. Die Kohlensäure ist also ein Hormon, und zwar eins von den wenigen, die wir chemisch genau kennen. Sonst ist nur noch das Adrenalin, das wirksame Hormon der Nebenniere, chemisch genau definiert (und kann infolge seiner ungemein charakteristischen, gefäßverengenden Wirkung auch quantitativ und im Blute bestimmt werden). Die gefäßverengende Wirkung hat das Adrenalin bekanntlich zu einem wertvollen Hilfsmittel des Chirurgen gemacht. Es gelingt, mit ihm Gewebe blutleer zu machen, besser als mit jeder anderen Methode. Die chemische Natur aller anderen Hormone ist bisher unbekannt. Das ist eines der Momente, die es ungemein erschweren, klare Vorstellungen von dem verwickelten Getriebe innersekretorischer Vorgänge zu gewinnen. Eine andere Tatsache, die ebenfalls den Einblick erschwert, sind die eigenartigen Wechselwirkungen innersekretorischer Drüsen aufeinander. Erkrankt eine von ihnen, z. B. der Hirnanhang (Hypophysis), so treten gleichzeitig oder bald danach Veränderungen in den Keimdrüsen (dem Thymus, der Schilddrüse, kurz in zahlreichen dieser Organe) ein, so daß es oft schwer sein kann, die pri-

mär erkrankte Drüse sicher festzustellen und zu entscheiden, wieviel von den Symptomen der Krankheit auf die Beteiligung dieser, wieviel auf die jener Drüse gesetzt werden muß. Die innersekretorischen Drüsen hängen also unter sich auf das engste zusammen, viele von ihnen bedürfen für ihre normale Funktion des Zuflusses von Hormonen, die in anderen Drüsen gebildet werden. Denn auch diese Beziehungen werden nicht auf nervösem, sondern auf chemischem Wege vermittelt. Besonders interessant sind die Beziehungen innersekretorischer Vorgänge zum Stoffwechsel, zum Nervensystem und zum Wachstum. Unter den Stoffwechselkrankheiten werden zwei, die Zuckerkrankheit und die Fettsucht in nahe Verbindung mit innersekretorischen Störungen gebracht. Nimmt im Zuckerstoffwechsel die Bauchspeicheldrüse (Pankreas) eine dominierende Stellung ein, so wird der Fettstoffwechsel von der Schilddrüse beherrscht. Meist hat die Fettsucht allerdings nichts mit innersekretorischen Störungen zu tun. Sie entsteht einfach dadurch, daß die Menschen mehr essen, als sie verbrauchen (Mastfettsucht). Immerhin gibt es doch eine Anzahl von Fettsüchtigen, die ihre Krankheit einem abnorm geringen Stoffverbrauch bei normaler Nahrungsaufnahme zu danken haben. Sie ersetzen einfach weniger als gesunde. Gerade diese Fälle sind es, in denen die Behandlung mit Schilddrüsensubstanz die Fettsucht heilt, während sie bei der gewöhnlicheren Mastfettsucht oft unwirksam, ja geradezu schädlich sein kann. Schr. zahlreich und interessant sind ferner die Beziehungen innersekretorischer Drüsen zum Nervensystem. Bei der Basodow'schen Krankheit, beim Myxoedem, Krankheiten, bei denen die Funktion der Schilddrüse fortgefallen ist, erwacht wie mit einem Zauberschlage das geistige Leben mit Beginn der Zufuhr von Schilddrüsentabletten. Psychische Vorgänge können also nur dann in normaler Weise ablaufen, wenn bestimmte Hormone dem Gehirn auf dem Blutwege dauernd zuströmen. Eine eigenartige Rolle spielen die Nebenschilddrüsen, Gebilde, die so unscheinbar sind, daß ihre Existenz den Anatomen bis in neuere Zeit verborgen blieb. Fällt die Funktion dieser Elemente aus, werden sie völlig entfernt, so erliegt das Individuum einer sog. Tetanie, einer durch schwere Krampfanfälle charakterisierten Krankheit. Zum Schluß führt Vortr. noch Beispiele für den Einfluß der Harmonie auf das Wachstum an und faßt alles dahin zusammen, daß die wunderbare Harmonie der einzelnen Gewebe und Organe des Körpers zu einem großen Teil abhängig ist von innersekretorischen Leistungen, die manchen Organen in besonders prägnanter Weise zukommen, sicher aber generelle Leistungen aller Zellen und aller Organe des Körpers sind. Auch die Regenerationserscheinungen unterliegen gewiß ihrem Einfluß; werden rote Blutkörperchen im Körper selbst zerstört, z. B. durch irgendwelche Gifte, so geschieht der Blutersatz schneller, als wenn dieselbe Blutmenge durch Blutung nach außen verloren gegangen wäre. Der Zerfall von Zellen im Organismus begünstigt also die Neubildung von Zellen der gleichen Art. Obwohl also schon viel interessante, höchst wichtige Tatsachen schon jetzt bekannt sind, und der Arzt, in seinem Bestreben zu heilen, manchen Nutzen daraus ziehen wird, so darf man nie

vergessen, daß wir hier erst im Beginn eines langen Weges stehen. Die Aufgaben, an deren Lösung zunächst gedacht werden muß, sind folgende: Erstens die chemische Identifizierung der Hormone. Zweitens die Erforschung ihres Wirkungsmechanismus, der bisher (durch Straub) nur für das Adrenalin bekannt ist. Weiter wären Methoden für den quantitativen Nachweis der Hormone im Blute auszubauen. Endlich erscheint es für das Verständnis der phylogenetischen Entstehung der chemischen Wechselwirkungen notwendig, diesen Dingen bei niederen Tieren nachzugehen.

In Anwesenheit des Großherzogs von Baden sprach vor überfülltem Saal Paul Ehrlich, Frankfurt a. M. „Über Salvarsan“. (Einleitender Vortrag zu einer später stattfindenden Diskussion über das Thema.) Wir entnehmen dem Vortrage, daß das Salvarsan bisher alles gehalten hat, was man sich davon versprechen konnte; daß es tatsächlich, trotz aller zum Teil böswilliger, zum Teil kritikloser Beschuldigungen, sich als eine relativ unschädliche Substanz erwiesen hat, die eine Dauerheilung der Lues bei einer Frühbehandlung in 90% der Fälle gewährleistet, während in den späteren Stadien der Krankheit vielleicht eine Kombinationsbehandlung erfolgen muß.

Gesamtsitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe

im großen Hörsaal des chemischen Instituts
Mittwoch, den 27./9. nachmittags 3 Uhr.

F. Haber, Karlsruhe: „Elektronenemission bei chemischen Reaktionen.“ Die Elektronenemission bei chemischen Reaktionen ist ein Gegenstand, den die Wissenschaft bisher nicht behandelt hat. Aber das Thema steht in Beziehung zu Fragen des Faches, die der erste Vertreter der physikalischen Chemie an der Karlsruher Hochschule, L o t h a r M e y e r, vor langer Zeit behandelt hat. Der Vortrag hat den Gegenstand in einer längeren Untersuchung gemeinsam mit G. Just verfolgt.

Der Gedanke, daß die große Zahl der chemischen Elemente nicht die letzte Grundform der Materie darstellt, sondern daß sich die Atome der Elemente aus einem einheitlichen Grundstoff aufbauen, ist alt. Aus ihm ist im vorigen Jahrhundert die Erkenntnis von dem Gruppenzusammenhang der chemischen Elemente entstanden, die in dem periodischen System derselben zum Ausdruck gelangt. Aber für die Frage, welche innere Beschaffenheit der Elementaratomen diesen Zusammenhang bedingt, fehlten der Chemie im vorigen Jahrhundert die zu erfolgreicher Bearbeitung unentbehrlichen Kenntnisse.

Ein großer Fortschritt wurde um die Wende des Jahrhunderts durch die Erkenntnis gemacht, daß die negative Elektrizität aus diskreten, einander gleichen Teilchen einer feineren Materie, den Elektronen, besteht, welche durch die verschiedensten physikalischen Hilfsmittel, nämlich durch elektrische Kräfte, durch kurzwellige Bestrahlung und durch hohe Temperatur zum Austritt aus den Stoffen gebracht werden können. Die Beobachtungen an Spektrallinien im magnetischen Felde bewiesen, daß die Schwingungen solcher Elektronen im Atom die Ursache der Linienspektren sind. Dieser Komplex von Tatsachen nötigte zu der Vorstellung, daß

die Elektronen Bausteine der Elementaratomen sind, und weckte sogar die Hoffnung, das Grundproblem des Zusammenhangs der Elemente durch die Auffassung der Atome als Einlagerungen verschieden zahlreicher und verschieden angeordneter Elektronen in dieselbe positive Grundsubstanz zu lösen. Nun ist in den letzten Jahren wohl klar geworden, daß der innere Aufbau des Atoms an Mannigfaltigkeit dem Aufbau der Moleküle aus Atomen nichts nachgibt. Wir sind unter diesen Umständen noch recht weit davon entfernt, die chemischen Unterschiede der Elemente auf Zahl- und Bewegungsunterschiede in dieselbe positive Grundmaterie eingelagerter Elektronen zurückführen zu können. Wir können vorerst nur versuchen, die Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen in Gruppen aufzulösen, von denen einige den Schwingungen ausgezeichneter Elektronen im Atomverbande, andere den Eigenschaften der positiven Reste zugeschrieben werden, die bei den einzelnen Elementen vorerst individuell verschieden bleiben. Schon von diesen beschränkten Eindringen in den Atombau ist aber außerordentlich viel zu gewinnen. Erfolge sind bisher vorzugsweise auf dem Gebiete der Zustands-eigenschaften der Stoffe zu verzeichnen. Aber auch für die Reaktionslehre darf man sich großen Nutzen erwarten, da es ganz den Anschein hat, daß die Quelle der Affinität in den Eigenschaften gewisser ausgezeichneter Elektronen gelegen ist.

Bei den radioaktiven Veränderungen tritt der innere Aufbau des Atoms aus elektrischen Teilen unmittelbar zutage. Diese radioaktiven Veränderungen sondern sich indessen bisher von den chemischen Umsetzungen dadurch vollständig ab, daß sie freiwillig ohne unser Zutun geschehen und durch keine Einwirkung, in ihrem Verlaufe beeinflußt werden. Auf der anderen Seite sind die geläufigen chemischen Reaktionen zwar häufig von elektrischen Erscheinungen begleitet, aber keine dieser Erscheinungen ist so geartet, daß man aus ihr eine ähnliche Beteiligung der zum Atombau gehörigen Elektronen an der chemischen Umsetzung hätte herleiten mögen. Das Auftreten von Elektronen in Flammen muß nicht notwendig der Reaktion zugeschrieben werden, sondern kann auch als Folge der hohen Temperatur aufgefaßt werden. Reaktionen, die bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, lassen zwar häufig in benachbarten Gasen elektrisch leitende Teile auftreten, aber dieselben sind in den klaren Fällen nicht auf Elektronenemission bei der Reaktion zurückzuführen, sondern auf mechanische Zerreißung geladener Oberflächenschichten.

So stehen sich radioaktive Verwandlungen und gewöhnliche chemische Umsetzungen als getrennte Erscheinungsgebiete gegenüber. Der Gedanke an eine Verknüpfung kann als die Aufnahme einer alten Idee bezeichnet werden, die L o t h a r M e y e r zu einer Zeit ausgesprochen hat, als die Fassung in der hier gegebenen Art noch nicht möglich war. Ihn beschäftigte die Frage, ob die chemische Umsetzung ihrem vollen Wesen nach dadurch dargestellt wird, daß wir dieselben Atome in einer chemischen Gleichung auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens verschieden anordnen. Zu seiner Zeit gab es außer den unveränderlichen Atomen nur den Äther, und die Frage nahm deshalb die spezielle Gestalt an, ob der Äthergehalt der Umsetzungsprodukte mit dem

der Ausgangsstoffe gleich oder durch eine wägbare Differenz davon unterschieden sei. Die Frage ist dann insbesondere von Landolt eingehend mit dem Ergebnis studiert worden, daß eine wägbare Differenz dieser Art sich nicht nachweisen läßt. Aber schon bei Landolt wandelt sich die Fragestellung, indem nicht mehr der Äther, sondern die Elektronen als die Ursache des möglichen Unterschiedes angesehen werden. Durch den Nachweis von Umsetzungen, bei denen eine Emission von Elektronen stattfindet, wird die Frage bejahend in dem Sinne beantwortet, daß auch bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen die veränderte Gruppierung derselben Atome auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung nicht immer eine vollständige Beschreibung der Veränderung abgibt.

Die gesamte Energieänderung, welche sich bei der chemischen Verbindung zweier einwertiger Elemente zu einem Molekulargewicht einer binären Verbindung im Höchstfalle zeigt, beträgt etwa 100 000 g-Calorien und ist eine Million mal geringer als diejenige beim Zerfall eines Atomgewichtes Radium. Die Energie des Radiumzerfalles dient dazu, um die Elektronen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit, die außerordentlich viel trägeren α -Teilchen noch immer mit etwa 20 000 km Geschwindigkeit pro Sekunde zu entsenden. Wenn man sich vorstellt, daß bei einer chemischen Reaktion die Reaktionsenergie verwendet würde, um von jedem Molekül ein Elektron wegzutreiben, so würden diese Elektronen nur 1200 km Geschwindigkeit pro Sekunde haben. Elektronen von dieser Geschwindigkeit stellen aber ganz weiche Strahlen dar, welche schon durch eine verzögernde Kraft von 4 Volt am Fortgehen gehindert werden und wegen ihres geringen Durchdringungsvermögens in materiellen Schichten, welche dem Ursprungsorte benachbart sind, mit der größten Leichtigkeit stecken bleiben. Nun weiß man freilich nicht, ob sich die einzelnen Moleküle gleichartig verhalten werden. Es mag auch sein, daß die Geschwindigkeiten der ausgesandten Elektronen ein Geschwindigkeitsspektrum darstellen, in welchem auch rascher bewegte Teile nicht fehlen. Vielleicht geben überhaupt nur Atome deren innerer Zustand im Reaktionsmoment be-sonders bevorzugt ist, eine Emission von Elektronen, die dann etwas größere Geschwindigkeit haben. Aber auf alle Fälle darf man nur ganz weiche Strahlen und auch diese nur bei den Reaktionen erwarten, die mit besonders hoher Energieänderung verlaufen.

Solche weichen Elektronenstrahlen werden gar nicht bis zu einer Elektrode vordringen, an welcher man sie auffangen und nachweisen kann, wenn sie auf ihrem Wege von der Entstehungsstelle dorthin irgend ein dichteres Medium zu durchsetzen haben. Diese Überlegung führt auf den Gedanken, hochverdünnte Gase untereinander reagieren zu lassen. Aber auf diese Weise käme man nicht über das Ergebnis hinaus, welches die Flammen unter gewöhnlichem Druck liefern, weil die große Energieänderung an der Reaktionsstelle notwendigerweise die Masse auf hohe Temperatur bringt. Um das zu verhüten, muß man ein hochverdünntes Gas auf einen flüssigen oder festen Stoff von bedeutender Wärmekapazität einwirken lassen. Das Ergebnis des Versuches wird sonst immer durch den Zweifel getrübt

bleiben, ob nicht eine gewöhnliche thermische Elektronenemission vorliegt. Die Verwendung fester Körper bietet dabei bedeutende Schwierigkeiten; denn man muß die Oberfläche bei dem niedrigen Versuchsdrucke beständig erneuern, wenn sich nicht alsbald eine Haut der Reaktionsprodukte bilden soll, in der die Strahlen stecken bleiben müssen. Damit kommt man auf die Reaktion von Flüssigkeiten mit hochverdünnten Gasen. Bei der Auswahl der Flüssigkeit ist dann zu erwägen, daß ihr Dampfdruck so klein wie möglich sein muß, und daß sie andererseits nicht etwa erst mit dem Gase reagieren darf, nachdem es sich gelöst und in der Flüssigkeit verbreitet hat. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Stoffe, welche diesen Bedingungen genügen und zugleich in stände sind, mit Gasen Umsetzungen von großer Reaktionsenergie zu liefern, findet man in der Legierung der Metalle Kalium und Natrium und in zahlreichen Amalgamen. Dann läßt sich noch als unedelster Stoff mit größter Reaktionsenergie das Cäsium hinzunehmen, welches ganz dicht über der Zimmertemperatur noch flüssig ist. Dies sind die Stoffe, welche in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind.

Um sich über den Gegenstand experimentell zu unterrichten, sieht man zweckmäßig zunächst von der Verwendung sehr niedriger Drucke ab und untersucht das Verhalten der metallischen Flüssigkeiten in Gasen, die sich unter atmosphärischen Bedingungen befinden. Elektronen werden in diesem Falle nicht gefunden werden können, da sie beim Austritt in den Gasraum sich an Gasmoleküle anlagern. Aber man kann die Bedingungen feststellen, unter denen negative Elektrizitätsträger im Gase auftreten, und daraus lernen, wie man den Versuch später im Vakuum einzurichten hat. Wenn die flüssige Legierung von Kalium und Natrium durch eine Metallcapillare entsprechend dieser Überlegung langsam in einen mit Gas von gewöhnlichem Druck erfüllten Raum tropfen läßt, so daß ihre Oberfläche sich unablässig erneut, so findet man so lange keine elektrische Erscheinung, als der Gasraum mit den chemisch indifferenten Gasen Wasserstoff oder Stickstoff gefüllt ist. Wenn man aber diese unwirksamen Gase mit kleinen Mengen anderer verunreinigt, die lebhaft auf die flüssige Metalllegierung einwirken, so läßt sich ein elektrischer Strom erhalten, indem man den negativen Pol einer Stromquelle an die metallene Tropfcapillare legt und den positiven mit einer Hilfselektrode verbindet, die sich, einige Millimeter von dem Tropfen entfernt, in dem Gasraum befindet. Kehrt man die Pole um, so ist keinerlei elektrische Wirkung mehr wahrzunehmen. Daraus sieht man, daß durch die Reaktion negative Träger und nur solche in den Gasraum getrieben werden. In der Wahl der chemisch aktiven Gase, die man dem indifferenten Stickstoff oder Wasserstoff beimengt, kann man sich sehr frei bewegen. Die Erscheinung tritt auf, sowohl wenn man Wasserdampf verwendet, als wenn man Chlorwasserstoffgas, Jod-dampf oder Sauerstoffgas benutzt. Auch die komplizierteren Dämpfe des Thionylechlorids und des Phosgens lassen sich verwenden. Ja beim Phosgen ist der Effekt am stärksten. Wählt man statt der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium die Amalgamie des Cäsiums, des Kaliums oder Lithiums, so ist er schwächer, und innerhalb der Reihe der

Amalgame selbst nimmt seine Intensität vom Cae-
sium über das Kalium zum Lithium, also in der
Reihenfolge der chemischen Aktivität stark ab.

Um zu prüfen, ob diese Aussendung negativer
Träger wirklich darauf beruht, daß Elektronen im
Augenblick der Umsetzung ausgesandt werden, läßt
man das indifferente Gas weg und leitet den reak-
tionsfähigen Dampf bei sehr niedrigem Druck durch
einen Raum, in welchem das flüssige Metall langsam
durch eine Metallcapillare eintropft.

Kalium-Natriumlegierung, die in ganz verd.
Phosgendifampf tropft, sendet dann einen Strahl nega-
tiver Elektrizität aus, der ein Elektrometer auf
ein Volt auflädt. Die Erscheinung vollzieht sich
unter Ausschluß allen Lichtes, und der chemische
Umsatz ist so gering, daß er den Tropfen höchstens
um 2° erwärmen kann. Daß dieser Strahl wirklich
aus Elektronen besteht, wird durch seine Unter-
suchung im magnetisch-elektrischen Felde bewiesen.
Man findet dabei, daß die Strahlteilchen auf die Ein-
heit der Masse jene ungeheure Ladung besitzen,
welche nur Elektronen eigentlich ist.

Die Elektronenabgabe, welche die Entstehung
eines Tropfens begleitet, erreicht schon ihren Höchst-
wert bei einer Ladung der Capillare auf etwa 4 Volt.
Verbindet man das Elektrometer mit einer sehr
großen Kapazität, so kann man dann die ganze
Elektrizitätsmenge, die ein einzelner Tropfen ab-
gibt, auffangen und messen. Dabei ist der Wert
 $1,3 \cdot 10^{-7}$ Coulomb mit Kalium-Natriumtropfen von
3 mm Durchmesser im Phosgendifampf beobachtet
worden. Wenn die Entstehung eines Chlorkalium-
moleküls immer ein Elektron zur Aussendung bringt,
so berechnet sich, daß der Tropfen an seiner Ober-
fläche 10^{12} Mol. Chlorkalium entstehen lassen muß,
um diese Elektrizitätsmenge zu liefern. Nun haben
die Tropfen, um die es sich hier handelt, eine so
große Oberfläche, daß hundertmal mehr Chlorkalium-
moleküle notwendig sind, um sie gleichförmig
mit einer Chlorkaliumschicht von molekulärer Dicke
zu überziehen. Die wirklich entstehende Schicht
ist jedenfalls noch dicker. Wenn also jedes Chlorkalium-
molekül bei seiner Entstehung ein Elektron aussendet, so müssen wir annehmen, daß nur ein
kleiner Bruchteil von diesen Elektronen an die Auf-
fangeplatte gelangt. Ob die anderen in der Haut
stecken bleiben, die gleichzeitig mit ihrer Aussendung
entsteht, ob die lebendige Kraft, mit der sie
die Molekülgrenze verlassen, nicht ausreicht, um die
elektrostatischen Kräfte zu überwinden, die das ab-
geflogene Elektron in der allernächsten Nähe des
Atoms sehr stark bremsen, und zum aussendenden
Molekül zurückzubringen streben, oder ob schließ-
lich überhaupt nur bevorzugte Chlorkaliummoleküle
unter Elektronenemission gebildet werden, läßt sich
vorerst nicht sagen. Benutzt man statt der Kalium-
Natriumlegierung das unedlere Caesium dient über
seinem Schmelzpunkte, so findet man die freiwillige
Aufladung anderthalbmal höher und die abgegebene
Menge negativer Elektrizität pro Tropfen fast zehn-
mal größer. Die Zahl der aufgefangenen Elektronen
ist aber auch hier viel kleiner als die Zahl der um-
gesetzten Caesiumatome.

Wenn man statt des Phosgens das Brom ver-
wendet, so findet man wiederum bei der Benutzung
der Kalium-Natriumlegierung durch Beobachtung
im magnetisch-elektrischen Felde, daß die zahlreich

ausgesandten negativen Träger Elektronen sind.
So liegt der Schluß nahe, daß in all den Fällen, in
denen bei gewöhnlichem Druck das Auftreten nega-
tiver geladener Träger im Gasraume wahrzunehmen
ist, beim Vakuumversuch Elektronenstrahlen er-
scheinen. Aber die nähere Untersuchung zeigt, daß
die Annahme nicht zutrifft.

Nur bei der Einwirkung der unedelsten Metalle
auf die chemisch wirksamsten Gase tritt freiwillige
Aufladung und Abgabe von Elektronen ein. Mit
sinkender Verwandtschaft der beteiligten Stoffe
wird zunächst sowohl die freiwillige Aufladung, wie
die Zahl der abgegebenen Elektronen kleiner. Dann
gesellen sich schwerere negative Träger den Elek-
tronen zu. Auf der nächsten Stufe erscheinen nur
noch diese geladenen materiellen Teilchen, zu deren
Aussendung es kleiner beschleunigender Spannun-
gen (unter 2 Volt) bedarf. In derselben Reihenfolge
der Verwandtschaft wird mit der sinkenden Stärke
des Effektes seine Auffindung schwieriger.

Man wird den mitgeteilten Beobachtungen ent-
nehmen dürfen, daß an der Grenze der radioaktiven
Erscheinungen gegen die bekannten chemischen Re-
aktionen ein Gebiet liegt, dessen Bearbeitung die
darauf verwendete Bemühung verlohnt.

G. Steinmann, Bonn: „Die Abstammungs-
lehre; was sie bieten kann und was sie bietet.“

B. Schmidt, Zwickau: „Kinematographische
Vorführung biologischer Schülerübungen.“

Gesamtsitzung der beiden Hauptgruppen in der Aula der Technischen Hochschule

Donnerstag, den 28./9. vormittags 9^{1/4} Uhr.

S. Garten, Gießen: „Über Bau und Le-
istungen der elektrischen Organe.“

W. Sievers, Gießen: „Über die heutige
und die frühere Vergletscherung der südamerikani-
schen Cordilleren.“

E. Arnold, Karlsruhe: „Das magnetische
Drehfeld und seine neuesten Anwendungen.“ Zuerst
entwarf der Vortr. ein Bild von dem Stand
der Elektrotechnik vor etwa zwei Jahrzehnten,
d. h. zur Zeit der Erfindung des Magnetischen Dreh-
feldes und des Mehrphasenwechselstromsystems. Er
erläuterte die Entstehung und die Wirkung des
Drehfeldes und entwickelte dann, welch große Be-
deutung dem Drehfeld und dem Dreiphasenwechsel-
stromsystem in der Elektrotechnik zukommt.

Die Elektrotechnik verfügte zu der Zeit, als das
magnetische Drehfeld erfunden wurde, über zwei
Verteilungssysteme: das Gleichstromsystem mit
niedriger Spannung, geeignet für Licht- und Kraft-
abgabe; aber wegen des hohen Kupferverbrauchs
ungeeignet für zentrale Speisung eines großen Ge-
bietes, und über das einphasige Wechselstromsystem
mit Spannungstransformatoren und billigen Fern-
leitungen; aber ungeeignet zur Kraftverteilung,
denn es gab damals noch keinen für Kraftverteilung
geeigneten Wechselstrommotor.

Mit der Entwicklung der Elektrotechnik ge-
wann die Kraftverteilung immer mehr an Bedeutung.
Ein wirtschaftlicher Betrieb der elektrischen Zen-
trale erfordert eine möglichst ausgedehnte Kraft-
abgabe, denn das Licht wird, namentlich zur Som-
merszeit, nur für wenige Abendstunden gebraucht,

während der Kraftbetrieb die Zentrale gerade zu der Zeit belastet, in der der Lichtbetrieb ruht. Es war daher eine Lebensfrage für das Wechselstromsystem und für die Verteilung elektrischer Energie in großem Maßstabe überhaupt, einen für Kraftvertretung geeigneten Wechselstrommotor zu besitzen. Ende der achtziger Jahre und Anfang der neunziger Jahre war daher die Erfindertätigkeit auf diesem Gebiete eine sehr rege, und in diese Zeit fällt die Erfindung und erste Anwendung des magnetischen Drehfeldes und der Mehrphasenwechselstromsysteme. Bemerkenswert ist hierbei, daß mit dem neuen Wechselstrommotor gleichzeitig ein neues Wechselstromsystem — das Mehrphasensystem — erfunden wurde, so daß dem Gleichstrom- und Einphasenwechselstromsystem ein weiterer Mitbewerber erstand. Der Kampf zwischen diesen drei Verteilungssystemen war lange Zeit ein recht lebhafter und für den, der ihn miterlebt hat, äußerst anregend und interessant. Im Laufe der Jahre ist das Dreiphasenwechselstromsystem das herrschende geworden. Es wird bei großen Kraftzentralen fast ausschließlich verwendet; nur für Bahnbetrieb werden große Einphasenzentralen gebaut. Über die Erfindung des Drehfeldes, des Drehfeldmotors und des Mehrphasenwechselstromsystems ist geschichtlich folgendes zu bemerken: Im Jahre 1887 nahm Charles S. Bradley ein amerikanisches Patent auf eine Maschine zur Erzeugung von zwei um eine Viertelperiode phasenverschobener Wechselströme. Ein Jahr später, im März des Jahres 1888, veröffentlichte Galilée Ferraris in der Akademie zu Turin eine Abhandlung, betitelt: „Rotazione elettrodinamica“, in der er die Anordnung zur Erzeugung eines magnetischen Drehfeldes und eines nach diesem Prinzip gebauten Wechselstrommotors den er schon 1883 entworfen hatte, beschrieb. Er erklärte aber, das neue Prinzip habe keine industrielle Bedeutung für den Bau von Motoren; es lasse sich jedoch für den Bau von Elektrizitätszählern anwenden. Ferraris benutzte zur Erzeugung des Drehfeldes zwei um eine Viertelperiode phasenverschobene Wechselströme. Unbewußt gab somit Ferraris die Grundlage zu unseren heutigen gewaltigen Kraftübertragungsanlagen, ähnlich wie Heinrich Hertz durch seine klassischen Versuche im physikalischen Institut unserer Hochschule den Grund legte zur drahtlosen Telegraphie, ohne an die Möglichkeit einer solchen zu glauben. Die große technische Bedeutung des magnetischen Drehfeldes wurde zuerst von Nicola Tesla erkannt. Tesla arbeitete seit dem Jahre 1887 in Amerika an demselben Problem, und im Mai 1888 meldete er seinen Motor zum Patent an. Er verwendete sowohl zwei als drei phasenverschobene Wechselströme. (Für drei Wechselströme hält er noch 4 Leiter für erforderlich. Erst etwa zwei Jahre später wurde von Bradley, Dobrowolski, Wenström u. a. erkannt, daß nur drei Leiter notwendig sind. Diese bedeutende Vereinfachung rückte das symmetrische Dreiphasensystem an die erste Stelle aller Mehrphasensysteme.)

Der Vortr. erläutert nun an der Hand zahlreicher Figuren das Mehrphasensystem, die Erzeugung des Drehfeldes und den Drehfeldmotor und ergänzt diese Erläuterungen durch einen besonders für diesen Zweck gebauten Demonstrationsapparat.

Durch die Arbeiten von Ferraris, Tesla und Bradley sind die Erzeugung des magnetischen Drehfeldes mit phasenverschobenen Wechselströmen und die Mehrphasenwechselstromsysteme bekannt geworden. Ein Vortrag von Tesla i. J. 1889 über Mehrphasenströme erregte großes Aufsehen, und man erwartete von dieser Seite bedeutende technische Fortschritte. Es ist aber Tatsache, daß die Amerikaner, trotzdem sie den Zwei- und Dreiphasenstrom vor den Europäern kannten, zunächst keine praktisch brauchbaren Resultate in dieser Richtung zu erzielen vermochten. Mit großer Lebhaftigkeit wurden die Tesla'schen Ideen in Europa zuerst von C. E. L. Brown, damals Konstrukteur der M. F. Oerlikon, und von D. O. Dobrowolski, Chefelektriker der A. E. G. Berlin, aufgegriffen. Das hervorragende konstruktive Talent Brown's kam hier namentlich zur Geltung. Unter der Leitung von Brown und Dobrowolski wurde gelegentlich der Ausstellung zu Frankfurt a. M. i. J. 1891 die erste Kraftübertragung und Kraftverteilung nach dem Dreiphasenwechselstromsystem zwischen Lauffen a. N. und Frankfurt a. M. ausgeführt. Eingehende Versuche an dieser Anlage zeigten, daß eine Leistung von etwa 200 PS. mittels hochgespannten Wechselstroms von 15 000—25 000 Volt auf eine Entfernung von 175 km mit einem Wirkungsgrad von über 75% übertragen und am Verwendungsorte beliebig verteilt werden konnte. Dieser Versuch hatte also einen vollen Erfolg. Die elektrische Kraftübertragung in großem Maße war damit prinzipiell gelöst, und ein neuer Abschnitt in der Entwicklung der Elektrotechnik begann. Die Merkmale dieser Epoche sind: die Ausnutzung großer Wasserkräfte, der Bau von Kraftzentralen größerem Umfanges, die Verteilung der gewonnenen Energiemengen über weite Länderstrecken und die vielseitige Anwendung des Elektromotors. Das Dreiphasensystem fand jedoch nicht gleich unbedingte Anerkennung. Die Stadt Frankfurt a. M. entschloß sich noch 1894 zum Bau einer städtischen Zentrale nach dem Einphasensystem, denn dieses ergab ein wesentlich einfacheres Leitungsnetz, und es war damals noch nicht vorauszusehen, wie verschiedene technische Schwierigkeiten des Dreiphasensystems bei einer so großen Anlage überwunden werden könnten. In Amerika war, wie oben erwähnt, eine große Zahl von Einphasenanlagen im Betriebe, und man war nicht geneigt, von diesem System abzugehen. Die Situation war zuerst eine recht schwierige. Man hatte einen sehr einfachen Wechselstrommotor gefunden, er erforderte aber zum Betrieb einen mehrphasigen Wechselstrom, und für die zahlreicher und einfacheren Einphasenanlagen fehlte noch immer ein für die Kraftverteilung brauchbarer Motor. Im Jahr 1887 machte Elihu Thomson die Beobachtung, daß eine im Wechselfeld befindliche Drahtspule, deren Enden kurzgeschlossen sind, das Bestreben hat, sich im Felde so einzustellen, daß ihre Ebene senkrecht zum Magnetfelde steht. Auf diesem Prinzip, dem sog. Repulsionsprinzip aufbauend, versuchten er und mehrere elektrotechnische Fabriken, einen einphasigen Wechselstrommotor zu bauen — jedoch ohne praktischen Erfolg.

In den Jahren 1892/93 befaßte sich der Redner, damals Oberingenieur der M. F. Oerlikon, eben-

falls mit dem Bau eines Einphasenwechselstrommotors, und er ist der erste, dem ein auf dem Repulsionsprinzip beruhender Motor gelang. Im Gegensatz zu Thomas wählte er, wie bei einem Mehrphasenmotor, einen kontinuierlichen Eisenring für den feststehenden Teil und einen Anker mit geschlossener Wicklung und Kommutator als rotierenden Teil. Die auf dem Kommutator schleifenden Bürsten wurden kurz geschlossen. Ein solcher Motor arbeitet wie ein Mehrphasenmotor im Betriebe mit einem magnetischen Drehfeld. Letzteres wird von dem primären Wechselfeld und dem dagegen zeitlich und räumlich verschobenen Felde des Motors erzeugt. In Amerika wird dieser Motor von der Wagner Electric Mfg. Co. St. Louis mit großem Erfolge gebaut, über 50 000 Motoren sind bis heute von ihr geliefert worden. In Europa beherrschte der einfacher und bessere Dreiphasenmotor bis etwa zum Jahre 1902 fast ausschließlich das Feld. Man scheute sich, Wechselstrommotoren mit Kommutator und Bürsten zu bauen. Dies änderte sich, als zu Beginn dieses Jahrhunderts sich das Problem, Vollbahnen und interurbane Bahnen elektrisch zu betreiben, derartig in den Vordergrund drängte, daß an die Lösung dieser bedeutsamen Aufgabe ernstlich gedacht werden mußte. Aus diesem Anlaß bildete sich 1901 die Studiengesellschaft für elektrische Schnellbahnen, deren Erfolge großes Aufsehen erregten. Die durch Drehstrommotoren angetriebenen Wagen erzielten bekanntlich eine Geschwindigkeit von über 200 km in der Stunde. Trotz dieser glücklich verlaufenden Versuche konnte das Drehstromsystem für Bahnzwecke nicht den Sieg davontragen.

Der Einphasenwechselstrom, der nur einen Fahrdräht erfordert, während das Drehstromsystem zwei Fahrdrähte nötig macht, hat hier die größte Aussicht auf Erfolg.

Ein Einphasenmotor mit großer Anzugskraft und regulierbarer Umdrehungszahl ist als Bahnmotor erforderlich. Dazu eignet sich der Wechselstromkommutatormotor. Die Westinghouse Co. Pittsburg hat zuerst nach dem Entwurf von B. G. Lamme im Jahre 1902 einen für Bahnbetrieb brauchbaren Einphasenmotor gebaut. Der Erfolg wurde hauptsächlich durch die Wahl einer niedrigen Periodenzahl des Wechselstroms ermöglicht, die etwa 15 pro Sekunde betrug. Die weitere Vervollkommenung der Wechselstrommotoren und der Wechselstrombahnen ist dann hauptsächlich durch die großen deutschen und schweizerischen elektrotechnischen Firmen erfolgt. Im Jahre 1903 kam auf der Strecke Niederschönweide-Spindlersfeld die erste Einphasenstrombahn mit Motoren von Winter-Eichberg versuchsweise in Betrieb. Die erste dauernd betriebene deutsche Einphasenbahn ist die zwischen Murna-Oberammergau; sie wurde 1904 erbaut. Zurzeit sind in verschiedenen Ländern Vollbahnen für Einphasenwechselstrombetrieb im Bau und zum Teil im Betrieb. Die Lokomotiven werden bis zu 3000 PS. Stundenleistung gebaut.

Bahnen mit Dreiphasenmotorbetrieben sind in Italien und der Schweiz (Simplon) ebenfalls ausgeführt worden, noch zu einer Zeit, als ein guter Einphasenmotor nicht zur Verfügung stand. Die erfolgreiche Entwicklung des Einphasenmotors zu einem Motor mit regulierbarer Tourenzahl machte

ihn für viele Zweige dem Drehstrommotor überlegen, denn der Drehstrommotor ohne Kommutator (nach Ferraris) hat eine nahezu konstante von der Drehzahl des Feldes abhängige Umlaufzahl, sie läßt sich nur durch Vergrößerung der Schlüpfung und der Verluste regulieren. Diese Schwierigkeiten sind in letzter Zeit auf zwei Arten überwunden worden. Nach der ersten Art wird die auf den Motor übertragene elektrische Leistung der durch besondere Rotorentwicklung in Verbindung stehenden Maschinen durch sog. Kaskadenschaltungen nutzbar gemacht, und nach der zweiten Art wird der Dreiphasenmotor als Kommutatormotor gebaut, der nun eine Tourenregulierung innerhalb weiter Grenzen gestattet. Seit kurzer Zeit beginnt der Dreiphasenkommutatormotor vielfach praktische Anwendung zu finden.

Eine Reihe von Lichtbildern schloß sich nun dem Vortrage an, meist das Innere großer Kraftanlagen darstellend, so des Rjukanwerkes in Norwegen, das zur Salpetererzeugung dient, ferner des Trollhättanwerkes, Boznau a. d. Aare u. a. m. Prof. Arnold, der die ganze Entwicklung der Elektrotechnik an hervorragender Stelle miterlebt, schloß seine Ausführungen etwa mit folgenden Worten: „Ich glaube, Sie haben gesehen, daß die Zeit, seitdem wir von einer Elektrotechnik reden können, für diese eine außerordentlich arbeitsreiche gewesen ist. Sowohl für den in der Praxis stehenden Ingenieur, wie für den Theoretiker, dem es nicht vergönnt ist, sich direkt mit praktischen Ausführungen zu befassen, war die rastlose Entwicklung der Elektrotechnik eine äußerst interessante Zeit. Die praktische und theoretische Arbeit, die geleistet werden mußte, war eine sehr große, und nur dem Zusammenarbeiten von Theorie und Praxis ist der rasche und dauernde Erfolg zu danken.“

Zweite allgemeine Sitzung.

Freitag, den 29./9. vormittags 9 $\frac{1}{4}$ Uhr
in der Aula der Technischen Hochschule.

H. Winkler, Tübingen: „Über Pfeifbastarde.“

W. Einthoven, Leiden: „Über neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der tierischen Elektrizität.“

H. Baus, Heidelberg: „Über die Entstehung der Nervenbahnen.“

Zum Schluß sei noch kurz der geselligen Veranstaltungen gedacht. Am Abend des 25./9. fand in der Festhalle ein von der Stadt Karlsruhe gebener Unterhaltungsaabend statt. Während die tausendköpfige Menge mit Speise und Trank kostenlos gefaßt wurde, verschafften musikalische Darbietungen und das „tragikomische naturforscher und medizynische Bühnenspiel „Ikarus der Ahaver der Lüfte“ mit Gesang und Tanz Geist und Auge reichen Genuß; und Tanz beschloß auch diesen prächtigen Abend. Am Nachmittag des 26. folgte man mittels Extrazügen der Einladung des großherzoglichen Ministeriums nach Baden-Baden; durch Réunion, Konzerte, Wiesenbeleuchtung und Illumination des alten Schlosses wurden die Gäste festlich unterhalten. Am nächsten Abend legte eine wohlgelegene Festvorstel-

lung im Hoftheater Zeugnis ab vom hohen Können der Karlsruher Hofbühne. Am 28. vereinigte das Festmahl viele Teilnehmer in der Festhalle, und nachdem am 29. die zweite allgemeine Versammlung in der Aula der Technischen Hochschule noch einmal zu wissenschaftlicher Ar-

beit vereinigt hatte, fand die Tagung ihren glänzenden Abschluß durch den Ausflug nach Heidelberg; Konzert, Schloßbesichtigung, Schloßbeleuchtung und ein gemeinsames Abendessen in der Stadthalle waren das glänzende Programm dieser Stunden in Alt-Heidelberg's Mauern.

Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

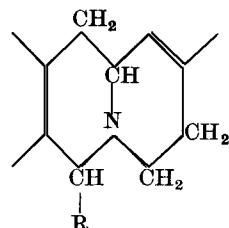
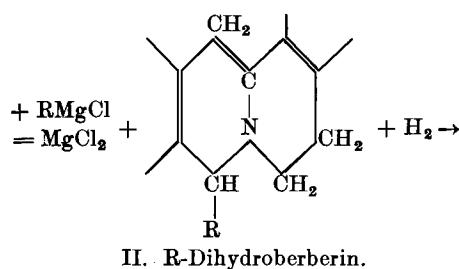
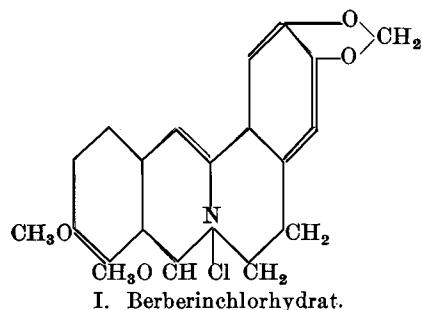
(Schluß von S. 1856.)

5. Abteilung:

Chemie.

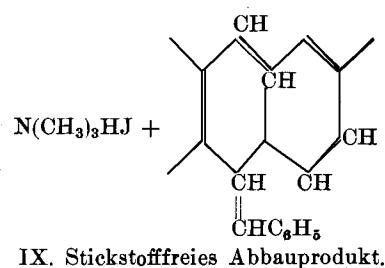
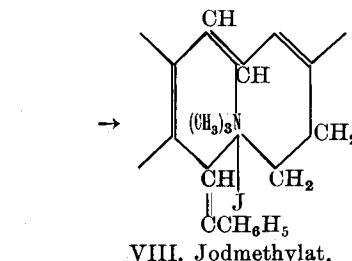
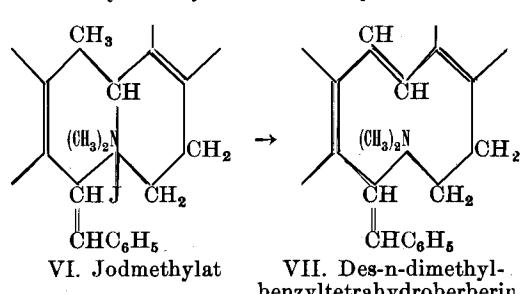
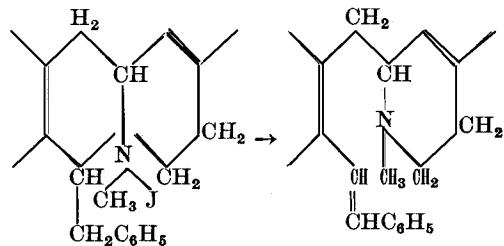
1. Sitzung Montag, den 25./9. nachmittags
im Hörsaal I des chemischen Institutes.
(Schluß von S. 1851.)

M. Freund, Frankfurt a. M.: „*Untersuchungen über das Berberin.*“ Wie Vortr. in Gemeinschaft mit Beck gezeigt hat, reagieren die Salze des Alkaloides Berberin mit Grignard-lösungen und Bildung von Derivaten des Dihydroberberins, welch letztere nach den Untersuchungen von Freund und Meyer sich zu Derivaten des Tetrahydroberberins reduzieren lassen. Hierbei treten, wie das Vorhandensein von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen erwarten läßt, zwei stereoisomere racemische Basen auf.

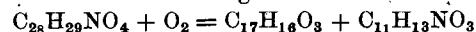


In Gemeinschaft mit Dr. K. Fleischer, Hammel, Lachmann, Gommessmann, Steinberger und Zorn hat der Vortr. diese Di- und Tetrahydroberberine dem Abbau durch erschöpfende Methylierung unterworfen. Ist $\text{R} = \text{Benzyl}$

= $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$, so vollzieht sich dasselbe in folgender Weise:

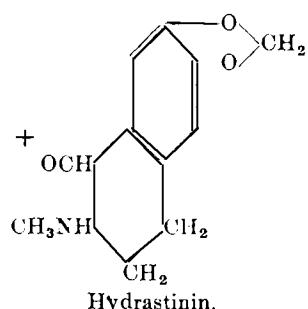
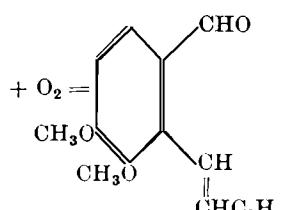
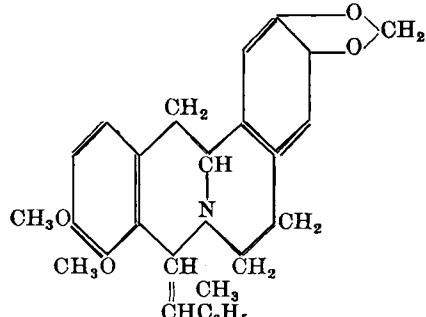


Daß der Desbase Formel V zukommt, ergibt sich aus dem Verhalten bei der Oxydation. Sie zerfällt dabei nach der Gleichung

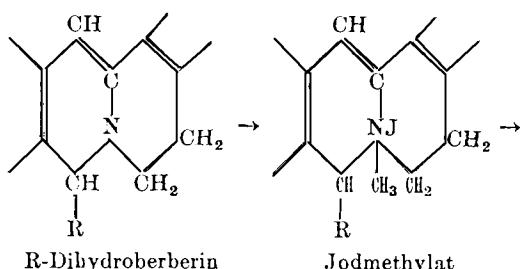


in zwei Verbindungen, von denen die stickstoffhaltige mit dem von Freund und Will bei der Spaltung des Hydrastin erhaltenen Hydrastinins sich identisch erwies, während in dem stickstofffreien Körper

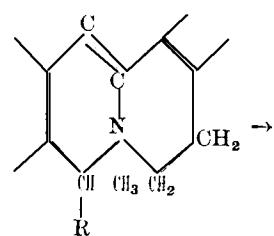
ein Stilbenderivat mit einer Aldehydgruppe vorzuliegen scheint.



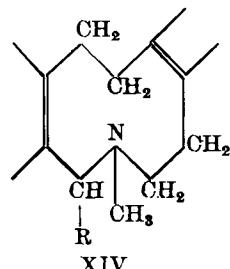
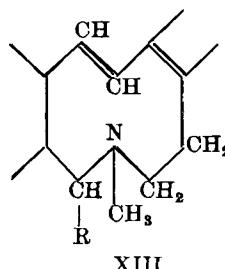
Wenn man die Reihenfolge der Operationen in umgekehrter Reihenfolge ausführt, also die R-Dihydroberberine zuerst mit Jodmethyl behandelt, dann aufspaltet und zuletzt die so erhaltenen Desbasen reduziert, so gelangt man zu ganz anderen Resultaten. Der Verlauf der Reaktionen läßt sich dann durch folgende Formeln wiedergeben:



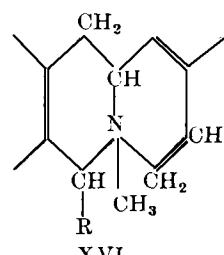
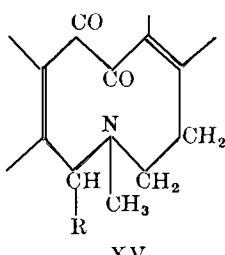
XII. Des-n-methyl-R-dihydroberberin.



XII. Des-n-methyl-R-dihydroberberin.



Die so entstehenden Desbasen (XII) enthalten einen eigenartigen zehngliedrigen Ring, in welchem zwei Kohlenstoffatome durch eine dreifache Bindung zusammenhängen. Bei der Reduktion lagern sich entweder 2 oder 4 H-Atome an unter Bildung von Basen der Formel XIII oder XIV. Die Basen XIII sind ungesättigt, nehmen 1 Mol. Brom auf und gehen dann unter Abspaltung von zwei HBr wieder in die Ausgangsbasen XII über. Bei der Oxydation dieser Desbasen wird an die dreifache Bindung ein Molekül Sauerstoff angelagert unter Bildung von Basen der Formel XV.



Letztere entstehen auch, aber in geringerer Ausbeute, bei der Oxydation von XIII und XIV. Endlich sind auch Basen vom Typus XVI als Spaltprodukte der hydrierten Berberine erhalten worden.

Prof. Bucherer, Biebrich stellt die Frage, ob das Berberin leicht zugänglich ist. Prof. Freund beantwortet dies bejahend, das Berberin ist in der Berberitz vorhanden.

Prof. G. Schröter, Berlin: „Über Produkte der Einwirkung von Chloral auf Malonsäureester.“ Der Vortr. hat durch Einwirkung von Chloral auf mono- und bisubstituierten Malonsäureester ringförmige Verbindungen erhalten, die er als Derivate des Bipentacyclooctans bezeichnet.

In der Diskussion hält Prof. Gräbe die Nomenklatur, deren sich der Vortr. bediente, für sehr kompliziert und nicht ganz richtig. Prof. Schröter meint, daß er sich bei seinen Bezeichnungen an Bäeyer anlehnte, und weist auch auf die Arbeiten von Willstätter hin.

Dr. J. Houben, Berlin: „Darstellung von Carbithiosäureestern.“*) Die Carbithiosäureester entstehen durch Einwirkung von CS_2 auf $\text{RMgCl:RMgCl} + \text{CS}_2 - \text{RCSSMgCl}$. Es sind Verbindungen, welche gut krystallisierende Schwermetallsalze bilden, z. B. Eisensalze, die auch aus Äther auskrystallisieren. Das erste Glied der Reihe, Dithioameisensäure, ist nicht auf dem oben angegebenen Wege erhältlich. Die Carbithioameisensäure ist deshalb interessant.

*) Dieser Vortrag ist anstelle des von uns S. 1849 genannten gehalten worden. Red.

weil man zur Verbindung $\text{HCSSH} = \text{H}_2\text{SCS}$ zu gelangen suchte. Bis jetzt ist die Thioameisensäure nicht erhalten worden, durch Einwirkung von Mercaptan auf Ameisensäure erhielt Vortr. Orthobithioameisensäureester. Es wurde eine Reihe von Estern $\text{HC}(\text{SR})_3$ schon durch bloßes Stehenlassen ohne Kochen mit 80%iger Ameisensäure erhalten. Der Vortr. hat auch Chlorcarbithioameisensäureester erhalten und auch gefunden, daß dieser unzersetzbar destillierbar ist, entgegen den Angaben von *Clasen*. Durch Reduktion von ClCSSR mit arsenigsaurem Kali erhält man HCSSR , aber nicht Ameisensäureester, sondern ein Polymeres. Der Vortr. will jetzt versuchen, Kali durch Natriumcarbonat oder Bicarbonat zu ersetzen, um einen monomeren Ester zu erhalten.

2.) Gemeinschaftliche Sitzung mit den Abteilungen
Physik und Angewandte Chemie und Nahrungsmittelchemie.

Dienstag, vorm. $9\frac{1}{4}$ Uhr.

Vors. Prof. Weiß, Zürich und Geh. Rat Beckmann.

J. Perrin, Paris: „Über Brownsche Molekularbewegung.“ Zur Bestätigung der Molekularhypothese zieht der Vortr. die Brown'sche Bewegung heran. Nach der kinetischen Theorie muß man zur Erklärung der Viscosität des Sauerstoffes annehmen, daß Billionen von Molekülen Sauerstoff ca. 50 g wiegen. Der Vortr. hat nun angenommen, daß die mikroskopischen Teilchen in allen Flüssigkeiten sich wie ein unendlich großes Molekül verhalten, und daß eine Emulsion von gleich großen Teilchen den Gasgesetzen gehorcht. Durch fraktionierte Zentrifugation stellte der Vortr. Emulsionen mit gleichen Teilchen her, von denen jedes milliardenmal soviel wiegt, als das Sauerstoffmolekül; da die Teilchen genau gewogen werden können, indem man die Anzahl in einem bestimmten Gewicht der Emulsion bestimmt, so kann das Gewicht eines Moleküls ermittelt werden. Für alle Emulsionen, mit großen oder kleinen Teilchen, in Wasser oder Glycerin, wurde der nach der kinetischen Theorie berechnete Wert gefunden. Zum gleichen Werte gelangt man auch durch Anwendung der Einstein'schen Theorie, auch andere Erscheinungen führen zu demselben Wert, so daß die Existenz der Moleküle bestätigt ist.

A. Cotton, Paris: „Magnetische Doppelbrechung reiner Flüssigkeiten.“ In einer früheren Arbeit haben Mouton und der Vortr. die magnetische Doppelbrechung untersucht, welche sich bei zahlreichen reinen organischen Flüssigkeiten zeigt, und welche sie zuerst in Nitrobenzol gefunden haben. Der Vortr. beschreibt die angewandte Meßmethode für die beobachtete magnetische Doppelbrechung. Die neuen Untersuchungen des Vortr. auf diesem Gebiete beziehen sich hauptsächlich auf das systematische Studium einer ziemlich großen Anzahl gut gereinigter organischer Verbindungen, welche ihnen von verschiedenen Chemikern zur Verfügung gestellt waren. Ganz besonders konnten solche Substanzen untersucht werden, welche *Pascal* zur Messung ihrer magnetischen Eigenschaften eigens hergestellt hatte. Es wurde bei all den Flüssigkeiten die sich „aktiv“ erwiesen, die magnetische Doppel-

brechung gemessen im Vergleich mit Nitrobenzol, welches unter den gleichen Bedingungen war. Die Messungen haben die früheren Resultate des Vortr. bestätigt und erweitert, wonach die chemische Struktur der untersuchten Substanzen in dieser magneto-optischen Erscheinung die Hauptrolle spielt. In der aliphatischen Reihe erwiesen sich die neu untersuchten Flüssigkeiten wie die früheren inaktiv. Im Gegensatz hierzu wurde bei allen Flüssigkeiten der aromatischen Reihe, die untersucht wurden, eine positive magnetische Doppelbrechung gefunden. Die Mannigfaltigkeit der untersuchten chemischen Typen erlaubt zu behaupten, daß es sich hier tatsächlich um eine allgemeine Eigenschaft dieser zahlreichen Verbindungen handelt, welche den Benzolkern oder andere analoge Kerne enthalten (z. B. den Pyridin- oder den Naphthalinkern). Rein chemische Untersuchungen lassen diese Kerne in den Molekülen erkennen. Die Probe der magnetischen Doppelbrechung bildet ein physikalisches Hilfsmittel, welches zum gleichen Resultat führt und eine neue nützliche Kontrollmethode darstellt. Beide Untersuchungsmethoden stimmen übrigens miteinander überein in bezug auf das Bild, das man sich machen kann von der Struktur dieser Kerne. Man weiß z. B., daß das Schema von Kekulé (Sechseck mit drei Doppelbindungen) nicht alle chemischen Eigenschaften des Benzols vollständig zum Ausdruck bringt: die Doppelbindungen sind nicht gewöhnliche Äthylenbindungen, ihr gleichzeitiges Vorhandensein spielt eine Hauptrolle. Nun führt die magneto-optische Untersuchung zum gleichen Resultat. Nicht nur bringt die vollständige Lösung aller dieser einzelnen Doppelbindungen, durch Reduktion mit Wasserstoff z. B., die Doppelbrechung zum Verschwinden, sondern dieselbe wird unmöglich, wenn man nur eine Doppelbindung bestehen läßt. Diese nimmt dann den Charakter einer Äthylenbindung an. Diese Schlußfolgerungen wurden gezogen aus dem Studium des Cyclohexens, der Pinene usw. Diese Substanzen zeigen eine meßbare magnetische Doppelbrechung ebensowenig wie diejenigen (Cyclohexan, Pinenhydriure), in welchen man die Doppelbindungen vollständig beseitigt hat. Ebenso ließ sich bestätigen, daß Piperidin inaktiv ist (zu vergleichen mit Pyridin), daß Eucalyptol inaktiv ist (z. B. mit Thymol zu vergleichen), ferner daß Tetrahydroquinolin, wo die Reduktion mit Wasserstoff sich auf einen der beiden verbundenen Kerne beschränkt, aktiv bleibt, aber viel weniger als Quinolin usw. Vergleicht man die spezifischen Doppelbrechungen der verschiedenen Benzolderivate, vorderhand der einfach substituierten, so findet man, daß jedes eingeführte Atom bzw. Atomgruppe seine eigene Individualität zur Geltung bringt, welche ohne Zweifel im Zusammenhang steht mit seinen magnetischen und optischen Eigenschaften. Unter den Substitutionen, welche die spezifische magnetische Doppelbrechung deutlich vergrößern, lassen sich diejenigen anführen, welche an den Benzolkern mit einer Valenz entweder die Nitrogruppe anführen oder ein Kohlenstoffatom, welches selber verschen ist mit einer Äthylenbindung. Untersucht man die mehrfach substituierten Derivate, so findet man, daß die Wirkungen der einzelnen Substitutionen nicht additiv sind, und daß außerdem noch die Stelle der substituierten Gruppen von

Einfluß ist. Wenn man also zwei gleiche Substitutionen ausführt und dadurch die drei Isomeren Ortho, Meta und Para erhält, so findet man ähnliche, aber nicht gleiche Doppelbrechungen. Dies folgt aus der Untersuchung der drei Xylene: das Metaxylen unterscheidet sich am meisten von den beiden anderen Isomeren, was wieder den chemischen Eigenschaften entspricht.

R. Leiser, Berlin: „*Elektrische Doppelbrechung bei Gasen.*“ Auch bei Gasen wurde elektrische Doppelbrechung gefunden, die bedeutend kleiner ist als die bei Flüssigkeiten beobachtete. Der Vortr. bediente sich der gleichen Versuchsanordnung, die er früher bei den Versuchen zur Ermittlung des Zusammenhangs von Konstitution und Doppelbrechung bei anorganischen Verbindungen anwendete. Der Vortr. skizzierte die Anordnung. Die elektrische Doppelbrechung bei Gasen wurde nun zunächst untersucht an Substanzen, bei denen ein großer Wert zu erwarten war, zunächst an C_2H_5Cl . Die Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Druck wurde bestimmt. Setzt man die Doppelbrechung von $CS_2 = 100$, so beträgt sie für Methylchlorid bei dem Druck von 767 mm Hg 0,164. Ähnliche Konstanten wurden für verschiedene Verbindungen gefunden. Bei CO_2 , O , H , NO_2 ist der Effekt sehr klein, am größten ist die elektrische Doppelbrechung von CNH , sie beträgt 0,49 bei 666 mm Hg-Druck. Für flüssigen Acetaldehyd beträgt die Doppelbrechung 250, für gasförmigen 160. Die elektrische Doppelbrechung ist eine molekulare Eigenschaft und nicht an Flüssigkeiten gebunden.

Prof. Dr. J. von Kowalski, Freiburg (Schweiz). „*Untersuchungen über Phosphorescenz organischer Verbindungen bei tiefen Temperaturen.*“ Es wurde gefunden, daß bei festen binären Gemischen von aromatischen Verbindungen mit verschiedenen Alkoholen Phosphorescenzerscheinungen auftreten, wenn das Gemisch der Wirkung des ultravioletten Lichtes bei der Temperatur von 190° ausgesetzt wird. Diese Erscheinungen sind mit den von Lenard an den komplizierten Erdalkaliphosphoren gefundenen analog. Man muß zwischen momentaner und progressiver Phosphorescenz unterscheiden. Die erstere ist durch ein verschiedenes, beinahe kontinuierliches Spektrum ausgezeichnet, welches unmittelbar am Absorptionsgebiete anfängt und sich weit gegen das rote Ende des Spektrums ausschiebt. Sowohl die Abklingungs- wie die Abklingungszeit dieses Spektrums ist sehr kurz. Der progressiven Phosphorescenz entspricht ein mehr definiertes, aus Banden bestehendes Spektrum, welches sich bei längerer Beleuchtung des Präparates auf das Spektrum der momentanen Phosphorescenz überlängt. Die Abklingungszeit dieser Art von Phosphorescenz ist auch größer, als die der momentanen. Die Abklingungszeit der Banden, die längeren Wellen entsprechen, scheint dabei kürzer zu sein, als die der kurzweligen Banden. Die Intensitätsverteilung im Spektrum hängt von der Art der Erregung ab. Jede von den untersuchten aromatischen Verbindungen besitzt ein ihr zukommendes charakteristisches Spektrum der progressiven Phosphorescenz. Zwischen der chemischen Konstitution und dem Phosphorescenzspek-

trum hat sich eine große Reihe von Beziehungen herausgestellt.

H. Lehmann, Jena: „*Lumineszenzanalyse mittels der U-V-Filterlampe, mittels Demonstrationen.*“

A. Remelé, Eberswalde: „*Neue Beobachtungen über dunkle Strahlungen.*“ Ausgangspunkt war der in starker Glühhitze dargestellte Borsticke, an welchem der Vortr. bereits früher elektrische Strahlen nachgewiesen hatte, die sehr langsam schon bei Raumtemperatur durch schwarzes Papier auf die photographische Platte wirken, jedoch weit intensiver auftreten, wenn diese Verbindung in einer Bunsenflamme zum Leuchten (ohne Erlöschen) erregt wird. Die dann auftretende unsichtbare Strahlung geht auch durch andere undurchsichtige Medien, wie starkes Leder und Kautschuk, und weiter auch durch Glas hindurch, wird dagegen von Metallen sehr leicht absorbiert und gestattet die Erzeugung von Schattenbildern, die den Röntgenphotographien und mehr noch den mit Radiumbestrahlung erhaltenen durchaus ähnlich sind. Nach den lange fortgesetzten Versuchen handelt es sich hier um eine Aussendung von negativen elektrischen Teilchen oder Elektronen, und sind jene Borstickestrahlen mit den Kathodenstrahlen und zumal mit den β -Strahlen des Radiums verwandt. Von Wichtigkeit ist in dieser Beziehung besonders die Wirkung auf das Elektroskop nebst Ionisierung der Luft, die magnetische Ablenkung und die Fluoreszenzereggung.

Der Vortr. hat auf der Kölner Naturforscherversammlung vor drei Jahren die Bezeichnung „Elektroaktivität“ für das eigentige photographische und elektrische Verhalten des Borsticke aufgestellt, wobei zu bemerken ist, daß dazu noch verschiedene andere Körper in Betracht kommen, und beispielsweise von glühenden Metallen gleichfalls eine Elektronenstrahlung ausgeht, welche von ihm manigfach photographisch ausgenutzt wurde. Für die Aktivierung des Borsticke ist zunächst die Elektrizität der Flamme angezeigt, sie erfolgt aber u. a. auch durch den Funkenstrom und durch Radiumbestrahlung, nicht aber durch Röntgenstrahlen. Noch auf einige andere Nitride erstreckten sich schließlich die Untersuchungen.

Dr. J. Zenneck, Danzig: „*Demonstration eines Versuches über die chemische Wirkung der elektrischen Entladung.*“ Der Vortr. führte einen Versuch vor, bei dem die verschiedenen Stadien der Zersetzung des N_2O_4 durch elektrische Entladung sich bemerkbar machen durch die verschiedene Färbung der Gase in den Zersetzungsröhren. Das NO_2 eignet sich zur Demonstration der chemischen Wirkung der elektrischen Entladung besonders gut, weil der Zerfall in Stufen vor sich geht. Die vier beobachteten Stadien entsprechen den Verbindungen: NO_2 , dann einer labilen Form zwischen NO und NO_2 , NO und endlich N_2O_2 .

3.) Gemeinschaftliche Sitzung mit den Abteilungen

Pharmazie und Physiologie.

Dienstag, nachm. 3 Uhr.

Vors. Prof. Bredig.

H. Decker, Hannover: „*Beitrag zur syn-*

thetischen Darstellung bekannter Arzneimittel." (S. Aufsatz S. 1890.)

4.) Gemeinschaftliche Sitzung mit der Abteilung
Mineralogie.

Dienstag, nachm. 4 Uhr.

Vors. Prof. Schaefer.

M. Dittrich, Heidelberg: „Über Verbesserungen verschiedener Methoden zur Bestimmung des Wassers in Mineralien und Gesteinen.“ Ludwig und später Sipöcz bestimmten das Wasser in Silicaten durch Aufschluß mittels Natrium-Kaliumcarbonat in einem ausgebauten Platinrohr bzw. in einem Platinenschiffchen in einem Porzellanrohr und Auffangen des ausgetriebenen Wassers. Diese Methode ist mit vielen Fehlern behaftet. Vortr. änderte sie in Gemeinschaft mit W. Eitel in der Weise ab, daß er statt des hygroskopischen Natrium-Kaliumcarbonates das vollkommen wasserfrei und trocken zu erhaltende und auch viel höher schmelzende Natriumcarbonat verwendete und das Erhitzen des Schiffchens in einem durchsichtigen Quarzrohr unter Durchleiten eines sorgfältig getrockneten Luftstromes vornahm. Das Quarzrohr, an welches zur Vermeidung von Fehlern durch Gummistopfen das angesetzte Luftzuführungsrohr und das Absorptionsrohr angeschliffen ist, gestattet eine wesentlich stärkere Erhitzung, sogar mit einer starken Gebläseflamme, als wie dies bei einem Porzellanrohr möglich ist. Dadurch werden auch die schwerzersetzbaren Mineralien wie Epidot usw. aufgeschlossen, was nach anderen Methoden nicht immer erreicht wird. Der nach dem früheren Verfahren recht beträchtliche Fehler des Apparates verringert sich nach der Versuchsanordnung des Vortr. ganz erheblich und beträgt nur 0,6 mg, welche bei jeder Bestimmung in Abzug zu bringen sind. Die so erhaltenen Zahlen stimmen, wie eine große Zahl Belege darstut, sehr gut überein. Es dürfte sich daher die so abgeänderte Methode als sehr wichtig für die Konstitution mancher Mineralien erweisen, und gleichzeitig dürfte sie ein Prüfstein für die Güte anderer Wasserbestimmungsmethoden sein.

Infolge der guten Resultate, welche der Vortr. mit Quarzglasröhren gemacht hatte (s. o.), versuchte er gemeinsam mit W. Eitel das Wasser in Mineralien und Gesteinen in der Weise zu bestimmen, daß er das feine Pulver in einem kleinen Porzellan- oder Platinenschiffchen in einer engen Quarzglasröhre geeignetenfalls mit der vollen Gebläseflamme erhitzte. Die Apparatur ist sonst ungefähr die gleiche wie bei der abgeänderten Sipöczschen Methode.

Außer Wasser können auch kleinere Mengen Kohlensäure, wie sie in Gesteinen vielfach vorkommen, durch Anfügen eines gewogenen Natronkalkrohres an das Wasserabsorptionsrohr bestimmt werden.

Beim Vergleich mit nach der Sipöczschen Methode in Mineralien und Gesteinen erhaltenen Werten für Wasser bekommt man auch hier bei schwer zersetzbaren Mineralien im Epidot usw. die gleichen Zahlen, ebenso in den meisten Gesteinen; diejenigen Gesteine jedoch, welche schwer zersetzbare Mineralien erhalten, geben ihr Wasser durch

bloßes Glühen nicht vollständig ab, in diesen kann das Wasser nur nach der abgeänderten Sipöczschen Methode, also durch völlige Zersetzung mittels Aufschluß richtig bestimmt werden. Versuche, das Natriumcarbonat durch andere Schmelzmittel zu ersetzen, um auch neben dem Wasser die Kohlensäure zu bestimmen, sind im Gange.

M. Dittrich, Heidelberg: „Über Eisenoxydulbestimmungen in Silicatgesteinen.“ Bei der Titration des Eisenoxyduls in Gesteinen, welche durch Fluß- und Schwefelsäure nach Peble-Doelter aufgeschlossen sind, kommt es häufig vor, daß die das Ende der Reaktion anzeigenende Rötung bald wieder verschwindet, und daß noch weiter Permanganat in nicht unbeträchtlicher Menge zugesetzt werden muß, bis definitive Rötung erfolgt. Diese Erscheinung wurde bisher auf die Gegenwart von Mangan und Flußsäure bzw. von Manganfluorid zurückgeführt.

Vortr. zeigt nun nach Versuchen von A. Leonhard, daß sowohl bei Titration wässriger FeO-Lösungen, welche mit Ferri- und Mangansalz und mit Flußsäure versetzt waren, und auch an einem stark mangan- und eisenhaltigen Mineral (Lievrit), welches durch Fluß- und Schwefelsäure aufgeschlossen war, daß einmal der Einfluß der Flußsäure und des Mangans auf die FeO-Bestimmung ein äußerst geringer ist, und daß ferner der endliche Farbenumschlag stets gut erfolgt und bestehen bleibt. Es muß also in den Gesteinen, welche die eigentümliche Entfärbungerscheinung zeigen, noch ein Körper vorhanden sein, welcher durch Permanganat ebenfalls, aber nur viel langsamer als FeO, oxydiert wird, oder welcher vorhandenes Fe_2O_3 langsam zu reduzieren vermag.

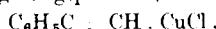
Zusatz von Pyrit, welcher leicht reduzierend wirken könnte, änderte bei Gesteinen, welche sonst eine normale Endreaktion geben, nichts, da er durch Fluß- und Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Dagegen zeigte es sich bei Prüfung einer großen Anzahl FeO-Bestimmungen, welche an Gesteinen aller verschiedenen Ursprungs und verschiedener Zusammensetzung vorgenommen wurden, daß die eigentümliche Erscheinung nur bei solchen Gesteinen erfolgt, welche gleichzeitig Titan und Eisenoxyd enthalten. Setzt man dem Lievrit beim Aufschluß Titansäure zu, so erfolgt guter Farbenumschlag, nimmt man statt Titansäure titanige Säure, so zeigen sich bis ins kleinste die unter denselben Bedingungen bei Gesteinen beobachteten Erscheinungen des Wiederentfärbens der Permanganatlösung. Es ist also kein Zweifel, daß in manchen Gesteinen Titan nicht bloß als TiO_2 , sondern auch in einer niedrigeren Oxydationsstufe, wahrscheinlich als Ti_2O_3 vorhanden ist, und daß dieses die eigentümlichen Erscheinungen hervorruft. Um die offenbar rasche Umsetzung des Ti_2O_3 mit dem Fe_2O_3 zu verhindern oder wenigstens zu verlangsamen, muß dem Aufschluß vor der Titration reichlich gepulverte Kieselsäure zweckmäßig unter Zusatz von Kaliumsulfat zugefügt werden. Dadurch verwandelt sich die Flußsäurelösung in eine kieselflußsäure, in welcher die Umsetzung wesentlich langsamer verläuft; die gleichzeitige Zugabe größerer Mengen von Kaliumsulfat erleichtert ebenfalls das Erkennen des Endpunktes, da auch die konz. Salzlösung die Reaktion verlangsamt.

5.) Gemeinschaftliche Sitzung mit der Abteilung
Angewandte Chemie und Nahrungsmittelchemie.

Mittwoch, den 27./9. vorm. 9 Uhr.

Prof. M a n c h o t, Würzburg: „Über die Kupferverbindungen des Acetylen.“ Vortr. hat seine seit einer Reihe von Jahren verfolgten Untersuchungen über die Verbindungen des Stickoxydes, Kohlenoxydes und Acetylen mit Metallsalzen, auf welche ihn seine früheren Arbeiten über die Autoxydation hinführten, jetzt auf das Acetylen ausgedehnt. Das Acetylen bildet neben eigentlichen „Salzen“, in denen es als Säure fungiert, Anlagerungsprodukte. Aus den bisherigen Angaben ist jedoch über den primären Vorgang zwischen Metallsalz und Acetylen wenig zu entnehmen. Der Vortr. hat die Reaktion zwischen Kupferchlorür und Acetylen näher untersucht. Indem er die Gesichtspunkte, welche sich bei seinen früheren Untersuchungen dissoziabler Verbindungen dieses Typus ergaben, auch hier zur Anwendung brachte, konnte er die Reaktion zwischen Kupferchlorür und Acetylen, welche durch Neben- und Sekundärreaktionen ein zunächst kompliziertes Bild liefert, ziemlich vollständig aufklären. Bei der primären Reaktion lagert sich 1 Mol. C_2H_2 an 1 Mol. CuCl an. Aus letzterer Verbindung entstehen dann durch Acetylenabspaltung die Verbindung $C_2H_2 \cdot 2CuCl$, sowie die Verbindungen C_2Cu_2 , $CuClH_2O$ und endlich C_2Cu_2 . (Demonstration von Kurven.)

Auch phenylierte Acetylene liefern primär ein analoges Ablagerungsprodukt, z. B.



aus welchen die gelben Salze des Typus $RC \cdot C \cdot Cu$ erst sekundär resultieren. Für diesen Fall ist also klargestellt, daß hier die Salzbildung durch „doppelte Umlagerung“ auf vorausgehender Anlagerung beruht. Die Bildung eines Anlagerungsproduktes ist also die Voraussetzung des Substitutionsvorganges.

Der Vortr. hat weiter das Verhalten einer Anzahl substituierter Acetylene $RC \cdot CR'$ untersucht und beobachtet, daß bei diesen die Reaktion mit dem Kupferchlorür nur dann nicht versagt, wenn an Stelle von R' eine ungesättigte Gruppe steht. Der Vortr. schließt daraus, daß es wie bei den Äthylenen auch bei den Acetylenen Abstufungen des ungesättigten Zustandes gibt. Von Interesse erscheint, daß eine zur ersten hinzutretende zweite Acetylenbindung $RC \cdot C \cdot C \cdot CR'$ den ungesättigten Gesamtzustand nicht erhöht, sondern herabsetzt. Dies erinnert an das Benzol, welches kaum noch ungesättigt ist, obgleich es durch Hinzutreten einer dritten Doppelbindung zu zwei schon vorhandenen Doppelbindungen entsteht.

In der Diskussion bemerkt Strauß, daß auch er früher beobachtet hat, daß das Diphenylacetylen nicht ungesättigt reagiert.

F. Ebler, Heidelberg: Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide. (Methoden zur Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen.) Bestimmte radioaktive Substanzen haben die Eigenschaft, aus ihren verd. Lösungen (oder wenn es sich um radioaktive Gase — Emanationen — handelt, aus ihren verd. Gemischen mit anderen Gasen) von bestimmten Kolloiden außerordentlich stark adsorbiert zu werden.

Durch Auswahl solcher Kolloide, die sich nach erfolgter Adsorption vermöge ihrer chemischen Natur leicht wieder entfernen lassen (am besten durch Verflüchtigung, z. B. der Kieselsäure als Fluorid, des Arsentsulfids als Arsentschlorid, des Schwefels durch Verdampfen bzw. Verbrennen, der Gelatine durch Verbrennen usw.) kann man durch Verflüchtigung des Kolloids die adsorbierte radioaktive Substanz in außerordentlich angereichertem Zustand gewinnen. Durch abwechselnde Wiederholung dieser Operationen des Adsorbierens auf Kolloid und Verflüchtigen des Kolloids im adsorbierten und im nicht adsorbierten Teile kann man die Adsorption zu einer „fraktionierten Adsorption“ gestalten und erreicht dadurch viel bequemeres und in bezug auf Ausbeute und Materialverlust günstigeres Arbeiten, als mit anderen Verfahren der Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen (fraktionierte Krystallisation und fraktionierte Fällung).

Der Vortr. untersuchte zunächst das kolloidale Kieselsäurehydrat, weil dieses sich leicht als Fluorid verflüchtigen läßt und so zugänglich ist, daß es sich technisch für die Anreicherung radioaktiver Substanzen verwenden läßt, und weil gerade das kolloidale Kieselsäurehydrat ein außerordentliches Adsorptionsvermögen für gewisse radioaktive Substanzen besitzt.

Es wurde insbesondere das Verhalten des Kieselsäurehydrates gegen Salze des Radiums, des Radiboleies (RaD, RaE und RaF [Polonium]), des Uran X und gegen Radiumemanation untersucht und festgestellt, daß sich Radium, Uran X und Radibolei und Radium F (Polonium) durch „fraktionierte Adsorption“ mittels kolloidaler Kieselsäure bzw. von Barium, Uran, Blei und anderen Elementen leicht trennen lassen. Der Umstand, daß man bei der „fraktionierten Adsorption“ die mit steigender Aktivität stets kleiner werdenden Fraktionen immer in einer bequem zu handhabenden Menge Kieselsäure bzw. Lösungsmittel verteilt hat, verhindert selbst beim Arbeiten mit kleinsten Mengen aktiver Substanz größere Substanzverluste, wie sie bei der fraktionierten Krystallisation, Fällung und Sublimation kleinster Substanzmengen unvermeidlich sind. Die Anreicherung durch Adsorption gewährt außerdem den Vorteil, daß sie sich auf sehr verd. Gemische radioaktiver Substanzen (Erzaufschlüsse, radioaktive Fabrikationsrückstände u. ähnl. Materialien), die auch einen Überschuß beliebiger inaktiver Substanzen enthalten können, anwenden läßt.

Bei Verwendung einer rückstandslos vertreibbaren Kieselsäure, zu deren Herstellung der Vortr. kürzlich ein Verfahren angab¹⁾, hinterbleiben nach Verflüchtigung der Kieselsäure die adsorbierten radioaktiven Substanzen im Zustand einer außerordentlichen Konzentration.

Auch die Radiumemanation wird von kolloidaler Kieselsäure sehr stark adsorbiert, und bei längere Zeit fortgesetzter Adsorption der Emanation reichern sich in der Kieselsäure allmählich die langlebigen Zersetzungssprodukte der Radiumemanation (Radium D, E und F [Polonium]) an, und können nach Verflüchtigung der Kieselsäure

¹⁾ E. Ebler u. M. Fellner. Berl. Berichte 44, 1915 (1911).

in konzentrierterem Zustande gewonnen werden, und zwar, infolge ihrer Entstehung, primär frei von Blei.

Außer der Möglichkeit durch „fraktionierte Adsorption“ radioaktive Substanzen in rationeller Weise anzureichern, hat das Verhalten radioaktiver Substanzen zu Kolloiden noch in mehrfacher Hinsicht erhebliches Interesse.

1. Das chemisch-analytische Verhalten der Salze radioaktiver Stoffe in ihren verd. Lösungen, welches die Grundlage für die Trennung der radioaktiven Elemente ist, wird *wesentlich* beeinflußt durch die gleichzeitige Gegenwart kolloidalen Substanzen.

2. Die Verteilung der Radioelemente in radioaktiven Mineralquellen auf die verschiedenen Quellenbestandteile (Gas, Wasser, Sedimente, Mutterlaugen, Absätze in Quellenspalten usw.) und ebenso die Verteilung der radioaktiven Elemente auf der Erde unter den Sedimentgesteinen wird *wesentlich* bedingt durch die in der Mehrzahl der Mineralquellen stets enthaltenen anorganischen Kolloide (insbesondere Kieselsäure, Eisen-, Mangan-, Aluminiumhydroxyd, Arsenverbindungen usw.), die auch bei der Bildung der Sedimentgesteine eine Rolle spielen; denn die Sedimentgesteine sind die Produkte der Verwitterung (die eine Hydrolyse der Silicatmoleküle ist²⁾) präexistierender Eruptivgesteine, als deren Hauptprodukt kolloidale Kieselsäure auftritt.

3. Ebenso erklärt die Adsorption der radioaktiven Elemente durch Kolloide die Unterschiede in der Radioaktivität frischer und verwitterter Gesteine.

4. Das außerordentlich wichtige Verhalten in den Organismus gelangender radioaktiver Stoffe — sei es auf natürlichem Wege durch Einatmen von emanationshaltiger Luft, oder auf künstlichem Wege durch Trinken radioaktiver Mineralwässer oder künstlicher Lösungen von Radiumemanation oder durch Einspritzen von Radiumsalzlösungen — wird ebenfalls wesentlich bedingt durch das Verhalten der radioaktiven Stoffe zu den im Organismus stets in großer Zahl vorhandenen kolloidalen Substanzen.

5. Zum erfolgreichen Studium der Adsorptionserscheinungen überhaupt gebraucht man Stoffe, die sich in kleinster Menge, ohne Anwendung vieler analytischer Operationen rasch und sicher quantitativ bestimmen lassen.

Diese Forderung erfüllen wie bei keiner anderen Körperklasse die elektrometrischen Bestimmungsmethoden radioaktiver Substanzen.

G. Bredig, Zürich berichtet über eine in Gemeinschaft mit Th. Blackadder ausgeführte Untersuchung, welche die eigentümliche Erscheinung der „Katalytischen Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium“ zum Gegenstand hat. Diese besteht in einem Zerfall der Ameisensäure in gleiche Volumina Kohlendioxyd- und Wasserstoffgas in Gegenwart von fein verteilem Rhodium und wurde zuerst von Deville und Debray im Jahre 1874

beobachtet. Sie verdient auch vom Standpunkte des Vergleiches der anorganischen Katalysatoren mit den Fermenten Interesse, weil nach Popoff und Hoppe-Seyler auch die Mikroorganismen des Kloakenschlammes dieselbe Spaltung der Ameisensäure oder ihrer Salze bewirken, wie das Rhodium und gewisse andere Metalle. Spätere Beobachter hatten aber das von Deville und Debray angegebene Phänomen nicht wieder herstellen können oder doch oft ein plötzliches Versagen der Erscheinung ohne erkennbaren Grund beobachtet. Bei der systematischen Untersuchung dieses scheinbar so launischen Phänomens hat nun der Vortr. mit Blackadder gefunden, daß für die katalytische Aktivierung des Rhodiums auf Ameisensäure eine vorherige Beladung desselben mit Sauerstoff oder Schwefel notwendig ist. Während die mit Sauerstoffbeladung erhaltene Aktivität aber rasch zugrunde geht (Erklärung der älteren Beobachtungen), kann die mit Schwefel erzeugte sehr lange andauern. Dabei wird neben dem katalytisch aus der Ameisensäure erhaltenen Gemische von Kohlendioxyd- und Wasserstoffgas gleichzeitig stets auch eine Spur Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so daß letztere Reaktion an die katalytische Wirkung gekoppelt zu sein scheint. Entgegen den bisherigen Beobachtungen hat man es jetzt also in der Hand, die obige Katalyse so sicher herzustellen, daß sie vom Vortr. mit Blackadder nunmehr einem quantitativen kinetischen Studium unterworfen werden konnte. Dabei ergab sich, daß die katalytische Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium einer der seltenen Fälle heterogener Reaktionen ist, bei welchen die Diffusionsdauer aus der Lösung zur Metalloberfläche nur eine ganz untergeordnete Bedeutung hat. Daher ist Röhren hier fast ganz ohne Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit, und ihr Temperaturkoeffizient so hoch wie bei gewöhnlichen homogenen chemischen Reaktionen. Es besteht daher auch nicht direkte Proportionalität zwischen der Ameisensäurekonzentration in der wässrigen Lösung und der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern ein eigentümlicher logarithmischer Zusammenhang, der darauf hinweist, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von der Konzentration der am Rhodium adsorbierten Ameisensäure abhängt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird sehr stark erhöht, wenn man zu der wässrigen Lösung der Ameisensäure ihr Neutralsalz hinzufügt. Dies ist wohl auf Rückdrängung des schädigenden Einflusses von H-Ionen zurückzuführen. Salzsäurezusatz vermindert die katalytische Wirkung sehr stark.

A. Werner, Zürich: „Über spiegelbildisomere Verbindungen von Metallen.“ Der Vortr. berichtet über aus der Koordinationstheorie abgeleitete Folgerungen über Isomeren, die im Verhältnis von Spiegelbildern stehen. Wählt man für Verbindungen vom Typus (MeA₆) für A bestimmte Gruppen, z. B. solche, die eine Brückenbindung enthalten, so kommt man schon zu bestimmten Folgerungen über die Spiegelbildisomeren. Es wurde für je 2 A 1 Methylendiamin eingeführt und nun die verschiedenen Derivate der Kobaltmethylene-diaminverbindungen untersucht, so

²⁾ Vgl. z. B. H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre. 3. Aufl. (Stuttgart 1910), S. 79 u. folgend.

$$\begin{aligned}
 & \left[\text{Cl} \text{NH}_3 \text{Co en}_2 \right] x_2, \left[\text{Br} \text{NH}_3 \text{Co en}_2 \right] x_2, \left[\text{Cl} \text{NO}_2 \text{Co en}_2 \right] x_2, \\
 & \left[\text{NO}_2 \text{SCN} \text{Co en}_2 \right] x, \left[\text{Cl} \text{SCN} \text{Co en}_2 \right] x, \left[\text{Cl} \text{Cl} \text{Co en}_2 \right] x, \\
 & \left[\text{NO}_2 \text{NO}_2 \text{Co en}_2 \right] x, \left[\text{NH}_3 \text{H}_2\text{O} \text{Co en}_2 \right] x_3, \left[\text{NH}_3 \text{NH}_3 \text{Co en}_2 \right] x_3, \\
 & \left[\text{NO}_2 \text{H}_2\text{O} \text{Co en}_2 \right] x_2, \left[\text{OC} \text{O} \text{Co en}_2 \right] x, \\
 & \left[\text{en}_2 \text{Co} \overset{\text{IV}}{\text{O}_2} \overset{\text{III}}{\text{NO}_2} \text{Co en}_2 \right] x_4, \left[\text{en}_2 \text{Co} \overset{\text{OH}}{\text{NH}_2} \text{Co en}_2 \right] x_4
 \end{aligned}$$

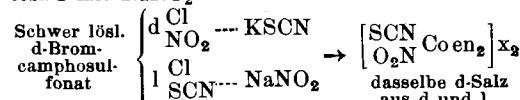
Bei $\left[\text{Me}_2^{\text{en}_2} \right]_{\text{x}_2}$ ist eine cis- und trans-Form bekannt.

Bei der Transform tritt keine Spiegelbildisomerie auf, wohl aber bei der Cisform. Das Zentralatom Kobalt ist asymmetrisch. Die theoretisch abgeleiteten Folgerungen wurden durch das Experiment geprüft. Es gelang nie, die Transformen zu spalten, während dies bei den Cisformen in vielen Fällen gelungen ist. Mit der Isomerie ist optische Aktivität verbunden wie beim asymmetrischen Kohlenstoff. Man kann nicht nur zwei gleiche, sondern auch zwei verschiedene Gruppen für A einführen. Auch dieser erste Fall ist realisiert, es liegt dann ein Fall von Molekülausymmetrie vor. So wurden Dichloro-, Dinitro-, Diamino- und Dicarbonatoverbindungen in asymmetrischer Form erhalten. Es gelang, die Racemate gut zu spalten unter Anwendung von Camphosulfosäure und Bromcamphosulfosäure. Die Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der erhaltenen d-l-Formen der Salze. Man löst das racemische Salz in Wasser, auf Zusatz von l-Camphosulfosäure fällt die eine Form aus, nimmt man die zweite r-Form der Camphosulfosäure, die andere Form. Die optisch aktiven Verbindungen entsprechen in ihren Farben meist den racemischen Verbindungen. Die aktive Form ist in der Regel leichter löslich als die inaktive, doch sind auch umgekehrte Fälle bekannt. Die Größe des Drehungsvermögens schwankt sehr, sie ist abhängig von der Konzentration, speziell vom Grad der Dissoziation. In verd. Salzsäure zeigen z. B. die Chlorite ein viel kleineres Drehungsvermögen als im Wasser. Der Vortr. stellte das spezifische und molekulare Drehungsvermögen der untersuchten Verbindungen in wässriger Lösung in einer Tabelle zusammen. Aus den erhaltenen Werten des Drehungsvermögens läßt sich ein Schluß auf die Beeinflussung desselben durch die verschiedenen Gruppen ziehen. Eine Schwierigkeit tritt aber auf, weil positiv und negativdrehende Verbindungen vielleicht konfigurativer zusammen gehören können. Bei Spaltung mit der gleichen Säure, z. B. d-Bromcamphosulfosäure kann man in den verschiedenen Reihen verschieden drehende Verbindungen erhalten. So geht z. B. bei der Reaktion von

$$\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{N} \text{O}_2 \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] x_4 \text{ zu } \left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \text{Oo en}_2 \right] x_4$$

die Drehung von Minus zu Plus über. Wenn sich rechts- und linksdrehende Form konfigurativ entsprechen, so muß man aus Rechts- und Linksform das gleichdrehende Salz erhalten. Es gelang, aus dem schwerlöslichen mit *d*-Bromcampheusulfosäure erhaltenen rechtsdrehenden Chloronitrosalz mit $KSCN$ dasselbe rechtsdrehende Nitrorhodanatosalz zu

erhalten wie aus dem linksdrehenden Chlorrhodanatosalz mit NaNO_2 .



Die aktiven Verbindungen sind zum Teil sehr beständig, zum Teil sehr veränderlich, ein Beispiel für ersteres ist die Dinitro-, für letzteres die Chloronitroverbindung. Die Dichlorverbindung wird innerhalb 6 Stunden inaktiv, es tritt also Autoracemisation ein. Man kann das Zentrum durch andere Metallatome ersetzen unter Bestehenbleiben der Asymmetrie. So wurden die aktiven Chromoverbindungen erhalten. Bei einem Vergleich der aktiven Chrom- und Kobaltsalze beobachtet man, daß die Aktivität der Chromverbindungen kleiner ist als die der Kobaltverbindungen. Auch bei Chromsalzen wurde Autoracemisation beobachtet.

E. Wedekind, Straßburg: „Über die Magnetisierbarkeit von Vanadiumverbindungen.“ Nachdem sich den längst bekannten magnetischen Metallen, Eisen, Nickel und Kobalt, das Mangan und Chrom in Form von bestimmten magnetisierbaren Verbindungen zugesellt haben, ließ sich an der Hand des periodischen Systems voraussehen, daß das dem Chrom und Mangan nahe stehende Vanadium ebenfalls mehr oder weniger magnetische Verbindungen bildet. Das Metall selbst ist allerdings nur ganz schwach paramagnetisch (ebenso wie Chrom und Mangan); dagegen ist nach Versuchen von C. Horst das Monoxyd VO deutlich magnetisierbar. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt werden die Oxyde (V_2O_3 , V_2O_4 und V_2O_5) immer schwächer magnetisch: das Pentoxyd ist ganz unmagnetisch. Daher wird pulveriges Vanadiummetall beim Liegen an der Luft deutlich magnetisch, das Glühprodukt ist aber wieder unmagnetisierbar. Im Gegensatz zu den Sauerstoffverbindungen nimmt die Magnetisierbarkeit der Vanadiumsulfide mit steigendem Schwefelgehalt zu; die Unterschiede sind aber nicht so charakteristisch, wie in der Reihe der Oxyde. Das für diese Versuche benützte Vanadiummetall war aus dem Trioxyd durch Reduktion mit Calcium dargestellt worden; es war 98%ig und zeigte im frischen Zustande die Dichte 6,3.

Lothar Wöhler, Darmstadt: „Über die photochemische Zersetzung von Aziden, ein Beitrag zum photographischen Bildprozeß.“ Silberazid wird wie Chlorsilber am Sonnenlicht, ebenso durch Quecksilberlicht, violett, schließlich grau und schwarz, und zwar unter Stickstoffentwicklung, deren manometrische Verfolgung aber keine Veränderung im Dunkeln und bei bedecktem Himmel zeigte. Unter dem Mikroskop waren in einem hälftig zersetzenen Azid die glänzenden Metallblättchen sichtbar. Die Sensibilität gegen Schlag und Temperaturerhöhung ergab genau dieselben Zahlen, wie beim unbelichteten Produkt, auch die Brisanz war die gleiche, so daß ein Subazid als Belichtungsprodukt ausgeschlossen ist. Die wässrige Suspension enthielt im Filtrat kolloides graugrünes Silber. Dieselbe Beschleunigung der Stickstoffentwicklung wird durch Erhitzen im Dunkeln bewirkt, doch ist die Färbung hierbei grau durch Vergrößerung und Näherung der kolloiden Metallteilchen bei höherer Temperatur.

Cuproazid, bisher noch nicht beschrieben, wurde aus konz. schwach essigsauren Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumsulfit mit Natriumazid dargestellt, ist lichtgraugrün und färbt sich im Sonnenlicht tief dunkelrot, wie Caput mortuum, unter Stickstoffentwicklung, wobei Metall mikrographisch zu zeigen ist wie beim Silberazid.

Die von Curtius beobachtete Gelbfärbung des Mercurioazids am Licht wird ebenfalls durch kolloides Metall bewirkt, aber nicht durch Zerfall der Mittelstufe in die Extremen wie bei den Haloiden, sondern unter Stickstoffentwicklung wie beim Silber- und Cuproazid. Die Farbe geht von Gelb über Orange zu Braun und Schwarz und wird schließlich grau. Ein Subazid entsteht auch hier nicht, da die Sensibilität gegen Schlag im kräftig zersetzenen Azid die gleiche bleibt wie zuvor. Quecksilbertropfchen waren schon nach wenigen Minuten in dem gelben Präparat mikroskopisch sichtbar. Bei langer Belichtung verwandelt es sich vollkommen in graues Metall. Im Dunkeln bleibt es auch unter Wasser unverändert, durch Erhitzen dagegen wird die Stickstoffentwicklung ebenfalls beschleunigt, wobei aber nur graues Metall entsteht, da kolloides Quecksilber in Wasser sehr leicht Teilchenvergrößerung und -annäherung und damit Ausflockung erfährt.

Bleiazid zersetzt sich in direktem Sonnenlicht noch schneller, aber ebenfalls nur oberflächlich. Unter Schütteln häufig zersetzes zeigte gleiche Empfindlichkeit und Brisanz wie unzersetzes, wie auch ein Gemisch vom Bleioxyd und Bleiazid dies tut, während basisches Azid weit geringere Empfindlichkeit und Brisanz aufweist. Unter Wasser wird Bleiazid im Licht anfangs gelbbraun bis chamoisfarben, in dünner Schicht arsengelb. Dabei entsteht infolge Reduktion der durch Hydrolyse gebildeten Stickstoffwasserstoffsäure durch metallisches Blei viel Ammoniak, das aber weder im Dunkeln, noch aus Stickstoffwasserstoffsäure im Licht allein sich bildet.

Analogeneschlüsse auf die Natur der Photohaloide des Silbers liegen bei der Ähnlichkeit von Haloiden und Aziden nahe.

M. Trautz, Heidelberg: „Erdalkalimetallgewinnung durch Schmelzelektrolyse.“ Die chemischen Methoden zur Darstellung von Barium und Strontium sind für große Mengen sehr umständlich, die elektrochemischen Methoden waren bisher nicht genügend ausgebaut. Der Vortr. streift die Arbeiten von Borchers und Glasecock. Letzterer hat das Strontium in einer Stromausbeute von 5,3% mit 97–98% Reinheitsgraden erhalten, Vortr. gelang es, Ausbeuten von 20–30% zu erhalten. Durch Anwendung eines Kunstgriffes, nämlich Benutzung eines Gemisches von 1 Mol. KCl auf 2 Mol. SrCl_2 gelang es in einer Operation, Stontiumkugeln bis zu 90 g zu erhalten. Das Metall zeigte die gleiche Reinheit wie das von Glasecock erhaltene. Im Mittel enthielt das Strontium 96,99–97,68% Metall, 0,3% Chlor, 0,74–0,95% Kalium. Wasserstoff war nicht enthalten, das spezifische Gewicht des erhaltenen Metalls betrug 2,5, Glasecock hatte 2,55 bestimmt. Im Mittel von ca. 40 Elektrolysen betrug die Stromausbeute 34%. Beim Barium sind noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden, immer-

hin ist es bei 20 Schmelzelektrolysen gelungen, metallisches Barium zu erhalten. Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist hervorzuheben, daß die seit Bunsen bestehende Ansicht, daß hohe Stromdichten notwendig sind, nicht stimmt. Nicht die Stromdichte ist bei der Schmelzelektrolyse von Wichtigkeit, sondern die sekundären Wirkungen, besonders die Erhöhung der Temperatur.

Prof. Wöhler bemerkt, daß in einer jüngst in Darmstadt ausgeführten Arbeit für die Herstellung von reinem Calcium gleichfalls als Kunstgriff der Zusatz von KCl angewandt wurde. Prof. Wedekind weist darauf hin, daß es wichtig wäre, diese Erdalkaligewinnung auch beim Calcium anzuwenden, da dieses schwer rein zu erhalten ist.

F. R a s c h i g, Ludwigshafen: „Über Stickstoffhexoxyd, NO_3 .“ Wenn man trockenes Stickstoffhexoxyd in flüssigen Sauerstoff oder auch in flüssige Luft, die ja zum wesentlichen aus Sauerstoff besteht, einleitet, so scheiden sich in der Flüssigkeit grünlich gefärbte Flocken einer neuen Substanz aus, die weder Stickoxyd, NO , noch Stickstofftrioxyd N_2O_3 , noch -tetroxyd, N_2O_4 , sein kann; denn Stickstofftrioxyd zeigt auch bei den niedrigsten Temperaturen seine typische intensiv indigoblaue Färbung, NO und N_2O_4 dagegen sind in festen Zustände farblos. Die neue Substanz wird in größerer Menge erhalten, wenn man in ein Weinhold seines Gefäß mit flüssigem Sauerstoff so lange Stickoxyd einleitet, bis ein dicker grüner Brei entstanden ist, durch den die Gasblasen nicht mehr hindurchgehen sollen. Dann läßt man den Sauerstoffüberschüß allmählich abdunsten, wobei man den immer dicker werdenden Rückstand von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab, der pistillartig verbreitert ist, zusammendrückt. Leider ist die neue Substanz außerordentlich unbeständig und zerfällt freiwillig bereits bei Temperaturen, die nur wenig über dem Siedepunkt des Sauerstoffs liegen. Dabei entweicht Sauerstoff, und es bleibt eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit zurück, Stickstofftrioxyd, durchsetzt mit etwas farblosen Krystallen von Stickstofftetroxyd. Die Analyse des neuen Körpers wurde so ausgeführt, daß man von dem Zeitpunkt an, wo der mechanisch beigemischte Sauerstoff durch Verdunstung verschwunden war, das sich noch weiter entwickelnde Sauerstoffgas auffing und maß. Der schließlich verbleibende Rückstand wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und in der erhaltenen nitrosoen Säure die Menge des Stickstoffs und sein Oxydationsgrad nach bekannter Methode bestimmt. Der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt des Rückstandes zuzüglich des in Gasform entwichenen Sauerstoffs mußte dann die Zusammensetzung der Verbindung ergeben. Um ganz sicher zu sein, daß kein mechanisch beigemischter Sauerstoff mehr vorhanden war, wurde so lange gewartet, bis die Zersetzung der Substanzen, gekennzeichnet durch tiefblaue Färbung ihrer obersten Schicht, schon begonnen hatte und erst zu diesem Zeitpunkt, wo also schon ein geringer Teil des chemisch gebundenen Sauerstoffs entwichen war, mit dem Messen begonnen. Die gefundenen Werte, welche in der neuen Substanz auf ein Atom Stickstoff 2,72 und in einem zweiten Versuch 2,83 Atome Sauerstoff aufweisen, sind also in bezug auf Sauerstoff etwas zu klein, und es ist demnach mit größter Wahrseheinlichkeit

keit anzunehmen, daß der wahre Wert 3 ist, und der Körper die Zusammensetzung NO_3 hat. Es ist also Stickstoffhexoxyd, entstanden nach der einfachen Gleichung $\text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_3$. Durch die Auffindung dieses Stickstoffhexoxyds, das mehr Sauerstoff enthält als das Salpetersäureanhydrid, aber beim Zerfall doch nicht Sauerstoff und Pentoxyd liefert, sondern Sauerstoff und Tetroxyd und ein wenig augenscheinlich erst sekundär aus Tetroxyd entstandenes Tetroxyd, ist eine neue Stütze beigebracht für die vor 4 Jahren von mir geltend gemachte Auffassung der roten Gase, welche aus Stickoxyd und Luft oder Sauerstoff entstehen. Man nimmt gemeinhin an, daß diese roten Gase aus NO_2 bestehen, obwohl ihre Eigenschaft sich kurz nach ihrer Entstehung in Schwefelsäure oder Alkali zu salpetriger Säure zu lösen in diesem Stadium mehr für Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , sprechen würde. Ich zeigte damals, daß die roten Gase die verschiedenartigste Zusammensetzung haben, von N_2O_4 hinauf bis zu N_2O_7 , je nachdem man Luft oder Sauerstoff zur Oxydation verwendet, und je nachdem man bald oder lange nach der Oxydation untersucht. In der Tat muß man streng unterscheiden zwischen dem Erstprodukt der Stickoxydoxydation, das, mit Luft dargestellt, N_2O_4 oder NO_2 ist, mit Sauerstoff hergestellt NO_3 , das aber fast unter allen Umständen in Schwefelsäure oder Alkali gelöst so gut wie ausschließlich salpetrige Säure liefert, und zwischen dem Nachprodukt, das mit Luft N_2O_5 , mit Sauerstoff N_2O_7 ist und beim Lösen halb salpetrige Säure und halb Salpetersäure gibt. Alle diese Körper haben einen größeren Sauerstoffgehalt, als ihre Lösungen aufweisen. Beim Lösen wird also Sauerstoff frei, der allerdings in der Regel nicht direkt nachweisbar ist, weil die roten Gase stets Luft- oder Sauerstoffüberschüsse enthalten. Er verrät sich nur gegenüber leicht oxydierbaren Substanzen wie Zinnchlorür und kann dadurch gemessen werden. Meine früheren Darlegungen sind von den Fachgenossen größtenteils abgelehnt oder wenigstens mit Stillschweigen übergangen worden, offenbar, weil man nicht recht zu der Ansicht durchdringen konnte, in den roten Gasen sei etwas anderes enthalten, als sich aus ihnen bei der Abkühlung abscheidet. Vielleicht wird man sich jetzt eher mit ihnen befunden können, wo es gelungen ist, eines der Erstprodukte, das aus Stickoxyd mit Sauerstoffüberschuß entstehende Stickstoffhexoxyd, NO_3 , zu isolieren und alle seine vorhergesagten Eigenschaften an ihm zu finden. Die Isolierung ist in diesem Fall möglich, weil hier das Endprodukt offenbar infolge der extrem niedrigen Temperatur nicht weiter in das Nachprodukt übergeht. Ich darf daher vielleicht in diesem Augenblick auch an eine andere Vorhersage erinnern, mit der man sich bisher auch nicht hat befunden wollen. Ich setzte seinerzeit auseinander, daß allen Anschein nach das Produkt der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Luft, das jetzt in der Herstellung von Salpeter aus Luft eine so große technische Rolle spielt, nicht Stickoxyd ist, wie man bisher allgemein, aber ohne jeden Beweis annimmt, sondern, daß es identisch ist mit dem Erstprodukt der Oxydation des Stickoxyds mit Luft, dem Isostickstoffdioxys $\text{N} = \text{O} = \text{O}$. Der experimentelle Nachweis ist zwar recht schwer, für unmöglich halte

ich ihn aber nicht, und es wird mein Bestreben sein, ihn demnächst zu führen.

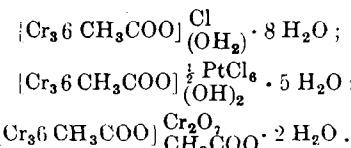
R. Weinland: „Über Chromi- und Ferracetate.“ Der Vortr. hat beobachtet, daß das Chrom zur Bildung einer ziemlich großen Anzahl meist basischer Acetate befähigt ist, die dadurch ausgezeichnet sind, daß die Essigsäurereste teilweise fest an das Chrom, teilweise ionogen gebunden sind. Bis jetzt haben sich drei Reihen derartiger Acetate feststellen lassen. Eine grüne Reihe hat der Vortr. im Verein mit M. Fiederer und P. Dinkelacker aufgefunden; sie ist etwa gleichzeitig von A. Werner beobachtet worden. Zu ihr gehören die drei folgenden grünen Acetate:

$\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2 \cdot 1$, resp. 4 und 6 H_2O ;
 $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

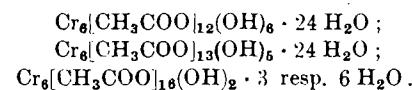
In diesen fungiert als Kation ein Komplex von drei Chromatomen mit sechs Essigsäureresten



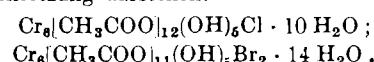
die übrigen Essigsäurereste lassen sich durch beliebige andere Säurereste ersetzen:



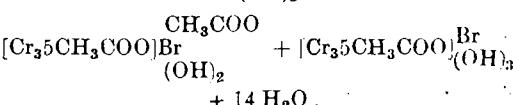
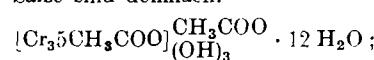
Die freie Base dieser Salze $[\text{Cr}_3\text{CH}_3\text{COO}](\text{OH})_3$ läßt sich nur in wässriger Lösung darstellen. Das Kation dieser Reihe bildet sich, wenn Chromhydroxyd oder Chromisäure mit flüchtigen Säuren mit überschüssigem Eisessig erhitzt werden, sowie auch bei der Einwirkung von Eisessig auf Chromsäure, wobei ein Teil von dieser letzteren reduziert wird und Chromate der Base entstehen. — Die zweite violette Reihe hat der Vortr. im Verein mit E. Büttner beobachtet. Acetate von ihr bilden sich bei mehrmaligem Abdampfen von Lösungen der grünen Acetate der ersten Reihe mit neuen Mengen Wasser. Die drei folgenden violetten Acetate leiten sich von ihr ab:



Aus diesen Acetaten ließen sich Salze folgender Zusammensetzung darstellen:

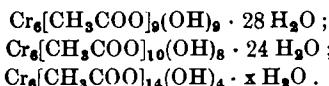


Aus der Zusammensetzung des Bromides und zweier der Acetate geht hervor, daß die Formeln halbiert werden müssen, und daß zum Kation auf drei Chromatome nur fünf Essigsäurereste gehören. Die dieser Reihe zugrunde liegende violette Base ist daher $[\text{Cr}_3\text{CH}_3\text{COO}](\text{OH})_4$. Die Formeln einiger der obigen Salze sind demnach:

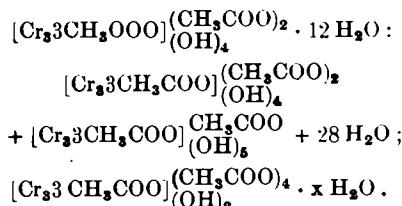


Die dritte Reihe ist gleichfalls violett. Zu ihr sind, wie der Vortr. in Gemeinschaft mit

E. Gussmann und E. Büttner fand, die drei folgenden violetten Acetate zu rechnen:



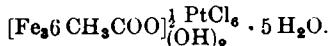
Dieser Reihe liegt höchst wahrscheinlich ein Kation von drei Chromatomen mit drei Essigsäureresten zu grunde, und die obigen Acetate sind zu formulieren:



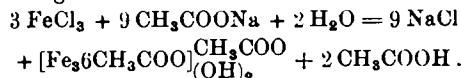
Dieser Complex bildet sich unter anderem bei oft wiederholtem Abdampfen von Lösungen eines der Acetate der ersten und zweiten Reihe. — Von den Acetaten der drei Reihen sind mehrere untereinander bis auf das Wasser isomer. — Den drei Komplexen gemeinsam ist die Eigenschaft, daß Ammoniak erst beim Kochen Chromihydroxyl aus ihnen abscheidet. — Das Kation der grünen Reihe nimmt 3 Mol. Pyridin, bzw. Ammoniak auf, ohne daß Essigsäurereste auswandern; die Farbe der Salze wird dabei bläsigrün. Auch die Salze der violetten Reihen nehmen Pyridin auf. — Über die Verknüpfung der Chromatome im Kation läßt sich nach den Untersuchungen von A. Werner bei den mehrkernigen Kobaltammoniakverbindungen vermuten, daß sie durch Nebenvalenzen der doppelt gebundenen Sauerstoffatome der Carboxylgruppen oder durch ol-Gruppen vermittelt wird. — Die bis jetzt vom Vortr. in Gemeinschaft mit E. Gussmann, sowie von anderen Autoren, kristallisiert erhaltenen Ferriacetate leiten sich sämtlich von der roten Hexaacetato triferribase



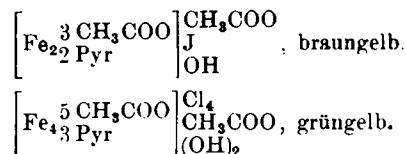
ab, welche der grünen Reihe beim Chrom entspricht:



Die Bildung dieser Base liegt der bekannten Essigsäurereaktion mit Eisenchlorid zugrunde:



— Die „basische Fällung“ ist hiernach eine Zersetzung des Kations dieser Reihe. Die Fällungen entsprechen bei wechselnden Wasser- und Natriumacetatmengen etwa der Formel $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2\text{O}_3$. — Das Kation $[\text{Fe}_3\text{CH}_3\text{COO}]$ ist nach Versuchen des Vortr. mit K. Binder auch in den von Rosenheim aus Lösungen von Eisenchlorid in Eisessig dargestellten Verbindungen, welche gleichzeitig Essigsäure und Chlor aufweisen, enthalten. — Bei den Ferriacetaten erhält man, wie der Vortr. in Gemeinschaft mit E. Gussmann und Chr. Beck konstatiert hat, durch Einwirkung von Pyridin pyridinhaltige Ferriacetatkomplexe, welche vier und vielleicht auch zwei Eisenatome enthalten:



Hartwig Franzen, Heidelberg: Über die Bildung und Vergärung von Ameisensäure durch Hefe; ein Beitrag zur Kenntnis der alkoholischen Gärung. Nach der Wohlischen Gärungstheorie soll der Zucker über mehrere Zwischenprodukte hinweg zunächst Milchsäure geben, und diese soll dann weiterhin in Alkohol und Kohlendioxyd zerfallen.

Schade hat die Wohlische Zerfallstheorie erweitert, indem er annahm, daß auch der letzte Vorgang, der Zerfall der Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd sich wieder aus Teilvergängen zusammensetzt. Er glaubt, gestützt auf die Tatsache, daß α -Oxysäuren sich verhältnismäßig leicht in einen Aldehyd und Ameisensäure spalten lassen, daß die Milchsäure zunächst in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt, daß dann aus der Ameisensäure Wasserstoff und Kohlendioxyd entsteht, und daß dieser den Acetaldehyd zu Äthylalkohol reduziert.

Im Hinblick auf diese Schade Erweiterung der Wohlischen Zerfallstheorie hat Vortr. es in gemeinsamer Arbeit mit Herrn O. Steppuhn unternommen, das Verhalten von Hefe gegenüber Ameisensäure zu untersuchen.

Als Nährboden diente hauptsächlich helle Bierwürze, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde und einen Zusatz von $1/100$ Mol. Ameisensäure als Natriumsalz erhielt. Die sterilisierten Kolben wurden mit der zu untersuchenden Hefearbeit besät, bei 27° stehen gelassen und nach einer gewissen Zeit die Menge der Ameisensäure bestimmt.

Es zeigte sich, daß sämtliche untersuchten Hefearten Ameisensäure zu vergären vermögen, daß aber auch, namentlich wenn die Bedingungen etwas abgeändert werden, eine recht beträchtliche Bildung von Ameisensäure stattfindet; nebeneinander findet also Bildung und Vergärung von Ameisensäure statt. Die gefundenen Mengen Ameisensäure sind also Kompensationswerte, gebildet aus der Menge vergorener und gebildeter Ameisensäure. Durch besondere Überlegungen und Versuche wurde noch festgestellt, daß das bei der Gärung aufgefunde Plus an Ameisensäure nicht schon von vornherein in der Würze vorhanden ist, und daß es auch nicht den neben der eigentlichen alkoholischen Gärung herlaufenden Prozessen seine Entstehung verdankt; die Ameisensäure muß also beim Zerfall des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd entstehen. Weiter wurde dann noch nachgewiesen, daß auch bei der Preßsaftgärung sowohl Bildung als auch Vergärung von Ameisensäure stattfindet, daß also der Prozeß mit den in der Zelle vor sich gehenden enzymatischen Prozessen in Zusammenhang steht. Aus den Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die Ameisensäure ein Zwischenprodukt der eigentlichen alkoholischen Gärung, des Zerfalls des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd ist.

E. Preiswerk, Basel: „Ein Beitrag zur Theorie der Enzymwirkung.“ Der Vortr. stellt an

Hand einer chemisch genau definierten Umsetzung (Überführung von Äthylenbromid in Äthylenglykol nach D e m o l e) die Theorie auf, daß die Rolle der Enzyme nicht in der eigentlichen Spaltung, sondern in einer dieselbe bedingenden chemischen Veränderung der zu spaltenden Stoffe liegt, so daß dann die Spaltung lediglich durch die äußeren Einflüsse erfolgt, worauf die durch das Enzym hervorgerufene chemische Veränderung wieder zurückgebildet wird.

R. F a b i n y i, Klausenburg: „Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes und des Molekulargewichtes organischer Verbindungen.“ Bereits vor längerer Zeit hat der Vortr. darauf hingewiesen, daß man das Molekulargewicht organischer Substanzen mit guter Annäherung bestimmen kann durch die Schmelzpunktsdepression der Lösung in indifferenten festen Lösungsmitteln. Die Methode hat er jetzt ausgearbeitet, so daß sie mit geringen Substanzmengen und in kurzer Zeit durchführbar ist. Es ist in wesentlichen eine Ausbauung des von Löwe angegebenen Verfahrens zur Bestimmung des Schmelzpunktes auf elektrischem Wege. Man bedient sich zweier Platindrähte, die an eine mit elektrischem Läutewerk verbundene Batterie geschaltet werden und in Quecksilber tauchen. Der eine Draht wird in das reine Lösungsmittel, der andere in die Lösung getaucht. Sobald infolge der Temperaturerhöhung die Substanzen abschmelzen, ist der Kontakt mit dem metallischen Quecksilber hergestellt, und das Klingelzeichen orientiert über den Schmelzpunkt, der vom Thermometer abgelesen wird. Der Vortr. demonstrierte den von ihm konstruierten Apparat, der sehr handlich und einfach anzuwenden ist.

6.) Donnerstag, den 28./9. nachm. 3 Uhr.

Vors.: Prof. Werner, Zürich, und Prof. Thiele, Straßburg.

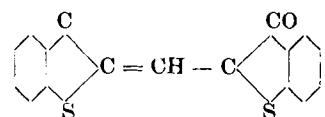
R. Scholl, Graz: „Über die synthetische Verwendung des Methantricarbonsäureesters.“ Methantricarbonsäureester hat sich bisher trotz wiederholter dahin zielender Versuche von Conrad und Gutzzeit, Michael u. a. der synthetischen Verwendung, wie Acetessigester und Malonsäureester, nicht zugänglich erwiesen. Der Vortr. zeigt, daß diese Mißerfolge bedingt waren durch die Anwesenheit von Alkohol, der in Form von Natriumalkoholat den Methantricarbonsäureester zerstetze, bevor dieser in dem gewünschten Sinne in Reaktion treten konnte. Bei Ausschluß von Alkohol lassen sich die typischen Acetessigester- und Malonsäureestersynthesen auch mit Methantricarbonsäureester ausführen. Die Reaktionstemperaturen liegen erheblich höher als bei Acetessigester und Malonsäureester, man muß auf 100° und vielfach darüber gehen. Dafür erhält man aber infolge der Unmöglichkeit des Eintritts von mehr als einer Gruppe leicht sofort reine Verbindungen.

Durch die Verwendbarkeit des Natriummethantricarbonsäureesters für Synthesen wird ein Gebiet erschlossen, das bisher nur schwer zugänglich gewesen ist. Halogenalkyle erzeugen die Alkylmethantricarbonsäureester, Säurechloride die Acylmethantricarbonsäureester, Chlorameisensäureester die lange vergeb-

lich gesuchten Methantetracarbonsäureester. Letztere sind für sich ganz beständige, oberhalb 290° unzersetzte siedende Verbindungen. Durch verdünnte Schwefelsäure werden sie zu Malonsäure, durch alkoholisches Natron zunächst zu Methantricarbonsäureester abgebaut.

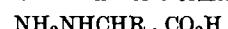
In der Diskussion sprach K ö n i g, Dresden.

P a u l F r i e d l ä n d e r, Darmstadt: „Aldehyd des Indoxyls, Oxindols und Oxythionaphthens.“ Der Vortr. beschreibt eine Reaktion, die er in der Gruppe aromatischer Oxaldehyde beobachtete. Bei Einwirkung von Alkali auf Indigoblau wird Anthranilsäure und Indoxylaldehyd abgespalten, und alle analogen indigoiden Farbstoffe verhalten sich gleich, sie spalten quantitativ Oxaldehyd ab. Geht man vom Indoxylaldehyd aus und erwärmt mit Säuren, so erhält man schwarz violette Nadeln, die schwer zu reinigen sind. Besser liegen die Verhältnisse, wenn man von Oxythionaphthenbenzaldehyd ausgeht. Beim Behandeln mit Säuren erhält man aus 2 Mol. Oxythionaphthen 1 Mol Ameisensäure und ein durch die Säure nicht angegriffenes Kondensationsprodukt von der Formel



Das Verhalten erscheint dem Vortr. von besonderer Bedeutung für die Aufklärung der Farbstoffe, die im Organismus vorkommen.

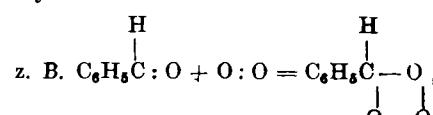
A. D a r a p s k y, Heidelberg: „Über optisch aktive Hydrazinsäuren.“ Von Chlorphenylsäure ausgehend, hat der Vortr. durch Ersatz des Chlors durch Hydrazin die optisch aktiven Hydrazinsäuren dargestellt von der Formel



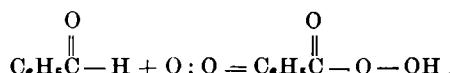
auf dem Wege der Umsetzung mit optisch aktiven Alkaloiden ist es bisher nicht gelungen, die optisch aktiven Antipoden zu erhalten.

H. S t a u d i n g e r: „Über Autoxydation organischer Verbindungen.“ Die Versuche stellen eine Fortsetzung der Untersuchungen von C. E n g l e r über Autoxydationsvorgänge dar (vgl. C. E n g l e r und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation).

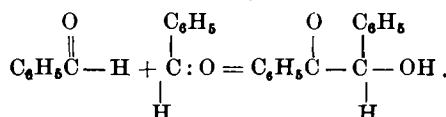
Von organischen Verbindungen sind hauptsächlich ungesättigte Körper — Körper mit Doppelbindungen — autoxydabel. Von den verschiedenen Doppelbindungen ist vor allen Dingen die C:C-Bindung befähigt, molekularen Sauerstoff anzulagern; die C:N-Bindung (in den S c h i f f schen Basen) und die N:N-Bindung (im Azobenzol) dagegen nicht. Ebenso reagiert das Carbonyl nicht; so sind die Ketone nicht autoxydabel, auch wenn sie eine sehr ungesättigte Carbonylgruppe besitzen; die Autoxydation der Aldehyde ist nicht auf eine Anlagerung von molekularem Sauerstoff an das Carbonyl zurückzuführen:



sondern sie verläuft nach folgendem Schema (vgl. Baeyer und Villiger, Berl. Berichte 33, 1569):

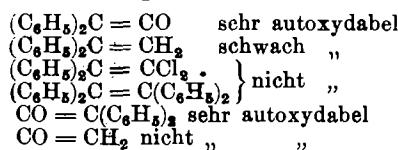


Die Autoxydation ist danach mit der Benzoinbildung zu vergleichen; in diesem Falle lagert sich das Wasserstoffatom der COH -Gruppe an das $\text{C} : \text{O}$ an, im ersten Falle dagegen an $\text{O} : \text{O}$.

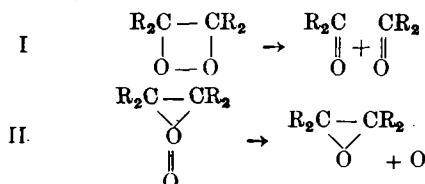


In der Tat sind von den aromatischen Aldehyden die autoxydabel, die zur Benzoinbildung befähigt sind, wie Benzaldehyd und Anisaldehyd, diejenigen, die kein Benzoin ergeben, dagegen nicht, wie z. B. Dimethylamidobenzaldehyd.

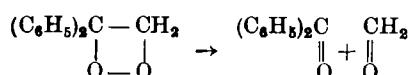
Weiter sollte der Einfluß von Substituenten auf die Autoxydationsfähigkeit der Äthylenbindung festgestellt werden. Derselbe ist bedeutend, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:



Endlich ist aufzuklären, in welcher Form das Sauerstoffmolekül sich an den autoxydablen Körper anlagert; diese Frage war durch die Untersuchung der Autoxydation von Äthylenverbindungen zu lösen. Einmal könnte sich das Sauerstoffmolekül symmetrisch an die Äthylenbindung addieren, unter Bildung eines Vierrings, dann aber auch asymmetrisch, wobei ein Sauerstoffatom vierwertig wird, und sich dann ein Dreiring bildet. Bei der Zersetzung sollten die beiden primären Moloxide durch die Art der Zersetzungsprodukte zu unterscheiden sein. Der Vierring sollte, wie alle Vierringe (vgl. Berl. Beichte 44, 521) sich in zwei ungesättigte Verbindungen spalten, das asymmetrische Moloxid dagegen unter Verlust eines Sauerstoffatoms in ein Monoxyd übergehen:



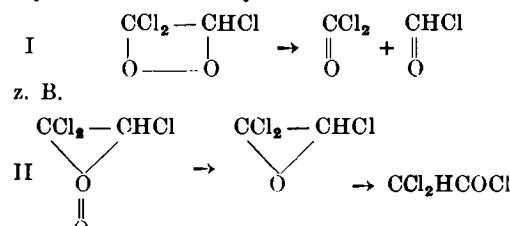
Aus dem asymmetrischen Diphenyläthylen entsteht bei der Autoxydation ein Peroxyd, das auf-
fallend beständig ist, und das sich beim Erhitzen
quantitativ in Benzophenon und Formaldehyd
spaltet:



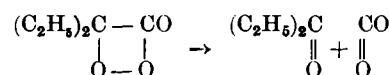
Infolge ähnlicher Spaltung eines symmetrischen Peroxyds erhält man aus dem α -Chlorstyrol Benzoylchlorid und Formaldehyd; aus dem Phenylbutadien — Zimtsaldehyd und Formaldehyd.

Aus den halogensubstituierten Äthylenen — wie dem Trichloräthylen, Tribrom- und Dibromäthylen

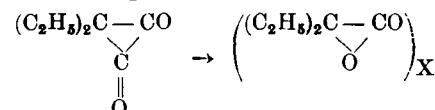
— entstehen, wie durch Untersuchungen von Démole und E. Erdmann festgestellt ist, außer Produkten, deren Bildung sich durch Zerfall eines symmetrischen Peroxyds erklären lässt, auch solche, die auf primäre Bildung eines Monoxyds zurückgeführt werden müssen, welches seinerseits aus einem asymmetrischen Peroxyd entstanden sein muß.



Als sehr geeignet zur Aufklärung dieser Frage erwies sich die Untersuchung der sehr autoxydablen Ketoketene: aus dem Dimethyl- und Diäthylketen erhält man z. B. höchst explosive Moloxyde, die Vierringe darstellen, da sie in Keton und Kohlensäure zerfallen.

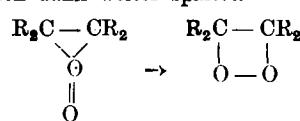


Derartige Zerfallsprodukte wurden auch beim Diphenylketen beobachtet, wo die Isolierung eines Peroxydes nicht gelang; andererseits erhält man Monoxyde, allerdings nicht die monomolekularen, sondern es haben sich diese α -Lactone in hochmolekulare Körper verwandelt.



Früher wurde angenommen, daß die Monoxyde aus den symmetrischen Peroxyden durch hälf tige Sauerstoffabgabe entstehen. Diese Annahme ist nicht zutreffend, denn die als Vierringe sicher charakterisierten Peroxyde zeigten diese Abgabe niemals, und die Reaktion ist auch nicht wahrscheinlich, da die Tendenz des Vierrings zum vollständigen Zerfall außerordentlich stark ist.

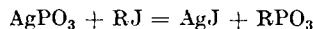
Danach muß man bei der Autoxydation ^{zwei} Moloxyde annehmen, ein symmetrisches und ein asymmetrisches. Um ihre Bildung zu erklären, kann man sich die Vorstellung machen, daß das Sauerstoffmolekül in zweierlei Weise bei der Autoxydation reagiert; wahrscheinlicher ist aber die Annahme, daß in allen Fällen primär das asymmetrische Peroxyd entsteht. Dieses kann entweder unter hälfthiger Sauerstoffabspaltung in das Monoxyd übergehen, oder es kann sich in das symmetrische Peroxyd umwandeln — es stellt dies die Umlagerung eines Dreirings in einen Vierring dar —, welches sich dann weiter spaltet.



Diese Annahme kann den verschiedenen Verlauf der einzelnen Autoxydationsprozesse erklären, und es ist zu untersuchen, ob sie auch zur Er-

klärung der Autoxydationsvorgänge im lebenden Organismus herangezogen werden kann.

G. Langheld, Würzburg: „Ester und Amide der Phosphorsäure.“ Der Vortr. ging vom metaphosphorsauren Silber aus. Dessen Darstellung in reinem Zustand war bisher schwierig, sie gelang Vortr. durch Anwendung von vermindertem Druck. Die Darstellung geht allgemein nach der Gleichung:



vor sich. Es gelang dem Vortr., bis zu lecithinartigen Substanzen zu gelangen. Auf eine Anfrage in der Diskussion antwortete der Vortr., daß es sich nicht nur um amorphe Produkte handele, sondern daß er auch gut krystallisierte Substanzen erhalten habe.

W. Steinkopf, Karlsruhe: „Über ein neues Verfahren zur bequemen Darstellung des Thiophens.“ Während die bisherigen synthetischen Darstellungsmethoden des Thiophens — Leiten von Acetylen oder Äthylen durch siedenden Schwefel, oder von Leuchtgas über glühenden Pyrit, Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit P_2S_3 usw. — alle an dem Übelstand zu geringer Ausbeuten oder zu teurer Ausgangsmaterialien litten, ist es gelungen, durch Überleiten von Acetylen über Pyrit, der nur auf etwa 300° erwärmt wurde, in befriedigender Ausbeute ein Destillat zu erhalten, das zu etwa 40% aus Thiophen besteht. Dabei dient als Reaktionsgefäß ein eisernes Rohr, in dem sich eine von außen drehbare eiserne Transportschnecke befindet; durch dieses Rohr, das in einem Ofen auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird, werden pro Stunde etwa 150 l Acetylen geleitet, und gleichzeitig wird durch eine Einfüllvorrichtung dauernd Pyrit eingefüllt, der dann mit dem Acetylen reagiert und, wenn er verbraucht ist, mit Hilfe der Transportschnecke wieder herausgeschafft wird. Man erhält so ein penetrant riechendes Destillat, das außer aus Thiophen, das sich leicht herausfraktionieren läßt, noch aus einer ganzen Reihe anderer, schwefelhaltiger Substanzen besteht, aus denen bisher nur ein scheinbar einheitlicher Körper vom Siedepunkt $36-38^\circ$ und der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3$ isoliert wurde. Der Körper, der einen penetrant knoblauchartigen Geruch besitzt, gibt bei der Einwirkung von Alkalien einen Teil seines Schwefels ab und geht in einen relativ wohlriechenden über. Die übrigen Fraktionen enthalten sehr flüchtige, zum größten Teile unter gewöhnlichem Druck, teilweise sogar beim Vakuuum der Gaedepumpe nicht unzersetzt siedende Substanzen. Benzol, das nach den Versuchen Berthelots aus Acetylen schon bei einer Temperatur von $400-500^\circ$, bei Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen sogar bei noch wesentlich tieferer Temperatur entsteht, bildet sich bei der Reaktion mit Pyrit nicht oder doch nur in ganz geringem Maße. Das spricht dafür, daß die Kondensation des Acetylenes in zwei Phasen verläuft; zuerst bildet sich unter Zusammentritt zweier Acetylenmoleküle der ungesättigte Rest $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, der dann, wenn er Schwefel zur Verfügung hat, zum Fünfring Thiophen, und nur, wenn das nicht der Fall ist, unter Reaktion mit einem weiteren Acetylenmolekül zum Sechsring Benzol wird.

Außer mit Pyrit läßt sich die Thiophensynthese

auch mit Markasit, sowie mit synthetischem FeS_2 durchführen. Schwefeleisen liefert kein Thiophen.

W. König, Dresden: „Über eine eigenartige auxochrome Wirkung.“

A. Skita, Karlsruhe: „Über katalytische Reduktionen.“ C. Paal und R. Willstätter haben beobachtet, daß kolloidales Palladium und Platin die Eigenschaft haben, Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur auf ungesättigte Substanzen zu übertragen. Besonders geeignet dazu ist das Palladium, das noch mehr als das Platin die Fähigkeit besitzt, den Wasserstoff an seiner Oberfläche zu verdichten und an reduzierbare Stoffe abzugeben.

Der Vortr. hat schon früher für die Palladiumreduktionen die Anwendung von Gummi arabicum als Schutzkolloid in Vorschlag gebracht, weil die bisher verwendeten Substanzen schwieriger zugänglich waren, und besonders weil die Reduktion in saurer Lösung, welche eine bedeutende Vereinfachung des ganzen Verfahrens ermöglichte, mit den Paalschen Schutzkolloiden nicht durchführbar war.

Es stellte sich heraus, daß bei Anwesenheit genügender Menge Salzsäure die Hydrierung einer ungesättigten Substanz in der wasserklaren Lösung des Palladiumchlorürs ebenso glatt verläuft wie in der schwarzen hydrosolischen Lösung des kolloidalen Palladiums.

Da die neue Reduktion nicht in einer kolloidalen Lösung der Platinmetalle stattfindet, ist jede Art von Schutzkolloid entbehrlich.

Die Wasserstoffübertragung hat man sich so vorzustellen, daß durch die Anwesenheit von Wasserstoff und Salzsäure so lange ein Gleichgewicht in der Reduktion von Palladiumchlorür zu Palladiumwasserstoff eingehalten wird, als noch reduzierbare Substanz vorhanden ist. Wenn nun die Absättigung derselben eingetreten ist, fällt alles Palladium aus der Lösung aus.

Wie an vielen Beispielen festgestellt werden konnte, kann man nach diesem neuen Verfahren die meisten doppelten und dreifachen Bindungen aufheben. So z. B. nicht nur die leicht-, sondern auch die schwer lösbarer Äthylenbindungen, die Doppelbindung $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ und $\text{C}=\text{O}$.

Dieses Verfahren liefert eine Reihe theoretisch und technisch wertvoller Hydrierungsprodukte.

α , β - und Pseudojonon ergaben di- und tetrahydrierte Jonone und Phenylacetaldehyd konnte in seinen technisch wichtigen Alkohol überführt werden, den v. Soden als identisch mit dem Hauptbestandteil des Rosenöls nachgewiesen hatte.

Besonders wertvoll scheint die Anwendung dieses Verfahrens auf Alkaloide zu sein, von welchen die ungesättigten sehr leicht Wasserstoff aufnehmen. So wurden z. B. von den Opiumalkaloiden Morphin und Kodein und von den Chinaalkaloiden Chinin und Cinchonin, sowie Strychnosalkaloiden Strychnin und Brucin je 2 Atome Wasserstoff und von den Piperiden 4 und 6 Atome Wasserstoff absorbiert.

Auf dieselbe Weise werden flüssige Fette und Öle, z. B. Olivenöl, Palmkernöl oder gewöhnliche Ölsäure in feste stearinartige weiße Massen von der Jodzahl 0 umgewandelt.

Dieses neue Verfahren ist bereits technisch

erprobt worden und hat bei dieser Gelegenheit sehr gute Resultate ergeben.

A. Kliegl, Tübingen: „Über den Einfluß der Nitrogruppe auf die Sulfurierbarkeit des Diphenylmethans.“

H. von Liebig, Gießen: „Zur Kenntnis des Resorcinbenzeins und Fluoresceins.“

A. Kliegl, Tübingen: „Über die Einwirkung von Alkoholatlösungen auf Nitrobenzalchlorid.“

R. Fabinyi, Klausenburg: „Colorimetrische Bestimmung des Morphiums und Colchicins.“ Der Vortr. bespricht zunächst die in der Literatur angegebenen Methoden zur Bestimmung geringer Morphiummengen. Die größte Zahl dieser colorimetrischen Verfahren beruht darauf, daß Morphium aus jodsaurer Kalium, welches mit wenig verdünnter H_2SO_4 versetzt quantitativ J ausscheidet, welches dann colorimetrisch bestimmt wird. Sämtliche Verfahren zeigen den Nachteil, daß außer dem Morphium viele andere Verbindungen das Jod abscheiden, und daß geringe Mengen nicht genügend intensive Färbungen geben. Morphium gibt mit dem Marquischen Reagens (vom H_2SO_4 -Formaldehyd) eine schöne veilchenblaue Farbe, welche in konz. H_2SO_4 konstant, und deren Intensität dem aufgelösten Morphium proportional ist. Dieses Verfahren von C. Mai und Roth hat Vortr. für brauchbar gefunden. Jedoch wirkt der Umstand störend, daß viele organische Substanzen Schwefelsäure färben. Radulescu beschrieb eine brauchbare Reaktion. Man säuert die auf Morphium zu prüfende farblose Flüssigkeit mit verdünnter H_2SO_4 an, wirft ein Stückchen eines Natriumnitritkristalles hinein und macht die Flüssigkeit gegen Ende der entstehenden Gasentwicklung alkalisch. Bei Anwesenheit von Morphium färbt sich die Lösung rosafarbig, bei mehr Morphium wird sie rubinrot. Die Färbung verschwindet beim Ansäuern, Laugen rufen sie wieder hervor. Der entstehende Farbstoff soll mit dem Nitrosanthranol identisch sein. Andere neben dem Morphium anwesende Stoffe beeinträchtigen die Reaktion nicht. Vortr. fand, daß die Farbe der Lösung eher rotgelb als rosafarbig und sehr beständiger Natur ist. Die zu den colorimetrischen Messungen notwendige Standardlösung und die damit zu vergleichenden Lösungen wurden folgendermaßen hergestellt. 0,30 g Morphium wurden in 1 l 10% verdünnter H_2SO_4 aufgelöst, aus dieser Lösung wurden je 9 ccm, 7,5 ccm, 7 ccm usw. genommen, sämtliche Lösungen mit 10%iger H_2SO_4 auf 10 ccm ergänzt. Hierauf wurden Natriumnitritstückchen zugesetzt und in jeder Lösung 10 ccm KOH und schließlich mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Die Vergleichungen wurden mittels eines Krüss-Limmer-Brodhum-schen Colorimeters vorgenommen und zeigten gute Übereinstimmung. Die Farbenreaktion zur Bestimmung des Colchicins stammt von Zeißel. Die auf Colchicin zu prüfende wässrige Lösung, der man etwas konz. HCl und einige Tropfen verd. Ferrichloridlösung beigemengt, wird z. B. minutenlang lebhaft aufgekocht. Bei Anwesenheit von Colchicin färbt sich die Lösung dunkelolivgrün. Die Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser nicht. Schüttelt man die grüne Lösung mit Chloroform, so wird sie schön rubinrot. Diese Re-

aktion läßt sich nach Zeißel auf das Entstehen von colchicin- und phenolartigen Verbindungen zurückführen, veranlaßt durch Abspaltung von im Molekül des Colchicins enthaltenen Methoxylgruppen. Die Brauchbarkeit dieser Reaktion wurde in ganz analoger Weise wie beim Morphium geprüft, und es ergab sich auch hier vollkommene Übereinstimmung.

6. Abteilung:

Angewandte Chemie und Nahrungsmittelchemie.

1.) Am Montag (vgl. S. 1851) sprach noch:

C. G. Schwalbe, Darmstadt: „Über Harzleimung von Papier.“ Die Leimung von Papier durch Fällen einer dem Papierbrei beigemengten Harzleimlösung mit Tonerdesulfat wird zu einer heiklen Operation durch die Fülle von Faktoren, die auf das Ergebnis von Einfluß sein können. Als solehe Faktoren kommen von den Eigenschaften des Harzes selbst der Gehalt an Unverseifbarem und die petrolätherlöslichen Harzsäuren in Betracht. Das Unverseifbare bewirkt Vergrößerung der Emulsion, die entsteht, wenn man die technischen Harzleime, die eine Auflösung von freiem Harz in harzsaurem Natron darstellen, mit Wasser verdünnt. Die petrolätherunlöslichen Harzsäuren haben keinerlei leimende Eigenschaften, sind daher als sehr schädliche Bestandteile der Harze anzusehen. Sie entstehen aus normalen Harzen durch Einwirkung von Licht, Luft und Wasser, besonders in fein verteilt Zustand.

Die Harzemulsionen dissoziieren beim Verdünnen mit Wasser stark; enthalten sie viel Unverseifbares und freies Harz, so wird die Dissoziation zurückgedrängt. Gleiches geschieht durch Zusatz von Salzen, die sehr wichtige Faktoren des Endergebnisses sind. Schon 0,05 g Kochsalz im Liter sind in dieser Hinsicht bemerkbar, bei 1,25 g im Liter flockt schon Harz aus, Natriumsulfat wirkt noch stärker, 0,1 g im Liter genügt, um Ausflockung hervorzurufen, 0,6 g Gips bringen 70% des gesamten vorhandenen Harzes zum Ausfallen. Erdalkalizäle wirken nicht nur durch Zurückdrängung der Dissoziation und ausflockend, sondern sie treten auch in Wechselersetzung mit dem harzarmen Natron und bilden Resinate, denen jedoch eine leimende Wirkung nicht oder nur in geringem Grade zukommt. Bei der Fällung der Emulsion im Papierbrei durch Tonerdesulfat wirkt dieses auf die Faser, auf das Wasser und auf die Harzemulsion fast gleichzeitig ein. Die Faser vermag dem Tonerdesulfat sämtliche Tonerde zu entziehen, in die Flüssigkeit geht ein organischer basischer Stoff aus der Faser über, derart, daß nahezu neutrale Flüssigkeiten entstehen. Mit den härtebildenden Bestandteilen des Wassers, den Bicarbonaten, reagiert Tonerdesulfat in bekannter Weise, mit harzsaurem Natron liefert es harzsaure Tonerde, die durch Überschuß an Tonerdesulfat unter Bildung basischer Tonerdesulfate wieder zersetzt wird.

Als die leimenden Stoffe im Papier werden einerseits harzsaure Tonerde, andererseits Freiharz angesehen. Für ersteres spricht, daß tatsächlich auf der Faser beide Bestandteile, Harz und Tonerde, gefunden werden, für letzteres, daß man aus geleimtem Papier — bei gleichbleibendem Tonerdege-

halt des Papiers nur oder fast nur freies Harz ausziehen kann, obwohl harzsaure Tonerde ätherlöslich ist. Gegen harzsaure Tonerde als leimende Substanz muß geltend gemacht werden, daß sie erst bei Temperaturen von 130—140° zusammensintert, während man erfahrungsgemäß schon bei 80—90° eine Sinterung der im Papier befindlichen leimenden Stoffe mikroskopisch beobachten kann, bei 100° das Schmelzen. Gegen Freiharz als leimendes Mittel muß geltend gemacht werden, daß ohne Tonerde dauernde Leimung in der Mehrzahl der Fälle nicht erzielbar ist, und auf der Faser sich ein Überschuß von Tonerde befindet, nämlich mehr, als zur Bindung des niedergeschlagenen Harzes erforderlich ist. Den Tatsachen gerecht wird die Vorstellung, daß Harzkügelchen von Tonerdehydrathäuten umhüllt sind. Wird nämlich die Fällung der Harzemulsion mit Hilfe von freier Schwefelsäure an Stelle von Tonerdesulfat vollzogen, so sind derart geleimte Papiere nicht dauernd leinfest; es fehlt an Tonerde, welche die Harzkügelchen umhüllt und so vor einer Oxydation schützt, die zur Bildung von petrolätherunlöslichen Harzsäuren führt. Diese leimen nicht, weil sie nicht mehr amorph, sondern krystallin sind, deshalb wohl Wasser auf den Haarrissen eindringen lassen.

Das Harzleimproblem ist nicht nur wissenschaftlich-technisch, auch wirtschaftlich von hoher Bedeutung. Für etwa 7 Mill. Mark Harz wird zurzeit von der deutschen Papierindustrie verbraucht. Der Preis für 100 kg Harz ist jetzt auf etwa 26 M angelangt, während er vor 15 Jahren 8,50 M betrug. Die Harznöt ist in erster Linie auf allmähliche Erschöpfung der Bestände an Harzbäumen in den Südstaaten der amerikanischen Union zurückzuführen. Zur Abhilfe hat man für Druckpapiere mineralische Leimung mit Tonerdehydrat und geheim gehaltenen Zusätzen angewandt. Ein Universalersatzmittel fehlt, man sollte es vor allem unter den anorganischen und organischen Kolloiden suchen. Kunstharze sind zu teuer und lassen sich nicht emulgieren. Die Extraktion von Harz aus Holz vor der Zellstoffkochung ist vorderhand technisch unausführbar.

2.) Dienstag, den 26./9. nachm. 3 Uhr im großen Hörsaal des chemisch-technischen Instituts.

H. Strache, Wien: „Die Entgasung der Kohle und eine neue Methode der Kohlenuntersuchung.“ Es ist wichtig, die Gasmenge zu kennen, welche maximal aus einer Kohle erhältlich ist. Sobald diese Frage für eine bestimmte Kohlensorte gelöst ist, kann man den Wert einer technischen Entgasungsmethode nach Prozenten bemessen. Eine Erhöhung der Temperatur verursacht einesseits eine vollkommenere Entgasung des Kokses, ferner eine vollständige Zersetzung der Teerdämpfe, schließlich eine Abspaltung von Kohlenstoff aus den Kohlenwasserstoffen des erzeugten Gases. Erstere beiden Umstände verursachen eine Steigerung der Heizwertzahl des Gases, der letztere eine Verringerung desselben mit der Temperatur. Es ist nun möglich, eine solche Temperatur einzuhalten, daß die Teerdämpfe vollständig zersetzt werden, die Kohlenwasserstoffe des Gases dagegen unverändert bleiben. Im Großbetriebe ist die Temperatur keine einheitliche, weil ein großes Tempe-

raturgefälle von den Wandungen der Retorten nach innen vorhanden ist. Daher wird im Großbetriebe der Teer nicht vollständig, die Kohlenwasserstoffe des Gases dagegen ebenfalls zersetzt.

Es sind also zwei extreme Methoden der Entgasung zu untersuchen. Eine solche, bei welcher der Teer gar nicht zersetzt wird, und eine solche, bei welcher der Teer vollständig, das Gas aber gar nicht zersetzt wird. Je kleiner die angewendeten Entgasungsräume, desto gleichmäßiger ist die Temperatur, und desto leichter kann man der Bedingung entsprechen, die Teerdämpfe abzutreiben, ohne sie zu zersetzen. In kleinen Laboratoriumsapparaten ist deshalb die Gasausbeute immer eine viel kleinere, die Teerausbeute eine viel größere als in der Praxis.

Das eine Extrem ist also erreichbar, wenn man ganz kleine Kohlenmengen im Glasrörchen vorsichtig erhitzt. Das entstandene Gas wurde mit Hilfe des vom Vf. konstruierten Explosionscalorimeters auf seinen Heizwert geprüft. Letzteres besteht aus einer Explosionspipette, welche mit einem Luftvolumen konzentrisch umschlossen ist. Die Luft erwärmt sich durch die Verbrennung, und ihre Druckzunahme zeigt den Heizwert des Gases an einem Manometer an. Dieses Calorimeter ist auch für die Untersuchung aller Gase, auch für Hochofengas, brauchbar und gibt jede Anzeige in 3 bis 5 Minuten.

Vor der Entgasung der Kohle wird das Röhrchen mit Stickstoff gefüllt; ein kleiner Asbestpfropfen nimmt den kondensierten Teer auf. Durch Wägung erhält man:

1. die Koksausbeute;
2. die Gasausbeute in Gewichtsprozenten;
3. die Teerausbeute.

Durch Verbrennung des Koksrückstandes im Sauerstoffstrom erhält man:

4. den Aschengehalt;
5. den Wasserstoffgehalt und
6. den Kohlenstoffgehalt des Kokses durch Vorelegung von Chlorcalcium und Natronkalk.

Das Calorimeter gibt ferner an:

7. die Heizwertzahl des Gases und nach Untersuchung der Verbrennungsgase
8. den Kohlenstoffgehalt des Gases in Gewichtsprozenten der Kohle.

Die Zahlen stimmen für dieselbe Kohle untereinander gut überein und sind für jede Kohle charakteristisch.

Auch der Heizwert der Kohle kann aus diesen Zahlen ermittelt werden, weil der Heizwert des Reinkokses nach Constanță konstant ist, der Heizwert des Gases mit dem Apparat gefunden wird und der Heizwert des Teeres pro Gewichtseinheit als konstant angenommen werden kann.

Zufolge der Vermeidung der Teerzersetzung sind die Heizwertzahlen des Gases viel geringer, dagegen die Teerausbeute viel höher als bei der Entgasung in Retorten. Gleiche Umstände finden sich übrigens auch in der Praxis bei der Entgasung der Kohle in Generatoren.

Das andere Extrem: „Die vollkommene Teerzersetzung“, wird vom Vf. ebenfalls bearbeitet und es wird später hierüber berichtet werden.

W. Henneberg, Berlin (Institut für Gütergewerbe): „Neuere Untersuchungen über Ei-

weiß-, Glykogen- und Fettzellen.“ Die Eiweiß-, Glykogen- und Fettmengen in der Hefe schwanken außerordentlich, so kann Eiweiß mit 33—65%, Glykogen mit 0—40% und Fett mit 1—5% und mehr in der Trockensubstanz vertreten sein. Die Erklärung hierfür findet man, wenn man die Lebensbedingungen der Kulturhefen und wilden Hefen vergleicht. Erstere sind durch Überernährung, letztere durch Unterernährung oder mäßige Ernährung charakterisiert. Für die Kulturhefe wird das Zusammensetzen in großen Massen und der Luftmangel oft verderblich.

Der Eiweißgehalt läßt sich annähernd mit dem Mikroskop feststellen. Sehr wichtig ist die vom Berichterstatter gefundene Regel, daß bei normaler Ernährung der Eiweißgehalt umgekehrt proportional dem Glykogengehalt ist. Fehlt oder ist Glykogen nur wenig vorhanden, so ist mindestens 53% Eiweiß zugegen. Naturhefen und auf süße Früchte geimpfte Kulturhefen sind eiweißarm, Bierhefen in der untergärigen Brauerei eiweißreich, Hefen in der Hefefabrik je nach der Ernährung und Vermehrung eiweißarm oder übermäßig. Hefen bis 43% Eiweiß sind schlechte Backhefen, über 57% sehr gute, doch nicht haltbare. Ganz niederwertige, sehr eiweißarme Hefen sind die haltbarsten. Einzelne gelagerte Zellen leben länger als in Massen zusammenliegende. Einzelne gelagerte, sehr eiweißreiche Zellen sterben schneller als eiweißarme unter gleichen Bedingungen. Erstere sind als pathologisch aufzufassen.

Der Glykogengehalt läßt sich mittels Jodlösung einigermaßen abschätzen. Glykogenvakuolen existieren nicht. In der Hefefabrik tritt in den Zellen Glykogen auf, sobald das Eiweiß geringer wird, d. h. nach der Vermehrung; es verschwindet mit dem Zucker der Nährflüssigkeit. Dies hat zu der irrtümlichen Ansicht, daß erst die Glykogenbildung das Eindringen des Zuckers verursacht, Veranlassung gegeben. Für die Kulturhefe hat das Glykogen keinen Zweck. Der Charakter als Reservestoff tritt jedoch hervor, wenn man die Zellen einzeln lagert, da die glykogenreichen länger leben als die glykogenarmen. Es entsteht weder aus Eiweiß, noch aus Pepton oder Fett.

Das Fett ist mikroskopisch leicht nachzuweisen und abzuschätzen. Ein Zusammenfließen der Fetttröpfchen ist ein Zeichen des Absterbens. Naturhefen haben mäßig viel Fett und verzehren es beim Hunger (Reservefett). Kulturhefen lassen beim Luftzutritt und ebenso oft beim Hunger sehr viel Fett entstehen. Dies wird nicht aufgezehrt. Fett entsteht hier aus Eiweiß (Degenerationsfett). Es kann auch aus Zucker und Alkohol sich bilden. — Das Aufstapeln von riesigen Eiweiß-Glykogen-Fettmengen erklärt sich durch die „Kultur“; es wird oftmals der hohe Eiweiß- und Glykogengehalt der Hefe verderblich.

S. Rothenfüber, München: „Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Glycerin in Wein.“ Der Vortr. teilt mit, daß es möglich ist, unmittelbar aus Wein, in der Kälte ein vollständig zucker- und säurefreies Filtrat zu erhalten, überhaupt die Bestandteile des Weines zu entfernen, welche geeignet sind, in stark carbonatalkalischer Lösung, mit Permanganat in der Kälte Oxalsäure zu bilden. Dies ist aber nur möglich durch ein kombiniertes

Fällungssystem, weil die Milchsäure ein von den anderen organischen Säuren ungünstig abweichendes Verhalten zeigt. Das Fällungssystem besteht aus Zinn-Blei-Ammoniak, wird in zwei Filtrationen durchgeführt, und das Endfiltrat zuerst einer Oxydation in carbonatalkalischer, dann in saurer Lösung mit Permanganat unterzogen. Es wird darauf hingewiesen, daß alle in Betracht kommenden Bestandteile des Weines in ihrem Verhalten gegen Permanganat in ätz- und carbonatalkalischer Lösung beobachtet wurden, wobei sich zeigte, daß sich die einzelnen Körper in verschiedenen Konzentrationen verschieden verhalten, was von Wichtigkeit ist. In carbonatalkalischer Lösung werden z. B. Rohrzucker, Milchsäure usw. ungleich schwieriger von Permanganat angegriffen, was namentlich bei gewissen Verdünnungsgasen zum Ausdruck kommt, so daß sehr verdünnte Lösungen innerhalb der Versuchsdauer überhaupt nicht angegriffen werden. Eine Glycerinbestimmung nach dem neuen Verfahren läßt sich in etwa 2½ Stunden durchführen, was natürlich einen großen Vorteil bedeutet. Es wurden Analysendaten vorgelegt, die sehr gute Übereinstimmung mit dem zu findenden Glyceringehalt von Kunstweinen, deren Zusammensetzung bekannt war, zeigen. Auch Beispiele von Handelsweinen werden mitgeteilt, die gute Übereinstimmung mit Parallelbestimmung zeigen.

7. Abteilung:

Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

1.) Montag, den 25./9., nachmittags 3½ Uhr.
Hörsaal 2 des chemischen Instituts.

(Schluß von S. 1854.)

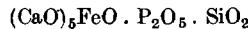
Vors.: Dr. F. Mach, Augustenberg i. B.

Fr. Wagner, Weihenstephan b. Freising: „Einfluß der Düngung auf Ertrag und Qualität des Hopfens.“ Die Hopfenanbaufäche im Deutschen Reich stellte sich im Jahre 1910 auf 27 466 ha, wovon 26 385 ha auf Süddeutschland treffen. Bei der großen Bedeutung des Hopfenbaues für Süddeutschland erschien es wohl begründet, auf der heurigen Naturforscherversammlung die Düngung des Hopfens zu behandeln. Die Auslagen für Düngung obiger Fläche belaufen sich auf mindestens 6 Mill. M, und es ist klar, daß der große Aufwand nur seinen Zweck vollkommen erfüllt, wenn es gelingt, mit ihm das Höchstmögliche zu leisten. Quantitätsbau und Qualitätsbau lassen sich nach den neueren Forschungsergebnissen recht wohl vereinigen, es steht auch fest, daß höchst mögliche Ernten von guter Beschaffenheit sich in der Regel nicht durch Stalldünger gewinnen lassen. Die im Verlaufe der letzten 30 Jahre erzielten Versuchsergebnisse zeigten beobachtenswerte Fortschritte auf dem Gebiete der Hopfendüngung, und die meisten prinzipiellen Düngungsfragen wurden bereits mit mehr oder minder gutem Erfolg behandelt. Die Schwierigkeiten der Versuchsanstellung sind bei der Eigenart des Hopfens unverkennbar, es sei in dieser Hinsicht nur auf sein weit verzweigtes Wurzelsystem, auf seine Empfindlichkeit bei Eintritt von nicht ganz zusagender Wittring, auf den Einfluß der Sorte und Individualität sowie auf die Wanderung von vielen Stoffen aus

den Blüten und Reben in den Wurzelstock behufs Aufspeicherung und anderes mehr hingewiesen. Der weiteren Ausbildung bedürfen auch noch die Methoden der Qualitätsbestimmung. Aus den gemachten Fortschritten seitens der Düngerlehre überhaupt hat auch der Hopfenbau namhaften Nutzen gezogen. Der Umfang der Nährstoffentnahmen wurde in neuerer Zeit bei Einrichtung und Durchführung von Düngungsversuchen und bei der Düngung des Hopfens mit Erfolg zur Grundlage genommen. Während früher vielfach die Anwendung einseitiger Hilfsdüngungsmittel in Anwendung war, wendete man sich im Verlauf der Zeit mehr und mehr der Volldüngung, und zwar der je nach den Verhältnissen modifizierten zu und machte damit recht gute Erfahrungen. Örtlich spielen die sogenannten Normaldüngungen eine Rolle und erleichtern, mit Vorsicht angewendet, die korrekte Benutzung der Hilfsdünger. Bei Gestaltung der Erntemenge ist weitaus in erster Linie der Stickstoff maßgebend, dann erst kommen Kali und Phosphorsäure, wie durch vielseitige Versuche festgestellt worden ist. Erhebliche Stickstoffgaben, 650 kg Chilesalpeter, ergaben nach einem Versuch des deutschen Hopfenbauvereins einen nach Menge und Güte des Produktes sehr befriedigenden Ertrag, wenn gleichzeitig reiche Mengen von Kali und Phosphorsäure und genug Kalk der Pflanze zur Verfügung stehen. Ob gleiche Quantitäten am Stickstoff in Form von Chilesalpeter oder in Form von schwefelsaurem Ammoniak besser wirken, ist nach den verschiedenen Versuchsergebnissen noch strittig. Wahrscheinlich verdient das Ammoniak bei der Stickstoffzufuhr in gewissen Fällen den Vorzug. Es wurde aber auch schon, wie bereits berührt, bei sehr erheblichen Quantitäten Chilesalpeter sehr Zufriedenstellendes erzielt. Im allgemeinen sollte die Hauptmenge der Stickstoffdünger bei Hopfen in Anbetracht des tiefgehenden Wurzelsystems zeitig gegeben werden. Kalizufuhr in reduziertem Umfang war sogar bei kalireicherem Böden lohnend. Trotz des geringen Nährstoffbedürfnisses der Hopfenpflanze an Phosphorsäure darf die ausreichende Zufuhr an phosphorsäurehaltigen Düngemitteln nicht außer acht gelassen werden. Auch die Kalkfrage ist jeweils zu berücksichtigen. An Forschungsaufgaben besteht auch bei Hopfen kein Mangel, so daß noch viele Fragen eingehenderer Behandlung harren oder erst in Angriff zu nehmen sind. Es wäre wünschenswert, wenn sie analog den wissenschaftlichen Obstbaumdüngungsversuchen in geschlossenen Bodenräumen vorgenommen würden.

J. Schaller, Augustenberg: „Über Leistungsfähigkeit von Milchkühen im oberbadischen Zuchgebiet.“

Dr. M. Popp, Vorsteher der landwirtschaftl. Versuchsstation Oldenburg: „Können auch andere Düngemittel außer Thomasmehl nach citronensäurelöslicher Phosphorsäure bewertet werden?“ Seit etwa 20 Jahren werden in Deutschland die Thomasmehle nach ihrem Gehalt an citronensäurelöslicher Phosphorsäure bewertet. Träger dieser löslichen Phosphorsäure sind nach Morris die bekannten blauen Krystalle, welche man in der Thomaschlacke findet. Ihnen kommt die Formel



zu, und sie lösen sich leicht in wässriger Kohlensäurelösung und in 0,1%iger Citronensäure. Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure nach der bekannten Vorschrift kann aber nach Rindell keine wissenschaftlich genauen Resultate ergeben, da die Löslichkeit keine vollkommene ist. Immerhin aber weichen die Resultate, welche man bei Verwendung konzentrierterer Citronensäure erhält, nicht wesentlich von den bei Anwendung 2%iger Säure erhaltenen ab.

Die praktische Berechtigung der Wagnerischen Methode ergibt sich allerdings erst dann, wenn der Beweis erbracht ist, daß die Pflanzen eine der chemisch gelösten Phosphorsäure gleiche Menge aufzunehmen imstande sind. Versuche holländischer Chemiker scheinen dieser Annahme zu widersprechen, doch ist die Wiederholung ähnlicher Versuche dringend erwünscht. Eine absolute Übereinstimmung zwischen chemischer und physiologischer Bewertung wird sich aber wohl niemals ergeben. Die Bewertung der Thomasmehle wird stets nach einer Konventionsmethode geschehen müssen, da eben die Löslichkeit in 2%iger Citronensäure keinen wissenschaftlichen Ausdruck darstellt.

Auch andere Düngemittel suchte man früher nach dieser Methode zu bewerten. Solche Versuche sind jedoch da aussichtslos, wo die zu prüfenden Phosphate keine an sich leicht löslichen Verbindungen der Phosphorsäure enthalten, wo also vorwiegend tertiäre Phosphate vorhanden sind. Produkte dagegen, welche eine tiefgreifende chemische Behandlung erfahren haben, wie z. B. das Monazitphosphat, können reich an citronensäurelöslicher Phosphorsäure sein, ohne zugleich viel citratlösliche Phosphorsäure zu enthalten.

Zu solchen Produkten gehören auch zwei neue Düngemittel, deren Herstellung durch Patente geschützt ist. Hier nach erhitzt man Rohphosphate, die zur Superphosphatfabrikation ungeeignet sind, mit Chloriden der Erdalkalien oder mit Carnallit. Die hierbei freiwerdende Salzsäure schließt die Phosphate auf, und man erhält zwei Düngemittel, von denen das eine frei von Kali ist, während das andere auch noch diesen Nährstoff enthält. Das kalifreie Produkt enthielt nach der Analyse bei 11,25% Gesamtphosphorsäure 9,03% P_2O_5 löslich in 2%iger Citronensäure, aber nur 1,78% citratlösliche Phosphorsäure. Bei dem kalihaltigen Düngemittel wurde gefunden 8,50% Gesamtphosphorsäure, 7,15% citronensäurelösliche und nur 2,72% citratlösliche Phosphorsäure.

Feldversuche, welche mit diesen Produkten ausgeführt wurden, beweisen deutlich, daß die Bewertung dieser neuen Düngemittel nur nach der citronensäurelöslichen Phosphorsäure zu geschehen hat, nicht aber nach citratlöslicher. Welche Zusammensetzung der Träger der löslichen Phosphorsäure besitzt, konnte noch nicht ermittelt werden. Theoretisch wäre anzunehmen, daß durch die beim Erhitzen freiwerdende Salzsäure das Tricalciumphosphat in Dicalciumphosphat übergeführt wird. Die Düngemittel müßten dann reich an dieser Verbindung sein, müßten also viel citratlösliche Phosphorsäure enthalten. Da dies aber nicht der Fall ist, müssen die Umsetzungen anders verlaufen. Vielleicht ist das Magnesium hieran nicht unbeteiligt.

2) Dienstag, den 26./9. vormittags 9 $\frac{1}{4}$ Uhr
im Hörsaal 3 des chemischen Instituts.

Vors.: Prof. M. Schmoeger, Danzig.

A. Morgen, Hohenheim: „*Spezifische Wirkungen der Futtermittel.*“ Vf. kommt auf Grund von in Hohenheim gemachten Beobachtungen zu dem Resultat, daß solehe Wirkungen bei vielen Futtermitteln vorhanden sind und in zweierlei Richtung in Erscheinung treten: 1. Einfluß auf die Qualität des Milchfettes; diese Wirkung wird ausschließlich durch das Nahrungsfett, resp. durch Mangel daran hervorgerufen. 2. Wirkung auf Mengen der Milch und besonders des Milchfettes; diese dürfte nicht auf eine besondere Beschaffenheit der Nährstoffe zurückzuführen, sondern durch die Gegenwart sog. Reizstoffe bedingt sein.

O. Hagemann, Bonn: „*Kleie und Finalmehl.*“

M. P. Neumann, Berlin: „*Die Bestimmung der Trockensubstanz im Getreide und seinen Mehlprodukten.*“

G. Fingerling, Hohenheim: „*Über die Verwertung der in den Futtermitteln enthaltenen organischen und anorganischen Phosphorverbindungen durch den tierischen Organismus.*“ Ref. kam auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis, daß die relativ schlechte Verwertung der Phosphorverbindungen im Heu, die er zu ca. 50% feststellte, nicht daher röhrt, daß die einzelnen Phosphorverbindungen (Lecithin, Phytin, Nucleoalbumin, Nuclein, Nucleinsäuren und anorganische Phosphate) vom tierischen Organismus nicht verwertet werden können, sondern daß die inkrustierenden und einhüllenden Substanzen die Ursache hierfür sind, denn in den Futtermitteln, die wenig von diesen Substanzen enthielten, oder bei denen die Phosphorverbindungen infolge der Beschaffenheit der Zellen (günstige osmotische Verhältnisse besonders leichte Diffundierbarkeit der Zellwandungen) den Verdauungssäften zugänglich sind, betrug die Verwertung derselben bis zu 90%. Zum Beleg führt Ref. folgende Verwertungszahlen an:

Grummet Nr. 1	45,6 %
Nr. 2	57,87%
Heu Nr. 1	50,90%
Nr. 2	56,05%
Sesamkuchen Nr. 1	91,8 %
Nr. 2	89,8 %
Leinkuchen	87,7 %
Hafer	90,5 %
Gras	91,0 %
Heu, das aus diesem Gras bereitet wird .	53,4 %

Derselbe: „*Eiweißbedarf und Eiweißverwertung wachsender Rinder.*“ Ref. kam auf Grund seiner mit 4 Farrenkülbbern einer Simmentaler Kreuzungsrasse ausgeführten Versuche zu dem Ergebnis, daß auch für die modernen, hochgezüchteten und frühreifen Rassen der modernen Zuchtrichtungen die in den Kellnerischen Normen vorgesehenen Eiweißgaben (3,4—2,3 kg verdauliches Reineiweiß pro 1000 kg Lebendgewicht) ausreichen, um eine volle Entwicklung mit normalem Fleischansatz zu garantieren, wenn der in den genannten Normen vorgesehene Stärkewert nicht unterschritten wird.

3) Mittwoch, den 27./9. vorm. 9 $\frac{1}{2}$ Uhr.

M. Helbig, Karlsruhe: „*Über Ortstein- und ortsteindähnliche Ablagerungen.*“

H. Kaserer, Wien: „*Einige neue Gesichtspunkte über die Rolle des Humus in der Ackererde.*“

Dr. Schwangart, Neustadt a. d. Haardt: „*Die Bekämpfung der Rebenschädlinge und die Biologie.*“ Der Vortr. gab zunächst ein Bild von der Bedeutung der Biologie als theoretisierte Wissenschaft im modernen Geistesleben und als angewandte Wissenschaft in Forst- und Landwirtschaft, dann eine Übersicht der Versuche, biologische Faktoren für die Bekämpfung der Schädlinge nutzbar zu machen. Auf eine Epoche eifrigen und hoffnungsfreudigen Experimentierens folgte eine Zeit pessimistischer Auffassung und ein längerer Stillstand dieser Versuche, — ohne zureichenden Grund, denn eine stattliche Anzahl von Ergebnissen berechtigte zu schönen Hoffnungen. Nach einer Erwähnung spezieller älterer Versuche im Weinbau, wobei pathogene Pilze verwendet wurden, kommt der Ref. auf seine eigenen Versuche zu sprechen. Auf der Wirksamkeit insekten tödender Pilze, die in dieser Eigenschaft schon von de Bary erkannt wurden, beruht nach den vorliegenden Ergebnissen der Erfolg des „Zuhäufeln“ der Weinstöcke im Winter, das zur Vernichtung der Puppen des Traubewicklers (*Clythris ambiguus* Hüb. und *Polychrosis botrana* Schiff.) führt. (Der Traubewickler, „Heu- und Sauerwurm“ der Winzer hat in den letzten Jahren regelmäßig Millionenwerte vernichtet und trägt am meisten die Schuld an der Weinbaukatastrophe im Herbst 1910; gegen ihn war die durch oberpolizeiliche Vorschrift geregelte Winterbekämpfung in der Pfalz 1910/11 gerichtet). Beim „Zuhäufeln“ wird durch die Monate lang dauernde Erdbedeckung der Stämme und Schenkel der Reben eine Überhandnahme der sonst selteneren pathogenen Pilze herbeigeführt. — Anknüpfend an diese Bekämpfungsmaßnahme, die in dem praktischen Betrieb Eingang gefunden hat, erwähnt der Ref. noch Versuche mit pathogenen Mikroorganismen aus der Seidenraupe. — Beim Studium der Schlupfwespen des Traubewicklers hat sich gezeigt, daß in der Hauptsache nicht künstlicher Import aus Gegenlanden, wo sie in Menge vorhanden und deshalb nützlich sind, sondern durch Kulturmaßnahmen die nötige Vermehrung dieser Tiere bewirkt werden könnte.

Eine zweite wichtige Aufgabe der Biologie ist die Teilnahme an der Kritik anderweitiger Bekämpfungsmethoden —, solcher auf chemischer und physikalischer Grundlage. Der Vortr. bringt hierzu eine Reihe von Beispielen:

Die Ursachen der Unzuverlässigkeit der sog. Frühsommerbekämpfung gegen den Traubewickler und den „Springwurm“ der Rebe (*Oenophthira pilosiana* Schiff.) liegen auf biologischem Gebiete, und zwar spielt sowohl die Organisation der Rebe wie die des Schädlings dabei eine Rolle. — Gewisse auf mechanischer und optischer Grundlage beruhende Fangmethoden scheitern an biologischen Eigentümlichkeiten der „bekreuzten Art“ des Traubewicklers, aus ähnlichen Gründen war die Bekämpfung

der Reblaus mit Elektrizität, an die viel Geld und Zeit gewendet wurde, von vornherein nicht aussichtsvoll, — bei der Verwendung mancher Gifte im Wein- und Obstbau hat man die Möglichkeit von schlimmen Nebenwirkungen auf die Vegetation unberücksichtigt gelassen.

Zuletzt behandelt der Vortr. noch die erzieherische Aufgabe der Biologie. Er schildert die Widerstände, welche die Bekämpfung an gewissen in der Bevölkerung verbreiteten Anschauungen findet. Meistens handelt es sich dabei nicht um Eigentümlichkeiten der Landbevölkerung, sondern um Irrtümer, die sich in der Art der Naturbetrachtung vieler biologisch ungeschulter wiederfinden. Hierzu kommt ein Vorurteil gegen die Wissenschaft, die sich der Landmann als mit „theoretischen“ Mitteln arbeitend vorstellt, und die er in Gegensatz zu seiner eigenen praktischen Erfahrung bringt. Aufgabe des biologischen Unterrichts ist es, diese Vorurteile zu beseitigen durch Aufklärung über die Arbeitsweise der Biologie als einer praktischen Wissenschaft, über die Mannigfaltigkeit der Tierwelt in der Umgebung des Landwirtes und die Unmöglichkeit, ohne Fachkenntnis hierin „Praktiker“ zu sein, — über den Unterschied zwischen Tatsachen und Deutungen beim Studium der Schädlinge (die herrschende Konfusion auf dem Gebiete schadet in der Schädlingsbekämpfung ganz besonders), — endlich über das Verhängnisvolle des fatalistischen Standpunktes, den weite Kreise der Landbevölkerung in Fragen der Bekämpfung einzunehmen. — Nach Ansicht des Ref. wird aber beim biologischen Elementarunterricht nicht immer ganz richtig vorgegangen. Theoretische Ausführungen nehmen den mitgeteilten Tatsachen gegenüber zu viel Raum ein. Wo der Lehrer an die Naturerscheinungen Bemerkungen über die Beziehungen zwischen Bau und Lebensweise der Tiere anknüpft, soll er sich nicht in teleologische Betrachtungen auf unsicherer Grundlage verlieren, wie das nicht selten geschieht, und sich nicht vom Boden verbürgter Tatsachen entfernen. Sonst läuft er Gefahr, den angestammten Fehlern des Landmannes in der Naturbetrachtung durch seinen Unterricht noch Vorschub zu leisten.

8. Abteilung.

Pharmazie und Pharmakognosie.

Dienstag, den 26./9. vorm. 9 $\frac{1}{4}$, Uhr
im Hörsaal 2 des chemischen Instituts.

A. Heiduschka, München: „Über die Säuren im Honig.“ Mit Sicherheit sind bisher von den verschiedensten Autoren im Honig Ameisensäure, Milchsäure und Apfelsäure und in älteren Honigen auch Oxalsäure nachgewiesen worden. Ferner finden sich in der Literatur Angaben über das Vorkommen von Butter-, Caprin-, Capryl- und Weinsäure. Um einen Einblick in die Mengenverhältnisse dieser mit Sicherheit festgestellten Säuren im Honig zu erhalten, wurden Methoden zu ihrer quantitativen Bestimmung ausgearbeitet. Zunächst handelte es sich darum, weitere Untersuchungen über die in Honigen vorkommenden Mengen Ameisensäure anzustellen. Die Abtrennung der Ameisensäure im Honig lässt sich durch ihre Flüchtigkeit leicht bewerkstelligen, und Versuche ergaben, daß bei einer Destillation mit Wasser-

dampf unter bestimmten Verhältnissen (Kugelaufsatz, vorsichtige Dampfeinleitung) und einer Destillatmenge von 1000 ccm für 100 g Honig alle flüchtigen Säuren abgetrennt werden können. Die Menge der flüchtigen Säuren entsprach dann im Mittel bei der ersten Serie (6 Honige) 2,35 ccm und bei der zweiten Serie (8 Honige) 1,76 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Die Ameisensäurebestimmung ergab nach der Quecksilberchloridmethode von Auerbach und Plüddemann bei der ersten Serie einen Durchschnittswert von 0,0072 g = 1,59 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, nach der Wegener schen Kohlenoxydmethode 0,0063 = 1,37 ccm für Honig, bei der zweiten Serie betrugen die entsprechenden Werte 0,0046 g = 1,00 ccm und 0,0037 g = 0,8 ccm. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die gefundenen Mengen von Ameisensäure sehr gering sind, entgegen der Annahme früherer Autoren, die vielfach die Gesamtsäure des Honigs als Ameisensäure ansprachen. Die Ameisensäure beträgt nach diesen Befunden etwas mehr als die Hälfte der gesamten flüchtigen Säuren. Sichere Anhaltpunkte über die Natur der restierenden Menge dieser sauer reagierenden flüchtigen Stoffe konnte trotz vieler Bemühungen nicht gefunden werden. Dem Geruche und dem Molekulargewicht entsprechend scheint es sich um ein Gemisch anderer Säuren, wie Buttersäure, Baldriansäure, Caprinsäure und Caprylsäure zu handeln. Milchsäure ließ sich in keinem Honigdestillate nachweisen. Der Gesamtsäuregehalt der Honige entsprach bei der ersten Serie im Mittel 22,08 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge und bei der zweiten 16,74 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Folgende Säuren wurden versucht in den Honigen quantitativ zu bestimmen. Milchsäure (alle untersuchten Honige gaben deutlich die Uffelmanische Reaktion), Apfelsäure, Weinsäure und Oxalsäure. Außerdem wurde auch auf das Vorhandensein von Bernsteinsäure geprüft, weil eine Abtrennung von Bernsteinsäure bei dem angewandten Analysegang leicht anzubringen war, und ihr Vorkommen im Honig nicht außerhalb der Möglichkeit liegt. Der Gang der zur Bestimmung der Milchsäure, Apfelsäure, Weinsäure und Bernsteinsäure eingehalten wurde, lehnt sich an die vom Vf. und Quincke schon früher mitgeteilte Methode an. Die Arbeitsweise war folgende: Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Säuren von 100 g Honig wird der verbleibende Teil eingedampft und der sirupdicke Rückstand mittels entwässerten Natriumsulfats in eine krümmelige Masse verwandelt und diese im Soxhletapparatus mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand dieses Ätherauszuges, welcher die zu bestimmenden Säuren enthält, wird mit 80%igem Alkohol aufgenommen und die Säuren in ihre Bariumsalze übergeführt. Hierbei scheidet sich das apfelsaure, weinsaure und bernsteinsaure Barium ab, und das milchsäure Barium bleibt in Lösung und wird durch Filtration abgetrennt. Die Milchsäure lässt sich dann nach dem bekannten Möslingerischen Verfahren bestimmen, während die schwerlöslichen Salze der anderen Säuren durch verdünnte Schwefelsäure wieder zerlegt werden. Die Weinsäure wird nach dem für die Weinanalyse offiziellen Verfahren als Weinstein abgeschieden und titriert. In dem von Alkohol befreiten Filtrat lässt sich nun Apfelsäure mit Permanganat titrieren und zum Schlusse

die beständige Bernsteinsäure ausäthern und wägen. Die Oxalsäure wurde nach dem Ausfällen als Calciumoxalat und Wägen als CaO bestimmt. Die Ergebnisse dieses zuerst an Lösungen und Zuckermischungen mit bekanntem Säuregehalt ausprobierten Verfahrens waren folgende: In 100 g Honig wurden durchschnittlich gefunden: 0,0225 g Milchsäure und 0,0019 g Äpfelsäure, Oxalsäure war nur in geringen Spuren vorhanden. Weinsäure und Bernsteinsäure konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Frcie Säuren des Wachses oder freie höhere Fettsäuren ließen sich nur in geringer Menge nachweisen (durchschnittlich 0,1 ccm $1/10$ -n. Kalilauge für 100 g Honig entsprechend). Die untersuchten Honige waren sämtlich württembergischer Herkunft und wurden von einem bekannten zuverlässigen Imker unter Garantie entnommen.

R o b. E d e r, Zürich: „*Mikrosublimation der Alkaloide im luftverdünnten Raum*“ (mit Lichtbildern).

Aus Sitzungen anderer Abteilungen der Naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

3. Abteilung.

Physik.

P. W e i ß, Zürich: „*Über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Atome und das Magneton.*“ Der Vortr. hat durch Anwendung der kinetischen Theorie des Magnetismus auf die gelösten paramagnetischen Substanzen, sowie auf die para- und ferromagnetischen festen Körper eine größere Anzahl von auf den ersten Blick scheinbar nicht leicht erreichbaren Molekularmomente bestimmt. Dabei trat die sehr merkwürdige Eigenschaft zutage, daß ein und dasselbe Atom, je nach der Temperatur, verschiedene Momente der chemischen Bindung annehmen kann. Alle diese Momente stehen untereinander in rationalen Verhältnissen. Man könnte daher unter den verschiedenen Momenten derselben Atoms zunächst einen gemeinsamen, aliquoten Teil als ein gemeinsames Maß finden. Man kann sich vergewissern, daß dieselbe Untersuchung für ein anderes Atom dasselbe gemeinsame Maß liefert. Dieses gemeinsame Maß ist mit dem Namen „Magneton“ belegt worden.

Nimmt man an, was sehr wahrscheinlich scheint, daß dieses Elementarmoment in einem materiellen Substrat, welches wohl eine schwere Masse besitzen wird, seinen Sitz hat, so wird man sagen können: das Magneton ist ein gemeinsamer Baustein einer großen Zahl von magnetischen Atomen und wahrscheinlich aller. Bis jetzt ist der Beweis geführt für Fe, Ni, Co, Cr, Mn, V, Cu, U.

Der Fall des Kupfers und des Sauerstoffes, die magnetisch oder diamagnetisch sein können, je nachdem sie in Verbindung oder frei sind, sowie der Fall des Jodquecksilberkalisiums, in welchem durch die Verbindung von drei diamagnetischen Verbindungen mindestens eine magnetisch wird, zeigen, daß keine unüberschreitbare Grenze zwischen den magnetischen und den nichtmagnetischen Elementen gezogen werden kann. Die Verwandtschaft mit einem scheinbar sehr entlegenen Gebiet der Wis-

senschaft, mit den Gesetzen der Serienspektren spricht sehr zugunsten der Annahme, daß das Magneton ein universeller Bestandteil der Materie ist. Bekanntlich hat R i t z einen elektromagnetischen Mechanismus eronnen, der von der Verteilung der Linie in den Serien Rechenschaft gibt. Dieser Mechanismus ist an und für sich sehr bestechend und wird auch durch den hoffnungsgleichen Mißerfolg der anderweitigen Versuche, namentlich derjenigen mit elastischen Schwingungen, wahrscheinlicher gemacht. Was den hier in Betracht kommenden Teil betrifft, besteht er aus magnetischen Stäbchen von gegebenem Moment, die gleichgerichtet und zu mehreren geradlinigen Magneten miteinander verbunden sind. Das repräsentiert gerade den Magnet mit konstantem aliquoten Teil, zu dem W e i ß gelangt ist. Die Serienspektren aber sind in vielen Atomen beobachtet worden, von welchen die Mehrzahl diamagnetisch ist. Allerdings ist die Identität des R i t z schen Elementes und des Magnetons nicht bewiesen, aber sie scheint wahrscheinlich und mit ihr die Existenz des Magnetons in allen Atomen.

Was für Folgen wird wohl die Aneignung dieses neuen Begriffes haben.

Vom Standpunkte der Geschichte der magnetischen Eigenschaften der Körper ist wohl der „Ausdruck“ Substanz, welche die Theorie nicht befolgt, zu ersetzen durch Substanz mit einer veränderlichen Zahl von Magnetonen. Magnetit und Pyrrhotin besitzen dieselbe Anzahl Magnetonen in größeren Temperaturintervallen wie die Metalle. Die Substanz, welche dieselbe Magnetonzahl in dem ausgedehnten Intervall von der Temperatur der flüssigen Luft bis 1000° abs. besitzt, ist Fe_3Ni , die Grenzlegierung zwischen den beiden Gruppen der Nickelweisen. Es ist noch bedeutende experimentelle Arbeit zu leisten, bis die Eigenschaften der ferromagnetischen Körper mit veränderlicher Magnetenzahl beschrieben werden können. Aber mit der neuen leitenden Idee hat diese Aufgabe nichts. Entmutigendes mehr, es scheint im Gegenteil, daß dieses Studium besonders ausgiebig zu sein verspricht in der Entdeckung der Gesetze der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen.

Ferner wird es geboten sein, die Beziehungen des Magnetons zu den chemischen Erscheinungen zu verfolgen. Welche Rolle spielen die magnetischen Erscheinungen in der chemischen Verbindung? Sind die chemischen Kräfte Anziehungen von Elementarmagneten? Können Valenzen in dem einen oder anderen Falle den Magnetonen gleichgesetzt werden?

Die Art der Umwandlung, die ein Körper bei Änderung der Magnetenzahl erleidet, ist noch sehr dunkel und muß für sich untersucht werden. Sie ist nicht eine allotrope Umwandlung im gewöhnlichen Sinne des Wortes, denn beim Magnetit zeigt sich, daß das Molekül durch diese Umwandlungen hindurch seine Masse und seinen Bau mit derselben Zahl von Freiheitsgraden beibehält. Kostet diese Umwandlung Energie? Gibt es andere äußere Kennzeichen, die sie begleiten? Bis jetzt ist auf die letztere Frage nur an einem Punkte möglich, zu antworten: die Konstante des molekularen Feldes, welche die orientierenden Wechselwirkungen in den ferromagnetischen Körper ausdrückt, erleidet gleichzeitig mit der Magnetenzahl eine Änderung.

Denkt man sich für einen Moment die Existenz dieser kleinen Elementarmagnete, die alle einander gleich sind und in den Atomen in großer und je nach den Versuchsbedingungen verschiedener Zahl vorkommen, als von vornherein gegeben, so wird ihre experimentelle Demonstration als von den größten Schwierigkeiten umgeben erscheinen. Die magnetischen Momente sollten Resultate bilden, welche zu ihrer Größe keine einfache Beziehung mehr haben. Es scheint, daß man, um sie zu fassen, irgend eine Ausnahmeherscheinung abwarten müsse, ähnlich derjenigen, die das Elektron aus dem Atom schleudert. Die Leichtigkeit, mit welcher sie sich kundgeben, der Ausnahmeharakter der Fälle, wo sie der Beobachtung entgehen, sind der Ausdruck einer wichtigen Eigenschaft. Es ist in der Tat wunderbar, daß diese Elementarmagnete, wenn sie überhaupt eine materiell getrennte Existenz haben, immer so gelagert sind, daß ihre Momente sich algebraisch addieren, d. h. parallel, wenn nicht sogar in derselben Geraden. Es ist vielleicht ebenso eigentümlich, daß unter den vorhandenen Messungen so wenige die Idee von Gemischen von Molekülen mit verschiedenen Magnetenzahlen erwecken. Es ist wahrscheinlich, daß derartige Gemenge in den konz. Lösungen der magnetischen Salze existieren, die mit der Konzentration veränderliche Magnetisierungskoeffizienten besitzen. Man kann sich aber fragen, ob die Ausgleichung der Magnetenzahlen nicht eine der Gleichgewichtsbedingungen der gleichartigen Moleküle untereinander wäre.

Endlich kann man noch sagen, daß nach dem Elektron, welches die neueren Ideen über die diskontinuierliche Struktur der Elektrizität zum Ausdruck bringt, das Magneton eine ähnliche Entwicklung in der Darstellung der magnetischen Erscheinungen bezeichnet.

B. Glatzel, Charlottenburg: „Das Verhalten des Lebens bei intermittierender Belichtung, sowie Mitteilungen über eine tätigkeitslose Selenzelle.“ Selenzellen der bekannten Form besitzen sowohl Belichtungs- wie auch Verdunklungsträgheit. Belichtet man nun eine Selenzelle intermittierend, so ergibt sich sowohl aus theoretischen Betrachtungen wie auch aus oscillographischen Aufnahmen, daß der die Selenzelle durchfließende Strom von einer Belichtung zur anderen allmählich empiriklettet und sich mit wachsender Belichtungszahl exponentiell zwei Grenzwerten J und J' nähert, zwischen welchen er dann dauernd hin und her schwankt. Beobachtet man die beiden Grenzwerte und den Stromwert bei konstanter Belichtung, so kann man aus diesen drei Größen die Trägheitseigenschaften von Selenquellen in exakter Weise zahlenmäßig definieren. Mit Rücksicht darauf, daß bisher eine eigenartige Festlegung der Konstanten von Selenzellen nicht möglich war, erscheint es wünschenswert, das von dem Vortr. angegebene Verfahren wenn irgend möglich zur Charakterisierung der Zellen anzuwenden. Im Anschluß an die eben erwähnten oscillographischen Aufnahmen zeigte der Vortr. auch Oscillogramme, welche er an Selenlementen aufgenommen hatte, wie sie in ähnlicher Form bereits von Renganum benutzt waren. Bei richtiger Ausführung zeigen derartige Elemente, bei welchen das Selen auf Platin angebracht ist, keine nachweisbare Trägheit, während die Verwendung von Kohlenelektro-

den sofort eine sehr große Trägheit in die Anordnung hineinbringt.

J. Koenigsberger, Freiburg i. B.: „Physikalische Messungen der chemischen Affinität durch Elektrizitätsleitung und Kanalstrahlen.“ Die chemischen Eigenschaften der Atome beruhen, wie man neuerdings wieder mehr und mehr erkennt, auf ihren elektrischen Eigenschaften, auf der Fähigkeit, negative Elektrizitätsmengen, das sind die Elektronen, zu binden oder frei zu lassen. Dieses Verhalten muß daher nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch festzustellen sein. Die elektrische Leitfähigkeit der Elemente im festen Zustand und ihre Temperaturabhängigkeit ist, wie der Vortr. auf Grund von Versuchen gemeinsam mit K. Schilling an Tabellen zeigt, ein gutes Mittel hierfür. An Hand des periodischen Systems der Elemente in einer bestimmten Anordnung läßt sich das leicht übersehen. Ein weiteres Hilfsmittel bietet das elektrische Verhalten der Elemente im Gaszustand. Der Vortr. setzt auseinander, inwieweit seiner Ansicht nach die Materienstrahlen (Kanalstrahlen) für die Messung chemischer Affinität verwendbar sind, und gibt eine kurze Übersicht verschiedener von J. Kutschewski und ihm gemeinsam angestellter Ver suche.

Ch. Mauguin, Paris: „Über die optischen Eigenschaften homogener flüssiger Krystalle.“ O. Lehmann hat die Existenz von Flüssigkeiten nachgewiesen, welche, obwohl so leichtflüssig wie Wasser, dennoch anisotrop sind wie Krystalle, also eine regelmäßige Struktur besitzen wie solche, was man bisher mit dem Flüssigkeitszustande für unverträglich hielt. Diese Entdeckung war für die Physiker und Krystallographen eine große Überraschung, und viele wollten gar nicht daran glauben. Dem Vortr. ist es nun gelungen, durch Anwendung der feinsten Hilfsmittel der modernen Krystallographie Beweise für die Existenz der flüssigen Krystalle aufzufinden, welche jeden Zweifel ausschließen und die Struktur der einfachsten derselben der homogenen flüssigen Krystalle in exakter Weise klarlegen. Deren Struktur ist genau dieselbe wie bei festen Krystallen. Verdreht man nun die Endflächen eines flüssigen Krystalles gegeneinander — was bei festen Krystallen nicht möglich ist —, so wird die Anordnung der Moleküle eine sehraubenförmige, und die Polarisationsebene eines eintretenden Lichtstrahles erleidet eine entsprechende Drehung, d. h. sie dreht sich bei jedem Schritt genau um denselben Winkel wie die Moleküle. Hat sie also beim Eintritt die Richtung größter oder kleinster Absorption, so ist dies auch beim Austritt der Fall, man beobachtet also nicht nur eine Drehung der Polarisationsebene, sondern auch der Richtung größter oder kleinster Absorption. Für andere Lagen der Polarisationsebene des eintretenden Lichtes erhält man das Ergebnis ohne weiteres, insofern dieses beim Eintritt in zwei Strahlen der genannten Art zerfällt. Die Erscheinungen wurden auch auf dem Wege der Rechnung verfolgt, sowohl unter der Annahme, es handele sich um eine wendeltreppenartige Übereinanderschichtung sehr dünner Krystalllamellen, wie auch auf Grundlage der elektromagnetischen Lichttheorie in der Annahme einer stetigen Verdrehung der Struktur. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Ver-

such war eine vollkommene. Strömung der Flüssigkeit bringt weder bei homogener, noch bei schraubenförmig verdrehter Struktur eine Änderung vor. Die orientierende Wirkung pflanzt sich von den begrenzenden anisotropen festen Platten in unmeßbar kleiner Zeit fort. Gleches gilt für die „pseudo-isotropen“ Schichten zwischen isotropen Platten, welche sich wie zur Achse senkrechte Platten einachsiger Kristalle verhalten. Die Struktur solcher flüssigkristallinischer Schichten und deren Verhalten beim Fließen ist somit durch die Untersuchung des Vortr. völlig aufgeklärt.

O. Lehmann, Karlsruhe: „*Kristallinische und amorphe Flüssigkeiten*.“ Der Vortr. wirft zunächst die Frage auf, ob bei einer etwa in wirbelnder Bewegung begriffenen kristallinischen Flüssigkeit die Teilchen sich in derselben Weise bewegen, wie bei gewöhnlichen amorphen Flüssigkeiten, und was hierbei aus der Struktur einer solchen Flüssigkeit wird, da sich deren Volumelemente bei der Strömung in mannigfaltigster Weise umgestalten, schief ziehen, fadenartig verlängern oder zu Platten zusammenstauchen. Ob sich vielleicht infolge von Änderungen der Struktur entsprechend der herkömmlichen Theorie der Polymorphie lokal die Eigenschaften ändern, und ob bei volliger Zerstörung der Struktur Übergang in den amorphen Zustand eintreten wird.

Seine Versuche haben zu dem überraschenden Ergebnis geführt, welches neuerdings durch sorgfältige Versuche des Herrn M a u g u i n bestätigt wurde, daß im allgemeinen eine Strukturänderung überhaupt nicht eintritt, und wo sie erfolgt, die Eigenschaften unverändert bleiben, insbesondere, daß niemals Übergang in den amorphen Zustand eintritt. Trotz des Strömens bleibt die Struktur gewöhnlich völlig erhalten, da jedes Molekül, wenn es durch die Strömung in verdrehte Stellung gebracht sein sollte, sofort wieder durch die molekulare Richtkraft in die anfängliche Stellung versetzt wird, welche bedingt ist durch die Richtung der Moleküle an den Grenzflächen gegen die Gefäßwandungen oder, bei sog. konischen und zylindrischen Störungen, sowie bei freischwebenden Krystalltropfen durch die Lagerung der Moleküle rings um die Symmetriearchse, welche letztere natürlich durch die Strömung verbogen werden kann. Sind die Gefäßwandungen amorph, so können halbisotrope oder pseudoisotrope flüssig-kristallinische Massen entstehen oder, im Fall der völligen Umgrenzung mit amorpher Flüssigkeit, halbisotrope Krystalle von kreisförmigem Querschnitt und ellipsoidischer oder zylindrischer Form, welche sich optisch wie einachsige Krystalle verhalten. Auch deren Struktur bleibt beim Strömen durchaus erhalten. Die Form, welche die Oberfläche annimmt, ist ohne Einfluß auf dieselbe.

Würde man aus einem derartigen Krystall eine Kugel schneiden und sie frei in einer amorphen Flüssigkeit schweben lassen, so würde sie sich alsbald ohne Änderung der Struktur zu einem Ellipsoid oder einem Zylinder ausstrecken. Der Oberflächenspannungsdruck hängt nämlich von der Struktur derart ab, daß er an den Polen kleiner ist, so daß dort Vorwölbungen der Oberfläche entstehen müssen, bis infolge der stärkeren Krümmung der Druck die gleiche Größe erreicht hat wie an der

zusammengeschrumpften äquatorialen Zone. Ähnlich können im Falle homogener Struktur z. B. 6 oder 8 Vorwölbungen hervortreten, so daß der freischwebende Kristall die Form eines Oktaeders oder eines Würfels mit abgerundeten Ecken annimmt. In ein Gefäß gegossen, nimmt eine solche kristallinische Flüssigkeit nicht wie eine amorphe streng ebene Oberfläche an, sondern, entsprechend den Krystallindividuen, aus welchen sie besteht, wird die Oberfläche mehr oder weniger rauh. Abgesehen hiervon gelten die gewöhnlichen hydrostatischen Gesetze auch für eine kristallinische Flüssigkeit.

Die Form, welche ein freischwebender flüssiger Krystall annimmt, ist diejenige, bei welcher die von dem Oberflächenspannungsdruck herrührende potentielle Energie ein Minimum ist. Da jener Druck für eine ebene Fläche Null wird, muß notwendig die Form einem von ebenen Flächen begrenzten Polyeder zustreben. Daß nur gewisse Polyeder als Krystallformen auftreten können, beruht darauf, daß nur eine beschränkte Zahl regelmäßiger Strukturen denkbar ist.

11. Abteilung.

Mineralogie, Geologie und Paläontologie.

J. Koenigsberger, Freiburg i. B.: „*Über Minerallagerstätten und Gesteinsmetamorphismus in den Alpen*.“ Der Vortr. erörtert den Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Minerallagerstätten in den Alpen und der Umwandlung der Gesteine, insbesondere der mesozoischen Sedimente. Er gibt die charakteristischen Merkmale der Mineralfundorte in den Alpen an und zeigt, daß diese weit mehr als z. B. Erzlagerstätten nur von der Beschaffenheit des Gesteines, in dem sie vorkommen, abhängen. Der Vortr. weist darauf hin, daß in vielen Gebirgsmassen der Alpen drei Perioden der Gesteinsumwandlung vorhanden waren, nämlich zwei Kontaktmetamorphosen zwischen Devon und Obercarbon durch Gneiß und Granit und eine mit der Auffaltung der Alpen zusammenhängende Dynamometamorphose in der Tertiärzeit.

Dr. K. Beck, Leipzig: „*Über Kohlensäureausbrüche im Werragebiete der deutschen Kalisalz-lagerstätten im Vergleich mit den vulkanischen Schloten*.“ Die Erscheinung tritt auf allen den dortigen Gruben auf, meist jedoch in ganz unbedeutendem Maße. Nur bei einigen Werken spielt die Kohlensäure eine größere Rolle, so daß sie in einem Betriebe sogar industriell ausgebaut wird. Infolge der Erschütterung beim Sprengen des Salzes wird der Anstoß zum stürmischen Ausbruch der im Salzgestein fein verteilten Kohlensäure geben. Sie sucht sich an Stellen des geringsten Widerstandes eines Weg nach außen zu bahnen, wobei sie mit großer Gewalt hervorbricht. Es entstehen dabei Explosionsrohre von rundlichem ovalen Querschnitt und schüsselförmiger Erweiterung am äußeren Ende des Kanals. Ihre Ausdehnung kann beträchtlich sein. So groß ist die Explosionskraft der Kohlensäure, daß das ganze Salz zu Staub oder kleinen Körnern zertrümmert wird. Die ausströmenden Gase führen gegen 99% Kohlensäure. Sie finden sich nur in gewissen porösen Schichten und auch allein in der

Nähe von Spalten. Es scheint, daß die Kohlensäure mit den Basaltvorkommen der Rhön in ursächlichem Zusammenhang steht. Interessant ist ein Vergleich der Explosionsrohre der Kohlensäureausbrüche mit den bekannten schwäbischen Vulkanembryonen j Brancas, mit denen sie eine große Ähnlichkeit aufweisen.

15. Abteilung.

Mathematischer und naturwissenschaftlicher Unterricht.

E. Müller, Konstanz: „Philosophischer Unterricht an höheren Schulen mit besonderer Beziehung auf deren mathematischen und naturkundlichen Unterricht.“ Alle Lehrfächer, zumal die mathematischen und die naturkundlichen, enthalten philosophische Elemente, die den Schülern innerhalb des Unterrichts in diesen Fächern gelegentlich zum Bewußtsein zu bringen sind. Die neueren Reformbestrebungen auf dem Gebiete des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts bewegen sich durchaus in der Richtung auf philosophische Vertiefung des Einzelfachunterrichts. Diesen Bestrebungen zufolge sollte der gesamte realistische Unterricht eine große didaktische Einheit bilden (Höfler); das Endziel des naturwissenschaftlichen Unterrichts sollte sein ein Bild der Welt und des Menschen in ihr (Seith). So zeigen sich zwei verschiedene Bildungsziele für die beiden Hauptgruppen von Lehrfächern, die humanistische Gruppe, die am Gymnasium vorherrscht, und die realistische, die den Realauftreten das Gepräge gibt: dort die auf das Innere des Menschen gehende harmonische Ausbildung aller menschlichen Gemütskräfte nach den Ideen des Schönen und des Guten, nach altklassisch griechischem Muster; hier das nach außen gerichtete Erfassen des Kosmos, der Aufbau einer Weltanschauung auf dem Boden modernen Naturerkennens, — zwei Bildungsziele, von denen keines von einer höheren Schule irgendwelcher Gattung zu vernachlässigen ist. Gemeinsam für alle höheren Schulen ist jedenfalls zu fordern: Einordnen des Lehrstoffes aus den verschiedenen Unterrichtsfächern unter letzte große Gesichtspunkte (Netolicka).

Solche Lehraufgaben von solchem Umfang kann man aber unmöglich als Anhänger irgend welchen vorhandenen Unterrichtsfächern aufzubürden. Ist vielmehr der Unterricht in jedem einzelnen Fach ein „latenter“ philosophischer Vorunterricht (Griesheim), dessen philosophischer Gehalt nur nach und nach in gelegentlichen Ausblicken zutage tritt, so fällt einem gesonderten philosophischen Unterricht die bedeutsame Aufgabe zu, unter ständiger Mitteilung von Einzelkenntnissen aus der Psychologie und Logik, der Erkenntnis- und Wissenschaftslehre, der Ästhetik und Ethik, jene beiden Bildungseinheiten, die humanistische und die realistische, im Bewußtsein der Schüler herzustellen und dann wohl auch zu einer höheren Einheit zu verschmelzen.

K. Scheid, Freiburg: „Die neueren Fortschritte in der Methodik des chemischen Unterrichts.“ Der moderne chemische Unterricht steht durchaus auf experimenteller Grundlage. Im Gegensatz zu früher ist aber heute das Experiment nicht nur der Ausgangs-

punkt aller Untersuchungen, sondern es wird auch fortwährend herangezogen, um die Bestätigung für Schlußfolgerungen, um die Antwort auf gestellte Fragen zu liefern. Damit nimmt es also im Unterricht die gleiche Stelle ein, wie etwa der Laboratoriumsversuch in der Technik.

Im chemischen Unterricht hat die Bestrebung reichlich Wurzel gefaßt, daß nicht mehr der Lehrer, sondern jeder einzelne Schüler selber die Versuche ausführt. Der Unterricht baut sich nur auf dem Schülerexperiment auf und verzichtet nahezu vollständig auf Demonstrationen. Ursache für die Einführung dieses „praktischen“ oder „Arbeitsunterrichtes“ in allen Zweigen der Naturwissenschaften ist das Streben nach größtmöglicher anschaulichkeit, die Förderung der Handfertigkeit der Schüler, der nachweislich geringe Schatz an positivem Wissen bei den Abiturienten trotz aller aufgewandten Mühe. Wie die Erfahrung gezeigt hat, gelingt die Einführung dieses Unterrichts ohne wesentlich erhöhte Kosten und ohne Vermehrung der Unterrichtsstunden; sie setzt allerdings eine große Opferwilligkeit des Lehrers hinsichtlich der Vorbereitung voraus und stellt erhöhte Anforderungen an Wissen und Können desselben.

Inhaltlich ist im Unterricht eine Verschiebung insofern unabsehbar, als eine vermehrte Betonung der Biologie in den Unterklassen auch das Herunterrücken einer Anzahl chemischer Momente notwendig macht; hierher gehören u. a. Untersuchungen über Verbrennung und Atmung. Andererseits gewinnt der chemische Unterricht der Oberklassen neue Anregungen aus dem Gebiet der Biologie für die Behandlung organisch-chemischer Fragen. Auf dem Gebiet der reinen Chemie macht sich jetzt mehr wie früher das Bestreben geltend, die chemischen Elemente nicht mehr allein als Gegensätze einander gegenüber zu stellen, sondern sie vielmehr als Gruppen des periodischen Systems zu behandeln. Auf diese Weise wird das gedächtnismäßige Lernen um ein gutes Teil eingeschränkt.

Gewisse Schwierigkeiten bereitet derzeit noch die Einführung quantitativer Untersuchungen in den Rahmen des Unterrichts. Dieselben werden mit einfachen Mitteln und mit möglichst geringem Zeitaufwand während der sonstigen Studien ausgeführt; die Genauigkeit der Resultate beschränkt sich auf 95 und mehr Prozent. Sie sollen endlich einmal ein Mittel geben, welches die Atomgewichte und Molekulargewichte tatsächlich experimentell begründet und verhütet, daß die Symbole in Form von Formeln und Gleichungen mechanisch auswendig gelernt werden. Im Gegensatz zu den meisten Chemiebüchern soll nicht bloß erzählt, sondern auch tatsächlich gezeigt werden, daß z. B. Chlor und Natrium sich im Verhältnis 23 : 35,4 verbinden, und daß tatsächlich 58,4 g Chlornatrium das Recht auf die Bezeichnung Gramm-Moleköl haben. Um diese Untersuchungen zu ermöglichen, ist in erster Reihe an zahlreichen Beispielen das Gesetz der konstanten Gewichtsverhältnisse nachzuweisen; danach ist eine Anzahl Äquivalentgewichte zu bestimmen und die Äquivalente nicht nur gegen Wasserstoff, sondern auch untereinander vorzuführen. Begriffe, wie Atom und Moleköl lassen sich erst auf einer höheren Stufe und von höherem Standpunkt aus betrachten. Das aber,

was die Schule und zugleich mit ihr auch die angewandte Chemie immer gebraucht, sind eben nicht die auf philosophischen Abstraktionen beruhenden Atome, sondern deren sehr reale Verhältniszahlen. Quantitative Untersuchungen sind auch im Unterricht der Oberstufe oft das einzige Hilfsmittel, um die Zusammensetzung von Stoffen anschaulich zu zeigen. Soweit möglich, werden hierbei die Wägungen ersetzt durch gasvolumetrische Messungen.

17. Abteilung.

Physiologie, Physiolog. Chemie und Pharmakologie.

O. Loe b, Göttingen: „Zur Pharmakologie des Jods.“ Vortr. bringt neue Beiträge zur Erklärung der Jodwirkung im Verfolg seiner früheren Untersuchungen. Danach ist die Tatsache von Bedeutung, daß bei der akuten Vergiftung mit Jodnatrium, ferner bei chronischer therapeutischer Verabreichung von Jodpräparaten in den Geweben,

unter anderen auch in syphilitischen Produkten, organische Jodverbindungen ev. Jodeiweißkörper, gebildet werden. Syphilitisches Gewebe enthält mehr Jod als z. B. das Blut, also eine veränderte Verteilung von Arzneimitteln in erkrankten Geweben.

O. Loe b und L. Olden berg: „Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Wirkung, ein Beitrag aus der Morphin-Strychningruppe.“ Die bekannte krampferzeugende Wirkung (sog. Tetanus) des Strychnins, Thebains usw. ist durch die im Molekül vorhandenen Kohlenstoffbindungen bedingt. Werden dieselben gelöst, so bleibt nach dieser relativ geringfügigen Änderung selbst bei Verabreichung drei- bis fünffach größerer Dosen der entstandenen Hydroalkaloide die Krampfwirkung aus, ein Beweis, daß in den komplizierten Molekülen die Doppelbindungen für die Wirkung von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Aus den Abteilungssitzungen der medizinischen Hauptgruppe.

19. Abteilung.

Innere Medizin, Balneologie und Hydrotherapie.

E. H e c g l e r, Hamburg: *Technik und klinische Verwendung der Blutzuckerbestimmung.*“ Vortr. berichtet über ausgedehnte Untersuchungen betr. den Zuckergehalt des menschlichen Blutes, die er im Eppendorfer Krankenhaus gemeinsam mit O. Schumm bei 20 Gesunden (Ärzten) und über 200 Kranken mittels exakter Methoden ausgeführt hat. Das Blut des Gesunden zeigt nur mit geringen Schwankungen einen Gehalt von durchschnittlich 0,9 g Zucker im Liter, dieser Wert geht auch nach Verabreichung von 100 g Traubenzucker nur wenig in die Höhe. Abgesehen von der Zuckerkrankheit, bei der die Erhöhung des Blutzuckers schon lange als die nächste Ursache der Zuckerausscheidung im Harn bekannt ist, erwies sich der Blutzucker vermehrt bei zahlreichen fiebigen Erkrankungen (z. B. bei 40 Kranken mit Lungenentzündung 32mal, desgleichen bei Typhus, Pocken), sowie bei schweren Lebererkrankungen, insbesondere auch bei chronischem Alkoholmissbrauch. Bei den genannten Krankheiten erscheint in der Regel Zucker im Harn, es liegt gewissermaßen eine Art versteckter, vorübergehender Zuckerkrankheit vor, die nach Verabreichung von 100 g Zucker sich noch besonders deutlich ausprägt, indem hierbei im Gegensatz zum Gesunden der Blutzuckergehalt erheblich ansteigt. Auch zur Beurteilung der Natur von Ergüssen in die Brust- und Bauchhöhle kann die Bestimmung des Zuckergehaltes wertvolle Winke geben. Der Zuckergehalt der durch Stauung entstandenen ist gleich hoch oder höher als der des Blutes, während entzündliche Ergüsse durchweg geringeren Zuckergehalt aufweisen.

20. Abteilung.

Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften.

H. Schelenz, Kassel: „Aus Shakespearestudien.“ Vortr. berichtete über die Kenntnisse, die Shakespeare nach dafür in Be-

tracht kommenden Äußerungen auf dem Gebiete der Arzneikunde in weitestem Sinne, in Physica wie es damals hieß, gehabt haben muß. In Bezug auf Prostitution und Syphilis war er zweifellos recht wohl unterrichtet. Vortr. hat eingehend darüber in einer schon veröffentlichten Arbeit berichtet. Die damalige Zeit erlaubte, was in moderner Zeit vorerst nur in Frankreich geschehen ist, die Fragen eingehend, auf der Bühne sogar, zu behandeln. Hier sei nur bemerkt, daß aus gewissen Äußerungen geschlossen werden kann, daß Shakespeare es andern Größen seiner und früherer Zeit gleich getan und sich infiziert hat, weiter sogar, daß er sich nicht mit den damals gängigen Mitteln Guajac und einer Art Zittmann-Dekokt und Quecksilber-Schmierkur, sondern arzneilos nach „Naturheilmethode“ hat behandeln lassen.

Manche Frage, die die Übersetzer und Erläuterer des Dichters, Philologen und Literarhistoriker, meist nicht oder zweifellos falsch beantwortet haben, dürfte Vortr. mit Hilfe pharmakologisch-volkskundlicher Überlegung geklärt haben. So die Frage nach Bedeutung der Anspielung: „Sie sehnte sich nach g e d ä m p f t c n P f l a u m e n“. Pflaumen wurden als Mittel gegen Syphilis angesehen, sie spielten außerdem ähnlich wie Äpfel eine große Rolle auf volkserotischem Gebiet. Das führt zu einer Erklärung dieser Stelle.

Volkserotik stützt sich letzten Endes häufig auf die *Signa naturae*, ganz wie Arzneikunde. Beide geben interessante Einblicke in das Wesen des *Keuschheitsstisches* bei Shakespeare, für den man auch keine rechte Erklärung hatte, ebenso weiter für die von Perdita ausgeteilten Pflanzengaben und die der Ophelia und ihren Kranz. In Shakespeares Zeit kannte die Zuhörerschaft sicher den „tiefen Sinn im kindischen Spiele“, wie das Volk den des Kinderreims kannte: „R o s m a r i n und Th y - m i a n wächst in unserm Garten“. Jetzt weiß ihn kaum der Gärtner, der die Pflanzen pflegt. Über die zu des Dichters Zeit vielen Alkoholica

weiß man selbst in England kaum etwas mehr. Die Übersetzungen lassen die einzelnen Arten kaum erkennen. In unsrern, jetzt auch halbwegs vergessenen Warmbieren erhielt sich die Erinnerung an die alten Mischtränke, die halb Nahrungs-, halb Genußmittel waren und sicher auch am Krankenbett gute Dienste leisteten.

Wenn in der Oper „Die lustigen Weiber“ dem Portier ein Loblied gesungen wird, so ist das ein Anachronismus. Dieses von den Portieren bevorzugte Getränk ist erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. Wenn die Übersetzer von „leimen“ des Sekts sprechen, so handelt es sich da tatsächlich um ein aus Römerzeit herstammendes Versetzen mit Kalk. Daß Bier schon auf Schau umgeschenkt wurde, verrät uns Shakespeare auch, ebenso daß man Wäsche „bäuchte“, d. h. mit Buchenäschenslauge wusch. Des Dichters Kenntnis in der Chemie, besonders der der landwirtschaftlichen Gewerbe waren jedenfalls ganz bemerkenswerte. Über die Arzte urteilt der Dichter durchweg nicht eben freundlich, vielleicht weil er über seines Schwiegersohns Hall etwas heroische Medikationsart entsetzt war. Den Räubern und Mörtern läßt er sie hier und da an die Seite stellen. Auch eine Frau schildert er, die, lediglich um den Gatten zu morden, Arzneikunde studiert. Was er von den Giften berichtet, die er ausgiebig brauchen läßt, so ist sein Hebenon, übersetzt Bilsenkraut, offenbar ad hoc konstruiert. Auffällig wenig spricht er von dem damals schon wohlbekannten Arsenik. Daß er vom Tod durch Kitzeln spricht, läßt vermuten, daß man ihn damals für möglich hielt. An die Generatio aequivoce glaubte Shakespeare jedenfalls. Von der Entstehung von Flöhen spricht er, und eine so lange für unerklärbar gehaltene Stelle von dem „Pferdehaar, das erst Leben zeigt“, deutet auf den gedachten Glauben hin, der bis Aristoteles zurück zu verfolgen ist. Daß er einen Mann erzählen läßt, er habe sich, über Bord geworfen, auf einem Faß mit Sektreitend gerettet, zeigt, daß der Dichter mit Aufmerksamkeit alles verfolgte, was er wohl für seine Zwecke brauchen konnte, und sich vielleicht auch über das Wesen des spez. Gewichts klar war. Mit dem unberechtigterweise nur seines Alchemistentums wegen genannten Dr. Dee war er bekannt. Jedenfalls denkt er an den Glasschliff, mit dem dieser Menschen in eine Art hypnotischen Zustand versetzte, in dem ihnen Gaukelbilder erschienen, wenn er von einem Glas spricht, „in das ein Prophet schaut und künftige Übel erblickt.“ Äußerungen, die Kenntnisse auf kosmetischem Gebiet verraten, finden sich ebenfalls in großer Menge. In nicht allzu ferner Zeit hofft Redner, in einem selbständigen Werk das Ergebnis seiner Studien, das Bruchstückweise schon erschienen ist, gesammelt erscheinen lassen zu können.

31. Abteilung.

Gerichtliche Medizin und soziale Medizin, zugleich VII. Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche Medizin.

J. Kratter, Graz: „Eine tödliche Physostigminvergiftung, nebst Bemerkungen über den forensischen Nachweis.“ Am 5./11. 1910 kam im forensischen Institute der Universität Graz der 23jährige Apotheker Heinrich v. T. zur sanitätspolizeilichen Leichenöffnung. Er war in einem Hotel unter Umständen tot aufgefunden worden, die zunächst an eine Arsenvergiftung denken ließen. Die erhobenen Leichenbefunde widersprachen dieser Annahme, und es war auch tatsächlich die darauf gerichtete chemische Untersuchung von Leichenteilen negativ ausgefallen. Dagegen deuteten die Leichenbefunde auf ein örtlich leicht irritierendes, durch zentrale Atmungslähmung tödlich wirkendes Nervengift hin. Auffallend verengte Pupillen ließen die Annahme wahrscheinlich erscheinen, daß es sich um Physostigmin (Eserin) handeln könnte. Da bei der Seltenheit tödlicher Physostigminvergiftungen, von denen in der Literatur bisher nur ein Fall verzeichnet ist, über Leichenbefunde bei dieser Vergiftung nichts bekannt war, konnte nur die nachfolgende chemische Untersuchung, die auch vom Vortr. ausgeführt wurde, entscheidend sein. Es wurde mittels der bekannten Physostigminreaktion, -blaureaktion und -grünreaktion, sowie durch das positive Ergebnis des am Menschenauge ausgeführten physiologischen Versuches das Gift nicht nur im Mageninhalt, sondern auch in der Leber, der Milz, den Nieren, im Blute und im Harn nachgewiesen. Auch die Fäulnisfestigkeit wurde geprüft und festgestellt, daß Physostigmin in faulen Leichenteilen noch nach 8½ Monaten sicher nachweisbar ist.

Als Gesamtergebnis der Untersuchung dieses, bisher einzigen nach allen Richtungen genau erforschten Falles einer tödlichen Physostigminvergiftung wurde folgendes festgestellt:

1. Die Leichenbefunde dieser Vergiftung sind ähnlich wie bei allen Vergiftungen mit Pflanzenalkaloiden und von solcher Art, daß sie allein eine sichere Diagnose nicht gestatten. Wohl aber kann die beobachtete Pupillenenge, sowie ein eigenartiger Reizzustand des Magens und ungewöhnlicher Kontraktionszustand des Dickdarmes neben allgemeinen Erstickungsbefunden mit Gehirnhyperämie schon an der Leiche die Vermutung einer Physostigminvergiftung nahelegen.

2. Entscheidend ist die bei Einhaltung erprobter chemischer Methoden (die genau geschildert wurden) nicht allzu schwere Isolierung des Giftes aus den Leichenteilen, welche höchst charakteristische und eindeutige chemische Identitätsreaktionen und schließlich den physiologischen Versuch am Auge möglich macht.

3. Das Physostigmin hat sich für einen Zeitraum von 8½ Monaten als fäulnisbeständig erwiesen.