

Richtung, also ohne Sprung sich ändernd. Zum Beispiel wechselt die Wellenlänge des Lichtes, wenn überhaupt, im Krystall ganz allmählich mit der Richtung.

Schließlich ist nicht zu verkennen, daß auch die chemischen Eigenschaften der krystallinen Materie wenigstens in quantitativem Sinne, und zwar wie es scheint, diskontinuierlich variieren. Das zeigt sich z. B. an Lösungspräparaten von Gips, Kalkspat und Steinsalz. Die Intensitätskurven chemischer Vorgänge an krystalliner Materie weisen beim Verfolg der Richtung, in der sie voranschreiten, deutliche Knicke auf.

So treten denn homogenes Wesen und gesetzmäßiger Wechsel der Eigenschaften mit der Richtung als besonders bedeutsame Charakterzüge der krystallinen Materie heraus.

Diese Hauptprinzipien des Krystallins versinnbildlichen die sog. Raumgitter bzw. regelmäßigen Punktsysteme, aus denen man sich die Krystalle aufgebaut denkt. Deren geometrische Verhältnisse und die chemischen Umstände des sog. Polymorphismus, der Isomorphie, auch die Eigenart mancher krystallinen Stoffe, sich ohne Gefährdung des Krystallgebäudes kristallographisch-chemisch ab- und umbauen zu lassen, werden auf Grund der Raumgittertheorie durchaus verständlich. Daß es bisher nicht gelang, in optischer Hinsicht den regelmäßig lückigen Punktgitterbau der Krystalle sichtbar zu machen, liegt an der gegenüber der Feinheit der Moleküle und ihrer Abstände doch immerhin ungeschlachten Art der Wellen des gewöhnlichen Lichtes. Die fundamental wichtigen Versuche L a u e s und seiner Mitarbeiter haben in der Hinsicht Wandel geschaffen, insofern es scheint, daß der Aufbau gewisser Krystalle aus regelmäßig angeordneten submikroskopischen Teilchen sich durch die Beugungsbilder der sehr kleinwelligen, also den molekularen Verhältnissen besser angepaßten Röntgenstrahlen bekundet.

Wie der Vortr. zum Schluß hervorhob und demonstrierte, steht nach all diesen Erfahrungen die krystalline Materie in ausgeprägtem Gegensatz zu den allseitig symmetrischen amorphen Stoffen. Zwar kann man in letzteren überraschende Annäherungen an das Krystalline im geometrischen und optischen Verhalten durch gerichtete mechanische Beanspruchung zuwege bringen. Indes wird dadurch das Amorphe nicht zum normalen Krystall, dessen Grundzug, auch ohne den Zwang äußerer Momente, lediglich unter dem Einfluß innerer Kräfte, in allen Teilen homogene Gruppierung der Partikel aufzuweisen, hierbei nicht erreicht wird.

Alles in allem genommen erscheint in der Tat, wie der Vortr. heraus hob, die krystalline Materie als eine wunder-same Welt voll allgemein wichtiger Aufgaben für den natur-

wissenschaftlichen Forscher. Ein jedes Körnchen, des in so gewaltiger Menge beim Bau der Erde verwendeten Materials ist ein Mikrokosmos, dessen Erkundung nicht nur den wissenschaftlichen Sinn befriedigt, sondern auch das künstlerische Gemüt durch die Schönheit der Erscheinungen erfreut, mit welcher der krystalline Stoff dem Experimentator sein Wesen erschließt.

Von den vielen geselligen Veranstaltungen seien die glänzenden Empfänge bei Hofe (etwa 3000 Teilnehmer) und im Rathaus der Stadt Wien sowie der Ausflug auf den Semmering hervorgehoben. Von den Ausstellungen seien die Ausstellung „Anwendung der Photographie in Naturwissenschaft und Medizin“, und die „III. Internationale pharmazeutische Ausstellung“ erwähnt.

Von den geschäftlichen Verhandlungen sei folgende Resolution wiedergegeben, über die bis zur nächstjährigen Beschlußfassung auf der Tagung in Hannover diskutiert werden soll:

Resolution.

1. Daß im Interesse der verschiedenen Disziplinen auf naturwissenschaftlich-medizinischem Gebiete zum Zwecke der Verbesserung der Abteilungssitzungen auf der Naturforscherversammlung und um auch dort gute allgemeine Vorträge zu ermöglichen, die großen allgemeinen Vereine auf naturwissenschaftlich-medizinischem Gebiete sich gemäß des ev. zu reformierenden § 16, Absatz 2 der Geschäftsordnung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte an der Organisation beteiligen.

2. Daß diese Gesellschaften unter Änderung der Satzungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte im Ausschuß der Gesellschaft entsprechend Vertretung finden.

3. Daß bei einer Änderung der Satzungen der Naturforschergesellschaft vorzusehen ist, um vorbildlich für andere Gesellschaften zu wirken, die Naturforscherversammlung nur alle zwei Jahre tagen zu lassen, wobei es dann den anderen Gesellschaften überlassen bleibt, ob sie ihre jährliche oder mehrjährige Versammlung unabhängig oder gemeinsam mit der Naturforscherversammlung halten wollen.

4. Daß die Tagung der Naturforschergesellschaft wenn möglich verkürzt und die geselligen Veranstaltungen vereinfacht werden.

5. Daß die Naturforschergesellschaft eine Zentralstelle für Veranstaltung von Kongressen aller Art auf medizinisch-naturwissenschaftlichem Gebiete organisiert, um als Informationsstelle für alle derartigen Veranstaltungen zu dienen.

Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

Abteilung 5.

Chemie und Elektrochemie.

Montag, den 22. September.

G. Ciamician und F. Silber, Bologna: „Über Autoxydation einiger Ketone im Lichte.“ Als Fortsetzung der bekannten Untersuchungen über chemische Lichtwirkungen, welchen die Vff. seit einer Reihe von Jahren obliegen, hält der eine von ihnen (Prof. Ciamician) einen kurzen Vortrag über die in der Überschrift angedeuteten photochemischen Reaktionen. Es wird darin gezeigt, daß einige Ketone bei der Oxydation im Lichte eine ähnliche Spaltung erleiden, wie bei der Photohydrolyse, welche öfters die Autoxydation begleitet. Es wurden untersucht die Ketone: Auton, Cyclohexanon, die drei isomeren Methylcyclohexanone und das Methylheptenon.

Das Aceton zerfällt bei der Autoxydation im Licht in Ameisensäure und Essigsäure. Das Cyclohexanon zerfällt durch Hydrolyse in normale Capronsäure und durch Oxydation in Adipinsäure.

Die drei Methylcyclohexanone verhalten sich in ähnlicher entsprechender Weise.

Das Methylheptenon erfährt bei der Autoxydation eine stufenweise fortschreitende Sauerstoffablagerung, welche schließlich zur Spaltung in Aceton und Lävulinsäure führt.

Die Autoxydation im Licht, d. h. die durch das Licht

bewirkte Aufnahme von freiem Sauerstoff, führt zu denselben Produkten, die sonst nur durch Anwendung starker Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Kaliumpermanganat, zu erzielen sind.

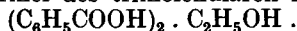
Die Autoxydationen spielen in der Natur eine große Rolle, und es ist besonders die natürliche Desinfektion durch das direkte Sonnenlicht ihnen zuzuschreiben.

Prof. Dr. M. A. Rosanoff, Worcester, Mass. U. S. A.: „Über die Dynamik der Esterbildung und Hydrolyse, mit spezieller Rücksicht auf das Viktor Meyersche Estergesetz.“ Vor einigen Jahren veröffentlichte Vortr. gemeinschaftlich mit einem seiner Studenten eine Reihe von Messungen in bezug auf die Viktor Meyersche Esterregel. Nach dieser Regel verlangsamt bekanntlich ortho-Substitution die Esterifizierungsgeschwindigkeit aromatischer Säuren sehr beträchtlich. Ihre Messungen fielen im Einklang mit der Esterregel aus, und es gelang, selbst die Esterifikationsgeschwindigkeit der diortho-substituierten Säuren zu messen, deren Reaktionsgeschwindigkeit unter gewöhnlichen Bedingungen so gering ist, daß von vielen Seiten diese Säuren als überhaupt nicht esterifizierbar angesehen wurden. Es interessierte aber hauptsächlich der Umstand, daß V. Meyers Hypothese über die Ursache der Verlangsamungen mit einigen unserer Beobachtungen nicht zu stimmen schien. Vortr. hat im Auge namentlich die wohlbekannte Hypothese der sterischen Verhinderungen. Diese Hypothese, die von

Viktor Meyer nach dem Auffinden seiner Esterregel aufgestellt wurde, sagt aus, daß die Verlangsamungen dadurch verursacht werden, daß die o-Gruppen körperlich die Carboxylgruppe bedecken und also rein mechanisch das Alkoholmolekül verhindern, sich der Carboxylgruppe zu nähern und mit ihr zu reagieren.

Die Studie, über die Vortr. anschließend berichtet, hat ihn zu einem ganz verschiedenen Begriffe von der Ursache der Viktor Meyerschen Verlangsamungen geführt. Dieser Begriff, wie er weiter zeigen wird, fließt direkt aus einer neuen Theorie des Mechanismus der Esterbildung und Esterhydrolyse, die auf folgendem Fundamentalsatze basiert:

Die Esterifikation und Esterhydrolyse sind trimolekulare Reaktionen und finden durch die Bildung eines Komplexes statt, der aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Alkohol besteht. Z. B. im Falle der Benzoesäure ist die Formel des trimolekularen Komplexes



Vortr. erwähnt die wichtigeren Experimentaltatsachen, die diesen Satz bestätigen.

1. Wenn die Esterifikation von der Bildung eines Komplexes abhängt, so sollen alle Substanzen von hoher dissoziierender Kraft als negative Katalysatoren wirken, dadurch daß sie den aktiven Molekülkomplex aufzulösen streben und dessen vorhandene Menge also herabsetzen. In der Tat wirkt Wasser, wie schon von Heinrich Goldschmidt, Kailan und Lapworth bei der indirekten und von uns auch bei der direkten Esterifikation beobachtet wurde, als starker negativer Katalysator. (Der Vortr. demonstriert eine Tabelle.)

2. Umgekehrt hängt die Esterifikation von der Bildung eines intermediären Molekülkomplexes ab, so sollen assoziierende Substanzen die Menge dieses aktiven Komplexes zu vergrößern streben und dadurch also als positive Katalysatoren erscheinen. Von dieser Betrachtung geleitet, studierten sie den Effekt neutraler, aber assoziierend wirkender Substanzen wie Benzol, Äthylbromid u. dgl. In allen Fällen fanden sie tatsächlich den Reaktionsgang in hohem Maße beschleunigt.

3. Auf dynamisch-chemischem Wege aber fanden sie eine ganz direkte Bestätigung des obigen Satzes. Wenn nämlich der aktive Komplex durch das Zusammenkommen von 2 Säuremolekülen und 1 Alkoholmolekül entsteht, so soll die Esterifikation als trimolekulare Reaktion erscheinen. Die klassischen Resultate von Berthelot und Peande St. Gilles, in der theoretischen Behandlung von Guldberg und Waage und von van't Hoff zeigen die Esterbildung, gemäß den Lehrbüchern von Ostwald, Nernst, van't Hoff u. a. als eine bimolekulare Reaktion. Ja, es sind Esterbildung und Hydrolyse ganz allgemein als das Muster einer umkehrbaren Reaktion zweiter Ordnung angegeben. Nun führten aber Berthelot und Peande St. Gilles ihre Versuche in ganz primitiver Weise aus, und ihre Resultate sind durch große experimentelle Fehler getrübt. Die Reaktionsgemische waren ohne Thermostat einfach der Temperatur des Laboratoriums ausgesetzt. Zwischen Tag und Nacht, besonders zwischen Sommer und Winter bei den längeren Versuchen, variierte aber die Temperatur sehr beträchtlich und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Kurz gesagt, jene Versuche können gar nicht gebraucht werden, um über die Ordnung der Reaktion zu entscheiden. In ihren jetzigen Messungen, deren Beschreibung Vortr. leider nicht unternehmen kann, gelang es ihnen, die Versuchsfehler auf etwas weniger als $\frac{1}{10}\%$ herabzusetzen. Die Ergebnisse ihrer etwa 70 Experimentalreihen zeigen übereinstimmend, daß die Esterifikation wie auch die Esterhydrolyse genau trimolekulare Reaktionen sind.

Speziell angestellte Einzelversuche zeigten ferner, daß die Esterifikation in bezug auf die Säure bimolekular und in bezug auf den Alkohol unimolekular ist.

Vortr. kehrt darauf wieder zur Frage nach der Ursache der durch die Esterregel beschriebenen Verlangsamungen zurück. Vor mehreren Jahren führte A u w e r s eine Reihe von eingehenden Untersuchungen aus über die Molekular-

gewichte von o-, m- und p-Isomeren unter gleichen Bedingungen. Er untersuchte 40 Anilide, 52 Phenole, 36 Derivate der o- und p-Oxyazobenzole und zahlreiche Derivate der Benzoesäure. Die Ergebnisse zeigen ohne Ausnahme, daß o-Verbindungen eine viel schwächere Tendenz haben zur Bildung von komplexen Molekülen als ihre m- und p-Isomeren. Wenn aber die oben vorgeschlagene Anschauung richtig ist, und die Esterifikationsgeschwindigkeit von der vorhandenen Menge aktiver Komplexe abhängt, dann sollen o-substituierte Säuren langsamer reagieren als die m- und p-Isomeren, augenscheinlich, weil sie verhältnismäßig eine geringere Menge aktiver Komplexe bilden. Die Esterregel folgt dann so unmittelbar und ungezwungen aus dem Begriffe der Bildung eines intermediären Molekülkomplexes bei dem Esterifikationsvorgang, und die Hypothese der sterischen oder Volumverhinderungen erscheint wenigstens nicht unentbehrlich.

Im Falle der zweifach o-substituierten Säuren fand A u w e r s fast gar keine Bildung komplexer Moleküle. Dementsprechend ist auch die Esterifikationsgeschwindigkeit dieser Säuren fast Null.

Noch eine andere Reihe von Experimentaltatsachen stimmt mit diesen Betrachtungen überein. Im allgemeinen, je größer die Tendenz einer Substanz sich elektrolytisch zu dissoziieren, desto schwächer ist ihr Bestreben, komplexe Moleküle zu bilden und vice versa. Im Einklang mit diesem Prinzip sind die o-Säuren, die nach A u w e r s nur wenig assoziiert sind, verhältnismäßig stark dissoziiert.

Die Dissoziationskonstanten der zweifach o-substituierten Säuren, die nach A u w e r s fast gar nicht assoziiert sind, und deren Esterifikationsgeschwindigkeit fast Null ist, sind im Vergleiche zu den anderen Konstanten ungeheuer groß.

Der Theorie des Vortr. nach soll also die allgemein stärkere von zwei gegebenen Säuren langsamer verestern als die schwächere. Es kann aber dieses Prinzip nur dann streng gelten, wenn einerseits die gegebenen Säuren isomer sind (denn sonst ist ihr Verhalten eigentlich nicht vergleichbar), und wenn andererseits die katalytischen Bedingungen in beiden Fällen genau dieselben sind. Leider kann Vortr. auch auf diesen Punkt nicht näher eingehen. Nur betont er nochmals, daß nach der Assoziationstheorie o-substituierte Säuren deshalb langsamer verestern, weil sie stärker sind als ihre Isomeren und also eine schwächere Tendenz haben, aktive Komplexmoleküle zu bilden. Ebenso benehmen sich stärkere Säuren, bei welchen von sterischen Verhinderungen schon gar nicht die Rede sein kann.

Bei seinen Studien über den Einfluß von o- und m-Substitution auf das Molekulargewicht gelöster Verbindungen fand A u w e r s, daß während o-Substitution in der gelösten Substanz ihre Assoziation herabsetzt, bewirkt o-Substitution im Lösungsmittel umgekehrt eine Vermehrung der Assoziation gelöster Moleküle. Da aber nach Theorie des Vortr. die Esterifikationsgeschwindigkeit gelöster Substanzen von der Menge gebildeter Molekülkomplexe bestimmt ist, so erwartete er, daß die Esterifikation von Benzoesäure mit Äthylalkohol sich schneller in o-Xylol, z. B. als in m-Xylol abspielen würde. Er maß demgemäß die Reaktionsgeschwindigkeit von Benzoesäure in zwölf neutralen o- und m-substituierten Lösungsmitteln und fand tatsächlich, daß in allen o-Lösungsmitteln die Reaktion erheblich schneller fortschreitet als in den entsprechenden m-Lösungsmitteln.

Diese Erscheinung, auf deren Entdeckung Vortr. und Mitarbeiter von der Assoziationstheorie geleitet wurden, ließe sich kaum durch die Hypothese der mechanischen Verhinderungen erklären. — Vortr. erläuterte seine Ausführungen durch Tabellen und Kurven.

F. Emich und J. Donar, Graz: „Demonstrationen zur quantitativen Mikroanalyse.“

H. Franzen, Karlsruhe: „Über die Salze des Formaldehyds.“

A. Skita, Karlsruhe: „Platin- und Palladiumkatalysen.“

J. R. Rydberg, Lund: „Das System der Grundstoffe.“

F. Raschig: „Über Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd.“ Der Vortr. hält gegenüber den Bemängelungen von Ernst Müller (Angew. Chem. 25, 324

[1912]) daran fest, daß der hellgrüne Körper, der beim Einleiten von Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff entsteht, Stickstoffhexoxyd, NO_3 , ist. Beim Auswaschen des Körpers mit flüssigem Stickstoff verliert er einen Teil seines Sauerstoffgehaltes und geht in einen Körper von der Zusammensetzung NO_2 oder N_2O_4 über, der aber nicht mit dem bekannten Stickstofftetroxyd identisch ist. Er stellt vielmehr in fester Form dasselbe Isostickstofftetroxyd vor, dessen Bestehen in Gasform schon vor längerer Zeit vom Vortr. nachgewiesen wurde.

F. R u s s: „Ein Demonstrationsversuch über die Bildung von Aluminiumnitrid.“ Aluminium kann in Stickstoff unter Bildung von Aluminiumnitrid unter ähnlich starker Lichterscheinung wie sie bei der Verbrennung in Sauerstoff austritt, zur Reaktion gebracht werden, falls das als feinstes Pulver vorliegende Material an einer Stelle auf die erforderliche hohe Zündungstemperatur gebracht wird. Eine Versuchsanordnung, welche die geschilderte, exotherm verlaufende Bildung des Nitrids zu verfolgen gestattet, wird demonstriert. Für die präparative Darstellung dieses, durch das Serpeksche Verfahren der Überführung des atmosphärischen Stickstoffs in Ammoniak, technisch wichtig gewordenen Stoffes, wird ein auf dem Prinzip innerer Widerstandserhitzung aufgebauter Ofen angegeben. Dieser Ofen kann auch für viele andere erst bei hohen Temperaturen einsetzende Reaktionen, die im Vakuum oder in Gegenwart von bestimmten Gasen durchgeführt werden sollen, Verwendung finden.

F. Bergius, Hannover: „Über den Steinkohlenbildungsprozeß.“

Dienstag, den 23. September.

F. Pregl, Innsbruck: „Über organische quantitative Mikroanalyse.“

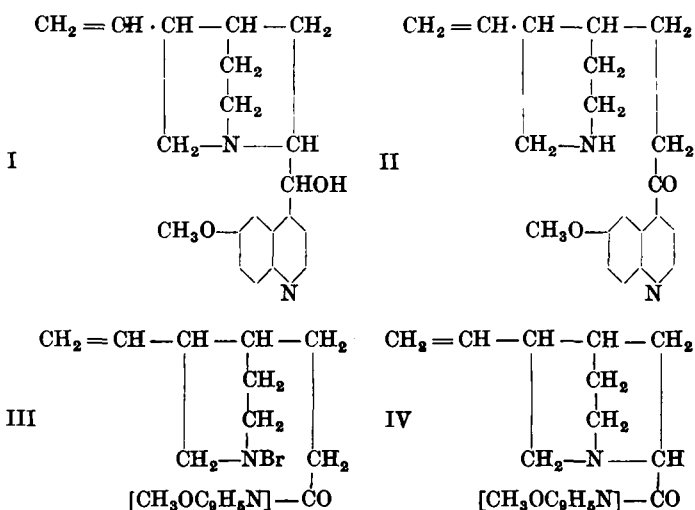
Prof. H. Biltz, Breslau: „Neuere Arbeiten in der Harnsäuregruppe.“ Der Vortr. berichtet über die Fortsetzung seiner Arbeiten in der Harnsäuregruppe, an der sich die Herren Dr. Strufe, Dr. Damm und Heyn beteiligt hatten. Es ist gelungen, eine größere Zahl von Harnsäureglykolen, von Harnsäureglykoldialkyläthern und von Chlorisoharnsäuren zu gewinnen. Durch Einwirkung von Salzsäure werden aus den Harnsäureglykoläthern die Harnsäureglykolhalbäther erhalten. Diese haben ein besonderes Interesse dadurch, daß sie eine Brücke zu den Pseudoharnsäuren bilden: sie können durch Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung in Pseudoharnsäuren übergeführt werden, und andererseits können sie aus ihnen mit Alkohol und Chlor wieder aufgebaut werden, so daß man sie auch als 5-Alkoxypseudoharnsäuren auffassen kann. Entsprechende 5-Chlorpseudoharnsäuren ließen sich durch Chlorieren von Pseudoharnsäuren — zum Teil auch von einigen Harnsäuren — erhalten; Reduktion führte diese Chlorpseudoharnsäuren in Pseudoharnsäuren zurück; Einwirkung von Alkohol gab die eben erwähnten 5-Alkoxypseudoharnsäuren, während mit Wasser die Harnsäureglykole entstanden. Die in diesen Versuchsreihen zutage tretenden neuen und unerwarteten Beziehungen zwischen Harnsäuren und den entsprechenden Pseudoharnsäuren könnten in den Formeln der Pseudoharnsäuren dadurch zum Ausdruck gebracht werden, daß man die Pseudoharnsäuren als 4,5-Dihydro-5-oxypseudoharnsäuren auffaßt. Doch sei diese Formel nur als Ausdruck der bis jetzt erhaltenen Ergebnisse der Arbeit und noch nicht als endgültige Formulierung gegeben. Möglich ist auch, daß an einer Stelle der Umsetzungen der Ringschluß der Pseudoharnsäurederivate zum Doppelringssystem der Harnsäurederivate erfolgt.

R. Scholl, Kroisbach: „Zur Kenntnis des Alizarins.“

A. Eckert, Prag: „Über neue Derivate des Anthrachinons.“

Paul Rabe, Prag: „Partielle Synthesen bei Chinaalkaloiden.“ Die Chinaalkaloide lagern sich nach Pasteur und v. Miller und Rohde in die sog. Chinatoxine um. So z. B. liefert das Chinin das Chinotoxin. Diesen Vorgang illustrieren, wie der Vortr. 1908 in Fortführung der Untersuchungen seiner Vorgänger, insbesondere v. Millers und

Rohdes, Königs und Skraups bewies, die Formeln I und II.



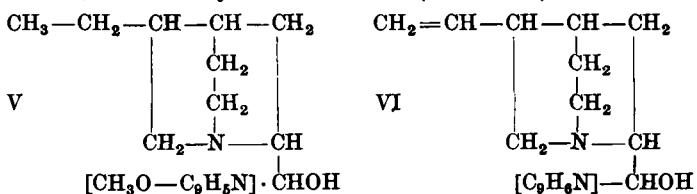
Die Rückverwandlung der Chinatoxine in die Chinaalkaloide konnte direkt noch nicht erreicht werden. Wohl aber indirekt. Es wurden die Chinatoxine (Chinotoxin, Dihydrochinotoxin, Cinchotoxin, Dihydrocinchotoxin) durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in Bromine und diese Bromine durch Abspaltung eines Moleküles Bromwasserstoff in Verbindungen verwandelt, die mit den Produkten der gemäßigten Oxydation der Chinaalkaloide, mit den sog. Chinaketonen (Chininon, Dihydrochinonin, Cinchoninon, Dihydrocinchoninon) identisch sind.

Durch die beiden ersten Schritte der Rückverwandlung wird also das den Chinaalkaloiden eigentümliche Ringsystem mit Brückenbindung, der Chinuclidinkern regeneriert. Zur Veranschaulichung dienen die Formeln II bis IV.

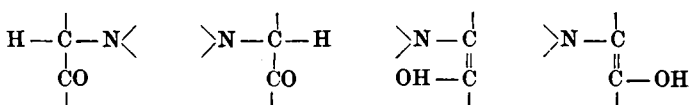
Der dritte Schritt besteht in der Reduktion der Chinaketone zu den Chinaalkaloiden selbst.

Als bestes Reduktionsmittel bot sich elementarer Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium dar.

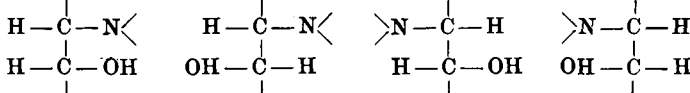
Die Vereinigten Chininfabriken vorm. Zimmer & Co., Frankfurt a. M., haben mit Hilfe der genannten Methode die vinylhaltigen Chinaalkaloide (Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin) zu den ebenfalls in der Chinarinde befindlichen äthylhaltigen Basen (Dihydrochinin, Dihydrochinidin, Dihydrocinchonin, Dihydrocinchonidin) reduziert. Eigene Versuche lehrten, daß das Carbonyl der Chinaketone in der gleichen Weise reduzierbar ist. So ging aus dem Chininon und dem Dihydrochinonin ein und dasselbe Alkaloid hervor, das Dihydrochinin (Formel V).



Die Theorie sieht aber die Bildung von drei weiteren mit Dihydrochinin stereoisomeren Verbindungen voraus. Die Chinaketone zeigen nämlich die Erscheinung der Mutarotation, indem sich in ihren Lösungen ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den stereoisomeren Keto- und Enolformen



herstellt. Demnach leiten sich theoretisch von jedem der erwähnten Chinaketone durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an das Carbonyl vier sekundäre Alkohole



ab. Das sind insgesamt 16 Verbindungen, acht vinylhaltige und acht äthylhaltige. Von ihnen fand man die Hälfte in der Chinarinde.

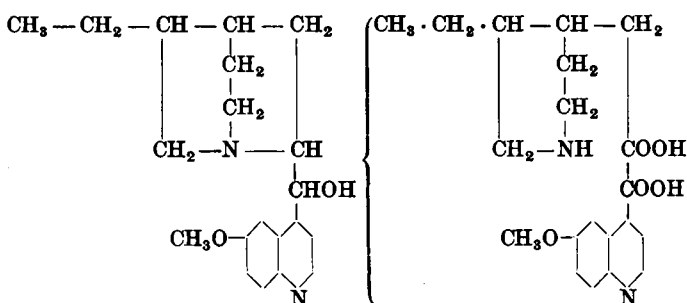
Auf die geschilderte Weise wurden bisher synthetisiert und gegebenenfalls identifiziert

in der Dihydrochinreihe: Dihydrochin, Dihydrochinidin, Körper vom F. 123°;

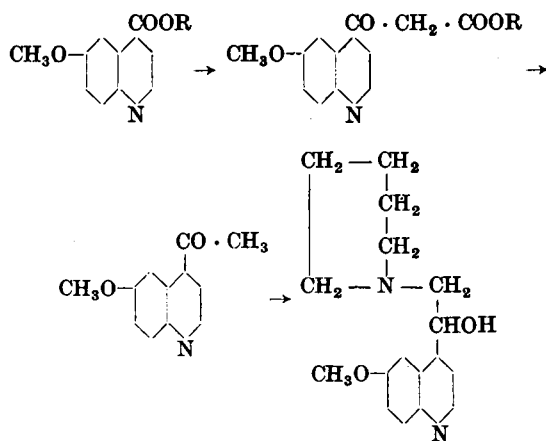
in der Dihydrocinchonreihe: Dihydrocinchonin, Dihydrocinchonidin, Körper vom F. 106°, Körper vom F. 126°.

Um zu den acht vinylhaltigen Vertretern der Chinin- und Cinchonreihe zu gelangen, muß man sich an Stelle der Reduktionskatalyse eines anderen Verfahrens bedienen. Trotz entgegenstehender Schwierigkeiten (Zahl der Isomeren, verschiedene Angriffsstellen im Molekül) konnte nach früheren Versuchen aus Cinchonin mittels Natrium und Alkohol oder mittels Eisenfeile und Essigsäure das Cinchonin (Formel VI) synthetisiert werden.

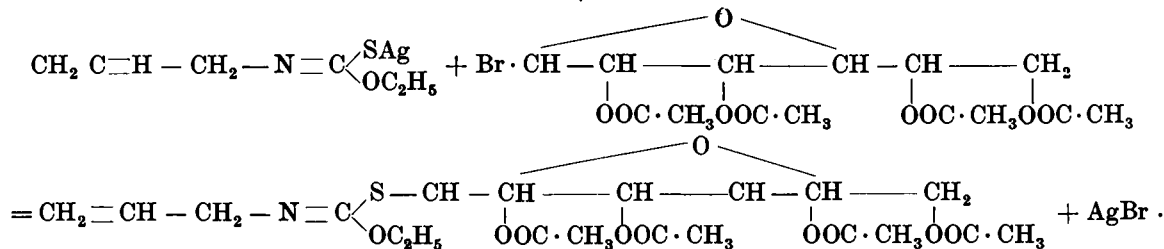
Das nächste Ziel der synthetischen Versuche ist der Aufbau der Chinatoxine. Die Wege ergeben sich ohne weiteres von selbst und sind zum Teil schon in Publikationen des Votr. angedeutet. Man könnte beispielsweise zur Synthese des Dihydrochinins die Spaltungsprodukte des Dihydrochinens (F. 80–81°)



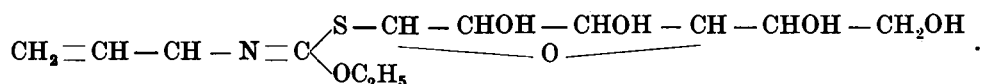
nämlich das Cincholoipon und die Chininsäure benutzen, und die Erfahrungen, gewonnen bei dem Aufbau des Methoxychinolylpiperidinoäthanol vom F. 99 bis 101°, verwerten.



M. Freund, Frankfurt a. M.: „Über die elektrolytische Reduktion des Cinchonins.“



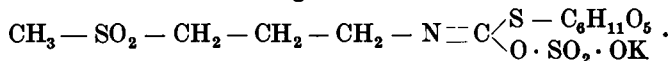
Durch die Behandlung mit kalter Barytlauge lassen sich die Acetylgruppen leicht abspalten, und man gelangt so zu



Wilhelm Schneider, Jena: „Über Senfölglykoside.“ Die Senfölglykoside, die besonders in den Pflanzen aus der Familie der Cruciferae vorkommen, scheinen allgemein aus Glykosiden dieser Pflanzen durch Einwirkung des Enzyms Myrosin abgespalten zu werden. Bisher waren nur zwei Senfölglykoside, das Sinigrin (auch myronsaures Kalium genannt) und das Sinalbin in reinem kristallisierten Zustande gewonnen worden. Ihre Konstitution wurde durch die Arbeiten von Gadamers bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt. Auf der vorjährigen Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte berichtete der Votr. über Versuche, das Glykosid des Cheirolins des merkwürdigen, eine Sulfongruppe enthaltenden Senföls aus dem Goldlacksamen zu gewinnen. Inzwischen sind die Bemühungen fortgesetzt und zu dem ersehnten Ziele geführt worden. Das, wie früher ausgeführt, aus dem Goldlacksamen mit Hilfe von absolutem Alkohol extrahierbare Rohprodukt ließ sich durch Entfernung der ihm anhaftenden Verunreinigungen durch Bleioxyd und Bleiessig in eine schön kristallisierte, farblose Verbindung verwandeln, die das gesuchte reine Glykosid des Cheirolins, also ein neues Senfölglykosid, darstellt. Die Verbindung, die der Votr. mit dem Namen Glucocheirolein belegt, hat die Zusammensetzung



und ist ein völliges Analogon des Sinigrins. Durch Myrosin wird es unter Bildung von Cheirolin zerlegt. Gegen Silbernitrat verhält es sich analog wie das Sinigrin: Unter Abspaltung von Glykose entsteht das Cheirolinsilbersulfat, das beim Kochen mit wässrigen Chloriden glatt Cheirolin neben Chlorsilber liefert. Es enthält ferner wie das Sinigrin Schwefelsäure in esterartiger Bindung. Die Konstitution des Glucocheirolins ist demnach analog der des Sinigrins aufzufassen und unter Zugrundelegung der Sinigrinformel von Gadamers wie folgt auszudrücken:



Weiter hat es der Votr. unternommen, auch andere bisher noch nicht isolierte Senfölglykoside in kristallisiertem Zustande zu gewinnen. So zunächst das nach Gadamers höchst wahrscheinlich in *Lepidium sativum* und *Tropaeolum majus* vorkommende Glykosid des Benzylsenföls. Die bisher angestellten Versuche sind zwar noch nicht völlig zum Abschluß gelangt, haben jedoch schon ein sehr bemerkenswertes Resultat gezeitigt. Es hat sich herausgestellt, daß die Zuckerkomponente des Glykosids aus *Lepidium sativum* (einer Cruciferae) zwar ebenso wie bei den andern untersuchten Senfölglykosiden Traubenzucker ist, das Glykosid aus *Tropaeolum majus* (einer Tropaeolaceae) jedoch enthält nicht Traubenzucker, sondern ein noch nicht näher charakterisiertes, nicht reduzierendes Polysaccharid, obwohl aus ihm nach Gadamers ebenso wie aus dem *Lepidium*-glykosid Benzylsenföl bei der Hydrolyse entsteht.

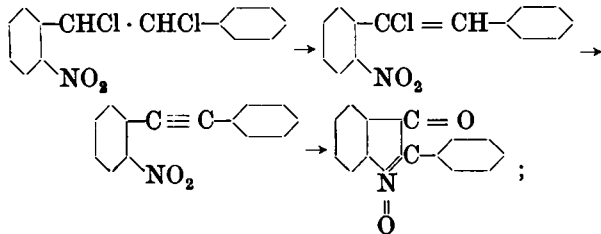
Endlich hat der Votr. seine ebenfalls in Münster vorgetragenen Vorversuche zur Synthese von Senfölglykosiden in der dort angedeuteten Richtung inzwischen fortgesetzt. Es wurde gefunden, daß sich die Silbersalze von Sulfurethanen unter geeigneten Bedingungen z. B. bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel mit Acetobromglucose unter Bildung von acetylierten Glykosiden in folgender Weise umsetzen, z. B.

Sulfurethanglykosiden, wie z. B. im vorliegenden Falle zum Allylsulfurethanglykosid

Damit sind Verbindungen künstlich aufgebaut, die den natürlichen Senfölglykosiden nach G a d a m e r s Formulierung sehr nahe stehen müssen. Die nähere Untersuchung dieser synthetisierten Verbindungen wird zeigen, ob sie auch in ihren Eigenschaften den Senfölglykosiden ähneln, und ob ihr Verhalten zu Schlüssen für die Konstitution der Senfölglykoside herangezogen werden kann.

H. Meyer, Prag: „Über Mellihsäure.“

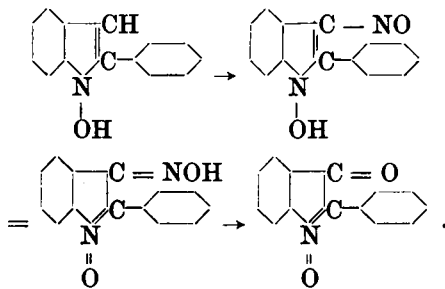
Paul Pfeiffer: „Lichtchemische Synthese von Indolderivaten.“ Setzt man Pyridinlösungen von Stilbenchloriden, die in o-Stellung zur $-\text{CHCl} \cdot \text{CHCl}-$ Brücke eine Nitrogruppe enthalten, dem Sonnenlicht aus, so entstehen in guter Ausbeute Phenylisatogene:



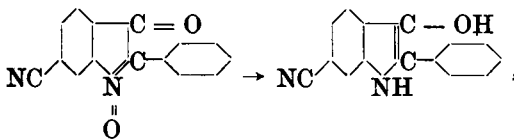
diese Verbindung kann man auch — entsprechend dem angewandten Schema — durch Belichtung der o-Nitro- μ -chlorstilbene und vor allem der o-Nitrotolane erhalten; im letzteren Falle haben wir es mit intramolekularen Umlagerungen zu tun.

Die Phenylisatogene sind so außerordentlich leicht zugänglich; außer dem Grundkörper, dem Phenylisatogen selbst, wurden nach dieser lichtchemischen Methode Nitro-, Cyan-, Carboxalkyl-, Carboxyl- und Methoxyderivate dargestellt. Sie sind im allgemeinen schön orangerot gefärbt; nur diejenigen Verbindungen, welche im Phenylkern in p-Stellung eine Methoxygruppe enthalten, besitzen eine violettrote Farbe (die Ausgangsmaterialien, die Nitrostilbenchloride, sind fast farblos).

Daß in den lichtchemischen Produkten das Ringgefüge des Indols vorhanden ist, ergibt sich vor allem aus der Tatsache, daß der einfachste Repräsentant der Verbindungsreihe identisch ist mit einem von Angeli und Angelico auf folgendem Wege synthetisierten Körper gleicher Zusammensetzung:



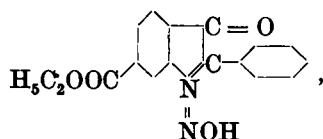
Daß sich die Phenylisatogene zu Phenylindoxylen reduzieren lassen, die in Lösung schön blau fluorescieren, z. B.



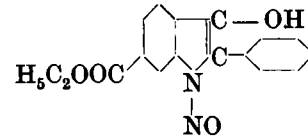
steht ebenfalls in bester Übereinstimmung mit den aufgestellten Formeln.

Die Gruppe $\text{>N}=\text{O}$ besitzt Ketoncharakter; sie reagiert mit Hydroxylamin (Einw. von salzs. Hydroxylamin in alkoholischer Lösung) gemäß dem Schema $\text{>N}=\text{O} + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{>N}=\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Dargestellt wurde z. B. das Oxim

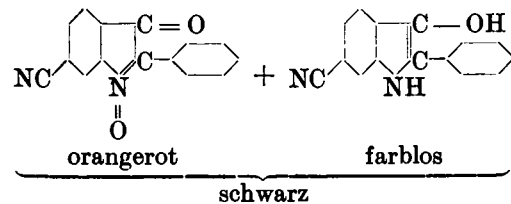


dem auch die tautomere Formel:



zukommen kann.

Der chinoide Charakter der Isatogene — sie sind als heterocyclische Fünfringchinone aufzufassen — ergibt sich am schönsten aus der Tatsache, daß sie chinhydrontartige Additionsprodukte geben; so konnte eine fast schwarze Molekülverbindung von Cyanphenylisatogen und Cyanphenylindoxyl von der Formel:



isoliert werden.

H. Wieland, München: „Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge.“ Ausgehend von früher gemachten Beobachtungen, nach denen fein verteilte Platinmetalle schon bei tiefen Temperaturen dehydrierend wirken, wurden biologisch wichtige Verbindungen nach der gleichen Richtung hin untersucht. Es ließ sich zeigen, daß Traubenzucker bei der Dehydrierung mit Palladiumschwarz bei Ausschluß von Sauerstoff schon in der Kälte Kohlendioxyd liefert. Milchsäure gibt Brenztraubensäure, daneben Essigsäure und Kohlendioxyd. Die meisten Reaktionen, die durch Oxydasen und Peroxydasen katalytisch beschleunigt werden, lassen sich auch als Dehydrierungsvorgänge auffassen; sie können — ohne daß Sauerstoff zugegen ist — mit Palladiumschwarz nachgeahmt werden und verlaufen damit gleichartig wie mit den organischen Fermenten. Für den Prozeß der Essigsäuregärung ließ sich der exakte Beweis erbringen, daß er nicht auf Grund einer Aktivierung des Sauerstoffs vor sich geht, daß es sich vielmehr um eine sukzessive Dehydrierung des Alkohols und des Aldehydhydrates zur Säure handelt. Der Luftsauerstoff hat hierbei nur die Funktion, den aktivierten Wasserstoff aufzunehmen. Zum Schluß wird am Beispiel des Schardingerschen Enzyms der Milch dargetan, daß die durch die sogenannten Reduktionsfermente vermittelten biologischen Reduktionen nichts anderes als die eine Seite eines Dehydrierungsvorganges darstellen.

K. H. Meyer, München: „Über Keto-Enol-Desmotropie.“

R. Wolfenstein, Berlin: „Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und den Siedepunkten.“ Der Vortr. zeigt aus gewissen Regelmäßigkeiten, die sich bei der Beobachtung der Siedepunkte organischer Basen unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Molekulavolumens ergab, daß die Basizität des Stickstoffs eine direkte Größe dieser Verhältnisse vorstellt, so daß man daraus einen Rückschluß auf die Stärke oder Schwäche stickstoffhaltiger Substanzen machen kann. Die experimentellen Versuche sind in der Piperidinreihe, die eine Grundbasis für Alkaloide bildet, durchgeführt worden, so daß die darauf bezüglichen Versuche für diese wichtige Körperklasse eine besondere Bedeutung hat.

Anton Skrabal, Graz: „Über die Temperaturkoeffizienten chemischer Reaktionen.“ (Eigenbericht des Vortr.) Van't Hoff hat zuerst gezeigt, daß der Quotient der Geschwindigkeiten für ein Temperaturintervall von 10° von Reaktion zu Reaktion nur wenig differiert und ziemlich oft in die Nähe von 2—3 fällt. Nach dieser „R. G. T.-Regel“ ist das Verhältnis der „Temperaturkoeffizienten“ zweier Reaktionen $\tau' : \tau$ oder die „Ausweichung“ von der Eins nicht viel verschieden, also von der Größenordnung 10° . Das gesamte vorliegende experimentelle Material beweist in der Tat, daß der Koeffizient meßbarer Reaktionen meist zwischen 1 und 6 liegt.

Aus Überlegungen, die lediglich die thermodynamischen Gesetze der Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore, sowie das kinetische Fundamentalgesetz, wonach die Geschwindigkeit potenzierten Konzentrationen proportional ist, zur Grundlage haben, läßt sich jedoch eine Gleichung herleiten, aus welcher hervorgeht, daß die Ausweichung unter Umständen von weit höherer Größenordnung sein muß. Dies trifft zu für langsame Reaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmendem Vorgang ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht vorgelagert ist. Solche Reaktionen verlaufen in einem Medium, das die eigentlich reagierenden Stoffe in komplexer Form enthält. Sie sind viel häufiger, als man gemeinlich annimmt. Aus den Geschwindigkeitskoeffizienten solcher Reaktionen lassen sich immer Gleichgewichtskonstante berechnen. Hierher gehören die schon lange bekannten und geübten Methoden der Bestimmung von Wasserstoff- und Hydroxylionkonzentrationen auf kinetischem Wege oder, was dasselbe besagt, die Ermittlung von Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und Basen oder der Hydrolysekonstanten ihrer Salze aus den Geschwindigkeitskoeffizienten säure- oder alkaliempfindlicher Reaktionen. Aber nicht nur einfache Dissoziationsgleichgewichte, sondern — wie der Vortr. auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft in Kiel 1911 gezeigt hat — auch komplizierte Oxydations-Reduktionsgleichgewichte lassen sich auf diesem Wege kinetisch ermitteln.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$\frac{k'}{k} = k^n \quad (1)$$

worin k' und k Geschwindigkeitskoeffizienten, k eine Gleichgewichtskonstante und n die Konzentrationspotenz im Zeitgesetz bedeutet. Führen wir in diese Formel die Isochore ein, so lautet dann die Gleichung in ihrer allgemeinsten Form

$$\frac{\tau'}{\tau} = e^{\frac{10}{RT(T+10)}(nQ_1 + qQ_2 + rQ_3 + \dots)} \quad (2)$$

Hierin bedeuten die indizierte Q die Wärmetönungen der Komplexbildungsreaktionen und die Summe $n + q + r + \dots$ die „Reaktionsordnung“. Parallel mit der Veränderung des Temperaturkoeffizienten geht die Änderung der Wärmetönung der Bruttogleichung vor sich. War Q die der ursprünglichen Reaktion, so ist die Wärmetönung der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden Reaktion

$$U = Q - (aQ_1 + bQ_2 + cQ_3 + \dots), \quad (3)$$

wenn a, b, c, \dots die Molekülkoeffizienten der Bruttogleichung sind. Setzen wir beispielsweise $Q_1 = Q_2 = Q_3 = \dots = 500$ und $n + q + r + \dots = 8$, so wird für die Temperatur $T = 273 + 25$ die Ausweichung $\tau' : \tau = 10 + 10$. Wenigstens einer der beiden Koeffizienten muß also abnorm sein.

Reaktionen mit derart extremen Temperaturkoeffizienten verlaufen mit außerordentlich kleiner Geschwindigkeit. In der Regel ist auch der Umsatz ein sehr geringer, d. h. der Vorgang verläuft wesentlich im Sinne der Gegenreaktion. Es besteht daher im allgemeinen wenig Hoffnung, derartige Reaktionen messend verfolgen zu können. Nur wenn das Zeitgesetz der Reaktion so beschaffen ist, daß die mit der Komplexbildung verknüpfte Verschiebung der Geschwindigkeit und des Gleichgewichtes durch Gegenmaßregeln, z. B. durch entsprechende Wahl der Konzentrationen der an der Zeitgleichung und am Gleichgewichte beteiligten Stoffe, mehr oder weniger wettgemacht werden kann, wird die Messung einer solchen Reaktion menschenmöglich.

Letzteres trifft zu für die vom Vortr. untersuchte Reaktion der Jodathbildung aus Jod und Hydroxylion, die nach hohen Potenzen der Konzentration der beiden letzteren Stoffe beschleunigt und nach einer hohen Potenz der Jodionkonzentration verzögert wird. Sie kann in einer Alkalilauge, in einer Carbonat-Bicarbonat- und in einer Essigsäure-Acetatlösung gemessen werden. Die in diesen drei Lösungen experimentell ermittelten Temperaturkoeffizienten sind 4, 45 und ca. 100. In guter Überein-

stimmung hiermit berechnen sich aus thermischen Daten die Werte 5, 45 und 117. Die beiden letzten Koeffizienten sind die größten bisher gefundenen.

Berücksichtigen wir die Erfahrungstatsache, daß sich die Koeffizienten im allgemeinen mit steigender Temperatur dem Werte Eins nähern, so ergibt die Diskussion unserer Gleichungen folgende Resultate:

Tiefe Temperaturen. Die Koeffizienten sind sehr groß und untereinander sehr verschieden. Sie sind um so größer, je langsamer die Reaktion, und je kleiner ihre Wärmetönung ist.

Mittlere Temperaturen. Langsame Reaktionen haben extreme Koeffizienten, und zwar entsprechen große Koeffizienten negativen Wärmetönungen, kleine, echtgebrochene Koeffizienten großen positiven Wärmetönungen. Rasche Reaktionen haben einen bei Eins gelegenen Koeffizienten.

Hohe Temperaturen. Die Komplexbildung ist ohne Einfluß auf die Temperaturkoeffizienten. Der Koeffizient aller Reaktionen ist gleich, wahrscheinlich immer gleich Eins.

Überblickt man die Verhältnisse im ganzen Gebiet der Temperatur und der Geschwindigkeit, so ist zu ersehen, daß äußerst rasche Reaktionen den Koeffizienten Eins haben, während äußerst langsame einen großen unechtgebrochenen, seltener einen kleinen echtgebrochenen Koeffizienten besitzen. Daraus geht indirekt hervor, daß Reaktionen mit meßbarer Geschwindigkeit ein kleiner, unechtgebrochener Koeffizient zukommt. Die R. G. T.-Regel ist alsdann folgendermaßen zu präzisieren: Die Wahrscheinlichkeit, bei meßbaren Reaktionen auf Koeffizienten zu stoßen, die außerhalb der engeren Grenze 2—3 oder der weiteren 1—10 fallen, ist eine geringe.

Max Trautz, Heidelberg: „Über Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierung.“ Nach einer kurzen Darstellung der Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, die der Redner vor vier Jahren aufgestellt hat, und die zurzeit die einzige allgemein anwendbare Theorie auf diesem Gebiete ist, wird gezeigt, welche Folgerungen auf die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionsteilnehmer sich ergeben. Die Darlegungen beziehen sich nur auf den theoretisch leichter zugänglichen Aggregatzustand, den Gaszustand. Wie Redner in der physikalischen Sektion gezeigt hat, lassen sich die Abnormitäten, die die spezifischen Wärmen der Gase bei tiefen Temperaturen zeigen, nicht nur durch die der klassischen Theorie widersprechende Quantentheorie darstellen, sondern auch durch eine Auffassung, die ganz der Erklärung der ehemaligen Dampfdichten durch Änderung der Molekülgröße gleicht. So sollen jetzt die anomalen spezifischen Wärmen durch eine Änderung des Molekülbauaus gedeutet werden. Ein zweiatomiges Molekül, z. B. das Wasserstoffmolekül, hat bei Temperaturen unter denen der flüssigen Luft die spezifische Wärme eines einatomigen Gases, wie Eucken zeigte. Das Verhalten scheint sich bei Gasen allgemein zu finden, daß sie bei sehr tiefen Temperaturen auf Grund ihrer spezifischen Wärme einatomig zu sein scheinen. Das läßt sich ganz im Einklang mit der theoretischen Physik dadurch deuten, daß man eine Isomerisation des gewöhnlichen Wasserstoffes annimmt, die bei tiefer Temperatur eintritt, ohne daß die Zahl der Moleküle eine Änderung erleidet, ohne daß also das Molekulargewicht der Moleküle verändert wird. Nur rücken die beiden Atome im Molekül in eine solche Lage, daß ihre beiden Schwerpunkte sich genau decken. Solche Deckatome — der Name wurde von F. Pockels vorgeschlagen — müssen die Molekulärwärme $3/2 R$ haben, ganz wie wenn sie ein Atom doppelter Masse wären. Da nun bei tiefen Temperaturen zugleich ein Erlahmen aller chemischen Reaktionen eintritt, so liegt es nahe, vollkommenen Deckatomen jede Reaktionsfähigkeit abzusprechen. Man bleibt dabei ganz im Einklang mit der Erfahrung. Das Auseinanderrücken der Schwerpunkte muß dann, damit es mit einer bestimmten Wärmeaufnahme verknüpft ist, jeweils ruckweise bis auf eine bestimmte Entfernung gehen, und man wird sich dies als den innermolekularen Beginn der Zersetzung des Atomes vorstellen. Will man durch eine begrenzte unstete Reihe weiterer Isomerisationen den ganzen Verlauf der spezifischen Wärme bis herauf zu der Tem-

peratur vollkommener Dissoziation darstellen, so wird man dazu nur weiteres ruckweises Auseinanderrücken der Atome annehmen müssen und kommt so zu einer Vorstellung, die sehr der Quantentheorie gleicht, ohne doch mit ihr identisch zu sein. Da dann das Aufhören der Deckung der Atome im Molekül als der erste Ansatz zur Dissoziation erscheint, so ergibt sich, daß das am wenigsten dissoziierbare Gas Wasserstoff noch bei den relativ höchsten Temperaturen — wenig unter Zimmertemperatur — Deckatome zeigen wird, im Einklang mit der Erfahrung, wie die Rechnung mit den beobachteten Zahlen auf Grund der hier entwickelten Vorstellung erwiesen hat. Ja, man könnte nun so weit gehen, zu sagen, daß die Edelgase ganz enorme Wärmebeträge aufnehmen müssten, um nur erst den Zustand der Deckatome zu verlassen — wer denkt hier nicht an die radioaktiven Prozesse mit ihren kolossalen Wärmetönungen —, daß also die Edelgase mehratomig, ja vielleicht nicht elementarer Natur seien. Doch ist dies nur eine Möglichkeit, zu deren Prüfung bis jetzt zu wenig Material vorliegt. Wohl aber bietet die Erfahrung genug Beobachtungen, aus denen man auf eine mit steigender Temperatur steigende Aktivierung der Gasmoleküle schließen kann, und diese würde also nur einem Entstehen immer mehr zerdehnter Moleküle entsprechen. Auch die Zahlen, die bei der Berechnung der bisher bekannten Gasreaktionen mit des Redners Theorie gefunden wurden, scheinen eine Andeutung darauf zu enthalten. Denn die Größe q_0 steigt mit der Temperatur etwas an, müßte aber bei dem einheitlich bleibenden Prozeß und mithin bei einheitlich bleibendem Stoff konstant sein. So führt diese neue Darstellung der anomalen spezifischen Wärmen der alten chemischen Gase zu der Vorstellung, daß die bei hoher Temperatur erst merkliche Dissoziation sich von langer Hand her vorbereitet hat durch eine Entfremdung der Atome im Molekül, ganz, wie die neue Deutung der anomalen spezifischen Wärmen der festen Körper zu der Vorstellung führte, daß auch Schmelzung und Verdampfung erst eintreten, nachdem durch die vorherige Erhitzung eine Entfremdung der Moleküle gegeneinander eingetreten ist.

Max Trautz, Heidelberg: „Übergang einer Adsorptionsreaktion in eine Diffusionsreaktion.“ Allgemein bestehen alle chemischen Vorgänge aus einer Folge sich aneinanderreihender Prozesse einerseits, und einer Reihe nebeneinander und unabhängig voneinander verlaufender Vorgänge andererseits. Unter den letzteren dominiert der schnellste in der Konkurrenz um die umsetzbaren Stoffe. Bei den ersteren bestimmt der trägste der aufeinanderfolgenden Vorgänge das Tempo dessen, was man als Gesamtgeschwindigkeit bezeichnet. Wenn Gase miteinander reagieren, kann die Reaktion entweder im freien Gasraum erfolgen, ohne daß die Gefäßwände und daran haftende Stoffe einen Einfluß haben, oder die letzteren sind maßgebend. Dann sind zwei verschiedene Fälle denkbar: Entweder die Gase reagieren an der Wand sehr träge und im Gasraum gar nicht merklich. Alsdann hat die Diffusion der Gase Zeit, um stets die Reaktionsprodukte wieder von der Wand zu entfernen und neue unverbrauchte Stoffe hinzuzuführen, bis keine mehr da sind. In diesem Falle hängt die Geschwindigkeit des Umsatzes im Gefäße nur ab von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit der an der Wand schon befindlichen Stoffe und vom Verhältnis der Wandgröße zur Gefäßgröße. Man spricht dann von einer Adsorptionsreaktion. Steigert man die Temperatur, so wächst die Reaktionsgeschwindigkeit, und das kann so weit gehen, daß die Diffusion nicht mehr nachkommt mit der Entfernung verbrauchten und Neuzuführung frischen Stoffes. Dann ist die Diffusion der trägere Vorgang und je mehr, desto mehr bestimmt ihre Geschwindigkeit die natürlich von der Gefäßgestalt noch abhängt, die Geschwindigkeit des Umsatzes. Dieser Übergang wurde an einer Reaktion beobachtet, die Helmer auf Veranlassung des Redners untersucht hat, an der Oxydation von Jodwasserstoffgas durch Sauerstoff. Sie verlief meßbar schnell zwischen etwa 100 und 230°. Bei höherer Temperatur zeigte sie einen kleinen, bei tieferen Temperaturen einen relativ großen Temperaturkoeffizienten, das Kennzeichen einer echten chemischen Reaktion und schien zuerst Konstante zweiter Ordnung

zu geben, entsprechend $HJ + O_2$. Aber die Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit, die Redner 1909 gegeben hatte, zeigten sofort, daß entweder ein Widerspruch gegen sie vorliegen mußte, oder daß die Reaktion eine Adsorptionsreaktion sei. Letzteres wurde denn auch durch Variation der Gefäßgröße bei gleicher Gestalt sogleich bewiesen, womit die genannten Formeln eine neue Bestätigung erfuhren.

Oskar Baudisch, Maffersdorf (Böhmen): „Über Nitrat- und Nitritassimilation.“ In großen Höhen (Institut A. Mosso, Col d'Olen, 3000 m und Cap. Reg. Margherita, 4559 m, Monte Rosa) vereinigen sich Stickstoff und Sauerstoff der Luft in geringem Maße zu Stickoxyden. Diese geben mit Wasser, in Gegenwart von Phosphor als Katalysator im Sonnenlicht Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrit. Ferner bilden Stickoxyde mit Aldehyden oder Alkoholen im Licht Hydroxamsäuren. Durch intensive Sonnenbestrahlung bilden aber Nitrate mit Formaldehyd Amine, Pyrrol- und Pyridinbasen. Setzt man in diesen Höhen nun auch eine Reduktion der Kohlensäure durch Lichtenergie voraus, so ist ein neuer Weg der Bildung organischer Substanz aus Luft und Licht vorgezeichnet. Auch Kohlenoxyd bildet mit Nitrit in Gegenwart von Eisenchlorid im Licht Verbindungen, die den Charakter von α -Aminosäuren zeigen.

Ammoniak wird durch Sonnenlicht in Gegenwart von Sauerstoff zu salpetriger Säure oxydiert.

F. Ehrlich, Breslau: „Über die Vergärung von Eiweiß zu Alkoholen, Säuren und Aminen.“

H. Wieland, München: „Über tierische Gifte.“ (Ref. folgt.)

Gemeinsame Sitzung mit der Abteilung 12.

E. Fischer, Berlin: „Synthese von Depsiden, Flechtentstoffen und Gerbstoffen.“ Vortr. faßte die Resultate der Versuche zusammen, die er in den letzten fünf Jahren auf diesem Gebiete im Verein mit verschiedenen jüngeren Chemikern ausgeführt hat. Als Depside werden die ersten Anhydride der Phenolcarbonsäure bezeichnet. Nach der Anzahl der letzteren, die miteinander verkuppelt sind, unterscheidet man Di-, Tri- und Tetradepside. Vortr. schildert eingehend die Methoden, die er zum Aufbau solcher Körper gefunden hat. Mit ihrer Hilfe sind einige 20 Depside hergestellt worden, unter denen sich mehrere Tridepside und zwei Tetradepside befinden. Dieselbe Methode wurde benutzt, um einige natürliche Didepside aufzuklären und künstlich zu bereiten. Sie sind enthalten in den Flechten, jenen eigentümlichen pflanzlichen Gebilden, die durch Symbiose von Pilzen und Algen zustande kommen. Am bekanntesten von ihnen ist die Lecanorsäure. Sie befindet sich in den Flechten, die zur Bereitung des Farbstoffes „Orseille“ gebraucht werden. Die Synthese der Lecanorsäure konnte in der Tat verwirklicht werden. Auch für ein zweites Depsid aus Flechten, die Eversäure, wurde synthetisch die Struktur ermittelt. Der Vorstoß der Synthese in dieses Gebiet hat sich mithin so glücklich gestaltet, daß man mit den gleichen Methoden wohl die Mehrzahl der natürlichen Depside erhalten wird. Die Untersuchung über Gerbstoffe bezieht sich vorzugsweise auf das Tannin, den Gerbstoff der Galläpfel und die ihm verwandten Körper. Es wurde der Beweis geführt, daß die Gerbstoffe Acylverbindungen von Traubenzucker und Gallussäure oder Digallussäure sind. Die künstliche Bereitung der Galloylglykose bildet den Anfang der Synthese für die ganze Klasse. Vortr. macht dann aufmerksam auf die pflanzenphysiologische Bedeutung dieser Versuche. Sie beweisen, daß der Traubenzucker ebenso wie das Glycerin befähigt ist, in der Pflanze Säuren zu binden und dadurch zu neutralisieren. Die Rolle der Gerbstoffe als Reservestoffe der Pflanze wird dadurch verständlicher. Vortr. weist darauf hin, daß man höchstwahrscheinlich auch den Verbindungen des Zuckers mit den Oxy-säuren z. B. Weinsäure und Apfelsäure im Pflanzenreich begegnen wird, und er bespricht im Anschluß daran die Verteilung jener Säuren in den Früchten, z. B. ihre Anhäufung in den Schalen. Die Verwendung der künstlichen Gerbstoffe für die Herstellung von Leder ist wegen des hohen Preises ausgeschlossen. Da aber die Gerbstoffe auch Bestandteile wichtiger Genußmittel, wie des Weins, Kaffees und Tees und zahlreicher süßer Früchte sind, und zu erwarten ist,

daß die synthetische Chemie in absehbarer Zeit diese wichtigen Gebiete erobern wird, so darf man hoffen, daß auch die Synthese von Gerbstoffen dereinst technische Bedeutung erlangen wird. Zum Schluß gibt Votr. einen Ausblick auf die zukünftige Entwicklung der organischen Synthese in bezug auf die Herstellung von Riesenmolekülen. Er stellt die Anhäufung solcher Massen im Molekül im Gegensatz zu den Bemühungen der modernen Physik, die Materie in immer kleinere Teile, d. h. über die Atome hinaus in die Elektronen zu zersplittern. Elektronenforschung und organische Synthese erscheinen in diesem Punkt als Ausläufer der Naturforschung nach zwei entgegengesetzten Richtungen.

Nach Exzellenz Fischer ergriff Geheimrat Duisberg, Leverkus, das Wort, um zu erklären, daß sich auf Emil Fischer das Goethesche Wort anwenden lasse: wo er das Leben packt, da wird es interessant. Die deutsche chemische Welt bewundert in Emil Fischer den Künstler der Schmiedekunst, der zunächst den Schlüssel schuf, mit dem er das Gebiet der engeren Chemie erschloß. Jetzt sei er bemüht, die Schatzkammer der Natur aufzuschließen. Wir hoffen von ihm, daß er nicht nur das Tannin synthetisch herstellen wird, wie er ja auch das Coffein hergestellt hat. Und so wird es ihm auch gelingen, den Gerbstoff künstlich herzustellen. Geheimrat Duisberg schließt mit dem Hinweis darauf, daß ein Enkel des berühmten Chemikers Liebig vor kurzem in einer Berliner Zeitung ausgeführt habe, daß die chemische Forschung im Niedergang begriffen sei. Emil Fischer sei der beste Beweis dafür, das es unrichtig sei. Ein Enkel des Altmeisters Liebig hätte wahrscheinlich besseres zu tun, als durch eine Flucht in die Öffentlichkeit diesem angeblichen Mißstand abzuhelpen.

G. Ciamician und C. Ravenna, Bologna: „Beiträge über die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen.“ Man ist gegenwärtig vielfach der Ansicht, die Alkaloide als Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels zu betrachten, welche ausgeschaltet werden, weil sie nicht mehr im Lebenskreise der Pflanzen aufgenommen. Da letztere sehr wenig ausscheiden, sollen diese Endprodukte so weit verändert werden, daß, ohne Schaden zu ertragen, die Pflanze sie in ihrem Körperbestande behalten kann.

Die Alkaloide gleichen daher den Auswurfstoffen der Tiere, wie Harnstoffe, Harnsäure, Kreatinin u. dgl. und stünden somit in Beziehung mit den großen stickstoffhaltigen Komplexen: den Lecithinen, Proteinen und Nucleoproteiden. Für einige der einfachen Basen ist dies auch ohne weiteres klar: wie z. B. für Trimethylamin, Cholin, Muscarin und Betain, welche von den Lecithinen sich ableiten lassen, und die pflanzlichen Purinbasen, welche mit den Nucleoproteiden in Verbindung stehen.

Was hingegen die Alkaloide anbelangt, welche die Pyrrolidengruppe oder den Pyridin-, Piperidin-, Chinolin- und Isochinolinkern enthalten, war die Beziehung weniger durchsichtig, sie wurde aber von A. Pictet in genialer Weise aufgeklärt, nachdem der Großmeister der organischen Synthese, Emil Fischer, die Pyrrolidengruppe in den Spaltungsprodukten der Proteine, Prolin und Oxyprolin, entdeckte. Dadurch war allerdings die Schwierigkeit nur teilweise beseitigt, da in den Eiweißkörpern die Pyridin- und Chinolinreste scheinbar ganz fehlen. Pictet half sich jedoch in glücklicher Weise darüber hinweg, indem er den Übergang des Pyrrolrings in den Pyridinring heranzog, der auch auf die Indole anwendbar ist. Daß solche Umwandlungen in der Natur wirklich erfolgen können, zeigten die Versuche Ellingers, der durch Verfütterung von Tryptophan und anderen Indolderivaten an Hunde die Kynurensäure, ein Chinolinderivat, erhalten konnte.

Viele wichtige Alkaloide wurden durch diese Annahmen mit den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper in Beziehung gebracht. Unsere Versuche knüpfen an diese Vorstellungen an.

Wir haben getrachtet, durch Einimpfung verschiedener organischer Verbindungen in der Datura und besonders in der Tabakpflanze die Bildung der betreffenden Alkaloide zu beeinflussen.

Daß solche Versuche erfolgreich sein können, beweisen unsere früheren Bemühungen, die Entstehung der Glucoside aufzuklären. Wir konnten an der Maispflanze zunächst

zeigen, daß einige Glucoside weit besser als die darin enthaltenen aromatischen Körper vertragen werden. Daraufhin ist es uns gelungen, durch Inokulation von aromatischen Stoffen die Pflanze zu veranlassen, die entsprechenden Glucoside zu bilden, und hatten besonders das Glück, nach Inokulation des Salicylalkohols im Mais das Salicin daraus zu isolieren.

Die Glucosidbildung ist demnach eine Schutzeinrichtung für die Pflanze, indem sie zu scharfe Stoffwechselprodukte in unschädlicher Bindung aufbewahrt, ähnlich wie Tiere giftige Endprodukte des Stoffwechsels als Glucuron-derivate ausmerzen.

Wir fingen nun an, in die Datura und in den Tabak, Pyridin, Piperidin und carbopyrrolsaures Natrium einzuführen, und hatten auch den Erfolg, die Alkaloidmenge in beiden Pflanzen vermehrt zu sehen, mit Ausnahme des carbopyrrolsauren Natriums, welches im Tabak keine Zunahme bewirkte. Am besten schien Pyridin, das als Tartrat inokuliert wurde, zu wirken. Wir wollen hier gleich bemerken, daß die eingeführten Stoffe aus der Pflanze in kurzer Zeit größtenteils verschwinden. Bei einer im größeren Maßstabe mit 90 Tabakspflanzen (var. Kentucky) ausgeführten Kultur, welche bei der Ernte, frisch, 236 kg wog, waren 1100 g Pyridintartrat eingeführt und nur etwa 8 g Pyridin wiedergewonnen worden.

Den normalen Nicotinbasengehalt der ganzen frischen Pflanze, als Chlorhydrate gewogen, fanden wir mit geringen Schwankungen im Mittel zu etwa 1,5⁰/₁₀₀. Durch Inokulation mit Pyridintartrat wurde der Gehalt bis auf 2,2⁰/₁₀₀ erhöht. Die dabei zur Wägung gelangenden Mengen waren so beträchtlich, daß diese Zahlen als ziemlich genau anzunehmen sind; so z. B. erhielten wir aus 90 normalen Pflanzen 380 g, aus den entsprechenden inokulierten 513 g ammonfreie Chlorhydrate.

Es zeigte sich aber, daß das Pyridin keineswegs eine spezifische Wirkung ausübt, Ammoniumtartrat war zwar weniger wirksam, Asparagin leistete jedoch ebensoviel und sogar etwas mehr, 2,5⁰/₁₀₀. Weiter fanden wir aber, daß auch stickstofffreie Substanzen im großen Maßstabe die Nicotinbildung beeinflussen.

Zunächst zeigte es sich, daß Glucose den Nicotingehalt erhöht (2,15⁰/₁₀₀), und daß aromatische Substanzen in verschiedenem Sinne wirken. Es wurden Versuche mit Benzoesäure, Phthalsäure, Salicylsäure, Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon (Resorcin wurde nicht vertragen) und Pyrogallol gemacht. Die Wirkung des Traubenzuckers stand insofern nicht ohne Analogie da, als M. Treub und C. Ravenna fanden, daß Glucose den Blausäuregehalt cyanwasserstoffführender Pflanzen erhöht. Von den aromatischen Substanzen gaben Benzoesäure und Hydrochinon einen starken Zuwachs, bis 4⁰/₁₀₀, Phenol, Pyrogallol und Brenzcatechin eine Abnahme, 1,07–0,33⁰/₁₀₀, bei einem normalen Gehalt von 1,66⁰/₁₀₀.

Schließlich sei noch erwähnt, daß wir Mais mit Asparagin und ferner besonders mit Pepton und hydrolysiertem Pepton sehr reichlich inokuliert haben (auf 7 kg Pflanzen 290 g Pepton), aber keine Spur flüchtiger Basen im sauren Extrakte nachweisen konnten. Diese Resultate lassen keine einfache Deutung zu, und wir wollen uns deshalb hier nicht in voreilige Spekulationen einlassen. Bei diesen Untersuchungen haben wir ferner andere Beobachtungen gemacht, welche zeigen, wie vorsichtig man auf diesem Gebiete in den Schlußfolgerungen sein muß.

Bei der Verarbeitung größerer Mengen saurer Tabakauszüge von ganzen, frischen Pflanzen, also nicht von Tabakslaugen, haben wir im Verlaufe der Destillation anstatt der vor Pictet aufgefundenen Pyrrolidinbasen regelmäßig Isoamylamin erhalten. Da diese Base offenbar vom Leucin abstammt, haben wir uns vergewissert, daß sie nicht etwa aus demselben bei der Verarbeitung hervorgegangen war. Wir glauben nicht, daß das Isoamylamin einfach in Salzform im Tabak vorkomme, sondern eher, daß es vielleicht in einer leicht hydrolysierbaren Acidylverbindung darin enthalten sei. Aus der Datura haben wir hingegen neben Tropin eine flüchtige Base erhalten, die mit dem Tetramethyldiamin (Putrescin) identisch sein könnte. Die geringe Menge derselben ließ jedoch eine Sicherstellung nicht zu

Nach diesen Erfahrungen war es geboten, verschiedene andere frische Pflanzen nach dem Vorkommen von Pyrrolin- oder Pyrrolidinbasen zu prüfen; das grüne Kraut der Kartoffel, der Tomate und auch der Mohrrübe gaben uns jedoch nur Spuren von Trimethylamin.

Schließlich haben wir in den Tabakslaugen (der Manufaktur von Venedig), in welchen Pictet Pyrrolidin und n-Methylpyrrolin vorfand, nach diesen Basen vergeblich gesucht und hingegen neben Spuren von Isoamylamin reichlich Trimethylamin und vielleicht auch Äthylamin erhalten.

Wie diese verschiedenen Befunde zu deuten sind, können wir nicht sagen, wahrscheinlich hängen sie von verschiedenen klimatischen und Bodenverhältnissen ab.

Wir wollen unseren Versuchen kein zu großes Gewicht beilegen und glauben nicht, daß sie mit der Grundvorstellung über die Entstehung der Alkaloide in der Pflanze im Widerspruch stehen. Es ist wohl anzunehmen, daß einige der einfacheren Pflanzenbasen als Abbaustoffe auftreten, insofern sie sich direkt oder mit wenigen Veränderungen aus den großen stickstoffhaltigen organischen Komplexen ableiten lassen. Dazu könnte man rechnen die Alkylamine vorläufig bis zum Isoamylamin und Trimethylamin; Cholin, Muscarin und Betain; Putrescin und Tetramethylputrescin; Guanidin; die Purinbasen: Xanthin, Theophyllin, Theobromin, Coffein, Hypoxanthin, Adenin und das Glucosid Vernin (welches in Guanin und eine Pentose zerfällt), wahrscheinlich auch Vicin und Convicin; außerdem p-Oxyphenyläthylamin, Hordenin (aus Malzkeimen), Pyrrolidin und n-Methylpyrrolin; Stachydrin; n-Alkylpyrrole, Indol und Skatol und vielleicht noch einige andere Pflanzenstoffe.

Von den komplizierten Alkaloiden mögen wohl einige aus diesen Abbauprodukten entstehen können, wie dies A. Pictet und neuerdings Winterstein und Trier annehmen, doch daß alle Pflanzenbasen einen solchen Ursprung haben sollen, scheint uns nicht wahrscheinlich. Die Pflanzen sind weit bessere Chemiker als die Tiere, und stehen ihnen Kunstgriffe zur Verfügung, die uns noch ganz unbekannt sind; sie sind zwar unsere nächsten Fachgenossen, doch ist es schwer, in ihre Werkstätte Einblick zu erhalten: sie wissen das Fabrikgeheimnis wohl zu wahren und arbeiten nach natürlichen Patenten, die leider nur zu gut geschützt sind.

Wir glauben ferner nicht, daß die Alkaloide stets nur als mehr oder minder ungeformte Abbauprodukte zu betrachten seien, die keine weitere Funktion für das Leben der Pflanze haben sollen und nur als unschädlich gemachte Schädlinge beiseite gelassen werden. Zeichnen sich doch die Alkaloide durch außerordentlich scharfe physiologische Wirkungen aus, die bei den Tieren ganz bestimmte biologische Reaktionen veranlassen. Sollten denn wirklich diese für den Tierkörper so ausgezeichnet wirksamen Stoffe für die Pflanze ganz inaktiv und wertlos sein? Die großen Gegensätze zwischen dem tierischen und pflanzlichen Leben schwinden immer mehr mit der fortschreitenden Entwicklung der biologischen Wissenschaft: kann man doch die Sensitiva durch Chloroform einschläfern und durch Strychnin lähmen.

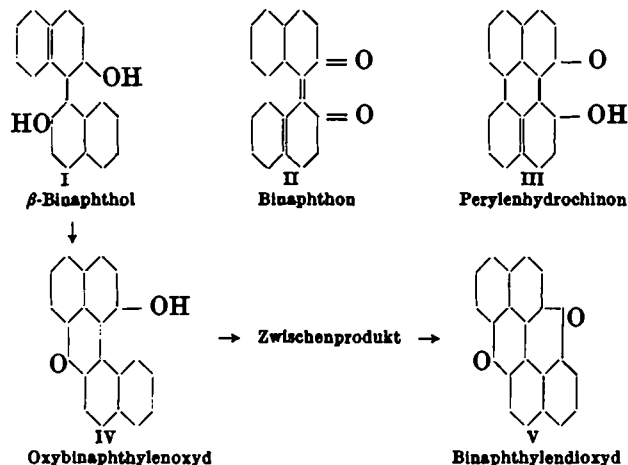
Es scheint uns wahrscheinlicher, daß die Alkaloide in der Pflanze eine den Hormonen der Tiere vergleichbare Rolle spielen könnten, vielleicht in einem weniger spezifischen Sinne. Sie könnten als Regulatoren des chemischen Getriebes betrachtet werden, das in den Pflanzen so rege ist, und es ist nicht ausgeschlossen, daß manche andere der Stoffe, die in so bunter Mannigfaltigkeit in den Pflanzen vorkommen, einer ähnlichen Aufgabe bestimmt seien.

Mittwoch, 24. September

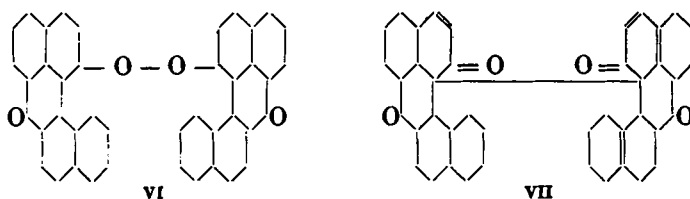
Gemeinsame Sitzung mit 3 und 11.

R. Pummerer, München: „Über ein neues organisches Radikal.“ Die Oxydation der einwertigen Phenole mit dehydrierenden Mitteln wie Silberoxyd oder Ferricyankalium sollte in erster Linie die noch unbekannten, valenzchemisch sicher interessanten, aromatischen Peroxyde liefern. Versuche in dieser Richtung haben bisher erst bei einem komplizierten Naphthalinderivat Erfolg gehabt. Die vom Vortr. gemeinsam mit F. Frankfurter untersuchte Oxydation des β -Binaphthols (I) führt nicht zum

Binaphthon (II), sondern zu einem neuen gelben Oxykörper, welcher als Oxybinaphthylendioxyd (IV) zu bezeichnen ist, da er nur eine Hydroxylgruppe enthält, sicher kein Perylenhydrochinon (III) ist und bei weiterer Oxydation über ein Zwischenprodukt in das von Bünzly und Decker beschriebene Binaphthylendioxyd übergeht.



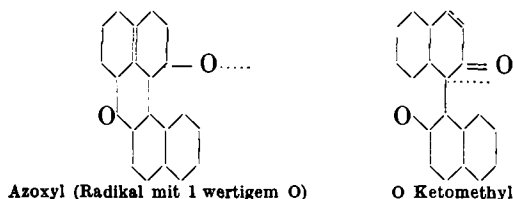
Während das goldgelbe Dioxyd gegen Reduktionsmittel äußerst widerstandsfähig ist, liefert das in Lösung rotbraune Zwischenprodukt sehr leicht bei der Reduktion das gelbe Phenol zurück und unterscheidet sich dadurch wesentlich von den bisher bekannten kernkondensierten Oxydationsprodukten der einwertigen Phenole. Man wird also in erster Linie an das Vorliegen eines aromatischen Peroxyds (VI) denken; es hat sich aber gezeigt, daß man auch die Äthanformel (VII) in Betracht ziehen muß.



Oxydiert man β -Binaphthol in kochendem Benzol mit Silberoxyd, so erhält man ein braunschwarzes Chinhydron des Peroxyds (Äthans) mit 3 Mol. des Oxykörpers. Eine reine Peroxydlösung entsteht durch Umsetzung von 2 Mol. des Oxykörpers mit 1 Mol. Dehydroindigo in kaltem Benzol, wobei der gebildete Indigo ausfällt. Diese Reaktion gestattet nicht nur den Nachweis, daß pro 1 Mol. Oxykörper genau 1 Atom Wasserstoff wegoxydiert wird, sondern ermöglicht bei der Ausführung im Molekulargewichtsapparat auch die Feststellung, daß das Oxydationsprodukt dimolekular ist. Die Isolierung des festen Peroxyds gelang erst nach der Erkenntnis seiner enormen Empfindlichkeit gegen Säure und Licht durch sehr vorsichtige Oxydation mit Ferricyankalium, Aufnehmen des violetten Niederschlags in Äther und Konzentrieren. Man erhält die Substanz dann in gelbbraunen Spießen vom F. 149°, die wechselnde Mengen ($\frac{1}{2}$ –1 Mol.) Krystallwasser enthalten, das sich ohne Zersetzung der Substanz nicht entfernen läßt. Die Reinheit der verschiedenen Präparate folgt aus der Titration mit Hydrochinon, von dem in Benzollösung 1 Mol. zur Entfärbung verbraucht wird.

Das Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel, sowie der Lösungen beim Erwärmen und Verdünnen spricht dafür, daß hier ähnlich wie bei den Hexaaryläthanen oder bei den Tetraarylhydrazinen die Dissoziation eines Dimoleküls in zwei Radikale vor sich geht. Die gelbbraunen Krystalle lösen sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe von bräunlichgelb (Ligroin) bis rotviolett (Chloroform). Die kalte rötlichellbraune Benzollösung wird beim Erhitzen tief rotviolett, beim Abkühlen wieder hell, ebenso verschwindet bei genügendem Verdünnen der kalten Benzollösung im Colorimeter der bräunliche Ton vollständig unter bedeutender Vertiefung der Farbe zu rotviolett. Das neue Radikal, dessen Existenz

auch nach Molekulargewichtsbestimmungen in Bromoform anzunehmen ist, reagiert tautomer im Sinne der beiden Formeln:

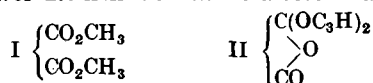


Die Frage, ob wirklich diese beiden Formen in Lösung sind, oder welche Form die total dissoziierte Lösung enthält, hat sich noch nicht sicher entscheiden lassen. Die Annahme einer Dissoziation von Peroxyden ist bereits von Wieland zur Erklärung der Selbstzerstörung des Triphenylmethylperoxyds herangezogen worden. Die gewöhnlichen Reduktionsmittel auch Jodkalium und eine Spur Essigsäure, sowie Phenylhydrazin liefern den Oxykörper (IV) zurück, beim Kochen der Benzollösung mit Kalium entsteht das Kaliumsalz des Oxykörpers. Mit Stickoxyd wird die braunrote Benzollösung sofort hellgelb, es entsteht nicht etwa die grüne Lösung einer tertiären Nitrosoverbindung. Auch Triphenylmethyl wird sofort unter Entfärbung addiert, andere sauerstoffempfindliche Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentadien oder Pinen entfärben auch ziemlich rasch. Brom (nicht Jod) sowie Permanganat werden von dem Radikal nicht momentan, aber doch sehr rasch verbraucht, die entstehende unbeständige Halogenverbindung ist äußerst reaktionsfähig gegen Amine und Phenole, mit Soda, Thiosulfat, Zinkstaub oder Jodkalium liefert sie das Radikal zum Teil zurück. Auch mit dem Oxykörper (IV) tritt sie zum Peroxyd (Äthan) zusammen, wenn man den austretenden Halogenwasserstoff durch Pyridin oder andere basische Mittel bindet. Sehr auffallend ist das Verhalten des Peroxyds (Äthans) gegen Sauerstoff. Während konzentriertere Lösungen deutlich sauerstoffempfindlich sind, läßt sich bei der total dissoziierten Benzollösung qualitativ beim vergleichenden Durchleiten von Sauerstoff und Stickstoff keinerlei Unterschied nachweisen. Eine quantitative Messung zeigte allerdings doch, daß auch hier — freilich viel langsamer — Sauerstoffabsorption stattfindet. Der oxydable Körper kann kaum etwas anderes als das Ketomethyl sein. Die genauere Untersuchung dieser Verhältnisse wird wohl zeigen, ob diese Annahme zur Erklärung aller Erscheinungen ausreicht, oder ob man mit einem Gleichgewicht zwischen Azoxyl und Ketomethyl rechnen muß. Von dem bekannten Triarylmethylen — auch vom Phenylanthranyl Schlenks, das ebenfalls eine Ketogruppe enthält — unterscheidet sich das vorliegende Radikal jedenfalls sehr wesentlich durch die große Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, sowie durch den Umstand, daß hier ein Acyl am Methylkohlenstoffatom sitzt. Das Radikal zeigt ein sehr charakteristisches Bandenspektrum. Bei der Selbstzerstörung in kochendem Benzol zerfällt es ziemlich rasch nach dem von Wieland allgemein für die Selbstzerstörung von Radikalen aufgestellten Schema:



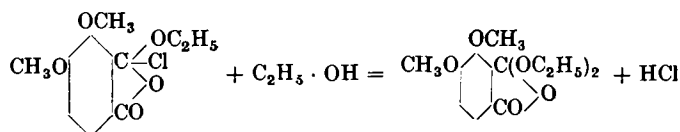
unter Bildung von 1 Mol. Binaphthylendioxyd und Rückbildung von 1 Mol. Oxyoxyd. Sauerstoffsäuren, besonders Pikrinsäure, beschleunigen diesen Zerfall katalytisch. Halogenwasserstoffsäuren spalten in Halogenverbindung und Oxykörper. Auf einer analogen Spaltung beruht der Hauptsache nach die Titrierbarkeit des Peroxyds (Äthans) mit Hydrochinon. Unter gewissen Bedingungen läßt sich aber auch teilweise Oxydation des Hydrochinons zu Chinon durch das Peroxyd (Äthan) beobachten.

Prof. Dr. Alfred Kirpal, Prag: „Über isomere Neutralester von o-Dicarbonsäuren.“ Von o-Dicarbonsäuren lassen sich zwei Reihen von Neutralestern ableiten:

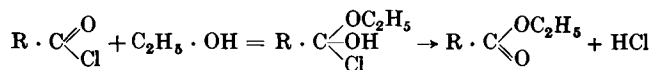


erstere sollen, entsprechend der gebräuchlichen Nomenklatur bei den analog gebauten isomeren Estern von o-Al-

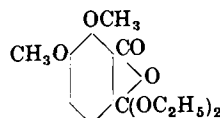
dehydo und o-Ketonsäuren als normale, letztere als Pseudoester bezeichnet werden. Während zahlreiche Fälle der bezeichneten Isomerie bei o-Aldehydo und o-Ketonsäureestern bekannt sind, konnten Pseudoester von o-Dicarbonsäuren bisher nicht erhalten werden, wenngleich es an Versuchen nicht gefehlt hat, dieselben darzustellen. Es sei an die Versuche von Groebe und R. Meyer zur Gewinnung isomerer Phthalsäureester aus Phthalylchlorid erinnert, die allerdings durch die jüngst erfolgte Darstellung des asymmetrischen Phthalylchlorids durch Ott, an Bedeutung verloren haben. Dem Vortr. ist es gelungen, nach einer Reihe vergeblicher Versuche bei verschiedenen Säuren, isomere neutrale Äthylester der Hemipinsäure darzustellen. Der normale Ester entsteht aus dem Silbersalz und Halogenalkyl, sowie durch die meisten gebräuchlichen Methoden der Veresterung, der Pseudoester aus dem Chlorid des Hemipinsäure- α -äthylesters durch vorsichtige Behandlung mit Alkohol, dem Chlorid selbst kommt demnach die Lactonformel zu.



Die Umsetzung dieses ψ -Chlorides mit Alkohol erfolgt durch Substitution, während die zwischen normalen Säurechloriden und Alkoholen stattfindende Reaktion durch primäre Anlagerung von Alkohol an die Carbonylgruppe erklärt wird.

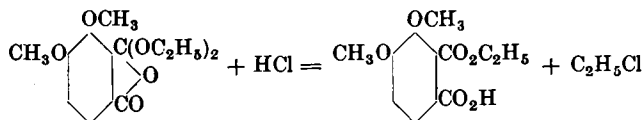


Das ψ -Chlorid des Hemipinsäure- α -äthylesters entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die Estersäure in der Kälte. Hemipinsäure- β -äthylester gibt bei gleicher Behandlung mit Thionylchlorid ein Reaktionsprodukt, welches aus Hemipinsäureanhydrid, Hemipinsäure- β -äthylesterchlorid und Hemipinsäure- α -äthylester- ψ -chlorid, entstanden durch Umlagerung aus ersterem, besteht. Bei der Einwirkung von Alkohol auf dieses Produkt entsteht der normale und der Pseudodiäthylester der Hemipinsäure, daneben die beiden sauren Ester. Das Entstehen eines isomeren ψ -Diäthylesters, welchem die Strukturformel



zukäme, konnte nicht beobachtet werden, es dürfte daher dem Chlorid des Hemipinsäure- β -äthylesters eine normale Struktur zukommen. Der ψ -Diäthylester der Hemipinsäure krystallisiert in großen, rhomboiden Tafeln, er schmilzt bei 64° und lagert sich bei der Temperatur des Siedepunktes in den normalen Ester um, er zeigt einige sehr bemerkenswerte und interessante Reaktionen.

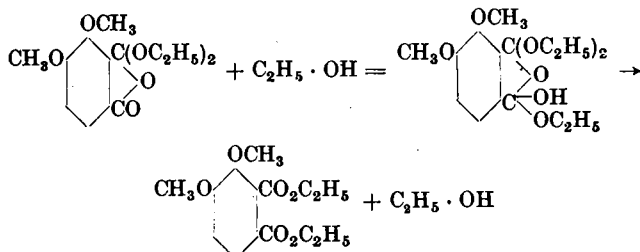
Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure bildet sich unter gleichzeitiger Abspaltung einer äquivalenten Menge von Chloräthyl Hemipinsäure- α -äthylester; die Umsetzung wurde unter Verwendung von 1/10-n. alkoholischer Salzsäure quantitativ verfolgt.



Die Reaktion ist um so bemerkenswerter, als nach Versuchen von H. Meyer und Egerer Pseudoester von Orthoketonsäuren durch alkoholische Salzsäure in Normalester umgewandelt werden.

Ganz anders gestaltet sich die Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäure- ψ -diäthylester bei Gegenwart von Alkali, die geringsten Mengen desselben genügen, die Bildung von Normalester fast augenblicklich zu bewirken. Der Reaktionsverlauf erfolgt nun wie bei den ψ -ketonsäureestern; unter der katalytischen Wirkung des Alkalis wird zunächst

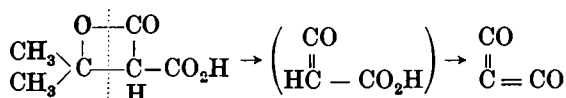
Alkohol an die Carbonylgruppe addiert, hierauf spaltet sich an anderer Stelle Alkohol wieder ab.



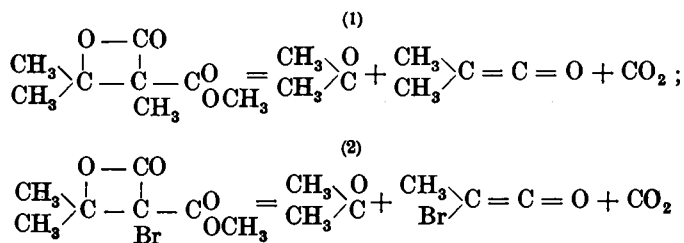
Methylalkohol reagiert ebenso glatt unter quantitativer Bildung von Hemipinsäure- α -äthyl- β -methylester.

Nach Beobachtungen Wegscheiders existieren die sauren Ester der Hemipinsäure in zwei verschiedenen Modifikationen, sie werden bisher nicht für chemisch-, sondern für physikalisch-isomer angesehen, der Vortr. weist darauf hin, daß sich nunmehr für die Beurteilung dieser Frage neue Gesichtspunkte eröffnen.

Erwin Ott: „Über die Ketonspaltung bei β -Lactonen und ihre Anwendung zur Synthese der Ketene.“ Während die bisher von Einhorn¹⁾ und von Staudinger und Ott²⁾ untersuchten β -Lactone bei der pyrogenen Spaltung unter Kohlendioxydentwicklung in Äthylenverbindungen übergehen, zeigen das zuerst von Meldrum³⁾ dargestellte Lacton der β -Oxyisopropylmalonsäure und die sich von ihm ableitenden Derivate einen davon abweichenden Zerfall unter Acetonabspaltung, der als „Ketonspaltung“ bezeichnet werden soll. Die als Grundsubstanz der neuen Klasse von β -Lactonen zu betrachtende Lactonsäure selbst liefert bei der Spaltung neben Aceton Kohlenoxyd, indem sich das erste Reaktionsprodukt unter Wasserabspaltung weiter zersetzt:



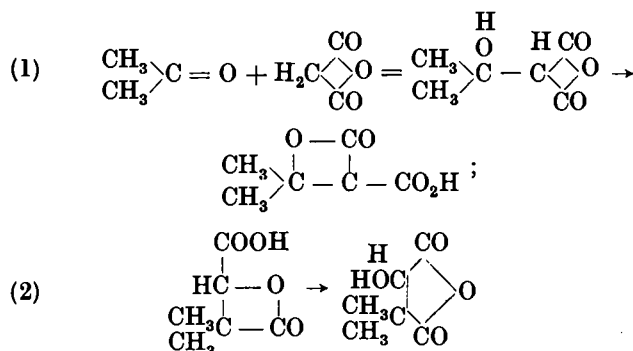
Alle bisher untersuchten Derivate der Lactonsäure zeigen diese Ketonspaltung als charakteristische Reaktion. Ketene wurden nur bei der Spaltung der Lactonsäureester erhalten, während bei den freien Säuren die vielleicht primär gebildeten Ketene weiter verändert werden. Die Ester spalten außerdem bei der Zersetzung gleichzeitig Kohlendioxyd ab. Dieses rührt aber, wie die Reaktionsprodukte beweisen, nicht von einem teilweisen Auftreten der Kohlen-säurespaltung her, sondern entstammt der Estergruppe. So lieferte der Methylester der α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure bei der Spaltung Dimethylketen (1), der Methylester der α -Brom- β -oxyisopropylmalonlactonsäure Methylbromketen (2):



Der Methylester der α -Methyl- β -oxyisopropylmalonlactonsäure zeichnet sich durch eine für ein β -Lacton außer-gewöhnliche Beständigkeit aus, indem er bei seinem Siede-punkt unter Atmosphärendruck (213°) nur sehr langsam die Ketonspaltung erleidet. Hiernach kann die Beständig-keit des β -Lactonringes durch Peralkylierung der ringbil-denden Kohlenstoffatome in gleicher Weise gesteigert wer-den, wie dies für die γ -Lactone schon vor längerer Zeit nach-gewiesen worden ist⁴⁾.

Das aus dem α -Brom- β -oxyisopropylmalonlactonsäure-methylester durch die Ketonspaltung erhaltene Methyl-bromketen ist der erste Vertreter der bisher unbekannten Halogenketene. Die Additionsfähigkeit der Zwillingsdoppel-bindung ist durch den Eintritt des Halogenatoms noch weiter als in den Aldoketen, die sich bereits weniger leicht als die Ketoketene anlagern, herabgesetzt worden. So re-agiert das Keten nicht mehr bei Zimmertemperatur mit Anilin und unterscheidet sich dadurch von allen bisher bekannten Ketenen. Als Aldoketen ist es durch die Farblosig-keit und große Polymerisationsfähigkeit charakterisiert.

Bei der Kondensation der Malonsäure mit Aceton durch Acetanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure ist als Zwischenprodukt Malonsäureanhydrid anzunehmen. Das als erstes Kondensationsprodukt des Malonsäure-anhydrids entstehende β -Oxyisopropylmalonsäureanhydrid lagert sich dann in die beständigere Lactonsäure um (1), was an die von Fichter und Hirsch⁵⁾ nachgewiesene Umwandlung des β -Lactons der Dimethyläpfelsäure in ihr als γ -Lacton beständigeres Anhydrid erinnert (2):



Für die Annahme von Malonsäureanhydrid als Zwischen-produkt bei der Kondensation spricht ferner die Tatsache, daß sich die monoalkylierten Malonsäuren in gleicher Weise mit Aceton kondensieren lassen wie die Malonsäure, nicht aber die Malonestersäure und die Cyanessigsäure, woraus folgt, daß auch die zweite Carboxylgruppe zur Kondensa-tion notwendig ist, obwohl sie sich scheinbar gar nicht an der Reaktion beteiligt. Bei der Dimethylmalonsäure endlich konnte durch Einwirkung von Acetanhydrid bei Gegen-wart von Schwefelsäure das reine Dimethylmalonsäurean-hydrid in guter Ausbeute dargestellt werden.

Prof. Dr. F. v. Konek-Norwall, Budapest: „Einige Beobachtungen über calorimetrische Aschebestimmung.“ Vortr. hatte bei der Untersuchung schwefelreicher Kohlen aus Ungarn des öfteren Gelegenheit, zu beobachten, daß die calorimetrisch bestimmte (im Calorimeter erhaltene) Asche gewöhnlich um 4–5 und mehr Prozent hinter der auf gewöhnliche Art durch Veraschung im offenen Tiegel bestimmten zurückbleibt. Dieselbe Beobachtung wurde übrigens bereits vor 20 Jahren von Langbein gemacht. Titriert man nun in solchen Fällen den ausgespülten Bombeninhalte, nach Wegkochen der Kohlensäure zwecks Bestimmung des Kohlenstoffschwefels, nicht mit Baryt, son-dern mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge, so beobachtet man nach Rötung des Phenolphthaleins die Entstehung eines mehr oder minder starken, weißgelblichen Niederschlages von Kalk-Magnesia-Eisenoxydhydraten. Wenn man diesen fil-triert, mit heißem Wasser alkalifrei wäscht, im Platintiegel verglüht und zu der im Calorimetertiegel gewogenen I. calo-rimetrischen Asche als II. calorimetrische Asche hinzu-addiert, so sieht man, daß hierdurch nicht nur die durch verschieden starke Verstäubung (beim Zünden) verur-sachten Fehler, sondern auch jene behoben werden, welche dadurch entstehen, daß das im Zündungsmoment aus dem Kohlenstoff gebildete Schwefelsäureanhydrid bzw. Schwefelsäure, den Aschenbestandteilen Kalk, Magnesia, Eisen und Alkali in Gestalt löslicher Sulfate entzieht. Vortr. konnte auf diese Weise durch Bestimmung der von ihm als II. calorimetrische Asche bezeichneten Zahl, bei Kohlen mit ca. 5% Schwefel die Differenzen zwischen

¹⁾ Ber. 16, 2211 (1883).

²⁾ Ber. 41, 2208 (1908).

³⁾ Journ. chem. soc. 93, 601 (1908).

⁴⁾ Auwers, V. Meyer, Ber. 23, 101 (1890) u. a.

⁵⁾ Ber. 33, 3270 (1900).

calorimetrischer und gewöhnlicher Asche auf 1—1,5% herabdrücken, und er sieht somit als Ursache des erheblich kleineren Wertes der calorimetrischen Kohlenasche nicht nur den geschmolzenen Zustand und die Verstäubung der Aschenbestandteile im Moment der Zündung, sondern in erster Reihe die lösende Wirkung der aus dem Kohlen- und Schwefel gebildeten Schwefelsäure an. So gab z. B. ein und dasselbe Muster der Kohle von Vörösvár (Ungarn) — bei einem Gehalt von rund 5% Schwefel —

	I	II
I. Calorimetrische Asche	9,22%	8,16%

(unter dieser versteht Votr. die im Platintiegel der Bombe zurückgebliebene, ausgewaschene, getrocknete und schwach-geglühte, geschmolzene Asche).

II. Calorimetrische Asche	2,45%	3,58%
---------------------------	-------	-------

(diese umfaßt die im Zündungsmoment zerstäubten und die durch die gebildete Schwefelsäure aufgelösten und in oben angegebener Weise wieder abgeschiedenen, in geeigneter Form zur Wägung gebrachten Aschenbestandteile).

Beide Werte addiert	11,67%	11,74%
---------------------	--------	--------

Die auf gewöhnliche Weise bestimmte Asche beträgt im selben Kohlemuster 13,27%. Während also die I. calorimetrische und die gewöhnliche Asche eine Differenz von 4—5% aufweisen, verringert sich diese durch Bestimmung der II. calorimetrischen Aschenzahl auf 1,5%.

	Kohle (Stück von Donnersmark)	Kohle (von Lupény aus dem Zsillthal Ungarn)
I. Calorimetrische Asche	30,94%	7,17%
II. Calorimetrische Asche	1,33%	3,55%
Calorimetrische Asche	32,27%	10,72%
Gewöhnliche Asche	33,82%	12,42%
Schwefel	3,34%	2,97%

Der Fehler, den man bei solchem Analysengange in der Schwefelbestimmung begeht, nachdem Spuren von Salpetersäure mittitriert werden, läßt sich auf einfache Weise kompensieren, indem man im Filtrate der II. calorimetrischen Asche die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt. Weitere Versuche mit schwefelärmeren bzw. reicher Kohlen sollen zu einer Verallgemeinerung dieser Beobachtungen führen.

F. Fromm, Freiburg i. B.: „Einführung von Selen in organische Verbindungen.“

Prof. Dr. Fritz von Konek-Norwall, Budapest: „Vergleichende Studien über organische Selenide und Sulfide.“ Votr. bedient sich in der organischen Synthese als erster des äußerst reaktionsfähigen, aber auch sehr leicht zersetzlichen Selenchlorürs Se_2Cl_2 , mit dessen Hilfe er aus Antipyrin (Höchst) das schön krystallisierte, gelblich gefärbte Diantipyrilbisenid erhielt. Da dieses mit starken Säuren leicht und glatt ein Atom Selen abspaltet und in das gut krystallisierte, aber farblose Diantipyrilmonoselenid übergeht, so folgert Votr., daß dem Bisenid nicht die symmetrische, sondern die unsymmetrische Konstitu-

R — Se — R

tion eines Selenoselenids: $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{Se} \end{array}$, mithin auch dem

Cl — Se — Cl

Selenchlorür selbst die Struktur: $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{Se} \end{array}$ zukommt,

welche Schlußfolgerung in voller Übereinstimmung mit dem Befunde Beckmanns steht, welcher Forscher vor nicht langer Zeit und auf physikochemischem Wege zu denselben Resultate gelangte. Diese Befunde beweisen weiterhin die vollkommene Strukturidentität zwischen Selenchlorür einerseits und Schwefelchlorür andererseits, welches nach früheren Untersuchungen des Votr. mit Antipyrin gleichfalls in glatter Reaktion ein analog konstituiertes Diantipyrilthio-sulfid liefert. Während aber letzteres die charakteristische glatte Aufnahme eines Atom metallischen Quecksilbers zeigt, ist diese Befähigung bei der analogen Selenoselenidverbindung nicht mehr vorhanden, was wohl der geringeren Quecksilberaffinität des mehr metallischen Selen zuzuschreiben sein dürfte. — In einem Schlußkapitel dieser seiner Arbeit bespricht Votr. auf Grund der einschlägigen

Fachliteratur die quantitative Analyse und hauptsächlich die Bestimmung des Selen in selenhaltigen organischen Verbindungen und gelangt auf Grund eigenen analytischen, experimentellen Materiales zu der Schlußfolgerung, daß eine einfache, in allen Fällen einwandfreie Resultate liefernde quantitative Methode derzeit noch nicht bekannt ist.

Prof. Dr. Fritz von Konek-Norwall, Budapest: „Über eine neue Sauerstoffverbindung des Selen und das Verhalten organischer Selenverbindungen in der calorimetrischen Bombe.“ Votr. hat behufs Auffindung einer brauchbaren quantitativen Bestimmungsmethode für Selen in organischen Verbindungen von ihm neu dargestellte Mono- und Bisenide in der Bombe des Berthelot-Mahler-calorimeters in Sauerstoff von 25 Atm. Druck verbrannt und hierbei gelegentlich der Verbrennung des Diantipyrilbisenids (aus Antipyrin und Selenchlorür gewonnen) statt des erwarteten und seit Berzelius vergeblich gesuchten Selenäureanhydrides SeO_3 , eine weiße, feste, in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche, wahrscheinlich neue Sauerstoffverbindung des Selen erhalten, welcher er auf Grund seiner bisherigen Analysen die empirische Formel Se_2O_4 unter Vorbehalt erteilt. Höchst merkwürdig ist die öfters beobachtete Tatsache, daß dieselben organischen Selenverbindungen verschiedener Darstellung unter völlig gleichen Versuchsbedingungen nicht immer dieses feste, in seinem Äußern der Metaantimonsäure ähnelnde Oxydationsprodukt liefern. Auch organische Selenide anderer Herkunft und anderer Konstitution verhielten sich ähnlich, d. h. ergaben bei gleichen Versuchsbedingungen kein festes, unlösliches Oxydationsprodukt. Votr. ist vorläufig nicht in der Lage, eine befriedigende Erklärung dieser höchst auffälligen, experimentell des öfteren beobachteten Tatsache geben zu können und kann sich zu dieser Frage erst nach Beschaffung größerer Mengen des äußerst schwer zugänglichen und kostbaren Materials ausführlicher äußern, und bittet die Fachgenossen, ihm dieses Gebiet zu weiteren Untersuchungen vorläufig gefälligst überlassen zu wollen.

Dr. J. Lindner: „Die Konstitution des Benzols.“ Die Frage nach der Konstitution des Benzols und der aromatischen Verbindungen überhaupt wird als ein stereochemisches Problem betrachtet. Die theoretischen Anschauungen, die in ihren Grundzügen bereits veröffentlicht worden sind¹⁾, werden an Modellen erläutert; die Hauptpunkte der Darlegungen sind folgende:

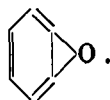
Die Konstitution des Benzols wird durch die Formel von Kekulé richtig wiedergegeben, besondere Bindungen kommen in den aromatischen Ringen nicht vor und der aromatische Charakter läßt sich stereochemisch ebenso erklären wie das Verhalten der verschiedenen Cycloparaffine. Die bisherigen Annahmen der Stereochemie sind zur Beurteilung der ungesättigten Ringe nicht ausreichend, weil sie sich auf die Winkel der Valenzrichtungen beschränken und daher nur bei gesättigten Ringen (gleichseitigen Polygonen) einen Schluß auf die Leichtigkeit der Ringbildung gestatten. Werden die Abstände benachbarter Kohlenstoffatome bei einfacher und bei zweifacher Bindung nicht als gleich vorausgesetzt, so kann die Spannungstheorie auf Cycloolefine nicht angewendet werden. Aus dem Molekularvolumen der Olefine kann man schließen, daß der Abstand der Kohlenstoffatome bei doppelter Bindung größer ist als bei einfacher. Darauf gründet sich die Grundannahme: „Die Kohlenstoffatome haben das Bestreben, sich im Raume so anzuordnen, daß hypothetische, den Atomen (bzw. Atommittelpunkten) umschriebene Tetraedervon konstanter Größe und Orientierung sich bei einfacher Bindung mit Flächen, bei zweifacher mit Kanten, bei dreifacher mit Ecken berühren, wobei die Verbindungslinie der Tetraedermittelpunkte durch die Mittelpunkte der Flächen bzw. der Kanten oder durch die Ecken geht.“ Um die Möglichkeit dieser „tetraedrischen“ An-

¹⁾ J. Lindner: Die Konstitution des Benzols, Entwurf zur Stereochemie der aromatischen Verbindungen — Friedländer und Sohn 1913.

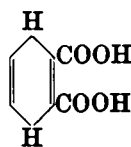
ordnung der Atome in Ringen zu prüfen, werden Tetraedermodelle²⁾ verwendet. Auf die Cycloparaffine angewendet, führen die Modelle zum Ergebnis der Baeyer'schen Spannungstheorie. Bei den sechsgliedrigen Kohlenstoffringen zeigt sich, daß der Ringschluß am leichtesten erfolgen kann, wenn die Kette drei Doppelbindungen enthält. Die durch den Ringschluß verursachte Spannung ist daher im Benzol geringer als insbesondere im Dihydrobenzol. Daraus ergibt sich der scheinbar gesättigte Charakter des Benzols und eine vollständige Übereinstimmung der thermischen Untersuchungen Stohmanns³⁾ mit den Forderungen der Theorie. Bei den polycyclischen Verbindungen (Naphtalin, Tetrahydronaphtalin, Anthracen, Dihydroanthracen, Phenanthren) zeigt sich durchwegs, daß der aromatische Charakter umso besser ausgeprägt ist, je leichter sich die aus den Tetraedermodellen aufgebauten Ringe zu den entsprechenden Systemen kombinieren lassen. Die Anschauungen lassen sich unmittelbar auf die heterocyclischen Ringe übertragen.

Das Fehlen isomerer Orthosubstitutionsprodukte des Benzols wird auf die leichte Verschiebung der Doppelbindungen zurückgeführt, ohne daß nach Kekulé eine regelmäßige Oszillation angenommen wird. Daß die Bindungen des Benzolringes wirklich abwechselnd verschieden sind, ist experimentell nachgewiesen⁴⁾.

Die Modelle geben eine Erklärung für den Gegensatz der Ortho- und Parastellung zur Metastellung und für das Fehlen der Substitutionsprodukte vom Typus



Die Substitution der Wasserstoffatome des Benzols erfolgt, wie schon Kekulé annahm, im Wege intermediärer Anlagerungsprodukte. Diese Vorstellung wird auf den von Baeyer⁵⁾ beobachteten Verlauf der Oxydation der Dihydrophthalsäuren übertragen. Nur bei der Säure



die sich ohne Abspaltung einer Carboxylgruppe oxydieren läßt, kann die Reaktion so verlaufen, daß die Ringhälfte, in der sich die beiden Carboxylgruppen befinden, von der Reaktion nicht berührt wird. Diese Versuchsergebnisse Baeyers sprechen daher nicht gegen die Kekulé'sche Benzolformel.

H. Franzen, Karlsruhe: „Über die flüchtigen Substanzen der Edelkastanie.“

Ernst Zerner (mitbearbeitet von Rudolphe Waltuch): „Über zwei Fälle von Pentosurie.“ Als Neuberg im Jahre 1900 aus einem Pentoseharn mittels Diphenylhydrazin den Zucker isoliert und als d, l-Arabinose identifiziert hatte, wurde dieser Befund generalisiert und ist in die meisten Lehrbücher übergegangen. Indessen beschrieben R. Luzzatto und Klercker Pentosuriefälle, in denen zwar der Harn inaktiv war, sich aber aus demselben ein rechtsdrehendes Osazon gewinnen ließ, woraus diese Forscher den Schluß zogen, es handle sich um l-Arabinose. Mittels Diphenylhydrazin gelang es in keinem Fall, den Zucker zu isolieren. In den beiden Fällen des Vortr., die aus der ersten medizinischen Klinik in Wien stammen, war gleichfalls der Harn inaktiv, das daraus gewonnene Pentosazon jedoch rechtsdrehend. Auch hier fällt Diphenylhydrazin trotz Einhaltung der von Neuberg angegebenen Bedingungen den Zucker nicht, ebensowenig das viel empfindlichere Diphenylmethandimethyldihydrazin⁶⁾.

²⁾ Vgl. Wunderlich, Konfiguration org. Moleküle, Würzburg 1886 und Knoevenagel, Liebigs Ann. 311, 194 (1900).

³⁾ J. pr. Ch. (2) 48, 453 (1893).

⁴⁾ Skraup, Wiener Monatsh. f. Chem. 4, 435 (1883). Marckwald, Ber. 23, 1015 (1890).

⁵⁾ 7. Abhandlung, Liebigs Ann. 269, 145 (1892).

⁶⁾ v. Braun, Ber. 43, 1502 (1910).

Darum lag Grund vor, daran zu zweifeln, daß der Zucker Arabinose sei, und eine eingehende Überlegung ergab, daß die fragliche Pentose in allen Fällen mit rechtsdrehendem Osazon bei inaktivem Harn unmöglich l-Arabinose sein könne. Denn da das Drehvermögen der Arabinose doppelt so groß ist als das der Glucose, und 0,1% Glucose im Harn noch glatt polarisierbar ist, könnte das Vorhandensein von 0,3% und mehr Arabinose, wie es bei Klercker und in dem einen Falle des Vortr. vorlag, nicht zu übersehen sein. Es müßte denn die Arabinose nicht frei, sondern in Form eines schwach drehenden Komplexes, etwa wie es Neuberg zur Erklärung der schußweise eintretenden Nachreduktion bei Pentoseharn annimmt, als Ureid vorhanden sein. Das ist jedoch sowohl hier wie bei Klercker ausgeschlossen, weil die Zuckerbestimmung durch Reduktion wesentlich höhere Werte ergab als nach der Furfurolmethode. War also das fragliche Osazon wirklich l-Arabinosazon, so mußte l-Ribose vorliegen. Indessen schmolz eine Mischung des Harnpentosazons (F 161°) mit linksdrehendem l-Xylosazon (F 183°) weit höher bei ca. 210°, was nur durch Racemisierung zu erklären ist. Dieselbe wurde auch anderweitig bewiesen und damit sicher festgestellt, daß das Osazon beider Fälle d-Xylosazon ist. Der Stammzucker kann also nur mehr d-Xylose oder l-Lyxose sein, da die d-Xyloketose wegen der Furfurolausbeute kaum in Betracht kommt. Diese Frage konnte noch nicht mit Sicherheit gelöst werden, wenn auch das Vorhandensein von d-Xylose wahrscheinlich ist.

Dr. Bruno Bardach, Wien: „Über den Nachweis von Blut.“ Unter den chemischen Proben zum Nachweis von Blut nimmt die von Schönbein-Almen und van Deen angegebene Guajacterpentinprobe schon seit längerer Zeit eine erste Stelle ein. Über die Reaktion findet man verschiedene Erklärungen. Während nach Carlson (Z. f. physiol. Chem. 59, 374 [1907]) eine in Blut vorhandene organische Verbindung die Abgabe von Hydroxyl an das Guajac vermittelt, wird nach andern durch das im Blut befindliche Ferment Oron aus Terpentinsöl frei, welches das Guajac zu Guajaconsäure oxydierend Blaufärbung erzeugt. Auch die Verlässlichkeit des Blutnachweises mit dieser Probe findet verschiedene Beurteilung, was sich daraus erklären läßt, daß sie wesentlich abhängig von der Beschaffenheit des Guajacharzes, sowie des Terpentinsöls ist, um so mehr als bekanntlich auch noch andere Substanzen die Blaufärbung bewirken können. Um nun Fehlerquellen, welche durch die beiden Reagenzien bewirkt werden können, möglichst auszuschalten, hat Vortr. in Gemeinschaft mit anderen (Dr. Bardach und Dr. Silberstein, Chem.-Ztg. 1910, 814) an der Verbesserung dieser Probe arbeitend, an Stelle des Terpentinsöls das chemisch einheitlichere Natriumperborat eingeführt und auch die Anforderungen, welchen das Guajac-Harz zu entsprechen hat, festgestellt. Hatte die so ausgearbeitete Reaktion sich namentlich bei der Harnuntersuchung bewährt, so war Vortr. doch noch bemüht, dieselbe hinsichtlich der Empfindlichkeit als auch Verlässlichkeit zu verbessern. Diesbezügliche Versuche haben nun ergeben, daß das kurze Behandeln von Blutlösungen mit wenigen Tropfen verdünnter Essigsäure bei Zimmertemperatur die Empfindlichkeitsgrenze steigert, und es wurde auch gefunden, daß der von Leers für andere Blutproben empfohlene Pyridinzusatz sich auch hier vorteilhaft erwies. Man behandelt etwa 5 ccm Harn mit 2 Tropfen Essigsäure (30%), indem man etwa 2 Minuten stehen läßt, gibt dann 2 Tropfen gesättigte alkoholische Guajacharzlösung (aus einem Tropffläschchen) zu, schüttelt und fügt etwa 1 ccm (ca. 1/2 g) pulverisiertes Natriumperborat (Kahlbaum) zu. Nun werden in rascher Aufeinanderfolge gemessene 3 ccm konz. Essigsäure (80%) zugesetzt, geschüttelt, mit etwa 2—3 ccm Alkohol (in geeigneter Eprovette) überschichtet und 1—2 Tropfen Pyridin zugefügt.

Bei positiver Reaktion tritt in der Schichtung, und zwar zunächst in der Umgebung des Pyridins eine Blaufärbung ein. Je nach dem Blutgehalt tritt diese Blaufärbung in der Form kleiner blauer Flecken oder eines intensiven breiten Ringes ein und erscheint sofort oder längstens innerhalb 2—3 Minuten, um nach kürzerer Zeit unter Verfärbung all-

mählich zu verschwinden. Von den bei der Guajacertentinprobe Blaufärbung hervorbringenden Substanzen treten bei dieser Ausführung der Reaktion fast nur mehr Nitrite, gewisse alkalische Garne und Mehl hervor, während die große Zahl der übrigen Substanzen (Casein, ungekochte Milch usw.) ohne Einwirkung bleiben. Was nun die Reaktion mit Nitriten betrifft, zeigt sie eigentlich bei genauer Beobachtung nur eine geringe Ähnlichkeit mit der Blutreaktion. Während nämlich das Charakteristische der Blutreaktion in der allmählich eintretenden, einige Zeit anhaltenden Blaufärbung der Trennungsfläche bzw. der alkoholischen Schicht liegt, und nur bei großen Blutmengen eine Blaufärbung der unteren Schicht eintritt, ist der Verlauf der Nitritreaktion ein entgegengesetzter. Die Blaufärbung erfolgt stets in der unteren Schicht, und zwar sofort, verschwindet ebenso rasch und führt nur bei sehr großen Mengen zur Bildung eines blauen Ringes an der Trennungsschicht, welcher ebenfalls rasch verschwindet. Der Hauptunterschied liegt somit in der Geschwindigkeit des Auftretens und Verschwindens der Blaufärbung. Obwohl also eine Verwechslung kaum in Betracht kommt, kann man in zweifelhaften Fällen immerhin von der Eigenschaft der Nitrite, schon mit Guajac allein zu reagieren, Gebrauch machen, indem man die auf Nitrite zu prüfende Lösung mit Essigsäure sehr schwach erhitzt und nach dem Abkühlen mit einem Tröpfchen der obigen Guajac-Lösung versetzt. Bei Gegenwart von Nitriten tritt sogleich Blaufärbung ein bzw. eine grüne Mischfärbung. Durch das Erhitzen mit Essigsäure wird nämlich salpetrige Säure frei, und diese reagiert schon in Spuren auf Zusatz von Guajactinktur allein. Auch die anderen, namentlich in alkalischen Harnen vorkommenden, die Blutprobe vortäuschenden Substanzen lassen sich durch eine schon auf bloßen Zusatz von Guajac, Natriumperborat und Alkohol eintretende Blaufärbung erkennen. Es können somit im allgemeinen folgende Fälle eintreten: 1. die Reaktion auf Blut ist negativ: Blutfarbstoff ist nicht vorhanden; 2. die Reaktion auf Blut ist positiv. Verlaufen Eintritt und Verschwinden der Bläuung wie bei Blut angegeben, so deutet die Reaktion fast mit Bestimmtheit auf Blut. In positiven Fällen empfiehlt es sich jedoch, die Kontrollproben auszuführen, und zwar: a) eine Kontrollprobe mit Guajac allein (Nitritreaktion), b) eine Kontrollprobe mit Guajac, Perborat und Alkohol (ohne Essigsäure). Sind diese Kontrollproben negativ, dann rührt die Blaufärbung von Blutfarbstoff her. Sind jedoch auch die Kontrollproben positiv, so muß man wie bei allen anderen Farbproben auf Blut die weiteren (spektroskopischen oder Krystalldarstellungs-) Proben heranziehen. Was die Empfindlichkeit der Reaktion speziell in Harnen betrifft, so ist dieselbe selbstverständlich geringer wie bei rein wässrigen Blutlösungen und je nach Beschaffenheit des Harnes verschieden. Immerhin kann man bei einem Blutgehalt von etwa 0,017—0,025 in 1 l Harn die Reaktion deutlich erkennen.

M. Laue, Zürich, und W. Friedrich, München:
„Über Interferenz von Röntgenstrahlen in Kristallen.“

G. Tammann, Göttingen: „Die Theorie des Polymorphismus.“ Ein Hauptziel der Lehre des festen Zustandes ist das der Ergründung des molekularen Aufbaus heteromorpher Formen, das fast erreicht ist. Der Polymorphismus hat zwei Wurzeln, die Verschiedenheit der die heteromorphen Krystalle aufbauenden Moleküle und die Verschiedenheit der Raumgitter, in die sich gleiche und verschiedene Moleküle ordnen. Dementsprechend sind die heteromorphen Formen in Gruppen zu ordnen. Zu einer Gruppe gehören die Krystallarten, welche aus derselben Molekülart, aber in verschiedenen Raumgittern aufgebaut sind, diese Formen sind einander näher verwandt als die Formen verschiedener Gruppen. Von den amorphen glasigen Körpern konnte schon vor längerer Zeit gezeigt werden, daß sie als stark unterkühlte Flüssigkeiten aufzufassen sind. Bisher sind die Körper in diesem Zustande immer als instabile Phasen aufgetreten. Stabil können dieselben nur dann werden, wenn eine früher gekennzeichnete thermodynamische Bedingung erfüllt ist. Aus den thermodynamischen Eigenschaften: dem Volumen, der Schmelzwärme, der Kompressibilität und der Wärmeausdehnung ergaben

sich Kennzeichen für die Zugehörigkeit heteromorpher Formen zu einer Gruppe, welche durch die Lage der Gleichgewichtskurven der betreffenden Formen mit anderen Phasen bestätigt werden. Die Zustandsfelder der Krystallarten einer Gruppe fallen aufeinander in der Weise, daß das Zustandsfeld der instabileren Form vollständig in das der stabileren fällt, deren Zustandsfeld das der instabileren allseitig überragt. Der Grund hierfür ist der, daß sich die Flächen des thermodynamischen Potentials der Formen einer Gruppe untereinander nicht schneiden, was seinerseits wieder auf eine nähere Verwandtschaft der Zustandsgleichungen der Formen einer Gruppe zurückzuführen ist. Zur Molekulargewichtsbestimmung der heteromorphen Formen kann der Satz von der konstanten molekularen Entropieänderung beim Schmelzen herangezogen werden, wenn die Änderungen der molekularen Konzentration beim Schmelzen mit Entropieänderungen verknüpft sind, die im Vergleich zur Entropieänderung beim Schmelzen verschwinden. Bei normalen Flüssigkeiten ändert sich das Molekulargewicht beim Schmelzen in der Regel nicht. Dementsprechend krystallisieren solche Flüssigkeiten in den Formen einer und derselben Gruppe. Der Grundvorgang bei der Krystallisation besteht in einer Energieabgabe von seiten des isotropen Moleküls, wodurch das isotrope Molekül anisotrop wird und dadurch befähigt ist, sich in ein seiner Anisotropie entsprechendes Raumgitter zu ordnen. Durch diesen Vorgang wird ein Teil der Eigenschaften des anisotropen Körpers vektorieell, es entsteht ein Krystall, dessen Zustandsfeld ein begrenztes ist.

Prof. Dr. Richard Zsigmondy, Göttingen.
„Über Gelstrukturen.“ Vortr. gibt zunächst eine Definition des Begriffs Gel, bespricht dann Entstehung und ältere Theorien der Gelstrukturen, ferner die Resultate mikroskopischer und ultramikroskopischer Untersuchungen, schließlich die selbst der Ultramikroskopie nicht mehr zugänglichen Strukturen am Beispiel des Kieselsäuregels.

Die wichtigsten Gele sind die Gallerten und ihre Trockenrückstände. Gallerten bilden sich beim Erkalten mancher heiß bereiteten, kolloiden Lösungen, so z. B. der Gelatine-, Stärke- oder Seifenlösungen, oder durch irreversible Zustandsänderungen mancher Lösungen, z. B. der kolloiden Kieselsäure, Tonerde usw. Auch auf manche Art können Gallerten sich bilden. Sie unterscheiden sich von Flüssigkeiten durch Formbeständigkeit und Elastizität, von typisch starren Körpern durch geringere Festigkeit und weitere Elastizitätsgrenzen. Die wichtigsten Theorien der Gallertstrukturen können auf zwei Grundvorstellungen zurückgeführt werden: Die Gallertelemente sind sehr kleine, im Mikroskop nicht mehr sichtbare Kryställchen oder krystallähnliche Gebilde (Mizellen), die in nassem Zustande voneinander durch Wasserhüllen getrennt sind; die kolloide Auflösung erfolgt unter Zerfall in diese Elemente (Mizellartheorie Nägelis). Die Gallerten bestehen, wenigstens zur Zeit ihrer Bildung, aus zwei Flüssigkeiten, einer wässrigen und einer zähen, öartigen. Die Gallertbildung beruht auf Trennung der zunächst homogenen Kolloidlösung in die genannten beiden Bestandteile, die dann infolge der Oberflächenspannung Schaum- oder Wachsstrukturen usw. annehmen können (Quincke, Bütschli, Hardy u. a.). Redner kommt dann auf die Momente zu sprechen, die zugunsten der einen oder anderen Vorstellung sprechen, und bemerkt, daß die Mizellartheorie trotz ihrer Vorzüge hauptsächlich deshalb von ihren Gegnern abgelehnt wurde, weil sie ultramikroskopische Strukturelemente annimmt, die früher in keiner Weise nachgewiesen werden konnten. Heute entfällt dieser Einwand auf Grund der Entwicklung der Kolloidchemie, insbesondere der Ultramikroskopie. Nach einer kurzen Besprechung der mikroskopischen Untersuchungen Bütschlis wendet sich Vf. zur Besprechung der ultramikroskopischen Strukturen von Gelatine- und Seifengallerten. Das Ultramikroskop vermag Strukturen in Gallerten noch nachzuweisen, bei welchen das Mikroskop vollkommen versagt. Besonders interessant ist die Entstehung verdünnter Gelatine- und Kieselsäuregallerten, die in ihren Einzelheiten verfolgt werden kann und zur Ausbildung zusammenhängender, aus Mikronen und Submikronen bestehenden Flocken führt, deren Elemente zu-

nächst noch in Bewegung sind (W. B a c h m a n n). Gleichfalls sehr interessant sind die Strukturen von Seifengallerten, die zumeist aus einem asbestähnlichen Fadengewirre bestehen, und deren Entwicklung gleichfalls verfolgt werden kann. Bei ternären Gemischen geht nach H a r d y der eigentlichen Gallertbildung zuweilen eine Entmischung unter Bildung mikroskopischer Tröpfchen voraus, worauf die eine der abgeschiedenen Phasen erstarrt unter Ausbildung von feineren Heterogenitäten, die der Mikroskopie nicht mehr zugänglich sind. Bei der Vermischung hochkonzentrierter Salzlösungen entstehen häufig Gallerten, die als sichtbare Strukturelemente Niederschlagsmembranen enthalten, welche allmählich in kristalline Partikelchen zerfallen (v. W e i m a r n). Die im Mikroskop oder im Ultramikroskop sichtbaren Strukturen weisen demnach schon eine große Mannigfaltigkeit auf, die auf verschiedenen geartete Entstehungsbedingungen zurückgeführt werden können. Viele Gele sind selbst im Ultramikroskop nicht mehr differenziert; auch bei solchen, welche eine sichtbare Heterogenität aufweisen, muß man vielfach den Aufbau dieser sichtbaren Gallerteilchen aus feineren Strukturelementen annehmen. Besonders Interesse verdient hier das Gel der Kieselsäure, dessen Trockenrückstand mit Poren von so großer Feinheit durchsetzt ist, daß ihre Anwesenheit nicht einmal mehr an einer Trübung erkannt werden kann. Die Hohlräume in diesen Gebilden betragen bis zu 60% des Gesamtvolums, können mit allen möglichen Flüssigkeiten gefüllt werden, lassen Krystalloidmoleküle ungehindert passieren, verhindern aber den Eintritt von Kolloidteilchen. Wasser, wie auch organische Lösungsmittel, die vom Gel der Kieselsäure aufgesaugt werden, verdunsten aus demselben infolge der Ausbildung konvexer Menisken unter geringerer Dampfspannung als über ebenem Flüssigkeitsspiegel, und die Capillaritätslehre ermöglicht, aus der Dampfdruckerniedrigung auf die Größe der vorhandenen Hohlräume zu schließen. Ihre mittleren Durchmesser wurden in einem bestimmten Falle aus der Dampfdruckerniedrigung, welche Benzol, Alkohol und Wasser im Umschlagspunkt erleiden, von A n d e r s o n übereinstimmend zu annähernd 5,2 000 000 mm (5,2 μ) berechnet.

Prof. S t a r k, Aachen: „Die elektrische und die damit verbundene optische Änderung der chemischen Atome.“ Vortr. ging aus von der Untersuchung der α - und β -Strahlen von Radiumelementen, sowie der Kanal- und Kathodenstrahlen. Auf deren Resultat, daß in allen Elementen gleichartige abtrennbare positive Elementarladungen vorkommen, gründet der Vortr. zunächst seine Valenzhypothese, welche in neuerer Zeit eine steigende Beachtung in der Chemie findet. Gemäß dieser Hypothese stehen an der Oberfläche chemischer Atome gegenüber mehr oder minder ausgedehnten positiven Flächen negative Elektronen. Deren elektrische Kraftlinien vermitteln die Zusammenbindung der Atome zu Molekülen; sie werden darum Valenzelektronen genannt, sie verfallen in erster Linie der Abtrennung von ihrem Atom durch den Stoß der Kathoden- oder Kanalstrahlen. Durch ihre Abtrennung wird der zurückbleibende Atomrest zu einem positiven Atomion. Die Abtrennung eines Elektrons liefert ein „positiv einwertiges Atomion“, die Abtrennung zweier Elektronen ein „positiv zweiwertiges Atomion“ usw. Nach Entwicklung dieser Vorstellung wirft der Vortr. die Frage auf, ob die Änderung des elektrischen Ladezustandes des Atomrestes in einer Änderung von dessen Eigenschaften sich kundgibt, ob insbesondere die Abtrennung negativer Elektronen von einer Änderung des Spektrums des Atomrestes begleitet sei, ob also das neutrale Atom ein anderes Spektrum besitze als das „positiv einwertige Atomion“, dieses wieder ein anderes Spektrum als das „positiv zweiwertige Atomion“ usw. Die experimentellen Untersuchungen des Vortr. haben eine positive Antwort auf diese Frage gegeben. Diese Untersuchungen gründen sich auf die von ihm gemachten, von der Wiener Akademie preisgekrönten Beobachtungen, daß die von den Kanalstrahlen selbst emittierten Spektrallinien einem den heransausenden Strahl entgegenblickenden Beobachter gemäß dem Dopplerschen Prinzip gegen ihre normale Lage um einen gewissen Betrag verschoben erscheinen. Die Änderung der für verschiedene Kanalstrahlengeschwindigkeiten verschobenen Linien ist

für verschiedenwertige Atomionen charakteristischerweise verschieden, und auf Grund der so gewonnenen spektralanalytischen Kanalstrahlenbilder läßt sich dem positiv einwertigen Atomion, dem zwei- oder unter Umständen dreiwertigen Atomion, je ein eigenes Spektrum zuordnen. Somit ist der experimentelle Beweis erbracht, daß die Abtrennung eines negativen Elektrons von einem Atom oder Atomion verbunden ist mit einer Änderung der optischen Dynamik des zurückbleibenden Restes. — Der Vortrag von Prof. S t a r k ist soeben bei Julius Springer in Berlin durch Zusätze erweitert als Broschüre erschienen unter dem Titel: „Die positiven Atomionen chemischer Elemente und ihre Kanalstrahlen-Spektren.“

R. Z s i g m o n d y, Göttingen: „Über ein neues Ultramikroskop.“ Vortr. beschreibt ein neues von der Firma Winkel, Göttingen, nach seinen Angaben gebautes und von ihr im Universitätsgebäude ausgestellt Ultramikroskop. Bei demselben kommt ebenso wie beim Spaltultramikroskop von S i e d e n t o p f und Z s i g m o n d y Seitenbeleuchtung zur Anwendung; es unterscheidet sich von diesem aber durch Einführung von Immersionsobjektiven hoher Apertur sowohl zur Beleuchtung wie zur Beobachtung. Die gleichzeitige Anwendung derartiger Objektive zur Beleuchtung und Beobachtung erschien zunächst ausgeschlossen, weil Frontlinse und Fassung derartiger Objektive die Einstellung des Beobachtungsmikroskopes auf ein vom Beleuchtungsobjektiv unterworfenen Bild der Lichtquelle unmöglich machen. Um Immersionsobjektive hoher Apertur dennoch für Zwecke der Ultramikroskopie zu verwenden, muß die Fassung und ein Teil der Frontlinse weggeschliffen (am besten in einer zur Achse der Objektive um 45° geneigten Ebene) und das dadurch geöffnete Objektiv nachträglich wieder verschlossen werden. Die damit verbundenen sehr erheblichen technischen Schwierigkeiten hat die Firma Winkel glücklich überwunden. Wegen seiner vorzüglichen Strahlenvereinigung, seiner großen Helligkeit und guten Dunkelfeldes eignet sich das neue Ultramikroskop besonders zur Beobachtung kolloidaler Lösungen mit feineren Teilchen. Auch Momentaufnahmen der in Brownischer Bewegung befindlichen Teilchen ungeschützter Metallsole lassen sich damit ausführen. Die Beobachtung geschieht entweder im hängenden Tropfen oder unter Anwendung einer besonders konstruierten Küvette. Die Einschaltung eines Spaltes in den Strahlengang der Beleuchtung ist bei diesem Ultramikroskop nicht erforderlich; es genügt, das stark verkleinerte Bild der Lichtquelle in der Bildebene des Kondensors zu entwerfen. — Für Zwecke der Teilchenzählung lebhafter bewegter Ultramikronen empfiehlt sich aber die Anwendung eines Bilateralpaltes, der dann zweckmäßig in die Bildebene des Kondensors gebracht wird. Mit dem neuen Ultramikroskop können noch Teilchen gesehen und ausgezählt werden, die sich wegen ihrer Kleinheit der Beobachtung mit dem Spaltultramikroskop bisher entzogen hatten.

Donnerstag, den 25. September.

Prof. Dr. Erich Ebler, Heidelberg: „Über Neuerungen in der Technologie des Radiums und der Uranerze.“ Die vom Vortr. ausgearbeiteten Neuerungen in der Darstellung des Radiums aus Uranerzrückständen, die sich bei der völligen chemischen Gleichheit des Radiums und des Mesothoriums ebensowohl auf mesothoriumhaltige Erzrückstände übertragen lassen, beziehen sich auf 3 Phasen der jetzt noch üblichen Darstellung des Radiums:

Die Gewinnung des Radiums nach dem jetzt noch üblichen alten Verfahren von C u r i e und D e b i e r n e erfolgt in 4 Phasen: Die erste Phase bezweckt eine Abscheidung des in den Erzen enthaltenen Urans und, falls es vorhanden ist, auch des Vanadins und geschieht meistens in der Weise, daß man die gepulverten Erze entweder direkt oder nach einer Vorbehandlung mit Alkalien bei Luftzutritt der Einwirkung von Schwefelsäure unterwirft. Dabei geht das Uran und das Vanadin in die schwefelsaure Lösung, während die verbleibenden Rückstände, die früher als wertlos weggeworfen wurden, das wertvolle Radium enthalten. In der zweiten Phase des Arbeitsganges werden diese Rückstände, die das Radium und Mesothorium

nun in Form ihrer unlöslichen Sulfate enthalten, einer langwierigen Anreicherungsbehandlung in der Weise unterworfen, daß man sie durch folgendes Umsetzen mit konz. Lösungen von Alkalien oder Alkalicarbonaten, Auswaschen der Umsetzungsprodukte mit Wasser, Lösen in Säure und Fällung mit Schwefelsäure und mehrmalige Wiederholung dieser Operationen schließlich wieder in Sulfate überführt, die das Radium oder Mesothorium in angereicherter Form enthalten. Die am Ende dieser Phase erhaltenen sogenannten „Rohsulfate“ stellen ihrer Menge nach etwa 1% vom Gewichte des Ausgangsmaterials dar. In der dritten Phase werden diese „Rohsulfate“ einem umständlichen Reinigungsprozeß unterworfen, der zum Zwecke hat, für die fraktionierte Krystallisation geeignetes reines Radiumbariumchlorid herzustellen. Der Reinigungsprozeß besteht ebenfalls in einer oft zu wiederholenden Umsetzung der Sulfate mit Soda, Auswaschen, Auflösen in Säure und Wiederfällung als Sulfate. In der vierten Phase endlich wird das reine Radiumbariumchlorid durch fraktionierte Krystallisation in bekannter Weise in angereichertes und zuletzt reines Radiumchlorid oder -bromid übergeführt. Besonders in der zweiten und dritten Phase ist die Darstellung des Radiums außerordentlich umständlich und langwierig, und zwar sind es namentlich die oft zu wiederholenden Umsetzungen der Sulfate mit Alkalicarbonaten und die danach notwendigen Auswaschungen, die den langwierigsten Teil der Darstellung des Radiums ausmachen. Die vierte Phase der fraktionierten Krystallisation leidet an deren allgemein bekanntem Übelstande, daß bei jeder fraktionierten Krystallisation alle Fraktionen bis zu einem gewissen Grade radiumhaltig sind, daß also die Substanz dabei auf eine Anzahl Fraktionen verteilt wird. Das eine der vom Vortr. ausgearbeiteten neuen Verfahren bezieht sich nun auf die Phase 3 des alten Prozesses, d. h. auf die Überführung der „Rohsulfate“ in reines Radiumbariumchlorid. Die neue Methode beruht darauf, die Rohsulfate in Mischung mit Calciumhydrid autogen, d. h. ohne die Notwendigkeit einer äußeren Wärmezufuhr zu löslichen Sulfiden bzw. Oxyden zu reduzieren, und aus der reduzierten Masse durch Extraktion mit Salzsäure die radioaktiven Substanzen als Chloride herauszulösen; nach einem weiteren Teile der vorgetragenen Neuerungen erhält man aus diesen Lösungen durch Fällung mit Salzsäuregas sofort reines Radiumbariumchlorid, und dieses sogar schon in angereicherter Form, da, wenn bei der Fällung mit Salzsäuregas das gesamte Radium als Chlorid ausgefällt ist, nur etwa $\frac{3}{4}$ des gleichzeitig vorhandenen Bariums niedergefallen. So wird durch diesen autogenen Aufschluß der Rohsulfate mit Calciumhydrid in Kombination mit der fraktionierten Fällung des Radiums und Bariums mittels Salzsäuregas in wenigen, nur einmal auszuführenden Operationen in kürzester Frist und mit geringstem Aufwand an Arbeitsmaterialien aus den Rohsulfaten reines angereichertes Radiumbariumchlorid gewonnen. Diese autogene Reduktion der Sulfate verläuft, obwohl sie selbst bei Bewältigung größerer Mengen in wenigen Minuten beendet ist, außerordentlich vollständig, so daß man aus den Lösungen der Reduktionsprodukte in Salzsäure über 90% des ursprünglich vorhandenen Radiums in Form löslichen Chlorides wieder gewinnt. Diese Vollständigkeit der Reduktion durch Calciumhydrid ist dadurch bedingt, daß bei der hohen Temperatur sich das Calciumhydrid in Calcium und Wasserstoff spaltet; während der Wasserstoff gasförmig entweicht, besorgt der Calciumdampf die Reduktion, und diese ist außerordentlich vollständig. Mit Kohle und äußerer Erwärmung der Gemische läßt sich eine ähnliche vollständige Reduktion nicht ohne weiteres erzielen; aber durch die Wahl eines besonders geeigneten kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels läßt sich auch durch äußere Erwärmung eine ähnlich vollständige Reduktion der Sulfate erzielen wie bei der autogenen Reduktion in Calciumhydrid. Bei der Wahl billiger derartiger Reduktionsmittel läßt sich dann die Reduktion der Sulfate in wirtschaftlicher Weise schon auf den ursprünglichen Erzurückstand anwenden, und dadurch kann man die langwierigen Phasen 2 und 3 des alten Curieschen Prozesses ganz ausschalten. Durch Reduktion

der ursprünglichen Erzurückstände zu Sulfiden bzw. Oxyden, Auslaugung der Reduktionsprodukte mit Salzsäure und fraktionierte Fällung dieser Lösungen mit HCl-Gas erhält man in wenigen und vollständig verlaufenden Operationen aus den Erzurückständen reines, angereichertes Radiumbariumchlorid. Eine weitere Neuerung bezieht sich auf die Anreicherung des Radiums gegenüber dem Barium in dem reinen Radiumbariumchlorid, also auf die 4. Phase des alten Curieschen Prozesses. Nach den von dem Vortr. ausgearbeiteten Methoden wird die Anreicherung des Radiums in Radiumbariumchlorid durch „fraktionierte Adsorption“ bewirkt, und zwar beim Radium im besonderen durch die „fraktionierte Adsorption“ des Radiums und Bariums am kolloidalen Mangansuperoxydhydrat. Die praktische Ausführung derartiger Adsorptionen mit Braunsteingel kann entweder in der Weise erfolgen, daß man frischgefällten Braunstein mit anzureichernden Lösungen des Radiums und Bariums schüttelt oder umrührt, oder aber in einfacher Weise auch dadurch, daß man aus Permanganatlösungen mit geeigneten Reduktionsmitteln, wofür sich besonders das Manganchlorür als zweckmäßig erwiesen hat, in Gegenwart der Radiumbariumlösung den Braunstein ausfällt. Das niedergefallene oder mit der Radiumbariumlösung geschüttelte Mangansuperoxydhydrat enthält dann relativ mehr Radium als Barium im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial, und durch die geeignete Wahl der Braunsteinmenge läßt es sich leicht bewirken, daß das gesamte Radium ausgeschieden wird, während ein großer Teil des Bariums in Lösung bleibt. Aus den Adsorptionsverbindungen des Mangansuperoxydhydrates mit Radium und Barium läßt sich in einfachster Weise reines Radiumbariumchlorid wiedergewinnen, indem man die Adsorptionsverbindungen in Salzsäure auflöst, und aus diesen Lösungen mit Salzsäuregas wieder reines Radiumbariumchlorid ausfällt. Dieses Endprodukt ist dann viel radiumreicher als das Radiumbariumchlorid, von dem man vor der Adsorption ausging. Das als Nebenprodukt gewonnene Manganchlorür läßt sich in einfacher Weise zu Mangansuperoxydhydrat für einen nächsten Adsorptionsgang regenerieren. In einer Adsorptionsfraktion ist also eine zweimalige Anreicherungsstufe enthalten; nämlich erstens die Anreicherung, die durch die auswählende Adsorption bewirkt wird, und zweitens die Anreicherung, die durch das Ausfällen mit Salzsäure nach erfolgter Desadsorption erreicht wird. Es läßt sich noch ein drittes Anreicherungsprinzip einfügen, das darauf beruht, daß man das Radium in der Adsorptionsverbindung vor der Desadsorption noch einem spezielleren Anreicherungsprozeß unterwirft. Dies kann z. B. erfolgen durch Behandlung der Adsorptionsverbindung mit verdünnter Salzsäure oder anderen Flüssigkeiten, wobei eine stufenweise Desadsorption stattfindet, als deren Folge zunächst vielmehr Barium von der Radiumbariumverbindung des Braunsteins entführt wird als Radium. Diese fraktionierte Anreicherung des Radiums in Radiumbariumchlorid durch „fraktionierte Adsorption“ an Mangansuperoxydhydrat eignet sich besonders zur Konzentration des Radiums in Radiumbariumchloridpräparaten, die man unmittelbar nach Aufschluß der Rohsulfate erhält, und deren Radiumkonzentration im Mittel 10^{-5} – 10^{-3} % beträgt. Durch öftere systematische Wiederholung der „Adsorption“ und „Desadsorption“ mit den nach jeder „Desadsorption“ erhaltenen stets radiumreicheren Bariumradiumchloriden erhält man stets radiumreichere und bariumärmere Präparate.

Dr. Fritz Paneth, Wien: „Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen.“ Obwohl die radioaktiven Stoffe nur in außerordentlich geringen Mengen vorliegen, läßt sich auch bei ihnen der Unterschied zwischen „echten Lösungen“ und „kolloiden Lösungen“ feststellen. Viele Radioelemente, die in schwachen Säuren vollständig gelöst sind, verhalten sich nach Zusatz von Ammoniak wie Kolloide; sie sind dann z. B. nicht mehr imstande, eine Membran aus Pergamentpapier zu durchdringen. Da die Neigung, in den kolloiden Zustand überzugehen, bei manchen Radioelementen besonders groß ist, läßt sich danach eine Methode zur Trennung dieser Elemente von andern gründen; Polonium z. B. ist in wässriger Lösung kolloid, und man kann es dementsprechend mit Hilfe eines einfachen Dialysators

aus Pergamentpapier von dem nicht kolloiden Radioblei trennen. Die „Radiokolloide“ eignen sich gerade wegen ihrer verschwindend geringen Menge zum Studium mancher theoretischen Fragen, die bei gewöhnlichen Kolloiden schwer zu entscheiden sind.

W. Böttger, Leipzig: „*Elektrolytische Bestimmung und Trennung der Halogene.*“

W. Madelung, Charlottenburg: „*Über neue Indigosynthesen.*“ Der Vortr. berichtet über neue Synthesen des Indigos, bei denen als Ausgangsmaterial die sogenannten Muttersubstanzen des Indigos, Indol und Diindyl, dienen. Letztere Verbindung wird erhalten, wenn man die vom Vortr. gefundene Methode zur Darstellung von in α -Stellung substituierten Indolen (Schmelzen von Acylderivaten des o-Toluidins mit Natriumäthylat bzw. Natriumamylat) auf Oxal-o-toluid anwendet.

Aus dieser Verbindung entsteht dann unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser α , α' -Diindyl, eine Verbindung, die wegen des gleichen Kohlenstoff- und Stickstoffgerüsts als die eigentliche Muttersubstanz des Indigos bezeichnet werden muß.

Für eine über das Diindyl führende Synthese des Indigos sind also letzten Endes Oxalsäure und Toluidin die Ausgangssubstanzen.

Im Diindyl reagieren beide Hälften des Moleküls in der für Indole mit unbesetzter β -Stellung bekannten Weise, so z. B. mit Aldehyden, Diazobenzol, salpetriger Säure.

Die bei Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Nitrosoverbindungen zeigten sich besonders geeignet für die Überführung in Indigo.

Es gelingt, nach Belieben ein oder zwei Nitrosogruppen in das Diindyl einzuführen. Die Nitrosogruppen treten in der für Indole mit unbesetzter β -Stellung normalen Weise in letztere ein. Wie andere C-Nitrosoindole sind auch die Nitrosoderivate des Diindyls nach ihren gesamten Eigenschaften als Isonitrosoverbindungen aufzufassen bzw. als die Oxime von substituierten Indolonen. Das Dinitroso-diindyl muß also als das Dioxim des Indolonylindolons bezeichnet werden, des auch als Dehydroindigo bekannten Oxydationsproduktes des Indigos.

Durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung entstehen aus den Nitrosoverbindungen die entsprechenden Amine, das Mono- und das Diaminodiindyl. Als Zwischenprodukt bei der Reduktion des Dinitroso-diindyls oder Dehydroindigodioxims ist die Bildung von Indigodioxim zu erwarten und kann auch durch das Auftreten der violettroten Farbe dieser Verbindung nachgewiesen werden. Mono- und Diaminodiindyl sind beide sehr oxydable Verbindungen, deren Lösungen sich an der Luft sehr schnell blau färben. Bei der Reduktion des Mononitrosodiindyls mit Zinn und Salzsäure entsteht eine dem Monoaminodiindyl in ihrem Verhalten ähnliche, aber wasserstoffärmere Verbindung, in der vermutlich die beiden β -Stellungen der Indylreste durch eine Iminogruppe verbunden sind und dadurch ein neuer stickstoffhaltiger, fünfgliedriger Ring entstanden ist.

Die blauen Oxydationsprodukte dieser Verbindung und des Monoaminodiindyls sind sehr unbeständig und konnten nicht isoliert werden. Dagegen erhält man bei nicht zu energischer Oxydation des Diaminodiindyls z. B. durch Einleiten von Luft oder schneller mit Eisenchlorid Indigodiimin, identisch mit einem Produkt, das durch Schmelzen von Indigo mit Chlorzinkammoniak erhalten wurde.

Durch Hydrolyse des Indigodiimins entsteht glatt Indigo.

Bei der Reduktion bildet sich Diaminodiindyl zurück. Mit Hydroxylaminchlorhydrat erhält man das als Zwischenprodukt der Reduktion des Dinitrosodiindyls erwähnte violette Indigodioxim.

Bei weiterer Oxydation des Indigodiimins entsteht orangefarbiges Dehydroindigodiimin, das durch Reduktion wieder in Indigodiimin und Diaminodiindyl übergeht.

Diaminodiindyl, Indigodiimin und Dehydroindigodiimin sind vollkommene Analoga der Verbindungen Indigweiß, Indigo und Dehydroindigo.

Ebenso wie sich Indigo bei der Oxydation von Indoxyl (β -Oxyindol) bildet, so entsteht Indigodiimin auch bei der Oxydation von β -Aminoindol.

β -Aminoindol erhält man durch Reduktion von Nitrosoindol (Indolonoxim) mit Natriumhydrosulfit oder Ferrosulfat in alkalischer Lösung.

Nitrosoindol seinerseits entsteht glatt nach der Methode von Angeli und Marchetti durch Behandeln von Indol mit Natriumalkoholat und Amylnitrit. Mit Natriumbisulfid bildet es eine additionelle Verbindung.

Das β -Aminoindol zeigt ein dem Indoxyl völlig analoges Verhalten.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid wird es quantitativ in Indigodiimin übergeführt, das identisch ist mit der aus Diindyl erhaltenen Verbindung.

Ebenso wie Indoxyl nach seinem Verhalten bei manchen Reaktionen in seiner Ketoform als Indolinon, so kann das β -Aminoindol als dessen Imin angesprochen werden.

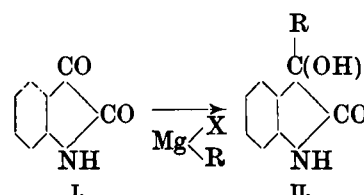
So reagiert es mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Bildung von Indolinonoxim.

Ebenso reagiert es mit Aldehyden und Ketonen.

Ferner kondensiert es sich mit sich selber unter Ammoniakaustritt. Das Kondensationsprodukt, das nach seiner der Kondensation mit Ketonen entsprechenden Bildungsweise als Iminoindogenid des Indolinons aufgefaßt werden könnte, zeigt die Eigenschaften eines Amins und ist dementsprechend nach seiner tautomeren Formel als β -Amino- α - β' -diindyl zu bezeichnen. In ihren Eigenschaften entspricht die Verbindung denen des oben erwähnten isomeren durch Reduktion von Nitroso- α , α' -diindyl entstandenen β -Amino- α , α' -diindyls.

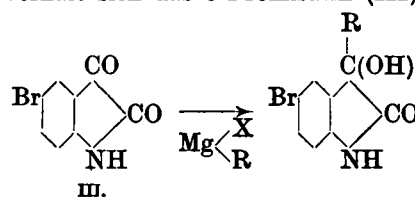
M. Nierenstein, Bristol: „*Über Gerbstoffe.*“

M. Kohn, Wien: „*Über Derivate des Isatins und des Dioxindols.*“ Unterwirft man das Isatin (I) der Grignard'schen Reaktion, so kommt nur eine Carbonylgruppe zur Umsetzung, indem in der 3-Stellung substituierte Dioxindole (II) entstehen:

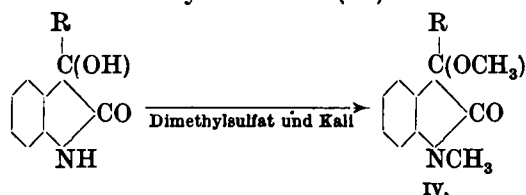


Es wurde das 3-Methyl-, das 3-Phenyl-, das 3-Benzyl-, das 3- α -Naphthyl- und das 3-p-Bromphenyldioxindol dargestellt.

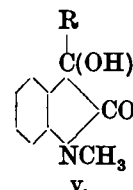
Ebenso verhält sich das 5-Bromisatin (III):



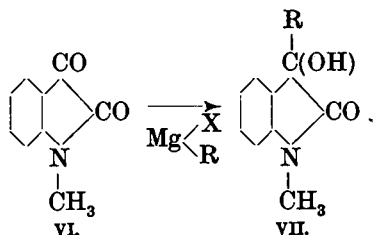
Diese 3-substituierten Dioxindole liefern bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Kali die Methyläther der 3-substituierten-1-Methyldioxindole (IV):



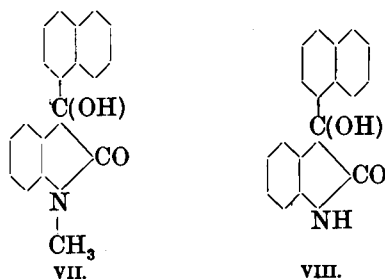
Wir haben hier somit den interessanten Fall der Methylierbarkeit einer alkoholischen Hydroxylgruppe durch Dimethylsulfat in Gegenwart wässriger Kalis. Die Zwischenprodukte bei dieser Methylierung, die 1-Methyl-3-substituierten Dioxindole (V),



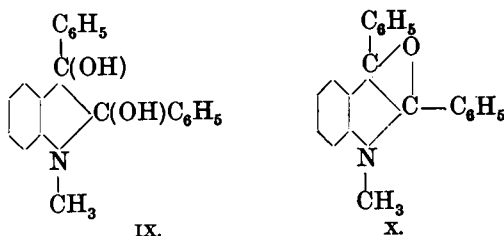
konnten durch Entmethylierung der Methyläther (IV) nicht erhalten werden, weil bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf diese Methyläther Verharzung erfolgt. Es erschien jedoch möglich, dieses Ziel durch Grignardierung des 1-Methylisatins (VI) zu erreichen:



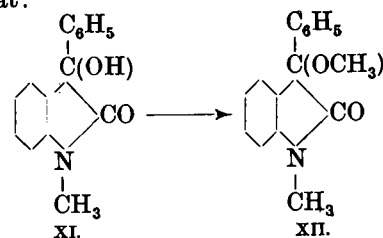
In der Tat kann man aus dem Methylisatin durch Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid das 1-Methyl-3- α -Naphthylidioxindol (VII) erhalten, welches aber zum Unterschied von dem aus Isatin und α -Naphthylmagnesiumbromid entstehenden 3- α -Naphthylidioxindol (VIII) nicht mehr in wässrigem Kali löslich ist:



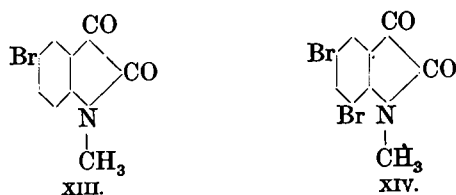
Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das 1-Methylisatin treten beide Carbonyle in Reaktion. Man erhält einen Körper $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$. Die Entstehung dieses Körpers (X) wird durch Anhydrierung des primär gebildeten hypothetischen ditertiären Carbinols (IX) erklärt:



Nur geringe Mengen des erwarteten 1-Methyl-3-phenylidioxindols (XI) lassen sich mit Mühe isolieren; dasselbe löst sich in wässrigem Kali leicht und liefert glatt den Methyläther XII., beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat:

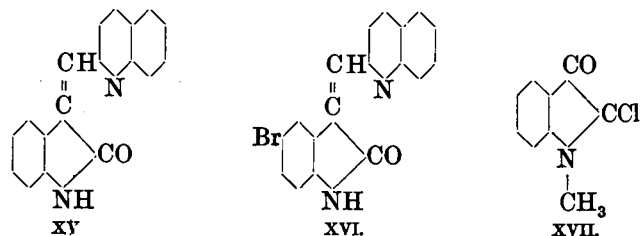


Das 1-Methylisatin wurde aus Isatin durch Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat dargestellt. Ebenso wurde aus 5-Bromisatin das 1-Methyl-5-bromisatin (XIII) und aus 5, 7-Dibromisatin das 1-Methyl-5, 7-dibromisatin (XIV) gewonnen.

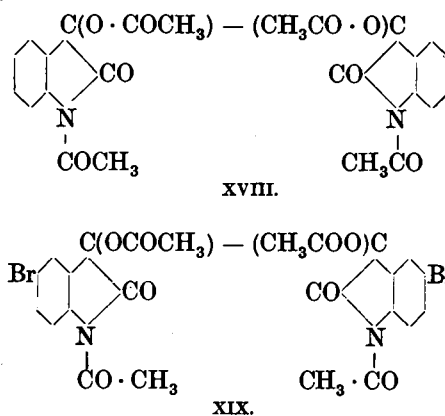


Mit Chinaldin reagiert Isatin wie auch 5-Bromisatin unter Austritt von Wasser, es entstehen Kondensationsprodukte,

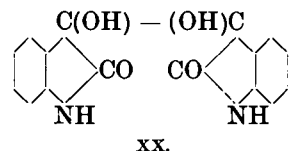
welche als β -Chinaldylidenisatin (XV) und als β -Chinaldyliden-5-bromisatin aufgefaßt werden.



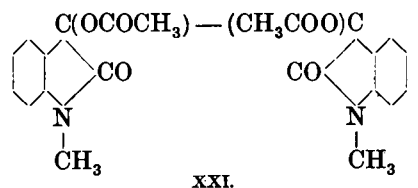
Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1-Methylisatin entsteht ein in Alkalien unlösliches Dichlorderivat, dem die Struktur XVII zugeschrieben wird. Unterwirft man das Isatin der reduzierenden Acetylierung, so erhält man das Tetraacetylderivat $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4(\text{CH}_3\text{CO})_4$, aus 5-Bromisatin das Tetraacetylderivat $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{BrO}_4(\text{CH}_3\text{CO})_4$. Da bei der Reduktion des Isatins immer nur die β -ständige Carbonylgruppe angegriffen wird, muß dies auch für die reduzierende Acetylierung gelten. Die beiden Tetraacetylderivate lassen sich mithin als Derivate pinakonartiger Reduktionsprodukte des Isatins, bzw. 5-Bromisatins formulieren (XVIII und XIX).



Als dimolekulares Reduktionsprodukt des Isatins wird das bereits seit langer Zeit bekannte, bei vorsichtiger Reduktion des Isatins entstehende Isatyd betrachtet, wiewohl der einwandfreie Nachweis des dimolekularen Charakters dieser Verbindung auf dem Wege der Molekulargewichtsbestimmung sich wegen ihrer geringen Löslichkeit und leichten Zersetzlichkeit noch nicht hat erbringen lassen. Auch die Frage nach der Struktur des Isatyds ist durch die bisherigen Arbeiten noch nicht endgültig entschieden. Da bei vorsichtiger Reduktion des Isatins nur Isatyd, bei stärkerer Reduktion hingegen nur Dioxindol entstehen kann, kann das bei der reduzierenden Acetylierung des Isatins entstehende Tetraacetylderivat nur als Tetraacetylisydyd, das bei der reduzierenden Acetylierung des 5-Bromisatins entstehende Tetraacetylderivat nur als Tetraacetyl-5-5'-dibromisatydyd aufgefaßt werden. Das Isatyd (XX) muß demgemäß als das Pinakon angesprochen werden.



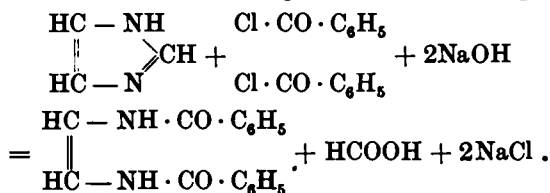
Mit anderen in der Literatur diskutierten Isatydydformeln läßt sich die Existenz eines Tetraacetates nicht in Einklang bringen. Bei reduzierender Acetylierung des 1-Methylisatins erhält man das 1, 1'-Dimethyldiacetylisydyd (XXI):



Die Entstehung dieses 1,1'-Dimethyldiacetylsatyds ist besonders interessant, weil hier die Stammsubstanz, das 1,1'-Dimethylisatyd, unbekannt ist.

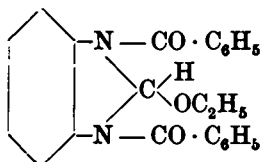
G. Jantsch, Zürich: „Über die Salze der seltenen Erden mit den Oxykarbonsäuren.“

Dr. O. Gerngroß, Berlin-Grunewald: „Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Aufspaltung von Imidazol-derivaten durch Benzoylchlorid und Alkali.“ Das gegen Alkali selbst in der Hitze unempfindliche Imidazol, das Benzimidazol und ihre in der Imidogruppe nicht substituierten einfachen Homologen werden durch Alkali und Benzoylchlorid schon bei 0° nach folgendem Schema aufgespalten



Das Wesen und die einzelnen Etappen dieser von Bamberger entdeckten Reaktion waren bisher unbekannt. Es ist dem Vortr. nun gelungen, durch Isolierung zweier labiler Zwischenprodukte beim Benzimidazol den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

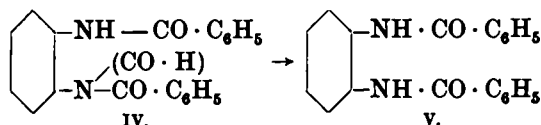
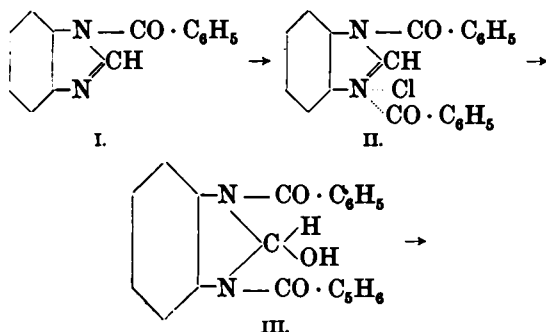
Die erste dieser neuen Verbindungen (Formel III) entsteht, wenn man das 1-Benzoylbenzimidazol (Formel I), das wohl zunächst bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf Benzimidazol gebildet wird, in ätherisch-benzolischer Lösung mit Benzoylchlorid und Wasser behandelt. Die Konstitution dieses Carbinols erhellt unter anderem aus seinem überaus leichten Übergang in den Alkohol-Äther:



Diese leichte Verätherung, die z. B. beim bloßen Kochen mit Äthylalkohol stattfindet, ist zwar noch nicht in der Imidazolreihe beobachtet worden, ist aber charakteristisch für ähnliche Pseudobasen in der Triphenylmethan-, Chinolin- und Isochinolinreihe.

Das Dibenzoylbenzimidazol (Formel III) ist ausgezeichnet durch den ungemein leichten Übergang in das zweite Zwischenprodukt (Formel IV), das der Vortr. zu isolieren vermocht hat. Diese unter Ringöffnung erfolgende Verwandlung findet schon beim bloßen Schütteln mit kaltem Wasser oder Alkohol und beim Schmelzen statt. Erhitzt man also das Dibenzoylbenzimidazol (III), so schmilzt es bei etwa 135°, erstarrt dann zu Formyldibenzoyldiaminobenzol (IV), das bei weiterem Erhitzen sich bei 158° verflüssigt und bei höherer Temperatur unter Kohlenoxydabgabe in das über 300° schmelzende Endprodukt der Reaktion (V) übergeht. Man kann somit drei Phasen des bisher unaufgeklärten Reaktionsmechanismus im Schmelzpunktsröhrchen augenfällig machen.

Auf Grund der Beobachtungen des Vortr. läßt sich der Reaktionsmechanismus bei der Aufspaltung von Benzimidazol durch Benzoylchlorid und Alkali durch folgende Formelbilder darstellen:

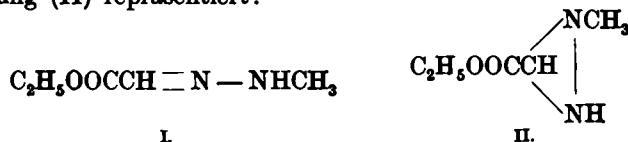


Dabei wird angenommen, daß in Analogie mit der vor allem von O. Fischer untersuchten Aufspaltung von Imidazolverbindungen durch Halogenalkyl und heißes Alkali zunächst das Benzoylchlorid mit dem Benzimidazol eine additionelle Verbindung bildet (II), aus der dann die Pseudobase (III) entsteht.

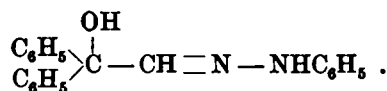
Eine andere Erklärung für die Bildung der Carbinolverbindung würde in der Addition von nascierender Benzoesäure an den Imidazolkomplex zu suchen sein (vgl. A. Reißert Ber. 38, 3419 [1905]). Wenn es nun dem Vortr. zwar nicht gelungen ist, auch die erste Phase der Reaktion durch Isolierung des Additionsproduktes (II) völlig sicher zu stellen, so konnte er doch zeigen, daß nascierende Benzoesäure (aus Benzoylwasserstoffsperoxyhydrat und Benzaldehyd) nicht imstande ist, sich an den Imidazolring anzulagern.

Endlich wird auf die Häufigkeit ähnlicher Reaktionen in der Chinolin- und Isochinolinreihe (z. B. beim Cotarnin) und darauf hingewiesen, daß es hier das erstmal gelungen ist, das „geschlossene“ und das „offene“ Isomere bei einer derartigen unter Ringsprengung verlaufenden Reaktion zu isolieren.

Ernst Zerner: „Über Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Diazomethan und Diazoessigester.“ Das Studium dieser Reaktion wurde in Angriff genommen, um zwischen der früher angenommenen Ringstruktur des Diazomethans und Diazoessigesters und der vor kurzem von Angeli und Thiele vorgeschlagenen „Diazoniumformel“ zu entscheiden. Auf Azide, die ja außerordentliche Analogie zu den fetten Diazoverbindungen zeigen, hat bereits Dimroth Organomagnesiumverbindungen einwirken lassen und dabei Diazoamidoverbindungen erhalten; jedoch läßt sich die Bildung derselben von beiden Formeln aus erklären und demnach kein Schluß auf die Struktur des Ausgangskörpers ziehen. Anders bei der Einwirkung auf Diazomethan und Diazoessigester. Aus letzterem und Methylmagnesiumjodid entstand als Hauptprodukt ein Körper, der, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, in Methylhydrazinsulfat und Glyoxylsäureäthylester zerfällt, also entweder das Methylhydrazon des Glyoxylsäureesters (I) oder die entsprechende Hydraziverbindung (II) repräsentiert:

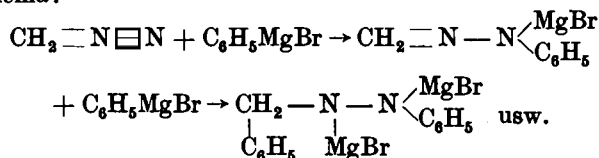


Die Formel II, die aus der Ringstruktur des Diazoessigesters abzuleiten wäre, ist unwahrscheinlich, weil die oben erwähnte, von Dimroth studierte Reaktion der verwandten Azide keinesfalls in diesem Sinne verlaufen kann. Zur größeren Sicherheit wurde noch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid herangezogen, weil man hier zum bereits bekannten Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters hätte gelangen sollen. Allein in diesem Falle wurde als einzig faßbares Produkt das Phenylhydrazon des Diphenyloxyacetaldehyds erhalten:

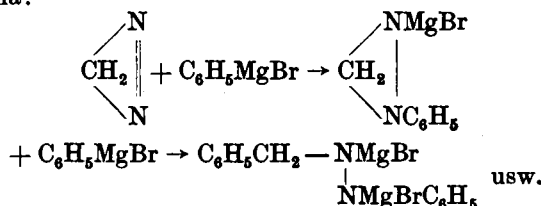


Auch hier ist die eventuell in Betracht kommende, aus der Ringstruktur herrührende Hydraziform obigen Körpers höchst unwahrscheinlich. Denn dieser Körper geht leicht durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser in ein tiefrotes Produkt über. Da nun aus der Hydraziform durch Wasserabspaltung ein Körper mit doppelter Bindung nicht gut abzuleiten ist, würde eine Erklärung für die Farbe kaum zu geben sein. Endgültig bewiesen wurde endlich die „Diazoniumformel“ durch die Reaktion zwischen Diazomethan

und Phenylmagnesiumbromid. Hierbei entstand in guter Ausbeute Benzaldehydphenylhydrazon nach folgendem Schema:



Das primäre Reaktionsprodukt war also symmetrisches Phenylbenzylhydrazin, das, wie bekannt, leicht spontan in Benzaldehydphenylhydrazon übergeht. Die auf den ersten Blick mögliche Bildung dieses Körpers auch für den Fall der Ringstruktur des Ausgangsmaterials entsprechend dem Schema:



ist völlig ausgeschlossen, weil dann ein Stickstoffatom an der Addition von zwei Molen der Organomagnesiumverbindung beteiligt sein müßte, was erfahrungsgemäß nie der Fall ist, so wie etwa die Atomgruppen $\text{N}=\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ auch immer nur ein Magnesiumhalogenalkyl addieren können. Zu betonen ist, daß zur gleichen Zeit wie der Vortr. auch Forster und Cardwell¹⁾ die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf fette Diazoverbindungen, und zwar auf Diazocampher und Diazodesoxybenzoin studierten und zum gleichen Resultat gelangten.

Zum Schlusse wird darauf hingewiesen, daß, insbesondere mit Rücksicht auf die besprochenen Reaktionen für das Diazomethan statt der Thieleschen (I) auch eine Formel mit einwertigem Stickstoff (II) in Betracht gezogen werden könnte:



Das würde die Addition des Magnesiumhalogenalkyls sehr gut erklären. Sie verlief dann ganz analog der gleichen Reaktion bei den Carbylaminen²⁾, die ja jetzt allgemein mit zweiwertigem Kohlenstoff formuliert werden. Auch der fünfwertige Stickstoff in einer nicht ionisierbaren Verbindung, eine Schwierigkeit, die Thieles Hinweis auf die Nitroverbindungen wohl nicht ganz zerstreuen dürfte, wäre damit vermieden. Die sonstigen Vorzüge der Thieleschen Formel gegenüber der Ringstruktur besäße die oben erwähnte Formel (II) in gleichem Maße.

Max Trautz, Heidelberg: „*Neue Bestätigung des Nernstschen Theorems.*“ Im Jahre 1908 berichtete Redner hier in Wien auf der Jahresversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft über die Behebung eines scheinbaren Widerspruches gegen das Nernstsche Wärmetheorem, die ihm bei Untersuchung der Zersetzung von Sulfurylchlorid gelungen war. Etwa vor Jahresfrist tauchte ein neuer Widerspruch auf beim Nitrosylchlorid, aber es scheint, daß er unbeachtet blieb, obgleich er außerordentlich schroff war. Während nämlich vor Jahren englische Forscher erst bei etwa 1000° einen Zerfall des Nitrosylchlorides zu 50% beobachtet hatten, berechnet sich unter Zugrundelegung des Nernstschen Wärmesatzes und der von Briner und Pytkoff vor Jahresfrist etwa bestimmten Bildungswärme von NOCl aus NO und Cl₂ ungefähr 300–600° für diesen Zersetzungsgrad. Auch die Zahlen von Vago in einer Budapester Dissertation widersprechen grell den Nernstschen Formeln. Das gleiche gilt von denen, die Redner selbst mit einem kleinen, sehr bequemen Glashthermostaten mit elektrischer Heizung, den er beschreibt, ermittelt hat, und von denen, die Hincck mit einer noch genaueren Anordnung auf seine Veranlassung gemessen hat. In allen Fällen

war die Zersetzung viel zu klein, auch dann, wenn man, wie Redner und Hincck es taten, vom vollkommen zersetzten Stoff, also von reinem Chlor und Stickoxyd ausging. Während Sudborough und Miller ihre aus Dampfdichten ermittelten Zahlen als die wahren Dissoziationsgrade ansehen und deshalb auf eine große Verschiedenheit zwischen NOCl und NO₂ schlossen, und die französischen Forscher den Zerfall von NO in seine Elemente zur Erklärung beiziehen wollten, hat sich jetzt durch manometrisch-volumetrische Untersuchung und Anwendung des Massenwirkungsgesetzes herausgestellt, daß Stickoxyd und Chlor nicht bloß die Verbindung NOCl bilden, sondern daß mindestens eine stickoxydreichere Verbindung daneben in größerer Menge entsteht, vielleicht auch noch eine chlorreichere. Beide treten an Menge zurück neben NOCl bei gewöhnlicher Temperatur, aber sie setzen sich mit ihm bei allen bis jetzt untersuchten Temperaturen unmeßbar rasch ins Gleichgewicht. Hier also war die scheinbare Unstimmigkeit mit dem Nernsttheorem nicht hervorgerufen durch zu träge Gleichgewichtseinstellung, sondern durch die bisher üblich falsche Annahme, daß man über die anorganische Chemie der Verbindungen von Stickstoffoxyd und Chlor schon Bescheid wüßte. Die schnelle Gleichgewichtsstellung erlaubte die Reindarstellung der neuen Verbindung überhaupt noch nicht. Redner zeigt, daß eine ganze Welt solcher nicht darstellbarer und wegen ihrer Reaktionsfähigkeit gerade besonders interessanter Stoffe existieren muß, deren Untersuchung und Nachweis er begonnen hat.

O. Scheuer, Paris: „*Über moderne Atomgewichtsbestimmungen.*“

R. Wegscheider, Wien: „*Über Trona.*“ Nach Versuchen, die Dr. Josef Mehl im Laboratorium des Vf. ausgeführt hat, liegt der Umwandlungspunkt der Trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaHCO}_3$ bei 21°. Das Umwandlungsintervall der Trona ist viel größer als nach den vorliegenden Angaben zu erwarten war, da es sich bis über 95 erstreckt. Diese Feststellungen stehen im Einklang mit den Beobachtungen über die Tronabildung in der Natur, da sie sich nur in wärmeren Ländern findet und nur aus Lösungen mit überschüssigem Natriumcarbonat bildet. Bei 90° treten zwischen der Trona und dem Natriumhydrocarbonat noch zwei weitere Doppelsalze auf, die wahrscheinlich die Formeln

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ haben. Neben kochsalzreichen Lösungen ist das Existenzgebiet der Trona wesentlich ausgedehnter. Dies ist (mindestens qualitativ) auf Grund des Massenwirkungsgesetzes erklärlich, welches erwarten läßt, daß das Kochsalz die Löslichkeit der Trona am meisten herabdrückt, weniger die des Natriumcarbonats und noch weniger die des Natriumhydrocarbonats. Es braucht also die bekannte, die Tronabildung fördernde Wirkung des Kochsalzes nicht irgendeiner spezifischen Wirkung zugeschrieben zu werden. Bei der Zersetzung der Trona durch Wasser bildet sich ein bisher nicht bekanntes labiles Natriumcarbonat.

E. Philippi, Wien: „*Addition von Ammoniak und von Harnstoff an Doppelbindung.*“

E. Späth, Wien: „*Über den direkten Austausch von Alkoxy gegen Alkyl und einige dadurch bewirkte Synthesen.*“

E. Rudolph, Berlin-Wilmersdorf: „*Über Renovierung alter Ölgemälde auf kaltem Wege und nach dem von mir modifizierten Pettenkopfer'schen Verfahren.*“

A. Moreschi, Mailand: „*Über Cholesterin und Cholsäure.*“

G. Goldschmidt, Wien: „*Über γ-p-Oxyphenylpropionsäure.*“

E. Abel, Wien: „*Über Katalyse, ein Überblick über den gegenwärtigen Stand der katalytischen Forschung.*“ (Referat folgt.)

Abteilung 6.

Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Montag, den 22. September.

Gustav Ulrich, Brünn: „*Einiges über das Verhalten der Ameisensäure bei Beiz- und Färbeprozessen.*“ Der Vortr. schildert, ohne auf die vielen Arbeiten von A. G. Green, A. B. Steven, S. v. Kapff, Grand-

¹⁾ J. Chem. Soc. 103, 86 (1913).

²⁾ Sachs u. Lolwy B. 37, 875 (1904).

mougin, H. Walther u. v. a. über Ameisensäure bezüglich ihrer Verwendung in der Textilindustrie einzugehen, das exzeptionelle Verhalten dieser Säure gegenüber der Wollfaser und zeigt an Hand der von ihm gewonnenen Resultate, daß in Chrombeizprozessen, Vor- oder Nachchromierungen fast nicht oder nicht die reduzierende Wirkung der Säure, sondern ihre Säurenatur zur Geltung kommt, und daß die durch die Säure eingeleitete Hydrolyse der Fasersubstanz, zu welchem Vorgange sich auch noch andere nicht näher bekannte Vorgänge gesellen, die Ursache des eigentümlichen Verhaltens in den Chrombeizprozessen ist.

Manche Farbstoffe erleiden in Gegenwart von Ameisensäure und Wollfaser bei 100° Nuancenveränderungen. Diese Veränderungen, welche auch durch Neutralsalze beeinflusst werden, lassen dieselbe Erklärung zu, wie sie oben für die Vorgänge bei den Beizprozessen angedeutet wird.

E. Erdmann, Halle: „Die Hydrogenisation ungesättigter Fettsubstanzen mittels Nickeloxyd.“

Dr. Gustav Bonwitt, Berlin: „Aus dem Gebiete der Kunststoffe.“ Aus dem Gebiete der Kunststoffe greife ich das Gebiet der Celluloidindustrie heraus um Ihnen hier einiges, soweit es die kurz bemessene Zeit gestattet, über die Fragen der Nomenklatur und im engsten Zusammenhange hiermit, über Wesen und Eigenschaften der verschiedenen Vertreter dieser Körperklasse mitzuteilen.

Ihr Entstehen greift zurück auf das Jahr 1868. In den letzten Jahrzehnten ist diese Industrie zu einem gewaltigen Faktor unseres wirtschaftlichen Lebens geworden; betrug doch ihr Umsatz allein in Deutschland im Jahre 1906 80 Mill. Mark. Ich habe nicht die Absicht, Sie mit weiteren Zahlen, die mir reichlich zur Verfügung stehen, zu belasten. Die genannte Zahl allein genügt, das Interesse zu rechtfertigen, sich mit diesem Kunstprodukte im oben angedeuteten Sinne zu beschäftigen.

Es ist klar, daß ein solcher Erfolg, wie ihn das Celluloid aufzuweisen hat, bei der Schaffung neuer Bedürfnisse neue Gedanken auslöste, neue Wege eröffnete, um Neues an seiner Stelle zu erzeugen. Das ist ja das Gute an der chemischen Industrie, wie überhaupt auf dem technischen Gebiete, daß Gutes Gutes nach sich zieht.

Unter Celluloidindustrie verstehen wir die Fabrikation von Massen, die als Horn-, Elfenbein-, Bernstein-, Schildpattersatz u. dgl. mehr Verwendung finden, und die uns Films usw. liefern, wie überhaupt eine Summe von Körpern, die den verschiedensten Verwendungszwecken dienen sollen. In wissenschaftlicher als auch technischer Hinsicht hier eine scharfe Trennung der einzelnen Gruppen zu erzielen, ist außerordentlich schwierig. Immerhin ist es aber wünschenswert, zu versuchen, einen einheitlichen Gesichtspunkt in dieses Chaos hineinzutragen, da man im Laufe der Jahre, schon in der Entwicklungsperiode, bei den Hoffnungen, die man an diese Erfindungen knüpfte, nicht so die Verhältnisse übersehen konnte, wie wir es heute zurückschauend wenigstens in gewissen Grenzen zu tun vermögen.

Es haben sich da Begriffe eingebürgert, die bei eingehender Prüfung heute keine Berechtigung mehr haben.

Der Name dieser Industrie „Celluloid“ gibt uns den Weg, das Celluloid als den Ausgangspunkt unserer Betrachtung zu wählen. Wir müssen uns deshalb in erster Linie klar machen, was ist Celluloid und wodurch charakterisiert es sich.

In dem Celluloid sehen wir die innige beständige Mischung von Nitrocellulose mit Campher. Die spröde Nitrocellulose verliert in dieser innigen Mischung ihren Charakter; aus dem innigen Gemisch ist ein neues Produkt entstanden, das sich dadurch kennzeichnet, daß es bei gewöhnlicher Temperatur hornartig fest und dennoch in hohem Grade elastisch, bei erhöhter Temperatur plastisch und formbar ist, um bei gewöhnlicher Temperatur wieder die alte Härte anzunehmen, und daß man diesen Vorgang beliebig häufig wiederholen kann. In dieser Wiederholungsmöglichkeit der plastisch wirkenden Fähigkeiten müssen wir das Charakteristische dieses Gemisches erblicken.

Die Bestandteile des Celluloids bilden ein Ganzes, sie verlieren von den einzelnen Komponenten auch durch wiederholtes Erwärmen nichts resp. wenig, so daß keine wesentliche

Änderung in der Zusammensetzung eintritt und mithin die einmal erhaltenen Eigenschaften verbleiben. Die rein wissenschaftliche Frage, ob der Campher chemisch an Nitrocellulose gebunden ist, oder ob wir beide Körper in gewissem Sinne als eine Legierung anzusehen haben, möge außer acht gelassen werden. Daß der Campher Einfluß ausübt, ist durch das Resultat sicher, auch müssen wir zum mindesten ein Lösungsvermögen des Camphers für die Nitrocellulose annehmen.

Celluloid ist nicht das erste Produkte, welches durch Versuche erhalten wurde, um aus Nitrocellulose eine in vorliegender Richtung verwendbare Masse herzustellen. Der Wert der Nitrocellulose war in dieser Richtung lange vorher erkannt. Wir erinnern uns, das Spill und Parkes die in geformten Gebilden spröde Nitrocellulose, das Kollodium, durch Ricinusölzusätze zu einer geschmeidigeren Masse zu machen versuchten. Später wurden dann auch Zusätze, die sich im Laufe des Verfahrens nur zum Teil verflüchtigten, wie Amylalkohol, gewählt, um weichere Gebilde zu erhalten, wie auch die Verwendung hochsiedender Lösungsmittel für Nitrocellulose vorgeschlagen, wobei durch Verdunsten nur eines Teiles des Lösungsmittels die zurückgehaltenen Reste als Weichmachungsmittel wirkten, so z. B. beim Amylacetat.

Die Begriffe, die in vorliegender Industrie in technischer, wissenschaftlicher oder patentrechtlicher Hinsicht in Frage kommen, haben sich aber immer mehr oder weniger unter spezieller Berücksichtigung des Celluloids herausgebildet. Das Celluloid ist selbstverständlich baldigst versucht worden zu ersetzen. Neben seinen guten Eigenschaften stellten sich nämlich für seine Verwendbarkeit Unannehmlichkeiten heraus, die es wünschenswert erscheinen ließen, sich nach Ersatz umzusehen. Der Campher war früher sehr teuer, andererseits war die unangenehme Eigenschaft der Nitrocellulose, die leichte Feuergefährlichkeit, nicht wesentlich behoben, sondern in gefährlichem Maße erhalten geblieben.

Wenn wir in dem Celluloid einen oder beide Bestandteile ersetzen, so erhalten wir verschiedene Wege zur Darstellung neuer Produkte. Vergleichen wir sie mit dem angestrebten Ziele, dem Celluloid, so werden wir für unsere Erörterung vielleicht Wege finden, dieses ausgedehnte Gebiet in Klassen zu rubrizieren, bei welcher Einteilung sich aber vor allem uns klar werden dürfte, in wie auffälliger Weise sich falsche Anschauungen eingebürgert haben.

Als Ersatz der Nitrocellulose im Celluloid kommen nur andere Celluloseester in Frage, vornehmlich die von Cross & Bevan, Lederer, den Elberfelder Farbenfabriken u. a. bearbeiteten Acetylcellulosen. Ein greifbares Resultat haben sie allerdings für die meisten Zwecke bisher nicht ergeben. Der Campher ist kein Lösungsmittel für diese Produkte, führt mithin auch nicht zu Massen, welche die wesentlichen Eigenschaften des Celluloids aufweisen. Auch ist bisher noch kein anderer Stoff bekannt geworden, welcher auf diese Ester so einwirkt, wie Campher auf Nitrocellulose, erst Umwandlungsprodukte dieser Ester, die hydratisierten Ester, wie sie Miles angibt, und die aus der Acetylcellulose erhalten werden, indem man z. B. zur primären Eisessig-Acetylcellulose (Reaktionsgemisch) etwas Wasser zufügt und einwirken läßt, geben mit Campher plastische Massen. Dergestalt hergestellte Körper können wir, da sie sowohl einen Celluloseester wie auch Campher enthalten, andererseits auch die wesentlichen Eigenschaften des Celluloids aufweisen, als „celluloidartige Körper“ bezeichnen.

Auch den Campher hat man im Celluloid durch andere Körper zu ersetzen versucht. Wir müssen jedoch hierbei im Auge behalten, daß vor Erfindung des Celluloids durch die Brüder Hyatt bereits von anderer Seite Versuche unternommen wurden, um geformte Nitrocellulosegebilde geschmeidiger zu machen, indem man der Lösung von Nitrocellulose in niedrig siedenden Lösungsmitteln (Kollodium) Öle zusetzte, oder diese Lösung mit hochsiedenden Lösungsmitteln herstellte. Die sonst spröde Nitrocellulose verlor durch die weichmachenden Zusätze bzw. durch die hochsiedenden Lösungsmittel lediglich ihren spröden Charakter. Diese Stoffe hatten aber nicht die Wirkung auf Nitrocellulose, wie sie Campher auf diesen Ester ausübt, und wie sie sich im Celluloid dokumentiert.

Daher können wir solche weichmachenden Stoffe lediglich als „Weichmachungsmittel“ ansehen. Im Gegensatz zu dieser Auffassung wird aber heute jede beliebige Beimengung zur geformten Nitrocellulose oder zu einem anderen Celluloseester als Campherersatzmittel irrtümlich angesprochen.

Wir verweisen auf diesen unzutreffenden Tatbestand mit einem klassischen Beispiel. Stellen wir eine geformte Nitro- bzw. Acetylcellulose dadurch her, daß wir sie in Amylacetat bzw. Acetylenetrachlorid auflösen und das Lösungsmittel soweit wie möglich verdunsten lassen. Wegen ihres hohen Siedepunktes verbleiben sie jedoch in erheblicher Menge in dem erzeugten Gebilde und machen dieses geschmeidiger.

Im Gegensatz zur heutigen irrigen Meinung erhält man so kein Celluloid bzw. keine celluloidartige Masse, weil ihr die Plastizität in der Wärme fehlt. Es resultiert vielmehr ein weichgemachtes Kollodium bzw. eine solche „kollodiumartige Masse“.

Wir müssen streng unterscheiden, daß ein Campherersatzmittel dem beigemengten Celluloseester plastische Eigenschaften verleiht, daher müssen wir auch alle die Mittel, welche nicht als Lösungsmittel, sondern als Zusatz zugeben, und daher fast vollständig in der Masse verbleiben, ihr aber keine plastischen Eigenschaften verleihen, vielmehr sie lediglich weich und geschmeidig machen, ebenfalls nur als „Weichmachungsmittel“ bezeichnen.

Und nur diejenigen Körper, welche Campher bei Nitrocellulose oder bei einem anderen Celluloseester gleichartig (wie dieser bei ersterer) zu ersetzen vermögen, d. h., sie zu plastischen Massen überführen, dürfen wir als „Campherersatzmittel“ und die Produkte selbst als „celluloidartige Massen“ bezeichnen.

Beim Suchen nach Ersatzprodukten des Celluloids hat man nun auch Massen hergestellt, die keinen Celluloseester mehr enthalten, die aber in der einen oder anderen Richtung Celluloid ersetzen können. Hierher gehört Galalith — ein durch Formaldehyd gehärtetes Caseinpräparat, Bakelite — ein Kondensationsprodukt des Formaldehydes mit Phenolen. Schließlich kommen die aus Gelatine hergestellten Massen, wie diejenigen aus Cellulosehydrat, z. B. Monit bzw. Viscoid in Frage. Diese Präparate haben zum Teil auch Plastizität in der Wärme.

Alle diese Produkte müssen wir als „Ersatzprodukte“ des Celluloids bzw. als „celluloidähnliche Massen“ bezeichnen, weil sie nur äußerlich dem Celluloid ähneln und es für gewisse Zwecke ersetzen können, da sie aber keinen Celluloseester als eine Komponente enthalten.

Überblicken wir nochmals kurz unsere Ausführungen, so glauben wir, daß die gegebene Einteilung in die Gruppen

Celluloid $\left\{ \begin{array}{l} \text{Celluloidartig} \\ \text{Celluloidähnlich} \\ \text{(Celluloidersatz)} \end{array} \right.$

und Kollodium — Kollodiumartig

uns zum Bewußtsein gebracht hat, daß wir scharf unterscheiden müssen zwischen Campherersatzmitteln und Weichmachungsmitteln, ein Ausdruck, der übrigens bereits vor mir in der Literatur dem Bedürfnis entsprechend an anderer Stelle zum Ausdruck gelangte.

Durch diese beiden Körperklassen sind wir mithin gezwungen, mehr wie bisher eine Unterscheidung zwischen den Körpern, die wir bisher als celluloidartig bezeichnet haben, eintreten zu lassen. Wir müssen den größten Teil derselben als kollodiumartig ansehen.

Alle Körper, welche in der Lage sind, für gewisse Zwecke Celluloid, und zwar in seiner Anwendbarkeit, zu ersetzen, die aber keinen Celluloseester enthalten, müssen wir als celluloidähnlich bzw. Celluloidersatzprodukte bezeichnen.

Das vorliegende Gebiet ist noch in vollster Bearbeitung begriffen. Wenn unsere heutigen Ausführungen durch eine schärfere Abgrenzung der Begriffe auf diesem Gebiete uns etwas mehr Klarheit verschafft haben, so dürften unsere diesbezüglichen Erörterungen nicht unfruchtbar gewesen sein.

Priv. Doz. Dr. H u g o H e r m a n n, Teplitz-Schönau: „Die Gele der Kieselsäure.“ Im Anschluß an seine bereits veröffentlichten Studien über die Bestimmung kleiner Mengen Kieselsäure hat der Vortr. die Einwirkung neutraler und essigsaurer Wolframatlösungen auf die Gele der Kieselsäure untersucht, um dadurch die Grundlagen für eine genauere Erforschung gewisser Mineralspezies (Allophanoiden), der Tone und der Ackererden zu gewinnen. Die natürlichen Gele der Kieselsäure (Chalcedon, Opal, Feuerstein) werden hierbei erheblich angegriffen, gefällte Kieselsäure, ob bloß bei 100° getrocknet oder gegläht, leicht und vollständig gelöst. Dagegen ist der Angriff auf Bergkrystall sehr gering, wenn überhaupt vorhanden.

Entsprechende Versuche mit Kaolin und drei Tonen ergaben sehr geringe Werte, so daß nicht mehr als 0,1% kolloidaler Kieselsäure vorhanden sein kann.

Dr. F e r d i n a n d R. v o n A r l t, Wien: „Arten und Entstehung der Hydraulite.“ Hydraulische Erhärtung, d. h. die Fähigkeit, durch chemische Reaktion mit Wasser aus dem ursprünglich pulverförmigen in einen plastischen Zustand überzugehen und dann zu festen Körpern zu erstarren, welche von reinem Wasser nicht mehr angegriffen werden, zeigt eine Anzahl auf verschiedene Weise entstandener Stoffe, die sämtlich Kalk und neben bzw. in Verbindung mit diesem Kieselsäure, Tonerde oder deren Verbindungen enthalten. Die Forschung hat sich bisher vorwiegend mit dem Studium der einzelnen solcher Stoffe befaßt und nur wenig nach allgemeinen Gesichtspunkten gesucht; will man zu solchen gelangen, so ist es zunächst erforderlich, eine wissenschaftlich brauchbare Unterteilung der hydraulischen Zemente vorzunehmen. Man wird dabei vorteilhaft vorerst von dem etwa bloß beigemischten Kalk absehen und nach dem Vorschlage von Z u l k o w s k i den wesentlichen Träger der hydraulischen Eigenschaften, den „Hydrauliten“, zum Vergleiche benutzen. Es lassen sich dann nach dem Formzustande des Hydrauliten wie Vortr. bereits früher vorgeschlagen hat, krystalline den amorphen Hydrauliten gegenüberstellen, von welchen letzteren wieder die glasigen eine besondere Stellung einzunehmen scheinen. Ein ausgesprochen krystalliner Hydraulit ist bloß Portlandzement. Ihn unterscheidet von allen anderen Hydrauliten sein hoher Kalkgehalt, wobei der gesamte zur Erhärtung erforderliche Kalk in solcher Form vorliegt, daß beim Benetzen mit Wasser keine Löschwärme zu beobachten ist. Krystalle scheinen auch in den südfranzösischen Grappiers vorzuliegen, und es sind solche in gewissen Schlackenprodukten als wesentlicher Bestandteil gefunden worden. Bei den ersteren wären Beziehungen zum Alit des Portlandzementes wohl möglich, die letzteren gewinnen nur unter bestimmten Bedingungen hydraulische Eigenschaften. Krystallin erstarrte Hochofenschlacken sind an sich nicht hydraulisch.

Die glasigen und eine Anzahl der nichtglasigen, aber amorphen Hydraulite erhärten nur bei Zugabe entsprechender Mengen von Kalk, welcher ihnen meist fabrikmäßig zugemahlen wird. Einzelne enthalten einen Überschuß von Kalk neben den amorphen Hydrauliten (hydraulische Kalke), so daß natürlich ein Kalkzusatz entbehrlich wird. Dementsprechend tritt beim Anmachen mit Wasser beträchtliche Wärmetönung, bei sehr hohem Kalkgehalt sogar Zerfallen wie beim Löschen fetten Kalkes ein.

Besonders interessante Erscheinungen zeigen sich bei Hochofenschlacken von bestimmten Zusammensetzungen, welche je nach der Art ihrer Behandlung (langsame oder rasche Abkühlung, Entglasung) sich ganz verschieden verhalten. Glasige Schlacken, die nicht mit Wasser reagieren, erhalten hydraulische Eigenschaften, wenn dem Wasser geringe Mengen von Alkalien beigelegt werden. Da nun nicht-glasige Schlacken bei Berührung mit Wasser Kalk abspalten, genügt es, wie P a s s o w gezeigt hat, Anteile derselben Schlacke, deren einer rasch (glasig), deren anderer langsam (krystallin) erstarren gelassen wurde, zu vermengen, um ein hydraulisches Produkt zu erhalten. Gleiches kann durch Zumahlen geringer Mengen von Portlandzement zu Hochofenschlacken erzielt werden (Hochofenzement). Auch bei der Erhärtung von sogenanntem Eisenportlandzement (einem Gemenge von Hochofenschlacke und Portland-

zement) scheint eine derartige Beteiligung der Schlacke an der Umsetzung stattzufinden.

Beim Brennen inniger Mischungen (z. B. Mergel) von Ton und Kalk (Kalkstein, Kreide) tritt stets schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen Aufschließung des Tones ein. Nicht nur die hydraulischen Kalke und Romanzemente entstehen auf diese Art, sondern auch die Portlandrohmasse durchläuft beim Brennen dieses Stadium. Die dabei mit dem Ton vor sich gehende Veränderung ist um so befremdlicher, als eine auch nur teilweise Schmelzung bisher nicht nachgewiesen wurde. Vortr. will diesen Veränderungen im Vergleiche zum Verhalten reinen Tones nachgehen. Bisher liegen bloß einige Beobachtungen von Prof. Friedrich und dem Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde hierüber vor.

Inmitten der Zusammensetzung jener Ton-Kalkgemenge, welche beim erwähnten Brennen hydraulische Kalke ergeben, liegt die Zusammensetzung von Rohmassen, welche bei weiterem Erhitzen bis zur Sinterung (etwa 1430°) Portlandzement liefern. Sie enthalten 1,8–2,2 Teile CaO auf einen Teil $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Der Sinterungsvorgang ist vor 3 Jahren von J e s s e r in Gemeinschaft mit D i t t l e r thermisch untersucht und dabei festgestellt worden, daß nach einer bei 1350° oder weniger unter Wärmeaufnahme eintretenden Erweichung der Masse bei etwa 1430° plötzlich ein exothermer Vorgang einsetzt, und sich die rasche Bildung einer Krystallmasse beobachten läßt. Dieser Autor hat damals darauf hingewiesen, daß der Sinterungsverlauf durch rasches Erhitzen günstig beeinflusst wird, und überdies die Bildung von Alit an diese bestimmte Temperatur gebunden ist. Vortr. fand beides bestätigt, da fabrikmäßig erzeugte Portlandrohmasse bei andauerndem Erhitzen auf Temperaturen nahe unterhalb der normalen Sinterungstemperatur sich vollständig in ein klinkerartiges Material umsetzte, das jedoch noch lange vor Abkühlung auf Zimmertemperatur zu einem griffigen Mehle zerrieselte. Dieses war in Salzsäure klar löslich, vermochte aber nicht, mit Wasser zu erhärten. Durch nachträgliches Erhitzen konnte es nicht mehr in Portlandklinker übergeführt werden. Ergibt sich hieraus, daß die Alitbildung an eine untere Temperaturgrenze gebunden ist, so ist es andererseits jedem Praktiker bekannt, daß eine obere Grenze besteht, da man erstens aus Materialien von zu hohem Erweichungspunkte ohne Flußmittelzusatz keinen Portlandklinker erhalten kann, und da zweitens beim Überhitzen von normalem Zementklinker eine Verschlechterung der Qualität bis zur Unbrauchbarkeit eintreten kann.

Vortr. ist seit einiger Zeit mit Untersuchungen über die Bildungsbedingungen und Eigenschaften des Alites und deren Beeinflussung durch die Zusammensetzung beschäftigt. Zum Zwecke dieser Untersuchungen wurde auch die Trennung der Klinkerbestandteile nach ihrem spezifischen Gewichte versucht. Die Vorversuche haben ergeben, daß eine solche Trennung durchführbar sein dürfte, da schon nach verhältnismäßig primitiver Fraktionierung (mittels Methylenjodid und Bromoform in der Zentrifuge) Anteile von optisch verschiedenem Charakter erhalten wurden. Verwendbare Ergebnisse wird allerdings erst die in Vorbereitung befindliche quantitative und systematisch wiederholte Fraktionierung ergeben können, die aber infolge der gegenseitigen Durchwachsung der kleinsten Teilchen Schwierigkeiten bereitet.

Der Vortr. sprach dann noch über einige Erscheinungen, die im praktischen Betriebe vorkommen, aber auch bei seinen Laboratoriumsversuchen beobachtet werden konnten. Es kommt z. B. im Betriebe bisweilen vor, daß, namentlich schwach gebrannte Klinker weiße Punkte zeigen, die sich als Kalkkörnchen erweisen. Es wird daraus mit Unrecht auf schlechte Mahlung des Kalkes geschlossen, denn Vortr. erhielt wiederholt derart weiß gefleckte Klinker aus Rohmassen, die wiederholt verformt und gemahlen worden waren und Teilchen von der Größe jener Kalkausscheidungen sicher nicht enthalten hatten. Es kann sich dabei offenbar nur um Kalkausscheidungen aus der Schmelze handeln. Eine analoge Beobachtung hat kürzlich das Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde gemacht. Selbstverständlich führen diese Kalkteilchen beim Lagern der

Klinker zur Zertrümmerung der letzteren, eine Erscheinung, die aber die übrigen Klinkerminerale unberührt läßt. Auch diese können aber, wie bekannt, zerrieseln, und zwar ist es vorwiegend der bei der Sinterung verbliebene Schmelzrest, der durch Vergrößerung seines Volumens die Zerstörung herbeiführt. Das wesentlichste und überwiegende Klinkermineral, der Alit, kann dabei ganz unbeteiligt sein, woraus sich leicht erklären ließe, daß die Qualität des Zementes durch ein derartiges Zerrieseln nicht immer zu leiden braucht.

Die Ausführungen des Vortr. wurden durch Demonstration zahlreicher Probestücke, Präparate und Lichtbilder ergänzt.

Dr. R u d o l f D i t m a r, Graz: „Das Färben von Kautschuk mit organischen Farben.“ Das Färben von Weich- und Hartkautschuk mit anorganischen und organischen Farben ist nahezu so alt, wie die Kautschukindustrie selbst. Trotzdem hat man bisher sein ganzes Augenmerk auf das Färben von Kautschukartikeln mit anorganischen Farben gerichtet und zog die organischen nur wenig in Betracht. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß sehr viele organische Farben vulkanisationsunbeständig sind, und man sich nicht die Mühe gab, durch Versuche jene organischen Farben herauszufinden, welche die Vulkanisation vertragen.

Wenn wir das Ausfärben von Gummiartikeln betrachten, so lassen sich folgende Arten unterscheiden. I. O b e r f l ä c h e n f ä r b u n g e n auf fertig ausvulkanisierten Artikeln (Lackfarben, Emailfarben): a) mit anorganischen Farbstoffen, b) mit organischen Farbstoffen. II. Das Ausfärben in d e r M a s s e vor der Kaltvulkanisation und vor der Heißvulkanisation: a) mit anorganischen Farbstoffen, b) mit organischen Beizenfarbstoffen, c) mit organischen Farben ohne Beizen.

Die Lackfarben mit anorganischen Farbstoffen werden nach W. E s c h in folgender Weise hergestellt:

Für R o t: werden 750 Gewichtsteile Paragummi gemischt mit 300 Gewichtsteilen feinst pulverisiertem Zinnober und 600 Gewichtsteilen Carmingoldschwefel oder 11,000 Massai, 6,000 Gummirot und 1,000 Zinnober.

Für G e l b r o t: ist die Zusammensetzung folgende: Paragummi 750 Gewichtsteile, gelber Golschwefel 800, gelber Ocker 200, Zinnober 100 Gewichtsteile.

Für G r ü n: Para 750, Chromgrün 550.

Für S c h w a r z: Para 1000, Ruß 300.

Für W e i ß: Para 1000, Zinksulfid 800 oder 1,000 Ceylon Crepe und 4,000 Zinkweiß.

Diese Mischungen werden in Benzin vom spez. Gewicht 0,64 gelöst und suspendiert (auf 1 kg trockene Emaille kommen 20 kg Benzin), und dann ohne Blasenbildung in Behälter abgezogen.

Auch Lacke mit organischen Farbstoffen finden in größerer Menge in der Industrie Verwendung. Nachfolgende Patente beziehen sich auf diese Art von Oberflächenfärbungen auf fertig ausvulkanisierte Artikel: Englisches Patent 2761 vom 20./10. 1870 von Alfred Ford, Elgin, Crescent, „Verbessertes Verfahren zum Färben von Kautschuk und ähnlichen wasserdichten Materialien“; englisches Pat. 13 198 aus dem Jahre 1896 von dem Schweizer Chemiker E d u a r d H e b e r l e i n, „Verbessertes Verfahren und Apparatur für das Färben mit seidenartigem Glanz von Pflanzenfasern, Textilstoffen, Wolle, Kautschuk, Leder, Holz, Metall und anderen Substanzen“, und das englische Patent 17 566 vom 14./10. 1891 von C h a r l e s D r e y f u s, „Verbesserungen bei der Herstellung gefärbter Gummiwaren und gummierter Stoffe; Präparierung des bei dieser Fabrikation benötigten Materiales.“

Eine ganz andere Art von Lack stellt der Galoschenlack vor. Es ist dies ein sog. Faktislack, d. h. dieser Lack wird bei der Vulkanisation des Gummischuhes mitvulkanisiert, wodurch Faktis entsteht, der als dünne Schicht über der Gummischicht aufgelagert ist.

Als Oberflächenfärbemittel für Kautschuk und Gutta-perchaartikel eignen sich auch die Resinatfarben.

Das Ausfärben von Kautschukartikeln in der Masse ist die haltbarste Ausfärbung, weil der Artikel immer gefärbt bleibt, auch wenn er noch so sehr abgescheuert wird. Zu

diesem Zwecke werden die Farbstoffe auf der Mischwalze in die Gummimischung hineingemischt. Die Bedingungen, welchen die Farbstoffe standhalten müssen, sind sehr schwere. Vor allem müssen sie sich in sehr fein verteilte amorphe oder kolloidale Form bringen lassen, so daß sie mit der Kautschukmischung eine leichte, vollkommen homogene Mischung bilden. Die wichtigste Anforderung, die man an die Farbstoffe stellen muß, ist die, daß sie die Vulkanisation aushalten. Für die Kaltvulkanisation ist dies leichter möglich als für die Heißvulkanisation. Wenn ein Farbstoff auch die Weichgummivulkanisation aushält, so versagt er häufig für Hartgummi, bei dem die Bedingungen noch viel schwerere sind. Der Farbstoff muß weiter gegen Feuchtigkeit, gegen Licht, gegen Luft, Kälte und andere Einflüsse beständig sein. Er darf keine oxydierend wirkenden oder andere schädigenden Gase enthalten. Nachdem sich in allen Kautschukartikeln im Laufe der Zeit durch den Einfluß von Feuchtigkeit und Luft unter Wärme zum mindesten an der Oberfläche Spuren von Schwefelsäure bilden, so muß der Farbstoff auch beständig gegen diese Säure sein. Auch soll der Farbstoff die Vulkanisation eher befördern als verhindern.

Diesen Anforderungen genügen nur wenige anorganische Farbmittel, die ja zur Genüge bekannt sind. Der Farben- nancen sind nur sehr wenige, andere Färbungen konnte man bisher nicht erzielen, weil die organischen Farbstoffe nicht in Betracht kamen, da sie die Vulkanisation nicht auszuhalten schienen. Nur einige wenige Beizenfarbstoffe wurden in der Gummiindustrie bisher zum Färben in der Masse verwendet. Auf diese Art von Färbungen beziehen sich die Patente: D. R. P. 202 585, Kl. 30h, Gruppe 12 von L u c i e n E i l e r t s e n in Paris, „Verfahren zur Herstellung von aus gefärbtem, hartem Kautschuk oder Celluloid bestehenden Gebißplatten“; das englische Patent 5802 vom 1./4. 1884 von W i l l i a m R o b e r t L a k e von der Firma H a c e l t i n e, L a k e & C o., Southampton Buildings, „Verbesserungen bei der Herstellung von Stoffen, die mit Kautschuk und Guttapercha überzogen sind“, das englische Patent 17 260 aus dem Jahre 1887, von F r e d e r i c k K e l l y, „Verbesserungen beim Färben und der weiteren Behandlung von Kautschuk und Kautschukkompositionen, von Stärke, Mehl, französischer Kreide; Herstellung von Stoffen mit bronzeartigem Glanz“, und das englische Patent 15 621 vom Jahre 1884 von H a r r y H e r b e r t W a d d i g t o n, Direktor der Firma Charles Macintosh & Co., Manchester, „Verbesserungen bei der Fabrikation wasserdichter Stoffe.“

Alle diese Versuche und Patente, welche darauf abzielten, Kautschuk mit organischen Farben in der Masse zu färben, führten sich in der Praxis nicht ein, weil die organischen Farben in den verschiedenen Mischungen tatsächlich nicht vulkanisationsbeständig waren. Es wurde immer nur mit den verschiedenen organischen Farben herumprobiert, ohne daß die Frage des Färbens von Kautschuk nach allen Richtungen hin studiert worden wäre. Der Hauptgrund aller Mißerfolge liegt darin, daß man beim Färben stets verschiedene Mischungen verwendete. Bald wurden Mischungen angewendet, welche braunen Faktis enthalten, bald wieder solche mit weißem Faktis, mit Teer, mit Asphalt, mit Glätte usw. Mit so ungleichen Mischungen kann man selbstverständlich niemals feststellen, ob ein organischer Farbstoff die Vulkanisation aushält oder nicht. Hätte man Versuche mit einer einheitlichen Mischung von Anfang an durchgeführt, so wäre man wahrscheinlich viel früher zu glücklichen Resultaten gekommen. Es handelte sich also zuerst um die Darstellung einer Standardmischung, auf welcher man die organischen Farben ausprobiert. Eine solche Mischung muß selbstverständlich weiß sein, und damit gelangt man zu einer Prüfungsmethode der Haltbarkeit organischer Farben, welche zum ersten Male von mir in Anwendung gebracht wurde.

Es hat wenig Wert, organische Farben herauszufinden, welche nur auf ganz bestimmte Weichgummimischungen passen, weil die einzelnen Gummifabrikanten verschieden lange vulkanisieren. Da könnte es vorkommen, daß ein organischer Farbstoff beispielsweise eine halbe Stunde Vulkanisationszeit aushält, während er bei längerer Zeit nicht beständig ist. Ferner könnte es passieren, daß der Farbstoff

bei ganz geringer Erhöhung der Vulkanisationstemperatur versagt. Um alle diese Unzukömmlichkeiten zu vermeiden, welche den Farbstoff später beim Gummifabrikanten in Mißkredit bringen könnten, gehe ich von dem Prinzip aus, daß nur der organische Farbstoff Berechtigung in der Gummiindustrie hat, welcher eine Hartgummivulkanisation bis zu 7 Atmosphären und anderthalb Stunden aushält.

Für eine solche Hartgummikomposition eignet sich vorzüglich die weiße Zahn-Hartkautschukmischung von Dr. Heinrich Traun & Söhne in Hamburg oder eine Mischung von folgender Zusammensetzung:

Ceylonparakautschuk	25,6 kg
Magnesia usta	4,3 kg
Zinksulfid	58,8 kg
Schwefel	11,4 kg

Diese große Menge Zinksulfid läßt sich nur sehr schwer in die Mischung hineinbringen. Man bedient sich mit Vorteil vorerst eines Depolymerisationsmittels für Kautschuk, bevor man das Zinksulfid einmischt. Auf diese weiße Hartgummimischung werden nun die verschiedenen organischen Farben in verschiedenen Prozentsätzen ausprobiert. Eine derartige weiße Hartgummimischung ist die Grundlage für alle weiteren Versuche. Hartgummi ist von Natur aus schwarz. Man muß ihm also so viel weißfärbende anorganische Zusätze einmischen, bis diese die schwarze Hartgummifarbe übertönen. Prüft man verschiedene organische Farbstoffe mit Hilfe dieses strengen Prüfungsmittels durch, so kommt man zu dem überraschenden Resultate, daß nur die allerwenigsten organischen Farbstoffe halten. Die meisten verschwinden bei der Vulkanisation vollständig, andere verkohlen total, wieder andere gehen in ganz andere Farbtöne über, wie sie ursprünglich waren, wieder andere bluten, einige Farbstoffe erscheinen farblos, kommen aber im Laufe der Zeit heraus, manche Farbstoffe müssen in so großer Menge angewendet werden, daß sie praktisch unbrauchbar sind, wieder eine andere Klasse von Farbstoffen wird durch den bei der Vulkanisation gebildeten Schwefel zerstört. Es wurden viele Hunderte von organischen Farbstoffen geprüft, die Resultate waren die denkbar schlechtesten. Nur eine ganz geringe Anzahl von Farbstoffen hielten den großen Anforderungen stand, welche durch den Vulkanisationsprozeß an sie gestellt werden. Da stieß ich plötzlich auf eine Reihe von Farbstoffen, welche fast durchweg die Vulkanisation aushalten und die herrlichsten Farben geben, es sind dies die sog. K ü p e n f a r b s t o f f e. Mit dieser Entdeckung, welche sofort in den verschiedenen Ländern zum Patente angemeldet wurde, war aber die Frage noch nicht erschöpft. Es zeigte sich alsbald, daß auch andere Farbstoffe vulkanisationsbeständig sind, und zwar alle Farbstoffe, welche verküpbare Gruppen enthalten, wie z. B. alle Derivate des Anthrachinons, ferner Farbstoffe, die zwar keine verküpbaren Gruppen enthalten, aber mit den Küpenfarbstoffen die anderen wesentlichen Eigenschaften gemeinsam haben, als da sind: hohes Molekulargewicht und infolgedessen Neigung zur Bildung kolloider Lösungen, Schwerlöslichkeit, große Ausgiebigkeit, große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien usw. So gelang es mir, eine ganze Reihe von organischen Farbstoffen ausfindig zu machen, welche für die Praxis brauchbar sind. Zur selben Zeit, wie ich dieses Problem bearbeitete, gelang es auch den Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., andere Farbstoffe ausfindig zu machen, welche vulkanisationsbeständig sind.

Von den vielen Küpenfarbstoffen seien hier nur ein paar angeführt, welche wunderbare Kautschukfärbungen geben. So erhält man ein schönes B l a u durch Indanthrenblau, Ceresblau V Base und Ceresviolett Base, eine b l a u g r a u e Färbung bekommt man durch Indanthrenblau B. S., ein V e i l c h e n b l a u durch 1,8 Dianilido-Anthrachinon. Weiter färbt man in R o t mit Thioindigoscharlach R, in R o s a mit algolbrillant Orange F. R., Diamidoanthrachinon und Stammalgolrot, in G e l b mit 1 Pyridon-4-brom-anthrachinon, in R o t b r a u n mit 1-p-Toluidoanthrachinon, in B r a u n g e l b mit Pyranthron, in G e l b b r a u n mit Siriusgelb, in G r ü n mit Indigo K. 2 B. u. w.

Auch der Goldschwefel läßt sich heute durch ein viel billigeres organisches Farbgemisch ersetzen.

Als Beweis, wie die Anilinfarben bei der Vulkanisation zerstört werden, dienen Ausfärbungen mit Anilinblau, Spiritblau, Brillantgelb, Diamant, Fuchsin, Erythrosin, Viktoria-blau, Phenylenbraun, Nachtblau, Ceresorange III, Rosolscharlach, Litholrot R, Rhodulinblau, Eosin nach meiner Methode.

Es gibt eine Anzahl von organischen Anilinfarbstoffen, welche wohl kurze Vulkanisation aushalten, hingegen bei der von mir ausgearbeiteten strengen Hartgummifärbemethode versagen. Deshalb kann man diese Farbstoffe durchaus nicht für die Verwendung zur Kautschukfärberei einfach verwerfen. Die Praxis will allerdings möglichst Farben besitzen, welche auf alle Mischungen passen, und deshalb ist die Entdeckung der Küpenfarbstoffe und der anderen oben angeführten organischen Farbstoffe, die diesen Anforderungen entsprechen, sehr wertvoll. Merkwürdig wenig beständig sind organische Farben in Mischungen, welche Faktis enthalten. In diesen Mischungen versagen selbst einige Küpenfarbstoffe. Als Resultat der Studien über das Färben mit organischen Farben geht jedenfalls die Erfahrung hervor, daß zu jedem organischen Farbstoff auch bestimmte Kautschukmischungen notwendig sind, oder, sagen wir umgekehrt, daß man jeder einzelnen Mischung nur ganz bestimmte organische Farben zumischen darf.

Alle organischen Farben, welche meine strenge Hartkautschukvulkanisation aushalten, eignen sich selbstverständlich für analoge, d. h. helle Weichgummimischungen. Daher braucht das Färben von Weichgummi nicht separat behandelt zu werden.

Resumieren wir, so ergibt sich für die Kautschukfärberei mit organischen Farben folgendes:

1. Das Färben von Weich- und Hartgummi mit organischen Farben ist wie mit anorganischen in erster Linie wesentlich abhängig von der Komposition der Mischung (nur helle Kompositionen, die faktisfrei sind, lassen sich mit organischen Farben färben).

2. Beständig gegen die Vulkanisation sind bloß die Küpenfarbstoffe und alle Farbstoffe, welche verküpbare Gruppen enthalten, wie z. B. alle Derivate des Anthrachinons, ferner Farbstoffe mit hohem Molekulargewicht und Neigung zur Bildung kolloider Lösungen.

3. Mit den angeführten Farbstoffen lassen sich, im Gegensatz zur Färbung von Weich- und Hartgummiartikeln mit anorganischen Farben, alle nur denkbaren Farbnuancen erzielen.

Dr. Rudolf Dittmar, Graz: „Die Herstellung von Schiffskörpern, welche sich nach dem Eindringen von Geschossen gegen das nachdringende Wasser verschließen.“ Für harzreiche Kautschuksorten, wie Guayule und an den Guatemala sheets, Columbian scraps, Goldküstenlumps, sowie für Pseudogummiprodukte wie Besk, Pontianak, dead Borneo, Gutta-Jelutong usw. gab es bisher in der Gummindustrial nur wenig Verwendung. Vielfach werden solche harzreiche Sorten in eigenen Rohkautschukraffinerianstalten nach verschiedenen Methoden vom Harze befreit, um eine Qualitätsverbesserung zu erzielen. Die extrahierten Kautschuke zeigen aber meistens eine Herabsetzung des Nerns, weshalb sie den anderen Naturkautschuken an Qualität nachstehen. Für diese harzreichen Kautschuksorten ergibt sich jetzt ein ganz neues Absatzgebiet durch die von R. Dittmar gemachte Entdeckung, daß sich Kautschukmischungen (unvulkanisiert und halbvulkanisiert) nach dem Durchgange von Geschossen an der durchschossenen Stelle wieder schließen, so daß kein oder nur ganz minimale Mengen Wasser durch das Schußloch durchdringen können. Am besten eignen sich für die Herstellung solcher Schiffskörpermäntel harzreiche und gleichzeitig elastische Kautschukmischungen mit einem größeren Gehalte an Faktis und anorganischen Zusätzen. Das eindringende Geschöß dehnt zuerst die Kautschukschicht in die Tiefe und erzeugt infolgedessen beim Durchschlagen nur ein ganz kleines Loch, welches sich durch die Elastizität des Kautschuks sofort wieder schließt. Durch das Harz kleben die Wandfransen wieder fest zusammen und lassen kein Wasser nach-

dringen. Ein Zusatz von Teer macht derartige Mischungen noch wasserbeständiger.

Die Stärke des Mantels richtet sich nach der Größe des Geschosses, dem der Mantel ausgesetzt ist. Je größer das Geschöß, desto dicker muß der Mantel sein.

Der Kautschukmantel kann auf den Schiffskörper einfach aufgelegt oder aufge kittet werden. Auch kann man ihn zwischen zwei Schiffswänden einlegen oder in das Innere des Schiffes einbauen. Am besten bewährt sich die Auflage nach außen. Um den Gummimantel vor Angriffen durch Seetiere zu schützen, bestreicht man ihn in derselben Weise wie den Schiffskörper. Durch den Kautschukmantel ist das Schiff auch gegen Strandungen wesentlich geschützt. Gibt man dem Mantel eine wellenförmige oder zellenförmige Konstruktion, so kann man noch größere Sicherheit gegen das Eindringen von Wasser nach dem Durchgang des Geschosses erreichen, wenn man die Wellenkörper und Zellenkörper übereinander anordnet. Nicht ungünstig wirkt auch eine Guttaperchamischung in dünner Schicht über dem Mantel. Der unvulkanisierte Kautschuk leidet beim Gebrauche nicht, da er unter Wasser nicht oxydieren kann. Die Gummimasse läßt sich immer wieder vom Schiffskörper abziehen und neuerdings verwenden.

Dienstag, den 23. September.

Dr. A. Beitter, Göppingen: „Über die Zichorienwurzel und die daraus hergestellten Kaffeesurrogate.“ Die Zichorie hat schon im Altertum eine große Rolle als Heilmittel gespielt, und auch in den Kräuterbüchern des Mittelalters ist sie oft erwähnt. Sie scheint damals eine wahrhaft Panazee gegen ziemlich alle inneren und äußeren Leiden bei Mensch und Tier gewesen zu sein. Schon lange vor der Einführung des Bohnenkaffees ist ein aus der gerösteten Zichorie hergestellter Trank genossen worden; nach der Einführung des Bohnenkaffees wurde sie alsbald weiter verwendet, weil bekannt wurde, daß sie sich als Zusatz und zur Streckung des Bohnenkaffees wesentlich besser eigene als Getreidekaffee. Auf Grund von Konzessionen der preußischen Regierung entstand gegen Ende des 18. Jahrhunderts eine ganze Reihe von Zichorienfabriken. Die Kontinentalperre verbreitete die Benutzung der Zichorie un-gemein. Die Verwendung von Milch als Zusatz zum Kaffee kam erst mit der Verwendung der Zichorie auf, so daß dieses Surrogat dazu beigetragen hat, ein Nahrungsmittel zu schaffen. Über die Gewinnung der Zichorie teilt der Vortr. mit, daß die Zichorienwurzel nach der Reinigung und Trocknung ein Jahr lang in luftigen Hallen lagert und dann geröstet wird. Der Vortr. bespricht eingehend die Chemie der Zichorie, ihren Gehalt an Inulin, dem Stoff, der das spezielle Aroma entwickelt, und an Zucker, sowie die Methoden zum Nachweis von Zichorie in Kaffee. Die vielfach erhobene Behauptung von einer Gesundheitsschädlichkeit der Zichorie ist durch die Untersuchungen Prof. Schmiedebergs völlig widerlegt, natürlich aber muß von der Zichorie dieselbe Reinheit und Unverdorbenheit verlangt werden, wie von jedem anderen Nahrungs- und Genußmittel.

O. Serpek, Paris: „Anorganische Synthesen des Ammoniaks.“ (Referat folgt.)

Otto Ruff, Danzig: „Aus der Metallurgie des Wolframs.“ Der Vortr. hat gemeinschaftlich mit Rudolf Wunschen Werdegang eines Wolframdrahtes aus pulverförmigem, sehr feinem Wolfram einerseits und die Beziehungen zwischen Kohlenstoff und Wolfram andererseits untersucht. Das Ergebnis der Versuche wurde an Hand einer Reihe von Vorführungen und Lichtbildern besprochen.

A. Werdegang des Wolframdrahtes.¹⁾

Das verwendete pulverförmige Wolfram hatte die Feinheit des Silberkorns eines photographischen Negativs. Wurde es zu einem Regulus zusammengeschlossen, dann zeigte dieser die für ein reines Metall charakteristische polyedrische Struktur. Wurde es zu einem Stab verpreßt und hoch ge-

¹⁾ Die Präparate verdankt Vortr. dem Wolframlaboratorium von Dr. Ing. Schwarzkopf, Berlin.

sintert, so vereinten sich die einzelnen kleinen Pulverteilchen zwar gleichfalls zu Polyedern mit scharfen Begrenzungsfugen, aber innerhalb der einzelnen Krystallite waren die Einzelteilchen noch deutlich erkennbar. Sie waren nur an einzelnen Stellen verschmolzen, skelettartig unter sich verbunden und reihenweise in der Längsrichtung des Stabes orientiert. Während des Sinterns hatten sich in der Masse Krystallisationszentren entwickelt, welche starke orientierende Kräfte in die skelettartige Masse ausstrahlten und diese dadurch gewissermaßen aufteilten und zu Krystalliten gruppieren.

Da zur Herstellung des Stabes reinstes, vollkommen kohlenstoffreies Wolfram verwendet worden war, kann das Sintern des zu dem Stab gepreßten Pulvers nicht auf ein teilweises Schmelzen einzelner leichter schmelzender Bestandteile des Stabes zurückgeführt werden, wie dies der Vortr. früher für ein etwas kohlenstoffhaltiges Wolfram getan hat unter der Voraussetzung, daß die Temperatur im Stabe während des Sinterns eine ziemlich gleichmäßige sei²⁾. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Temperatur innerhalb des Stabes während des Sinterns lokal sehr verschieden ist, und zwar aus zweierlei Gründen, wegen der verschiedenen großen Widerstände in der Strombahn und wegen des Wärmeverlustes an der Oberfläche des Stabes.

Das Sintern geschieht, indem man durch den Wolframstab einen elektrischen Strom immer größerer Stärke hindurchschickt, bis eine weitere Steigerung dieser ein völliges oder teilweises Schmelzen des Stabes veranlassen würde. Der Strom geht hierbei durch die zahllosen unter sich zunächst nur an einzelnen Punkten oder kleinen Berührungsflächen verkitteten Einzelemente. In den kleinen Berührungsflächen muß sich, der größeren Stromdichte wegen, notwendigerweise eine höhere Temperatur einstellen als in den Einzelementen selbst, und zwar so lange, als der stromdurchflossene Querschnitt der Einzelemente größer ist als der Querschnitt dieser Berührungsflächen. Durch eine ausreichende Steigerung der Stromstärke wird das Wolfram zunächst an den Berührungsflächen geschmolzen, die Einzelemente des Stabes rücken zusammen, der Stab sintert und wird dichter.

Je mehr sich die Dichte derjenigen des massig-geschmolzenen Metalles nähert, um so kleiner werden diese lokalen Temperaturunterschiede in seinem Innern. Der Wärmeverlust an der Oberfläche des Stabes, welcher durch Strahlung, Leitung und Konvektion veranlaßt wird, muß durch die zugeführte Energie gedeckt werden, damit eine bestimmte Außentemperatur erzielt werde. Dadurch wird die Stromdichte im ganzen Querschnitt erhöht — zwar nicht gleichmäßig, weil die Temperatur und damit auch der Widerstand in den einzelnen Teilen des Querschnittes verschieden ist, aber doch so, daß die Temperatur des Stabes in der Mitte stets am größten bleibt. Die Folge davon ist ein Temperaturgefälle im Stab von innen nach außen, welches um so größer ist, je größer die Wärmeverluste an der Oberfläche sind. Naturgemäß vollzieht sich deshalb die Sinterung im Innern wesentlich schneller und vollkommener als außen; es muß die Sinterung darum sehr langsam durchgeführt werden, um ein einigermaßen gleichmäßiges Ergebnis zu liefern.

Die Dichte des stromleitenden Materials und die Wärmeverluste an dessen Oberfläche sind nicht bloß hier, sondern auch sonst überall von Bedeutung, wo es sich darum handelt, möglichst hohe Temperaturen durch Erhitzen eines Widerstandsmaterials zu erzielen. Sie sind es z. B., welche die geringere Temperaturbeständigkeit der Kohlefäden in den Glühlampen gegenüber den gespritzten oder gar gezogenen Wolframfäden veranlassen, und nicht etwa, wie man früher gelegentlich annahm, die größere Flüchtigkeit des Kohlenstoffes. Ein glühender Kohlefaden hat bei einer Zufuhr von etwa 3,5 W/HK nur etwa 1800° an der Oberfläche und wird bei weiterer Steigerung der Temperatur bald zerstäubt, obwohl der Dampfdruck des Kohlenstoffes bei dieser Temperatur noch ungeheuer klein sein dürfte; ein gezogener Wolframfaden kann bis etwa 2200° an der Oberfläche beansprucht werden. Die Temperatur an den Berührungsflächen der Einzelemente in Innern des voluminösen Kohlefadens ist eben offenbar eine außerordentlich viel höhere, als die

sichtbare an dessen Außenseite. Derjenige Glühfaden wird sich unter sonst gleichen Bedingungen und bei ähnlicher Temperaturbeständigkeit des Materials am höchsten erhitzen lassen, welcher am dichtesten ist; je dichter das Material ist, um so gleichmäßiger ist die Temperatur in dessen Innern und um so kleiner auch die wärmeabstrahlende Oberfläche. Je geringer die Wärmeabstrahlung ist, um so kleinere Energiemengen sind erforderlich, damit eine bestimmte Temperatur aufrecht erhalten wird.

Ähnliches gilt auch für die Kohleröhre der Widerstandsöfen. Sie können bis zu um so höheren Temperaturen beansprucht werden, je dichter die Kohlequalität ist, und je geringer die Wärmeabstrahlung an ihrer Oberfläche gehalten wird. Die Außentemperatur allein bildet keinen Maßstab für die Größe ihrer Beanspruchung; es muß die in ihnen herrschende Stromdichte mit berücksichtigt werden. Diese bildet einen zwar gleichfalls nicht eindeutigen, aber doch sicheren Maßstab für die nicht meßbare Temperatur im Innern der Röhre.

Bei der weiteren Bearbeitung des gesinterten Wolframstabs in der Hämmermaschine und nachher in der Ziehmaschine werden die skelettartig verbundenen Einzelemente allmählich gestreckt und parallel gerichtet. Die beim Sintern entstandene, gewissermaßen übergeordnete Krystallitstruktur ging dabei wieder verloren. Die Einzelteilchen wurden gleichzeitig etwas vergrößert, was vielleicht durch eine Zwillingsbildung oder Berührungskrystallisation unter der Wirkung des Druckes, beim Hämmern in der Hitze, veranlaßt ward. Der schließlich fertige Draht (0,005 bis 0,007 mm) bestand aus einer Reihe von Einzelfasern, welche parallel nebeneinander lagen oder seilartig umeinander gewunden waren.

Was hier für sehr feines Pulver gefunden und durch die Vorführung einer Reihe von Lichtbildern belegt worden ist, dürfte insofern auch für ein gröberes Pulver gelten, als der aus diesem hervorgehende Faden gleichfalls aus Einzelfasern gebildet ist. Es besteht aber wahrscheinlich der Unterschied, daß die gröberen Teile eines gröberen Pulvers bei der mechanischen Bearbeitung erst eine Zerkleinerung erfahren. Die Untersuchung bedarf hier jedenfalls noch einer Ergänzung bezüglich der Länge der Einzelfasern, je nachdem sie aus feinem oder grobem Korn hervorgegangen sind, vor allem aber auch bezüglich der Beschaffenheit von solchen Fäden, die mit einem Zusatz von etwa 1 % Thorium oder Nickel oder gar aus massigem, geschmolzenem Wolfram hergestellt worden sind. Die Herstellung von Fäden aus geschmolzenem Wolfram scheint bis jetzt noch nicht gelungen zu sein; an der Möglichkeit ihrer Herstellung ist aber kaum zu zweifeln.

B. Das Wolfram-Kohlenstoffsystem.

Die Frage nach dem Einfluß eines Kohlenstoffgehaltes auf die Eigenschaften des Wolframs ist noch vollständig ungeklärt. Gleichwohl läßt sich von vornherein übersehen, daß ein Kohlenstoffgehalt im Wolfram nur in beschränktem Umfang günstig wirken kann; im äußersten Fall nämlich bis zu derjenigen Konzentration, bei welcher unter den für einen Glühfaden geltenden Temperaturverhältnissen eine Entmischung der bis dahin festen Lösungen von Wolframcarbid in Wolfram eintritt. Solange der Kohlenstoff in dem Wolfram als Wolframcarbid in fester Lösung bleibt, wird man annehmen dürfen, daß der Kohlenstoffgehalt ähnlich wie beim Eisen die Sprödigkeit und Zugfestigkeit des Fadens bis zu einem Maximum steigern wird. Scheidet sich erst Carbid ab, dann entsteht ein heterogenes System, aus fester Lösung und Carbid bestehend, dessen Verarbeitungsfähigkeit durch die Gegenwart des sicher sehr spröden Carbids zweifellos gemindert wird.

Die erste hier zu beantwortende Frage war dementsprechend die nach der Grenze der Löslichkeit von Wolframcarbid in Wolfram. Eine exakte Beantwortung der Frage war nicht möglich, obwohl deren Lösung theoretisch sehr einfach erscheint; denn es gelang bis heute noch nicht in hinreichend befriedigender Weise, Wolfram-Kohlenstofflegierungen mit einem genau bestimmten Kohlenstoffgehalt zu erschmelzen. Auch mußte die Untersuchung von vornherein auf einer sehr viel breiteren Grundlage angelegt werden,

²⁾ Angew. Chem. 25, 1889 (1912).

weil die Komponenten des Wolfram-Kohlenstoffsystems noch nicht vollständig bekannt und in ihren gegenseitigen Beziehungen so gut wie unerforscht waren.

Ohne auf die Verfahren zur Darstellung der erforderlichen Legierungen einzugehen, erörterte der Votr. das Ergebnis der einzelnen Versuchsreihen. Es waren insbesondere zwei. Diese betrafen die Temperatur des sichtbaren beginnenden Schmelzens und die metallographische Beschaffenheit.

Aus dem Konzentrationstemperaturdiagramm für das sichtbare beginnende Schmelzen ergab es sich als sehr wahrscheinlich, daß ein Diwolframcarbid, W_2C , existiert. Ihm entsprach ein Maximum bei etwa 2800° , begleitet von zwei Minima bei 2660° und bei 2580° . Zwar hatte schon Moissan ein Diwolframcarbid beschrieben; aber bei einer Nachprüfung von dessen Versuchen zeigte sich, daß man unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen niemals reines Diwolframcarbid erhält, vielmehr Schmelzen, aus denen sich ohne Schwierigkeit das von Williams entdeckte Monowolframcarbid, WC, isolieren läßt. Die Ursache dafür, daß Moissan zu anderen Schlüssen kam, ist allein in dessen unzureichender analytischer Methode zu suchen.

Der Nachweis der Existenz eines Diwolframcarbids, W_2C , in dieser Versuchsreihe war aus dem Grunde von besonderer Bedeutung, weil die zweite Versuchsreihe, die metallographische Untersuchung der Reguli dessen Existenz nicht ohne weiteres erkennen ließ. Es scheint, daß sich bei rascher Abkühlung von Wolframschmelzen der einem W_2C entsprechenden Zusammensetzung, infolge unvollkommener Einstellung des Gleichgewichtes, Monowolframcarbid neben einem Eutektikum von Mono- und Diwolframcarbid abscheidet. Erst nach längerem, erneutem Erhitzen zeigten die betreffenden Schliffe die erwartete einheitliche Beschaffenheit.

Die Existenz eines Triwolframcarbids, W_3C , ließ sich aus den Schliffbildern dafür um so eindeutiger herleiten.

Das Monowolframcarbid, WC, ist als solches in reiner Form bei der Temperatur der Erstarrung im Schmelzfluß nicht beständig. Eine Wolfram-Kohlenstoffschmelze, welche im Lichtbogen eingeschmolzen maximal etwa 6% Kohlenstoff aufzunehmen vermag, d. h. ungefähr ebensoviel als der Zusammensetzung eines Monowolframcarbids entspräche, scheidet beim langsamen Erkalten ihren Kohlenstoff bis auf etwa 3,8% in Form von Graphit wieder aus, und der erstarrte Regulus besteht dann aus einem Gemisch von Mono- und Diwolframcarbid mit Graphit.

Bei raschem Erkalten kann der Gehalt solcher Reguli über 4,5% gebundenen Kohlenstoff erreichen. Untersucht man derartige Schmelzen nach dem Verfahren der Rückstandsanalyse, indem man sie vorsichtig mit Flußsäure und Salpetersäure behandelt, so zeigt es sich, daß die Legierungen mit dem größeren Gehalt an gebundenem Kohlenstoff auch mehr Monowolframcarbid, WC, enthalten. Man darf deshalb annehmen, daß die Zunahme der Löslichkeit des Kohlenstoffs in Wolframcarbidschmelzen auf eine solche der Wolframcarbidkonzentration in diesen Schmelzen zurückzuführen ist, und daß deshalb die Löslichkeit des Kohlenstoffs als solchen trotz der hohen Temperatur nur klein sein kann. Die Versuche beweisen, daß das flüssige Monowolframcarbid, WC, dem Diwolframcarbid, W_2C , gegenüber mit steigender Temperatur beständiger wird, mit sinkender Temperatur aber zerfällt, wie ja ähnliches auch für das Triferrocarbid (Cementit) und einige andere Carbide gilt.

Hilpert hat gezeigt, daß das Monowolframcarbid durch Glühen von fein verteiltem Wolfram bei Rotglut im Kohlenoxydstrom erhalten werden kann. Das Verhalten des festen Monowolframcarbids ist demnach von demjenigen des flüssigen verschieden, sei es nun, daß es sich hier um Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit oder auch um Fragen der Konstitution handelt.

Das Ergebnis der Untersuchung war somit im wesentlichen der Nachweis der Existenz eines Triwolframcarbids, W_3C , eines Diwolframcarbids, W_2C , und eines Monowolframcarbids, WC.

Die Existenz eines Triwolframcarbids, W_3C , macht es verständlich, daß ganz geringe Mengen von Kohlenstoff den Schmelzpunkt des Wolframs bereits außerordentlich stark herabzudrücken vermögen; entsprechen doch 0,1% Kohlenstoff schon 4,7% Triwolframcarbid. Die Löslichkeit dieses

Carbids in festem Wolfram ist nur klein, da schon bei 0,1% Kohlenstoff zwischen den Wolframkrystallen ein Wolfram-Wolframcarbid-Eutektikum gefunden wurde. Der Kohlenstoffgehalt von Wolfram, welches zu Draht verarbeitet werden soll, muß deshalb unter diesem Betrag bleiben.

Auch bezüglich der Kenntnis von der Konstitution solcher Carbide ließen sich einige Fortschritte erzielen. Bei vorsichtiger Oxydation der Wolframcarbide mit Salpetersäure und Flußsäure ergaben alle drei Wolframcarbide Oxalsäure. Es kommt ihnen also mindestens die verdoppelte Molekularformel zu. Daß dasselbe auch für das Triferrocarbid, Fe_3C , gilt, hat der Votr. gemeinschaftlich mit Herrn Keilig beweisen können. Es erscheint danach nicht unmöglich, daß sich die Carbide M_3C , deren nun eine ganze Anzahl bekannt sind, vom Äthan, diejenigen der Form M_2C vom Äthylen und diejenigen der Form MC vom Acetylen herleiten. Die Metalle Wolfram, Eisen und manche andere wären in diesen Carbiden einwertig, und mit steigender Temperatur folgte die Beständigkeit der Reihe $M_3C \rightarrow M_2C \rightarrow MC$. Carbide vom Methantypus sind selten. Wo sie sich finden, dürften sie das Anfangsglied einer Reihe wie der obigen bilden.

Es sind dies zunächst nur Arbeitshypothesen; denn es ist bei den Carbiden in dieser Beziehung noch außerordentlich wenig Genaueres bekannt, so wenig wie bei den Siliciden und Boriden. Um so bedauerlicher ist es, wenn auch heute noch von einzelnen Forschern derartige Verbindungen durch einfaches Zusammenschmelzen der Komponenten „synthetisiert“ werden.

H. K a s t, Berlin: „Die Brisanz und Explosionsgeschwindigkeit moderner Sprengmittel.“ Der Votr. betont die Unmöglichkeit einer sicheren theoretischen Beurteilung der Arbeitsleistung der Sprengmittel nach dem heutigen Stande der Wissenschaft. Diese gelingt vorläufig auf experimenteller Grundlage nur bei den Schießmitteln. Bei den Sprengmitteln ist man auf mehr oder weniger unsichere Vergleichsprüfungen angewiesen.

Der erste Versuch zur Aufstellung eines Maßstabs für die Arbeitsfähigkeit der Sprengmittel stellt das „charakteristische Produkt“ Berthelots dar, das Produkt aus Wärmemenge und Gasvolumen. Dieses Produkt ist ein vereinfachter Ausdruck des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes.

Über die Arbeitsleistung sagt das „charakteristische Produkt“ nichts aus, diese ist vielmehr in erster Linie von der Zersetzungsgeschwindigkeit des Sprengstoffs abhängig. Nur die große Zersetzungsgeschwindigkeit, nicht aber ein großer Energieinhalt, ist das Kennzeichen eines Sprengstoffs. Außerdem bildet die Größe der Zersetzungsgeschwindigkeit das Unterscheidungsmerkmal der einzelnen Sprengstoffgruppen.

Die Menge der entwickelten Energie, welche durch das Berthelotsche Produkt in grober Annäherung ausgedrückt wird, ist von geringerer Wichtigkeit, da bei der Explosion der üblichen Sprengstoffe viel weniger Energie frei wird, als bei dem gewöhnlichen Verbrennungsprozeß, was an besonderen Beispielen erläutert wird.

Dagegen ist ein weiterer wichtiger Faktor die große Energiedichte der Sprengstoffe. Diese Eigenschaft grenzt das Gebiet der technisch brauchbaren Sprengstoffe ab.

Wenn man die Brisanz als maximale Arbeitsleistung definiert, so müssen in dem mathematischen Ausdruck

1. die Energiemenge (E),
2. die Zeit der Energieentwicklung (t) und
3. die Energiedichte (d)

enthalten sein.

Es kann $B = \frac{E}{t} d$ gesetzt werden. Für den Wert von t gewinnt man aus der Detonationsgeschwindigkeit einen Anhaltspunkt, d entspricht der kubischen Dichte des Sprengstoffs.

Es wird dann der Einfluß der räumlichen Anordnung des Sprengstoffs auf die Brisanz und der theoretische Wert der Gleichung besprochen.

Bei der praktischen Brisanzprüfung, bei der in der Regel als Maßstab die Größe des Eindrucks benutzt wird, den eine Metallunterlage bei der Detonation eines frei-

liegenden Sprengstoffs erfährt, müssen die genannten Faktoren zum Ausdruck kommen. Dies ist bei dem deutschen Brisanzmesser der Fall, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird.

Der Votr. geht dann auf die Bedeutung der Detonationsgeschwindigkeit, auf die Möglichkeit ihrer Berechnung aus dem bei der Explosion entwickelten Gasdruck und in eingehender Weise auf ihre experimentelle Bestimmung ein, wobei als besonders geeignet der Siemenssche Funkenchronograph beschrieben wird. Mit diesem Apparat hat der Votr. eine große Anzahl Messungen der verschiedensten Sprengstoffe ausgeführt und dabei die für die Beurteilung der Meßergebnisse maßgebenden Faktoren ermittelt. Diese Faktoren können einerseits von der Beschaffenheit des Sprengstoffs und andererseits von der Stärke der Zündung abhängig sein. Bei der Beschaffenheit des Sprengstoffs spielt der Durchmesser der Sprengstoffstrecke, die Festigkeit des Einschlusses und die kubische Dichte eine Rolle, die alle in derselben Richtung wirken. Während jedoch die beiden ersten nur bei kleinem Durchmesser und bei niederen Dichten in die Erscheinung treten, ist die kubische Dichte des Sprengstoffs von ausschlaggebender Bedeutung nicht nur für die Größe der Detonationsgeschwindigkeit, sondern auch für den Umfang der Anwendbarkeit des Sprengstoffs. Die Stärke der Zündung muß der Dichte des Sprengstoffs angepaßt sein, da bei zu schwacher Zündung und zu hoher Dichte der für die rationelle Ausnutzung der Sprengstoffenergie nötige konstante Geschwindigkeitswert nicht erhalten wird. In diesem Fall beobachtet man bei längeren Sprengstoffstrecken einen Abfall und ein Erlöschen der Detonationswelle. Dieser Abfall tritt um so leichter ein, je geringer der Durchmesser der Sprengstoffstrecke ist, weil dann ein Teil der Sprengstoffenergie nach außen abgegeben wird. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei großen Sprengstoffmengen und bei leichter detonierbaren Sprengstoffen eine Entwicklung der Detonationswelle, d. h. ein Ansteigen ihres Wertes bis zum normalen und konstanten Wert in den Fällen ungenügender Zündung.

Ähnliche Beobachtungen sind bereits früher bei den einfachen explosiblen Systemen, den Gasmischungen gemacht worden.

Außer der Dichte sind auch noch andere Eigenschaften der Sprengstoffe auf die Detonierbarkeit von Einfluß. So findet die Detonationsübertragung bei flüssigen und plastischen Sprengstoffen viel schwieriger statt als bei festen.

Ist der von der Zündung auf den Sprengstoff ausgeübte Druck größer als der Druck, welcher in der normalen Detonationswelle auftritt, so beobachtet man am Anfang der Sprengstoffstrecke eine höhere Detonationsgeschwindigkeit, welche allmählich geringer wird und sich auf den normalen Wert einstellt. Diese Erscheinung einer Initialwelle höherer Geschwindigkeit tritt besonders bei leichter detonierbaren Sprengstoffen ein, wie an dem Beispiel der Pikrinsäure gezeigt wird.

Die Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit ist nicht nur zur Beurteilung der maximalen Arbeitsleistung, sondern auch zur Prüfung auf physikalische Lagerbeständigkeit von Nutzen. Es kann hierbei der Sprengstoff im Gegensatz zu anderen Methoden unverändert in derjenigen Form geprüft werden, in der er zur Anwendung kommt.

An einer großen Anzahl von aromatischen Nitroverbindungen, Dynamiten und Ammoniaksalpetersprengstoffen, von einheitlichen Sprengstoffen und Sprengstoffmischungen wird dann der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf den spezifischen Geschwindigkeitswert gezeigt. Dieser Wert schwankt bei den aromatischen Nitroverbindungen zwischen 6000 und 7200 m/s, bei den untersuchten Dynamiten zwischen 3000 und 6500 m/s, bei den Ammoniaksalpetersprengstoffen zwischen 3300 und 5000 m/s. Bei den Mischungen ist der Wert von der Menge des detonierbaren Hauptbestandteils abhängig.

Zum Schluß wird auf die zum Teil schon früher beobachtete auffallende Erscheinung hingewiesen, daß der Zusatz eines inerten oder wenig sprengkräftigen Bestandteils in vielen Fällen keine Verminderung der Detonationsgeschwindigkeit, sondern sogar eine beträchtliche Erhöhung derselben herbeiführen kann. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann in

einer durch die Zusätze herbeigeführten Änderung der physikalischen Beschaffenheit des Sprengstoffs gefunden werden.

R. Ofner, Prag: „Methoden zur Bestimmung der höheren Alkohole in Spirituosen.“

Mittwoch, den 24. September.

H. Ost, Hannover: „Zur Verzuckerung der Cellulose.“

F. W. Daferl, Wien: „Über den Codex alimentarius Austriacus und die weitere Ausgestaltung der Lebensmittelkontrolle in Österreich.“ Das österreichische Lebensmittelgesetz vom 16./I. 1896, R.G.Bl. Nr. 89 ex 1897 beschränkt sich auf den Versuch, die rechtliche Seite der Überwachung des Verkehrs mit Lebensmitteln zu lösen. Die für die Praxis des Verkehrs mit Lebensmitteln unbedingt notwendigen Begriffsbestimmungen oder gar bindende Vorschriften über die „Reinheit“ der einzelnen Waren gibt es nicht. Die Folge war eine arge Rechtsunsicherheit. Niemand wußte, was gestattet und was verboten sei; bis endlich durch das Zusammenwirken aller beteiligten Kreise im Codex alimentarius Austriacus die Gebräuche des anständigen Handels festgelegt worden sind. Juristisch ist der Codex eine autoritative Aufzeichnung geltender und werdender Rechtsanschauungen. Er hat weder den Charakter eines Gesetzes, noch den einer Verordnung, stellt aber eine umfassende Sammlung von Sachverständigengutachten ganz besonderer Art dar, an die sich die mit der Handhabung des Lebensmittelgesetzes betrauten technischen Organe bei der Ausübung ihres Amtes zu halten verpflichtet sind.

Das Vorhandensein des Codex alimentarius Austriacus allein genügt nicht; es müssen auch die darin enthaltenen Grundsätze aller willkürlichen, den Absichten der Schöpfer dieses Werkes zuwiderlaufenden Auslegungen tunlichst entzogen werden. Das hat das Ministerium des Innern durch das Inslebenrufen einer neutralen Überprüfungsstelle zunächst für die das Gebiet des Milchverkehrs berührenden Gutachten der Fachanstalten erreicht. Das neue „Sachverständigenkollegium zur Begutachtung von Milch und Milchpräparaten“ nimmt dem Richter auf seinen Wunsch die verantwortungsvolle Aufgabe ab, dort, wo in den dem Gerichte vorliegenden Sachverständigengutachten fachliche Unstimmigkeiten oder Gegensätze zutage treten, zu entscheiden, wessen Standpunkt nach der im Codex alimentarius Austriacus verkörperten derzeit herrschenden Anschauung der Fachleute der richtige genannt zu werden verdient.

Über den weiteren Ausbau der einschlägigen Einrichtungen ist folgendes zu bemerken. Selbstverständlich wünschen alle, die an dem Codex mitgearbeitet haben, das große Werk zu einem dauernden zu gestalten. Daneben könnte man aber auch den Codex zum Ausgangspunkt für die unerläßliche Neuordnung des Sachverständigenwesens in Lebensmittelangelegenheiten nehmen. Es geht auf die Dauer nicht an, daß der große Komplex der fachlichen Angelegenheiten des Lebensmittelverkehrs in den verschiedenen Ministerien lediglich im Nebenamte behandelt wird. Es widerspricht dem Charakter des modernen Staates, daß man für das ganze Erwerbsleben schwerwiegende Vorschriften auf Grund einseitiger Gutachten erläßt oder die Erlassung solcher Vorschriften aus Rücksicht auf einseitige Interessen verhindert, es ist vielmehr das Zusammenwirken sämtlicher Beteiligten sicherzustellen. Es muß endlich die technische Warenbeurteilung in allen Fällen so ausgebaut werden, daß der rechtsprechende Richter genau weiß, an wen er sich zu halten hat, wenn die fachliche Seite der Streitsache ungeklärt ist.

Es wäre zu dem Behufe, die seinerzeit für die Herausgabe des Codex alimentarius Austriacus ins Leben gerufene Kommission in eine dauernde staatliche Einrichtung zu verwandeln und sie mit der Aufgabe zu betrauen, die Kontinuität bei den einschlägigen Arbeiten zu sichern, das vorhandene, mit vieler Mühe angeworbene, erprobte, einflußreiche und geschulte Referenten- und Expertenpersonal beisammen zu halten und zweckentsprechend auszunutzen, in fortlaufender Fühlung mit der Praxis und mit den Fortschritten der Technik zu bleiben, den geschäftlichen Teil der Herausgabe der Nachträge zum Codex alimentarius

Austriacus und etwaiger Neuauflagen zu besorgen und endlich die Bestimmungen des Codex richtig auszulegen.

Für die zukünftige Kommission empfiehlt sich die Gliederung in die beschließende eigentliche Kommission, die aus den Vertretern der Ministerien und der verschiedenen Beiräte besteht, in die beratenden, der Kommission angegliederten Sachverständigenkollegien für die einzelnen Zweige des Lebensmittelverkehrs und in das die Geschäfte führende Bureau. Die Kommission faßt ihre Beschlüsse in fachlichen Angelegenheiten kodifikatorischer Natur stets auf Grund des vom betr. Sachverständigenkollegium erstatteten Gutachtens; auch steht den Sachverständigenkollegien das Recht der selbständigen Antragstellung an die Kommission zu. Die Überprüfung von Gutachten auf ihre Übereinstimmung mit den Grundsätzen des Codex usw. besorgen dagegen die Sachverständigenkollegien im eigenen Wirkungskreis und unter ihrer eigenen Verantwortung. Diese neue Stelle läßt sich, wenn man von der bestehenden Kommission ausgeht, zwanglos ins Leben rufen. Ihr großer Vorzug ist, daß sie zwei langgehegten Forderungen der Bevölkerung entspricht: der dauernden Beziehung von Praktikern zur Festlegung der Grundsätze für den reellen Verkehr mit Lebensmitteln und der Möglichkeit einer gewissen Einflußnahme dieser Praktiker auf die Rechtsprechung in Gestalt der vorgesehenen Erstattung von Gutachten. Aber noch ein Wunsch, ein solcher „höherer Ordnung“, den die Fachkreise hegen, erführe durch die geplante Stabilisierung eine wirksame Förderung. Die Kommission wird im Laufe der Jahre gewiß wertvolles Material in der Richtung sammeln können, was sich etwa von den im Codex niedergelegten Anschauungen zur Übernahme in unser „Recht“ eignet, in welcher Form diese Übernahme zweckmäßig zu erfolgen hätte, und was aus dem bestehenden „Recht“ ausgeschieden zu werden verdient.

Prof. B. Kohnstein: „*Physiologische Betrachtungen über Haut und Rinde vom gerbereitechnischen Standpunkte.*“ Wie bei der Cutis der Gerber auf gerüstbildendes Eiweiß, das Protoplasma, hohen Wert legt, wird die Rinde in erster Linie nach ihrem Gehalt an Tannin abgeschätzt. Desungeachtet wird den Farbstoffen der Haut, den Pigmenten, wie auch den Rindenfarbstoffen viel Augenmerk geschenkt. Das eisenhaltige Hämosiderin und das eisenfreie Melanin sind die wichtigsten Pigmentfarbstoffe der Haut. Vortr. berührt die Fragen der fermentativen Pigmentierung und der postmortalen Pigmentierung und Depigmentierung. Ein Versuch des Vortr. mit Kalbfellstücken ergab bei Behandlung mit reinem Kochsalz weiße Blößen, war dem Kochsalz frisches Ochsenblut zugefügt, blauschwarze Blößen, das Hämoglobin des Blutes erwies sich hier als der eisenhaltige Aktivator. Vortr. spricht dann über die Rindenfarbstoffe. Die farblosen Pigmente werden in alkalischer Lösung oxydiert und geben gefärbte Pigmente. Oxyde des Mangans, Lithiumverbindungen der Rinden wirken bei dieser Farbgebung ähnlich wie bei Pigmenten der Haut als Aktivator. Komplizierter ist die Erklärung der Farbenbildung in den Rinden der Coniferen und Salixarten. Werden diese Rinden mit Wasser gelaugt, erhält man rotbraune tanninhaltige Lösungen, nach Zusatz von Alkali tief braunrote. Nach Ausfällung des Tannins durch Albumosen färbt sich das farblose Filtrat durch Alkalizusatz braun bis tiefrot. Trotzdem ist bekannt, daß in den alten Fichtenledergerbereien die Gerbelaugen mit Alkali grüne Färbungen hervorriefen. In solche Fichtenbrühen frisch eingetriebene Hautblößen werden an der Luft sogleich blaugrün, Kalkhydratrete in der Hautblöße beschleunigen diese Reaktion. Abfallwässer aus solchen Gerbereien, worin sich Abfallfichtenbrühen mit Kalkmilch mischten, wurden laubgrün. Die Leder, mit alkalischen Seifen gewaschen, wurden statt hell, blaugrün. Die Frage der Entstehung dieses Farbstoffes beschäftigt Vortr. zurzeit im Laboratorium; es gelang ihm, diesen zu isolieren. Interessant ist, daß dieser Farbstoff im fertigen Fichtenleder auch nach jahrelanger Lagerung zu finden ist und stark reaktionsfähig erscheint.

A. Klein, Budapest: „*Holzcellulose.*“

Prof. Dr. Franz Erban, Wien: „*Studien über den Verlauf der Anilinschwartzbildung auf der Faser in thermi-*

scher Beziehung.“ Der Vortr. weist zunächst auf die Schwierigkeiten hin, bei den gebräuchlichen Methoden zur Erzeugung des Anilinschwarz durch Färben, Oxydieren oder Dämpfen Beobachtungen über die Reaktionswärme zu machen. Wir besitzen nur spärliche und unbestimmte Angaben über Versuche und Methoden, die Oxydation ohne vorheriges Trocknen zu erzielen. Redner geht sodann auf seine eigenen Versuche über nasse Oxydation ein, schildert die prinzipiellen Unterschiede im Verlauf derselben gegenüber der gewöhnlichen trockenen Oxydation. Bei Durchführung des Verfahrens im Großbetriebe wurden Beobachtungen über die nach Erreichung einer gewissen Minimaltemperatur mit der beginnenden Reaktion einsetzende Wärmeentwicklung und die dabei auftretende Temperatursteigerung gemacht. Den Schluß bildeten einige Hinweise auf die unter Anwendung der in den letzten Jahren im Gebiete der Anilinschwarzfärberei gemachten Fortschritte möglichen weiteren Ausbildungen des Verfahrens für die Zwecke der Färberei von Copsen und Wickelkörpern.

Dr. Franz Zaribnický: „*Über den Einfluß von Krankheiten der Rinder auf die Milch.*“ Der Untersucher hat hauptsächlich sein Augenmerk den Veränderungen zugewendet, welche durch Erkrankungen der Rinder in der Milch hervorgerufen werden. Es wurden nicht allein Eutererkrankungen, sondern auch allgemeine Erkrankungen der Tiere berücksichtigt, so z. B. Pyelonephritis, Peritonitis, Darmerkrankung, Erkrankungen des Respirationsapparates usw. Bestimmt wurden: spez. Gewicht der Milch, Fettgehalt, Milchezucker, Casein, Albumin, Asche, Trockensubstanz; nur die fettfreie Trockensubstanz wurde berechnet. Untersucher konnte bei den verschiedenen Erkrankungen ein ziemliches Schwanken im Gehalt der Milch an einzelnen Bestandteilen beobachten. So z. B. beim Fett, dessen Wert innerhalb weiter Grenzen schwankt von 1,7% bis 19,5%, auch der Gehalt an Casein, Albumin zeigt Schwankungen, wenn auch nicht innerhalb so weiter Grenzen. Es wurde auch bei einzelnen Krankheitsformen versucht, diese Schwankungen, als auf pathologischem Prozesse beruhend, zurückzuführen, ebenso die Differenz zwischen Gesamteiweißstoffen und der Summe von Casein und Albumin, auch das Auftreten von Eiweißspaltungsprodukten bzw. die Resorption von solchen Stoffen, welche durch die proteolytische Tätigkeit der Bakterien erzeugt werden. Beim Milchezucker konnte dagegen nur eine Verminderung der Menge niemals eine Vermehrung beobachtet werden. Untersucher glaubt auch, daß die Nichtbeachtung von Erkrankungsfällen zu unrichtigen Resultaten bei der Marktkontrolle der Milch besonders dann Anlaß gibt, wenn es sich um die Milch aus kleinen Wirtschaftsbetrieben handelt, und verlangt die Beziehung eines Tierarztes als Sachverständigen.

Donnerstag, den 25. September.

M. P. Neumann, Berlin: „*Ausnutzungsversuche mit verschiedenen Brotsorten.*“

J. Hladik, Wien: „*Demonstrationen eines Vakuumverdampfapparates.*“

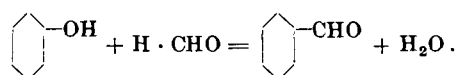
J. Klimont, Wien: „*Beiträge zur Chemie des Asphaltes.*“

Dr. Fritz Pollak, Wien: „*Mitteilung über krystallinische Paraformaldehyde.*“ Auerbach und Barschall (Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamt 1907) haben die krystallinischen Polymeren des Formaldehyds einer näheren Untersuchung unterzogen und gefunden, daß es eine Reihe solcher gibt, die sie mit den Namen α -, β -, γ -, bzw. δ -Polyoxymethylen benennen. Die Herstellung dieser Produkte nach den von den Autoren angegebenen Verfahren ist jedoch eine relativ sehr schwierige. Die genannten Autoren benutzen zur Herstellung von α - und β -Polyoxymethylen methylalkoholfreie Formaldehydlösungen, welche auf umständlichem Wege durch Sublimation von Paraformaldehyd im Stickstoffstrom in destilliertes Wasser hergestellt werden. Hierbei findet häufig ein Verstopfen der Röhre statt, so daß der Prozeß zu seiner Durchführung bedeutender Zeit und Übung bedarf. Die erhaltenen wässerigen Lösungen müssen hierauf zumeist konzentriert werden und können

erst dann behufs Herstellung der Polyoxymethylene mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration behandelt werden. Bei meinen Bemühungen, krystallinische Paraformaldehyde in technisch durchführbarer Weise zu gewinnen, ist es mir nun gelungen, ein einfaches Verfahren aufzufinden, welches die genannten Übelstände nicht besitzt und zudem eine Wiederverwendung der abfallenden Mutterlaugen gestattet. Zu diesem Zwecke löst man amorphen Paraformaldehyd in verdünnter Schwefelsäure verschiedener Konzentration, filtriert von etwa unlöslich gebliebenen Flocken ab und läßt allmählich krystallisieren. Je nach der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure erhält man verschiedenartige krystallinische Polyoxymethylene. Zur Herstellung von α -Polyoxymethylen bedient Votr. sich einer 25%igen Schwefelsäure, zur Herstellung des in Natriumsulfitlösung unlöslichen Polyoxymethylens einer 75- bis 80%igen Schwefelsäure, zur Herstellung von β -Polyoxymethylen einer 40–50%igen Schwefelsäure. Nach Abkühlung der Lösungen wird die ausgeschiedene krystallinische Masse abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Waschwasser neutral reagieren. Die erhaltenen Produkte werden an der Luft getrocknet und sind mit den von Auerbach und Barschall hergestellten Polyoxymethylen identisch. Die Schwefelsäure kann bei diesem Prozesse durch Salzsäure und andere starke Säuren ersetzt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, Schwefelsäure zu verwenden, weil hierbei die Bildung von Nebenprodukten tunlichst vermieden wird. Votr. verweist im Anschluß hierauf auch auf noch einen Punkt, der einiges Interesse zu verdienen scheint, nämlich auf den Umstand, daß es außerordentlich schwierig ist, aus den krystallinischen Modifikationen des Paraformaldehyds die letzten Säurespuren durch Waschen mit Wasser gänzlich zu entfernen. Die erhaltenen Produkte halten häufig minimale Säuremengen hartnäckig zurück, auch dann, wenn sie in fein gepulverter und gesiebter Form wiederholt mit großen Mengen Wasser behandelt worden sind. In einem präzisen Fall hatte ich ein aus einem Gemisch von β - und γ -Polyoxymethylen bestehenden Präparat mit einem Schwefelsäuregehalt von 0,13% SO_3 in Händen, welches pulverisiert und durch ein Seidensieb von 1700 Maschen per Kubikzentimeter gesiebt worden war. 110 g dieses Produktes wurden mit je 120 ccm kalten Wassers 42mal auf dem Filter gewaschen und 5mal mit je 150 ccm kalten Wassers dekantiert; nach dem Trocknen wog der Rückstand 85 g. Bei der Analyse zeigt das Präparat noch immer einen Schwefelsäuregehalt von 0,03% SO_3 .

Dr. Fritz Pollak, Wien: „Über Juvelith.“ Votr. ist seit einer Reihe von Jahren mit der Herstellung von Kunstprodukten aus Phenolen und Formaldehyd beschäftigt. Er erhielt Produkte, welche eine erheblich größere Widerstandsfähigkeit gegen die verändernden Einflüsse von Licht und Luft besitzen, als die unter Mithilfe basischer oder saurer Kontaktmittel bis dahin dargestellten Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. Diese Kunststoffe werden in kurzem unter dem Namen „Juvelith“ in den Handel kommen. Es ist gelungen, diese Produkte sowohl in durchsichtiger als auch in undurchsichtiger Form herzustellen, so daß sich die wichtigsten Imitationen der natürlichen Materialien wie Schildpatt, Elfenbein, Korallen, Bernstein usw. in qualitativ guter Ausführung herstellen lassen.

Über die chemische Konstitution der löslichen und unlöslichen Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd ist von seiten verschiedener Autoren, Lebach, Baekeland und insbesondere in jüngster Zeit von F. Raschig, Ludwigshafen, welcher letzterer hierüber einen sehr interessanten Vortrag auf dem 8. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New York hielt, ausführlich gesprochen worden. Votr. ist der Ansicht, daß hier offenkundige Kolloide vorliegen. Er nimmt weiter an, daß die vorliegenden Produkte Derivate eines ringförmigen Kohlenwasserstoffes sind. Die Entstehung eines solchen ließe sich in der einfachsten Weise, z. B. unter Zugrundelegung einer Reaktion denken, die Votr. gelegentlich bei der Herstellung solcher Massen beobachten konnte, und die nach folgender Gleichung stattfand.



Den entstandenen Benzaldehyd vermochte Votr. durch alle für Benzaldehyd charakteristischen Eigenschaften zu identifizieren. Es ließe sich wohl auch vorstellen, daß hier ein Ringkomplex durch Zusammentritt mehrerer Formaldehydgruppen gebildet wird.

J. Colmann, Berlin: „Zur Entgiftung der Pelz- und Haarfärbemittel.“

Abteilung 7.

Agrikulturchemie und landwirtschaftl. Versuchswesen.

Montag den 22. September.

Dr. M. Popp, Oldenburg: „Untersuchungen über die Zusammensetzung der Thomasmehle.“ Man kann in der Thomaschlacke im wesentlichen folgende Krystallbildungen unterscheiden: I. braune Tafeln, II. blaue Rhomboeder, III. braune, säulenförmige Nadeln und IV. blau, grün oder dunkel gefärbte Pyramiden. Da bisher noch kein genügend durchgearbeitetes Verfahren bekannt ist, um die einzelnen Krystalle voneinander zu trennen, wurden zunächst einige charakteristische Schlackenstücke untersucht. Die braunen Tafeln, die schon Hilgenstock untersucht hat, scheinen verschiedener Natur zu sein. Man trifft hellbraune, undurchsichtige, welche nicht verwittern, und durchscheinende Tafeln, die in kurzer Zeit vollkommen zerfallen. Die Löslichkeit der Phosphorsäure in einem Schlackenstück, welches von den ersteren dicht durchwachsen war, betrug 62%, die der Phosphorsäure eines leicht verwitternden Stückes dagegen 78%. Die blauen Krystalle von rhombischer Gestalt sind am leichtesten löslich. Ein Schlackenstück, welches fast nur aus diesen Krystallen bestand, enthielt 24,23% Gesamt- und 23,04% lösliche Phosphorsäure, so daß die Löslichkeit 95% betrug. Die amorphe Mutterlauge, auf welcher die Krystalle sitzen, enthält nur wenig Phosphorsäure, die nur zu 66% löslich ist. Am schwersten löslich ist die Phosphorsäure der braunen Säulen, nämlich nur zu 41%.

Ferner wurde ein Thomasmehl in die verschiedenen Feinheitsgrade zerlegt, es wurde nämlich durch die drei Siebe Nr. 50, 100 und 16, welche man bei der mechanischen Bodenanalyse benutzt, abgesiebt. Sieb Nr. 16 ist ein Seidenflorsieb. Das Mehl enthielt folgende Bestandteile:

I. größer als Sieb Nr. 50	0,25%
II. „ „ „ „ 100	7,90%
III. „ „ „ „ 16	28,48%
IV. kleiner „ „ „ 16	62,78%

Der Rest ist durch Verstauben verloren gegangen.

Die Siebprodukte Nr. 2, 3 und 4 wurden auf den Gehalt an Phosphorsäure, Kieselsäure, Kalk und Eisen untersucht, und zwar auf den Gesamtgehalt und auf den Gehalt an citronensäurelöslichen Bestandteilen. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

	Im ursprünglichen Mehl	Gehalt der Siebprodukte größtes	mittleres	feinstes
Gesamtbestandteile	P_2O_5	19,75	14,46	18,61
	SiO_2	7,51	5,83	7,06
	CaO	45,20	39,35	44,53
	Fe	10,43	14,51	11,19
Lösliche Bestandteile	P_2O_5	19,00	13,39	18,22
	SiO_2	7,31	5,50	7,08
	CaO	38,56	33,00	40,00
	Fe	0,84	2,52	1,37
Löslichkeit	P_2O_5	97	97	98
	SiO_2	97	97	100
	CaO	85	84	90
	Fe	8	17	12

Demnach sind die einzelnen Siebprodukte ganz verschieden zusammengesetzt. Das feinste Mehl hat den höchsten Gehalt an Phosphorsäure, Kieselsäure und Kalk; es enthält am wenigsten Eisen. Beim gröbsten Mehl liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Es steigt also der Gehalt an Phosphorsäure, Kieselsäure und Kalk vom größten zum feinsten Mehl, während der Eisengehalt fällt.

Diese Tatsache wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der eisenreichste Teil der Schlacke beim Mahlen den größten Widerstand bietet und also auch am wenigsten fein gemahlen wird. Zerlegt man das gröbste Mehl mittels eines Elektromagneten in einen magnetischen und einen nicht magnetischen Teil, so ist der nicht magnetische Teil fast genau so zusammengesetzt wie der feinste Bestandteil des ursprünglichen Thomasmehls. Während das gröbste Mehl nur etwa 13% lösliche Phosphorsäure enthält, besitzt der nicht magnetische Teil dieses Mehls fast 20% davon.

Schließlich wurden noch Versuche ausgeführt, um mit Hilfe der Elektrodialyse Aufschluß über die Zusammensetzung der Thomasmehle zu erhalten. Der benutzte Apparat ist ein Dialysator mit Deckel und Tuben im Deckel und unteren Gefäß, wie ihn die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, liefert. Die Elektroden sind Platinnetze; die Kathode befindet sich unter, die Anode über der Membran. Das Thomasmehl liegt auf der Membran. Es hat sich gezeigt, daß sich an der Kathode Phosphorsäuremengen ausscheiden, welche proportional dem Gehalt der Thomasmehle an citronensäurelöslicher Phosphorsäure sind.

O. Reitmair, Wien: „Die Bewegung der Pflanzennährstoffe im Ackerboden.“

O. Reitmair, Wien: „Zur Methodik des sogenannten Vegetationsversuches.“

F. Pilz, Wien: „Die konventionellen Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.“

Th. Alexander, Wien: „Versuche über die Düngung von Teichen.“

Dienstag den 23. September.

Backhaus, Berlin: „Ausbreitung deutscher Agrikulturchemie und Landwirtschaftswissenschaft in Südamerika.“

Helbig, Karlsruhe: „Neuere Untersuchungen über Bodenver kittung durch Mangan, beziehungsweise Kalk.“

H. Kaserer, Wien: „Versuche über Bodenmüdigkeit.“

Hofrat Prof. Dr. Julius Stoklasa, Prag: „Bedeutung der Radioaktivität in der Physiologie.“ Der Vortr. beschäftigt sich mit seinen Mitarbeitern schon mehr als 7 Jahre mit dem Studium des Einflusses der Radioaktivität auf die Mechanik des Stoff- und Gasaustausches, sowie überhaupt auf den ganzen Bau- und Betriebsstoffwechsel in der chlorophyllosen und chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle. Er besprach zuerst Versuche, welche er mit Bakterien anstellte, die sich an dem Kreislauf des Stickstoffs im Boden beteiligen. Es sind dies:

1. Bakterien, welche elementaren Stickstoff assimilieren;
2. Bakterien, welche die stickstoffhaltigen organischen Substanzen zersetzen und als Endprodukt Ammoniak bilden;
3. Denitrifikationsbakterien, welche einen großen Teil der Nitrate zu Nitriten und schließlich die salpetrige Säure zu elementarem Stickstoff reduzieren.

Bei allen diesen Bakteriengruppen konnte der Vortr. die Beobachtung machen, daß eine Aktivität von 50 bis 150 Macheinheiten die Assimilation des elementaren Stickstoffs durch die Bakterien, sowie den Ammonisationsprozeß der stickstoffhaltigen organischen Substanzen ungemein günstig beeinflusst. Die Eiweißsynthese bei den Denitrifikanten, welche auf Kosten der Nitrate und Glucose vor sich geht, wird durch die Radiumemanation wesentlich erhöht, aber die Reduktion der Nitrate beeinträchtigt.

Ferner referierte Stoklasa auch über seine bezüglich der Einwirkung der Radiumemanation auf die Hefezelle und alkoholische Gärung angestellten Versuche, welche ergaben, daß bei 100–200 Macheinheiten die absolute Größe des Energieumsatzes der Hefezelle steigt. Ebenso waren die Gärungserscheinungen im Nährmedium bei Radiumemanation früher zu bemerken und auch die Atmung um 70–100% größer als ohne Radiumemanation. Die Versuche namentlich über die Wirkung der Radiumemanation auf die glycolytischen Enzyme, also auf die Zymase, Lactacidase und Peroxydase werden vom Vortr. noch weiter fortgesetzt, er erklärt aber jetzt schon, daß die durch die Atmungsenzyme hervorgerufene Mechanik der physiologischen Verbrennung durch die Radiumemanation viel

schneller und intensiver vor sich geht als ohne Radiumemanation.

Von besonderem Interesse sind auch Stoklasas Versuche über den Einfluß der Radiumemanation auf höhere Pflanzen, welche resultierten, daß durch 15–30 Macheinheiten zumeist das Erwachen des Embryos, sowie das Wachstum der Keimlinge beschleunigt werden. 50 Macheinheiten vermögen nach seinen Befunden schon eine hemmende Wirkung bei der Keimung hervorzurufen.

Vom Redner wurden auch Versuche über den Einfluß der radioaktiven Wässer auf die Zellvermehrung und das Wachstum der Pflanzen an Ort und Stelle in St. Joachimsthal, Franzensbad und Brambach i. S. mit den dortigen radioaktiven Quellen ausgeführt. Dasselbst waren die Differenzen faktisch ins Auge fallend, die in dem Gewicht der Trockensubstanz der Pflanzenmasse bei Gegenwart von radioaktivem Wasser im Vergleiche zu dort, wo nichtradioaktives Wasser zur Verwendung gelangte, erzielt wurden.

Erwähnenswert sind ferner seine Versuche, die er mit künstlichem radioaktivem Wasser mit einer Aktivität von 30–600 Macheinheiten anstellte, wodurch nachgewiesen wurde, daß durch eine schwache Dosierung von Radiumemanation ein rascheres und üppigeres Wachstum der Pflanzen stattfindet und der Ertrag um 70–130% höher ist. In den radioaktiven Pflanzen erfolgt auch ein schnellerer Blütenansatz und eine raschere Befruchtung.

Von hoher Bedeutung sind auch Stoklasas Versuche bezüglich des Einflusses der Radioaktivität auf die Atmung der Pflanzen, aus welchen hervorging, daß die Kohlensäureausscheidung und Sauerstoffaufnahme unter der Einwirkung der Radiumemanation bei Tageslicht merklich erhöht wird. Die größte Intensität der Atmung beobachtete er bei Einwirkung von 150–160 Macheinheiten. Erst nach längerer Einwirkung von 20000 Macheinheiten machte sich ein schädlicher Einfluß geltend. Nach Ansicht des Vortr. wird also der Atmungsprozeß durch eine zu starke Radiumemanation entschieden beeinträchtigt. Bei Stoklasas Versuchen erwiesen sich gegen den Einfluß einer starken Radiumemanation die Wurzeln am widerstandsfähigsten, schon weniger die Blüten, am empfindlichsten aber waren die Keimlinge und jungen Blätter; auch das Chlorenchym mit den Chloroplasten der älteren Blätter wurden durch eine starke Aktivität merklich angegriffen.

Stoklasas Untersuchungen gemäß läßt sich annehmen, daß die Radioaktivität von dem Pflanzengewebe aktiviert wird. Redners sämtliche Versuche dokumentieren, daß eine Radiumemanation in schwacher Aktivität auf die Entwicklung der Pflanzen, ferner Mechanik des Stoff- und Gasaustausches, photochemische Assimilation, Mechanik der physiologischen Verbrennung, rasche Blütenbildung und Befruchtung äußerst günstig wirkt. Zu starke Dosierungen dagegen hemmen das Wachstum und verursachen toxische Erscheinungen in der chlorophyllosen und chlorophyllhaltigen Zelle.

Von großer Wichtigkeit sind auch die Forschungsergebnisse des Redners, daß durch die Radiumemanation die Photosynthese, also die Assimilation der Kohlensäure sehr unterstützt wird. Die Photosynthese wird durch eine schwache Aktivität aber nur dann erhöht, wenn sich alle Pflanzennährstoffe im Optimum vorfinden. Die Bildung der Zellbausteine geht bekanntlich nach den mathematischen Regeln vor sich.

Stoklasa äußert sich zum Schluß seines Vortrages noch dahin, daß in der Pflanzenproduktion entschieden eine ganz neue Epoche zu erwarten ist, sobald nur das Radium der Menschheit leichter zugänglich sein wird.

W. Himmelbaur, Wien: „Die Fusarium-Blattrollkrankheit der Kartoffel.“ (Mit Lichtbildern und Demonstrationen.)

F. Megušar, Wien: „Die Bedeutung oikologischer Studien an Tieren für die Landwirtschaft und das Fischereiwesen.“

F. Megušar, Wien: „Zur Frage der Reinigung der Abwässer und ihrer Verwertung.“

Dr. Artur Bretschneider, Wien: „Die Bedeutung der Autochromphotographie für den Pflanzenschutz.“ Bei Vorträgen war man früher auf schwarzweiße Diapositive

angewiesen. Pflanzenkrankheiten äußern sich meist dadurch, daß Verfärbungen oder Deformationen an den befallenen Pflanzen auftreten. Verfärbungen konnte natürlich die schwarzweiße Photographie nicht entsprechend wiedergeben. Erst die Farbenphotographie ermöglichte es, ein Bild mit den bei den einzelnen Erkrankungen auftretenden Verfärbungen vorzuführen. Wie wichtig dies bei populären Vorträgen, besonders aber bei Vorträgen für Praktiker ist, ist einleuchtend. Der Vortr. führte nach diesen einleitenden Bemerkungen eine größere Zahl farbenprächtiger Autochromaufnahmen kranker Pflanzen vor. Die Autochromaufnahme wurde von Dr. K. Miestinger und dem Vortr. selbst hergestellt.

Mittwoch den 24. September.

E. Senft, Wien: „Das Vorkommen der sogenannten Phytomelane in niederen Pflanzen.“

G. Pammer, Wien: „Die Landesgetreidezüchtung in Österreich und ihre Organisation durch die landwirtschaftlichen Versuchsstationen.“

E. Pringsheim, Berlin: „Über den Abbau der Stärke.“

Abteilung 8.

Pharmazeutische Chemie, Pharmakognosie und Pharmazie.

Montag, den 22. September.

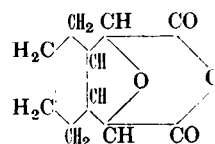
Prof. A. Tschirch, Bern: „Die Enzyme in ihrer Bedeutung für die Pharmakognosie.“ In den letzten Wochen haben Vortr. die Vertreter zweier großer chemisch-pharmazeutischer Fabriken erzählt, daß das Interesse an den synthetischen Heilmitteln ablaue und — vielleicht beeinflusst durch die neue Theorie der Arzneimittelkombination — größere Nachfrage nach Drogen und aus ihnen dargestellten Präparaten, besonders jener Gruppe von Substanzgemengen bestehe, die nicht nur die sogenannte wirksame Substanz, sondern das Ensemble der Bestandteile darstellen, die Quintra essentia. Diese Tatsache lenkt also aufs neue in vermehrtem Maße unsere Aufmerksamkeit auf jene seit Jahrtausenden benutzte Gruppe von Heilmitteln, deren Studium Aufgabe der Pharmakognosie ist. Für den Pharmakognosten erwächst daraus die Pflicht, nicht nur die Detailarbeit zu fördern, sondern auch den allgemeinen und fundamentalen Fragen nachzugehen und die Grundprobleme von neuem zu durchdenken und zusammenfassend darzustellen. Zu diesen Grundproblemen gehört nun auch die Beteiligung der Enzyme nicht nur am Aufbau der wirksamen Bestandteile in der lebenden Pflanze, sondern auch an der Umbildung des lebenden Objektes zur Droge. Längst schon war es den Chemikern als ein schier unlösliches Rätsel erschienen, daß die Pflanze die gleichen Reaktionen, die wir im Laboratorium nur mit Hilfe sehr energischer Eingriffe — mit starken Säuren oder Basen und relativ hohen Temperaturen — zustande bringen, spielend, bei gewöhnlicher Temperatur, auszuführen imstande ist, ja, daß sie sogar Synthesen, wie den Aufbau von Kohlenhydraten aus Kohlensäure und Wasser und andere Photosynthesen, die einen großen Energieaufwand verlangen, spielend leicht in kürzester Zeit durchführt. Früher dachte man wohl, daß eine besondere „Lebenskraft“, d. h. eine Energiequelle, die nur der lebenden Pflanze zur Verfügung steht, die Leistung dieser energischen chemischen Arbeit vornähme, und die Neovitalisten unserer Tage greifen ja, da sich die Erklärung dessen, was wir „Leben“ nennen, immer noch hartnäckig exakter naturwissenschaftlicher Deutung entzieht, auf diese Erklärung zurück. Aber wir dürfen wohl doch heute schon sagen, daß Einleitung und Verlauf vieler Reaktionen in der lebenden Substanz, die uns bisher unerklärlich erschienen, durch Annahme enzymatischer Prozesse verständlich werden: die Enzyme (der Name rührt von Kühnher) haben einen Teil der Funktionen der „Lebenskraft“ übernommen — freilich zunächst nur einen Teil. Der Sprachgebrauch spricht denn auch vom „Abtöten“ der Enzyme. Nun geht es uns aber mit den Enzymen ähnlich wie mit der Elektrizität, wir kennen ihre Wirkung und benutzen sie, aber wir wissen nicht, was

sie eigentlich sind. Ausführlich behandelt dann der Vortr. die einzelnen Gruppen der Enzyme, ferner die Frage nach dem Verhalten der Enzyme beim Trocknen von Arzneipflanzen.

Der an so vielen Drogen, besonders der Gruppe der Purindrogen — Tee, Kaffee, Kakao — dann aber auch beim Tabak, der Vanille, der Tamarinde u. a. geübte Prozeß der Fermentierung ist — wenigstens nach der allgemeinen Annahme — ein Prozeß der Verschönerung und Verbesserung, allerdings von sehr verschiedener Bedeutung. Betrachten wir nämlich die sich abspielenden Vorgänge genau, so zeigt sich, daß, wie Vortr. bereits 1909 in seinem Handbuche der Pharmakognosie ausgeführt hat, wir sie nicht alle über einen Leisten schlagen dürfen, und daß z. B. das Fermentieren des Kaffees nicht mit dem der übrigen Drogen in Parallele gesetzt werden darf. Bei ihm handelt es sich nur um die Entfernung der Fruchtschalreste durch Abfaulen. Fermentierter Kaffee und solcher nach dem trockenen Verfahren bereiteter haben die gleichen Eigenschaften. Das „Fermentieren“ führt beim Kaffee nicht zu inneren Veränderungen in den Zellen, und wir müssen ihn daher, um zu ähnlichem Endziele zu gelangen, noch rösten. Ganz anders verhält es sich beim Tee und Kakao, deren Erntebereitung Vortr. 1888 in Indien zu studieren Gelegenheit hatte. Hier handelte es sich offenbar um endocelluläre Vorgänge, die sich unter dem Einfluß von in den Zellen vorhandenen Enzymen abspielen. Und das gleiche dürfte bei der Tabakgärung der Fall sein und auch bei der Vanillbereitung. Man hat zwar auch hier nach Mikroorganismen gesucht und besonders Hefen beim Tee und Kakao für den Fermentierungsprozeß verantwortlich gemacht — beim Kakao findet man ja bekanntlich im anhängenden Fruchtfleisch noch Saccharomyceszellen in reichlicher Menge — und beim Tabak an die Beteiligung von Bakterien gedacht, aber es ist Vortr. doch sehr fraglich, ob diese überhaupt bei dem eigentlichen Fermentierungsprozesse beteiligt und nicht vielmehr nur eine Begleiterscheinung sind. Beim Kakao speziell hat Vortr. sich im Handbuch folgendermaßen ausgesprochen: „Beim Prozeß der Kakaofermentierung scheinen zwei Vorgänge sich abzuspielen, eine durch Saccharomyceten bewirkte Alkohol- und dann Essiggärung in der den Samen außen anhaftenden Fruchtmasse und eine im Innern der Zellen der Cotyledonen des geschlossenen Samens sich abspielende „Fermentierung“, bei der wohl Enzyme (hydrolytische und Oxydasen) in Frage kommen. Ob diese letztere, eigentliche Fermentierung, auf die es ankommt, von der erstgenannten bedingt oder beeinflusst wird, läßt sich nicht sagen.“ Es wäre in der Tat noch zu prüfen, ob die ja unzweifelhaft vorhandenen Mikroorganismen und ihre Stoffwechselprodukte, die ja auch wieder zum Teil Enzyme sind, sowie die im exogenen Gärungsprozesse gebildeten Stoffe, besonders die Essigsäure, den eigentlichen Fermentierungsprozeß beeinflussen und modifizieren. Einige Anzeichen deuten darauf, daß gewisse Enzyme in saurer Lösung energischer wirken. Ob aber nicht das bei der Vanille bisweilen geübte Verfahren, die Früchte vor der Fermentierung in heißes Wasser zu tauchen, gerade ein Abtöten der äußerlich anhängenden, vielleicht eine „falsche Gärung“ bewirkenden Mikroorganismen zum Zwecke hat? Es bleibt dies zu prüfen. Jedenfalls ist die endogene endocelluläre Fermentation die Hauptsache, und zweifellos ist, daß durch die beim Fermentieren auf Haufen geschichteter Drogen stets zu beobachtende erhöhte Temperatur die Wirkung der Enzyme gesteigert wird, denn es ist ja eine der Eigenschaften der Enzyme, daß sie ungefähr bei Blutwärme, also bei 30–40° am energischsten wirken. Aber auch dem Vorgang einer „Stabilisierung“ durch Abtöten wenigstens der empfindlicheren Enzyme durch schwaches Erhitzen begengnen wir bei den Purindrogen. Das Erhitzen der Teeblätter vor dem Rollen bei der Bereitung des grünen Tees und das Durchziehen der Matezweige durch das Feuer vor dem Erwärmen auf dem Girao haben wohl den angedeuteten Zweck. Die grüne Farbe des fertigen grünen Tees und des Mate zeigen, daß bei ihnen sich die Prozesse nicht abgespielt haben, die zur Entstehung von rotbraunen Umsetzungsprodukten führen. Wie sich auch die einfach getrockneten Cocablätter von der Coca pisada, die nach Berggnen der gewelkten Blätter mit den Füßen durchknetet wurde,

schon äußerlich durch die Farbe unterscheiden: die Coca pisada ist dunkel gefärbt. Früher hat man auch die Farbstoffbildung im Gärungsprozesse der Indigoferaauszüge und der Lackmusflechten auf Enzyme, die von Mikroorganismen erzeugt wurden, zurückgeführt. Neuerdings aber neigen Forscher wie Molisch und van Lookeren-Campagne der Ansicht zu, daß z. B. im Indigoprozesse den Mikroorganismen keine entscheidende Rolle zufalle, obwohl gewisse Bakterien aus Indican Indigo zu bilden vermögen, und Rawson denkt sich den Prozeß als einen rein diastatischen, also unter dem Einflusse der endocellulären, in Freiheit gesetzten Enzyme der Pflanze selbst vor sich gehenden. Unter dem Einflusse von endocellulären Enzymen sich abspielende Fermentierungsprozesse sind es wohl nun auch, die zur vermehrten Riechstoffentwicklung in den halbfeucht verpackten Ballen der Patschuliblätter während der Seereise und zur Bildung der dunklen, fast schwarzen Farbe des ursprünglich rotbraunen Fruchtmaßes der Tamarindenfrüchte führe, wenn letztere, wie dies in Indien geschieht, einer „Gärung“ unterworfen werden. Aber alle diese so wichtigen und interessanten Fermentierungsprozesse sind noch im einzelnen wenig untersucht. Wenn wir erst Ursache, Bedingungen und Verlauf derselben genau kennen gelernt haben werden, werden wir sie auch regulieren und verbessern können. Hier eröffnet sich noch ein weites Gebiet für die Pharmakognosie, deren Umfang und Aufgaben ja fast von Tag zu Tag wachsen. Nicht die schädlichen Wirkungen der Enzyme auszuschließen ist unser höchstes Ziel, sondern die Enzyme in den Dienst des Menschen zu stellen, sie nun auch für die Drogen nutzbar zu machen, wie wir sie ja für die Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln uns längst nutzbar gemacht haben: im Brauereibetriebe, der Weinbereitung, der Käsefabrikation und dem Molkereigewerbe und in der Bäckerei, wo es überall von Mikroorganismen erzeugte Enzyme sind, die besonders den Prozeß der „Gärung“ einleiten. Wenn wir es erst gelernt haben werden, auch die von den höheren Pflanzen gebildeten Enzyme uns nutzbar zu machen — wie das bei der Lipase zur Aufspaltung der Fette, beim Myrosin zur Darstellung des Senföles und dem Emulsin zur Aufspaltung des Mandelamygdalins bereits geschieht — wird sich der Kreis der nützlichen Enzymwirkungen noch wesentlich erweitern lassen, und wir werden auch hier, um mit Goethe zu reden, vom Staunen zur Betrachtung und von der Betrachtung zur Erforschung vorschreiten. Das ist eine der Thesen, zu der wir beim Durchdenken der Enzymfrage gelangen. Zu solchen Thesen führt uns die Philosophie der Pharmakognosie und das vom Denkprozeß geleitete Experiment. Und schon Houston Stewart Chamberlain bemerkt: „La science sans philosophie est un simple bureau d'enregistrement.“

G. Gadamér, Breslau: „Über das Cantharidin.“ Alle bekannten Tatsachen stehen mit der vom Vortr. seinerzeit aufgestellten Cantharidinformel



in bester Übereinstimmung mit einer Ausnahme: Piccard hat bei der pyrogenen Zersetzung des cantharsäuren Bariums als Nebenprodukt in geringer Ausbeute eine Säure erhalten, die er als α -Hemellithylsäure angesprochen hat. Ihre Bildung aus einer Cantharsäure von der vom Vortr. vorgeschlagenen Konstitution ist unmöglich. Ein Beweis, daß es sich wirklich um α -Hemellithylsäure gehandelt hat, liegt nicht vor. Für die Formel scheint weiter zu sprechen, daß Spiegel ganz neuerdings in dem blasenziehenden Stoffe Cardol auch einen hydrierten Furanring, den Vortr. im Cantharidin nachgewiesen hat, anzunehmen geneigt ist.

Dr. Karl Dieterich, Helfenberg: „Über westafrikanische (Kamerun-) Elemiharze.“ Der Name „Elemi“ ist ein Sammelname, unter dem eine große Anzahl der verschiedenartigsten Harze der verschiedensten Herkunft vereinigt werden. Durch die Arbeiten des Berner Institutes sind wir über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Elemiharze zum Teil orientiert. Die Elemiharze werden nach diesen chemischen Zusammensetzungen in die eigentlichen Elemiharze, welche Amyrin enthalten, und in die uneigentlichen Elemiharze, welche kein Amyrin enthalten, eingeteilt. Über die Herkunft der Elemis ist sowohl in geographischer, wie in botanischer Beziehung so gut wie nichts sicheres bekannt, mit Ausnahme des Hauptvertreters der Elemiharze, des Manilaelemiharzes, welches nach den Forschungen von A. Tschirsch von Canarium commune stammt. Vollständig im unklaren sind wir über die Herkunft der afrikanischen Elemis, von denen natürlich das Kamerun-elemi, also das westafrikanische Produkt, besonderes Interesse beansprucht. Tschirsch hat ein Kamerun-elemi unbekannter Herkunft untersucht und in demselben Afelemisäure, Afamyrin, Afeleseren, ätherisches Öl und Bitterstoff gefunden. Der Vortr. hat durch Vermittlung des Kaiserlichen Bezirksamtmanes Dr. Mansfeld in Ossidinge in Kamerun (an der Nordwestgrenze von Kamerun) zwei Kamerun-elemis untersucht, und zwar ein hartes Produkt und ein weiches Produkt. Die Untersuchungsergebnisse sind zusammen mit den Tschirsch'schen Resultaten in der beigegebenen Tabelle vereinigt. Besonders wichtig ist die Entscheidung der von Tschirsch aufgeworfenen Frage, ob das Kamerun-elemi des Handels, welches Tschirsch durch Vermittlung der Firma Worlée in Hamburg erhielt, von dem im tropischen Afrika weit verbreiteten Baum Canarium Schweinfurthii stammt, der den Namen Mpaffu führt, und der ein krystallinisches Elemiharz liefert. Nach den Mitteilungen von Dr. Mansfeld stammt das vom Vortr. untersuchte harte Kamerun-elemi authentisch vom Canarium

Übersicht über die bisher untersuchten Kamerun-Elemis.

	Äußere Beschaffenheit	Botanische Abstammung	Herkunft	Untersucher	Löslichkeit	Asche	Verlust bei 100°	S. Z. und V. Z.	Chemische Bestandteile	Besondere Bemerkungen
1) Weiches Kamerun-Elemi	dunkle, unreine, terpenartige Massen von elemiartig. Geruch m. unangenehm. Nebengeruch	unbekannt	von der Firma Worlée in Hamburg	A. Tschirsch	in allen Lösungsmitteln löslich m. Ausnahme v. Petroläther, 30% ig. Chloralhydratlösung u. kaltem Alkohol			S. Z. d. 22,4 S. Z. ind. 25,2 V. Z. k. 33,6 V. Z. h. 42 (vom Reinharz)	Afelemisäure Afamyrin Afeleseren Bitterstoff Äther. Öl, Verunreinigungen	Ist ein „echtes“ Elemi
2) Hartes Kamerun-Elemi	harte, unreine, gelblichgraue Stücke von elemi-fenchelartigem Geruch	von Canarium Schweinfurthii aus Ossidinge in Kamerun	von Dr. Mansfeld, Kamerun	K. Dieterich	dieselbe wie bei 1)	1,92—2,46%	8,83%	S. Z. 27,45—27,48 V. Z. h. 76,62—76,75 (vom Rohharz) S. Z. 26,04—26,14 V. Z. h. 49,18—50,28 (vom Reinharz)	Amyrin Resen Harzsäure Bitterstoff Äther. Öl, Verunreinigungen	Ist ein „echtes“ Elemi. Sintert bei ca. 84°—85° Schmilzt bei ca. 110—112°
3) Weiches Kamerun-Elemi	außen schwarze, halbharte, innen weiche, weiße Massen, Geruch elemiartig mit unangenehm. Nebengeruch	vielleicht von Canarium Mansfeldianum	von Dr. Mansfeld, Kamerun	K. Dieterich	dieselbe wie bei 1) und 2)	3,73—6,37%	16,11%	S. Z. 20,6—27,77 V. Z. h. 54—63 (vom Rohharz) S. Z. 23,63—23,82 V. Z. h. 51,55—52,66 (vom Reinharz)	Resen Harzsäure Bitterstoff Äther. Öl, Verunreinigungen	Ist amyrintfrei, also ein unechtes Elemi. Hat mit 1) und 2) nichts gemein. Sintert bei ca. 82°, schmilzt bei ca. 108°

Schweinfurthii. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und den Untersuchungen von K. Dieterich läßt sich die von Tschirch aufgeworfene Frage weder vollständig verneinen, noch vollständig bejahen. In der chemischen Zusammensetzung stimmt das von Tschirch untersuchte und das von K. Dieterich analysierte harte Elemi ziemlich überein, in der äußeren Beschaffenheit hingegen nicht. Man könnte also höchstens annehmen, daß das harte Kamerunelemie aus Ossidinge vielleicht aus dem von Tschirch untersuchten weichen Kamerunelemi hervorgeht und sich wie hartes zu weichem Manilaelemi verhält. Der Vortr. ist der Ansicht, daß für die Kamerunelemis überhaupt nicht eine einzige Stammpflanze in Betracht kommen kann, sondern diese Harze vielmehr Sammelprodukte von verschiedenen Burseraceen darstellen, unter denen zweifellos Canarium Schweinfurthii vertreten sein wird. Die verschiedenartige Zusammensetzung, weiterhin die Befunde des Vortr., nach denen es unter den Kamerunelemis amyrrinhaltige und amyrrinfreie gibt, lassen diese Vermutung wahrscheinlich erscheinen.

In Ossidinge ist durch Dr. Mansfeld eine weitere Canariumart entdeckt worden, die nach ihm Canarium Mansfeldianum benannt wurde und ebenfalls Elemiharz liefert. Vielleicht stammt das vom Vortr. untersuchte weiche Elemi von dieser neuen Canariumart.

Die vom Vf. vorgetragenen Untersuchungen haben weiteres Material für die chemische Zusammensetzung der Kamerunelemis vermittelt. Wenn auch die Abstammung der westafrikanischen Elemis noch nicht als geklärt gelten kann, so dürfte doch auf diesem Wege der fortgesetzten vergleichenden Untersuchung die interessante Frage der Abstammung bald einer vollkommenen Klärung entgegengeführt werden. Dr. Dieterich stellt weiter diesbezügliche Untersuchungen zusammen mit Dr. Mansfeld in Aussicht.

O. Tunmann, Bern: „Kleinere Mitteilungen aus der Pflanzenmikrochemie.“

Piorkowski, Berlin: „Abderhaldensche Schwangerschaftsdiagnose.“

Dr. Piorkowski, Berlin: „Biologische Reaktionen im allgemeinen und Capillaranalyse.“ Serologie und Biochemie sind in neuerer Zeit für die Zwecke der Diagnosenstellung, der Immunitätslehre und für Prüfung von Seren, Nahrungsmittelverfälschungen und Arzneimittel zu immer höherer Bedeutung gelangt. Die Methoden hierfür sind sorgfältig geprüft, ausgebaut und verfeinert worden.

Es sei mir gestattet, ein kurz abgerissenes Bild über den Umfang derselben zu geben:

In serodiagnostischer Beziehung hat sich ein besonders aussichtsreiches Arbeitsgebiet entfaltet. Der Mensch und das Tier beherbergen in ihrem Blutserum eine unerschöpfliche Quelle von Schutzkräften, die sich nach der Seitenkettentheorie von Ehrlich ziemlich gut rubrizieren lassen. Bekanntlich werden je nach ihrer Konstitution hiernach Receptoren I., II. und III. Ordnung unterschieden.

Die Receptoren I. Ordnung sind mit einer haptophoren Gruppe, d. h. mit je einer der chemischen Bindung fähigen Einrichtung versehen. Von diesen werden z. B. einfache Toxine aufgenommen. Die Receptoren II. Ordnung, welche neben einer haptophoren Gruppe noch eine Gruppe von bestimmter funktioneller Bedeutung besitzen, erklären die Vorgänge der Agglutination und Präcipitation. Zu den Receptoren III. Ordnung gehören die sogenannten Amboceptoren. Sie besitzen 2 haptophore Gruppen, deren eine die Verankerung von Nährstoffen, Bakterienzellen oder roten Blutkörperchen ausübt, während die andere gewisse fermentative Stoffe aufgreift, die Komplemente. In diese Gattung gehören die durch die Immunisierung des Organismus entstandenen spezifischen Bakteriolyse und Hämolyse.

Von weiteren Antikörpern seien noch die Opsonine, Aggressine und Tropine erwähnt. Die Agglutinine haben große Bedeutung erlangt bei der Typhus- und Cholera-diagnose.

Die Amboceptoren sind besonders wichtig durch die Komplementbindungsmethode zum Nachweis von Syphilis, Rotz, Tuberkulose, Echinokokken und Futterstoffverfälschung. Am meisten interessieren augenblicklich die Prä-

cipitine. Sie sind forensisch wichtig für die biologische Eiweißdifferenzierung, also für die sichere Unterscheidung der verschiedenen Blut- und Milcharten, ferner für den Nachweis der Verfälschung von Hackfleisch, für die Identitätsbestimmung von Seren, namentlich für die Erkennung von Infektionskrankheiten.

Das Präcipitationsverfahren ist in neuerer Zeit in der Modifikation der Thermopräcipitine von Ascoli weiter ausgebaut für die Bestimmung von Milzbrand, welcher die von Schweinerotlauf und von anderen Tierseuchen gefolgt sind, kürzlich auch für den Nachweis der Tuberkulose aus Sputum und Futtermittelverfälschungen.

Die Freund-Kaminersche Trübungsreaktion und die Stammlersche Reaktion haben bei der Krebsdiagnose ziemlich gute Resultate geliefert. Besonders praktisch ist auch die Tropfenreaktion (Meiostagminreaktion) von Ascoli, die beim Zusammenbringen von Bakterienextrakt und Patientenserum durch Veränderung der Tropfenzahl eine gute Diagnosenstellung ermöglicht. Die sogenannte Anaphylaxie, die Überempfindlichkeit ist gleichfalls eine Präcipitation in vivo.

Auch die Biochemie tritt immer mehr in den Vordergrund. Bei der biochemischen Beurteilung sind die Resultate meist exakter und sicherer als die rein chemischen, so z. B. die Hämolyse für die Saponinbestimmung, die Pupillenreaktion der Froschaugen bei Adrenalin, die Beobachtung am Froschherzen bei Herzgiften u. a.

In jüngster Zeit hat Abderhalden die optische und die Dialysiermethode für die Frühdiagnose der Schwangerschaft verwertbar gemacht. Es ist dieses Verfahren auch eine Überempfindlichkeitsreaktion. Zumeist gelingt es, richtige Resultate zu erreichen. Wie bei der Gravidität, so wird gegenwärtig auch bei einer ganzen Reihe von Krankheitserscheinungen mittels der Abderhaldenschen Methode nach Abbauprodukten gesucht, die spezifischer Natur sind, und mit abwechselndem Erfolg erreicht man bald hier, bald da positive Ergebnisse. Zum mindesten ist die Erkenntnis durchgedrungen, daß der Abbau des Eiweißes ein außerordentlich weitgehender ist, und damit ist eine Aussicht eröffnet, die für die praktische Diagnosenstellung weitere Erfolge gewährleistet.

Piorkowski hat jetzt die Capillaranalyse für die biologischen Reaktionen immer mehr herangezogen, und namentlich scheint ihm dieselbe wichtig für die Abderhaldensche Reaktion, bei der in der ersten Zeit stets über unsichere Resultate mittels der Biuretreaktion geklagt wurde. Sie gelingt aber mit außerordentlicher Feinheit, wenn auf einen weißen Papierfiltrierstreifen sorgfältig und vorsichtig die 3 Reaktionskörper: Dialysierflüssigkeit, Kupfersulfat und Natronlauge nebeneinander in bestimmten Entfernungen mittels graduierter Pipetten geschichtet werden.

An der Berührungsstelle bildet sich stets ein charakteristischer violetter Rundstreifen, wenn die Reaktion im positiven Sinne ausgefallen ist.

Dienstag, den 23. September.

A. Stephan, Wiesbaden: „Über medizinische Trockenhefepräparate und die Selbstgärung derselben.“

Dr. Gustav Möller, Wien: „Über die Zersetzlichkeit von Alkalisalzlösungen durch Sterilisieren.“ Die von den modernen Pharmakopöen geforderte Abgabe von Lösungen zu hypodermatischem Gebrauche in sterilem Zustande läßt es notwendig erscheinen, für die Durchführung der Sterilisation in der Praxis bestimmte Weisungen in die Arzneibücher aufzunehmen, wofür sich Ansätze in der neuen Pharm. Helvet. vorfinden. Zweckmäßig sollte aber außer einer allgemeinen Anleitung die nach der Beschaffenheit der Substanz nötige Methode auch bei den einzelnen Präparaten angeführt werden, wobei auf die Verhältnisse der Praxis Rücksicht zu nehmen ist, die in der Rezeptur langdauernde Verfahren nicht brauchen kann. Es wäre deshalb bei empfindlichen Substanzen die Möglichkeit offen zu lassen, für ex tempore herzustellende Lösungen ein bestimmtes kürzeres Verfahren anzuwenden, falls durch die weniger schonende Behandlung die Zersetzung bzw. physiologische Wertverminderung ein bestimmtes Maß nicht über-

schreitet. Über die Zulässigkeit der einzelnen Methoden der Sterilisation bei den verschiedenen Substanzen bestehen ziemliche Meinungsdivergenzen, weshalb zur Klärung der Anschauungen die experimentelle Bearbeitung dieses Gebietes von mehreren Seiten wünschenswert erscheint. Vielfach ist man geneigt, aus der Konstitution eines Körpers theoretisch einen Rückschluß auf das Verhalten beim Sterilisieren in Lösung zu ziehen. So wird beispielsweise für Kodein oder Dionin Erhitzen auf 100° schon für gefährlich gehalten, während man bei anderen Substanzen, wie Apomorphin, zu weitherzig ist.

Die Versuche wurden in Quarzkolben angestellt, um den bekannten Einfluß des Glases auszuschließen, außerdem wurden Parallelversuche in gewöhnlichem Medizinglas ausgeführt. Erhitzt wurde auf 70° (Tyndallisieren durch dreimal $\frac{1}{2}$ Stunde), auf 101,5° in einem gebräuchlichen Dampfsterilisator und auf 115° im Autoklaven. Bei den höheren Temperaturen wurde bei jenen Präparaten, welche $\frac{1}{2}$ Stunde ohne Zersetzung ertrugen, die Zeit auch auf 2 Stunden ausgedehnt, um eine Art Zerreißprobe anzustellen. Zur Untersuchung auf eine eingetretene Zersetzung in der Lösung wurden vorwiegend chemisch-physikalische Methoden angewendet, bei einzelnen Präparaten traten noch Reaktionen auf gewisse Zersetzungsprodukte dazu. Aus dem spezifischen Gewicht und dem Brechungsindex der Lösungen waren keine Anhaltspunkte zu erhalten, vielmehr konnten diese Konstanten eher zur Feststellung herangezogen werden, daß nach dem Erhitzen wieder die ursprüngliche Konzentration hergestellt worden war. Auch die optische Aktivität lieferte nur in wenigen Fällen Anhaltspunkte zu einer sicheren Entscheidung, sehr brauchbar hingegen erwies sich die Bestimmung der Leitfähigkeit und die Feststellung der Reaktion der Lösung vor und nach dem Sterilisieren durch Bestimmung des Wasserstoffexponenten nach Sørensen. Die Leitfähigkeitsmessungen erlaubten unter Vergleich mit empirisch hergestellten Lösungen, die einen bestimmten Gehalt an Zersetzungsprodukten besaßen, eine Bestimmung der Größe der eingetretenen Zersetzung.

Bei einer Anzahl der in wässriger Lösung untersuchten Alkaloidsalze konnte die Ursache der Zersetzung in einer mehr oder minder großen Dissoziation in der Hitze zu freier Base und Säure erkannt werden, wobei die durch Abdissoziieren der Säure freiwerdende Aminogruppe auf eine der Beeinflussung fähige Gruppe des eigenen Moleküles einwirkt. So ist die bei Morphin und Apomorphin eintretende Verfärbung proportional der Temperatur und der Zeitdauer und kann durch Säurezusatz zurückgedrängt werden, wobei eine bestimmte Säurekonzentration nur bis zu einer bestimmten Temperatur schützt. Die bei den Morphinsalzen auch in Quarzgefäßen immer eintretende Gelbfärbung wird nicht durch Alkali allein, auch nicht durch Bildung von Oxymorphin und auch nicht durch den Luftsaurestoff hervorgerufen, sondern durch „innere Alkalinität“, indem die durch Dissoziation freiwerdende Aminogruppe auf das Phenolhydroxyl einwirkt.

Wird letzteres veräthert (Kodein, Dionin), so ist das Morphinmolekül in Lösung auch bei höheren Temperaturen unveränderbar. Sehr deutlich kommt die „innere Alkalität“ bei den Alpinsalzen zum Ausdruck, in welchen von den beiden Aminogruppen nur die eine in Salzform vorliegt. Die käuflichen Alpinsalze sind in Lösung durch Erhitzen äußerst leicht unter Abspaltung des Benzoesäurerestes zersetzlich, wird aber durch Zusatz der äquivalenten Säuremenge auch die zweite Aminogruppe in das Salz übergeführt, so ist die Zersetzlichkeit eine weitaus geringere. Wahrscheinlich ist auch bei den anderen zersetzlichen Alkaloiden die Dissoziation in der heißen Lösung von Einfluß, doch ist bei jenen Alkaloiden, welche eine Estergruppe enthalten, der experimentelle Nachweis dadurch unmöglich, daß eine zur Zurückdrängung der Dissoziation zugesetzte Säuremenge selbst schon auf die Estergruppe verseifend einwirkt. Die Bildung freier Säure durch Dissoziation der Salze läßt es um so notwendiger erscheinen, nur sehr gutes Glas als Gefäßmaterial zu verwenden, als zur Vermeidung von Abscheidungen nicht nur an Wasser kein Alkali abgegeben werden darf, sondern das Glas auch dem Angriffe der entstehenden freien Säure Widerstand leisten soll.

Im ganzen wurden bisher 17 Alkaloide untersucht. Die Morphinderivate, in welchen das phenolische Hydroxyl veräthert ist, wie Kodein und Dionin, können unbedenklich bei 115° sterilisiert werden, Heroin, hydrochlor., das Diacetat des Morphins, erleidet in 2%iger Lösung Zersetzung unter Abspaltung von Essigsäure, die etwa 5% der enthaltenen Salzmenge betrifft. Dabei ist es ziemlich gleichgültig, ob das länger dauernde Tyndallverfahren oder das kürzere Erhitzen auf 100 oder 115° angewendet wird, da sich offenbar ein Gleichgewichtszustand einstellt. Morphinum hydrochlor. zeigt auch bei absolutem Ausschlusse von Alkali immer Gelbfärbung, die proportional der Temperatur und Erhitzungsdauer ist. Abgesehen von der Färbung konnte keinerlei Zersetzung festgestellt werden. Für vorrätig zu haltende Lösungen wäre bei Morphin, hydrochlor. das Tyndallverfahren zu empfehlen, wobei die Veränderung so gering ist, daß erst in etwa 10 cm hoher Schicht leichte Gelbfärbung erkenntlich wird, ex tempore zu sterilisierende Lösungen können auf 100° erhitzt werden, die hierbei eintretende Gelbfärbung ist nur sehr gering. Erlaubt der Arzt die Lösung in $\frac{1}{1000}$ -n. Salzsäure, so genügt diese Säurekonzentration, um die Dissoziation bei 100° vollständig zurückzudrängen und das Sterilisieren ohne Eintritt jeder Verfärbung durchzuführen. Lösungen von Morphin, aceticum eignen sich überhaupt nicht zur Sterilisation, da bei dem schwachen Säurecharakter der Essigsäure die Dissoziation und damit die Verfärbung um vieles größer ist. Apomorphin, hydrochlor. hält das Tyndallverfahren selbst in Lösung von $\frac{1}{1000}$ -n. Salzsäure nicht aus, ohne so starke Grünfärbung anzunehmen, daß die Verwendung gewagt erscheint. Erst eine Konzentration von $\frac{1}{100}$ -n. verhindert bei 70° die Färbung. Letztere Konzentration ist aber für die Praxis wohl zu groß. Für dieses Präparat dürfte ausschließlich die keimsichere Filtration brauchbar sein.

Von den Präparaten zur Lokalanästhesie erweisen sich Tropacocain, β -Eucain und Novocain als vollständig widerstandsfähig, Cocainum hydrochlor. in 5%iger Lösung zersetzt sich bei 100° zu 1%, bei 115° zu 2,4%. Der Tyndallprozeß ist bei diesem Präparat trotz der niedrigeren Temperatur infolge der längeren Zeitdauer ungünstiger, da hierbei 1,6% zersetzt werden, gegen nur 1% bei 100° und $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Zersetzung bei 100° kann man praktisch als belanglos bezeichnen. In gewöhnlichem Medizinglas trat bei 100° eine Zersetzung von 2,3% ein. Stovainum hydrochlor. verträgt den Tyndallprozeß ohne Veränderung, bei 100° tritt 0,75%, bei 115° 1% Zersetzung ein, was wohl praktisch vernachlässigt werden kann. Hingegen halten Alpinsalze das Erhitzen überhaupt nicht aus. Fünf Minuten Kochen zersetzt vom Nitrate 7,8%, Tyndallisieren 13,2%, 100° durch $\frac{1}{2}$ Stunde 24% und 115° 49,1%.

Atropinum sulfuricum erleidet durch den Tyndallprozeß überhaupt keine Veränderung, strömender Wasserdampf bei 100° zersetzt 0,6%, bei 115° werden 1,2% verändert. Man wird auch hier für ex tempore herzustellende Lösungen die Temperatur von 100° zulassen können. Chininum bihydrochlor. und Cotarninum hydrochlor. vertragen selbst die Anwendung von 115°, wobei nur geringe Verstärkung der Färbung kenntlich wird. Pilocarpinlösungen vertragen 100° ganz gut, bei höherer Temperatur tritt geringfügige Bildung von Isopilocarpin ein. Hingegen bleibt für Physostigminum salicylicum wohl nur die keimsichere Filtration übrig, da selbst beim Tyndallprozeß Rotfärbung eintritt. Die nähere Beschreibung der Versuchsanordnung und die Anführung der experimentellen Daten wird in der „Zeitschrift des Allgem. österr. Apotheker-Vereines“ erfolgen.

Prof. Dr. Adolf Jolles, Wien: „Über Indicanreaktion.“ Diese Reaktion beruht darauf, daß Thymol mit dem indoxylschwefelsauren Kali resp. mit dem daraus durch Salzsäureeinwirkung gebildeten Indoxyl bei gleichzeitiger Einwirkung eines oxydierenden Agens in stark saurem Medium sich zu einer violett gefärbten, durch Wasser entfärbten Substanz vereinigt, welche Reaktion ungleich empfindlicher ist, als alle bisher in Vorschlag gebrachten Indicanproben.

Für qualitative Zwecke wird die neue Indicanprobe in Harnen wie folgt durchgeführt:

10 ccm Harn werden mit 2 ccm einer 20%igen Bleizuckerlösung versetzt, umgeschüttelt und klar filtriert. Zum Filtrate setzt man $\frac{1}{2}$ ccm einer 10%igen alkoholischen Thymollösung, 10 ccm einer eisenchloridhaltigen Salzsäure (Obermayers Reagens) und 4 ccm Chloroform hinzu, schüttelt das Ganze gut durch, worauf bei Anwesenheit selbst der geringsten Spuren von Indican das Chloroform eine schöne violette Färbung zeigt.

Beim Ausschütteln mit Wasser schlägt die Farbe in Braungelb bis Braunrot um und tritt beim Versetzen der Chloroformschicht mit konz. Salzsäure wieder hervor.

Wird das Thymol als Konservierungsmittel in geringen Quantitäten dem Harn zugesetzt, so kann es vorkommen, daß bei Ausführung der bisher üblichen Indicanreaktionen das Chloroform eine violette Färbung zeigt, die beim Schütteln mit Wasser verschwindet und eine durch Indigo bedingte Blaufärbung des Chloroforms ersichtlich macht, da der Überschuß des Indicans natürlich Indigo liefert, welches nach Entfernung des violetten Farbstoffes in der Chloroformschicht sichtbar wird. Aus den mitgeteilten Beobachtungen geht auch hervor, daß man bei Ausführung der Indicanreaktion nach den bisher üblichen Methoden nicht ohne weiteres berechtigt ist, aus einer hierbei auftretenden Violettfärbung auf Jodanwesenheit im Harn zu schließen, sondern es erscheint notwendig, den Jodnachweis in bekannter Weise mit Stärkelösung durchzuführen.

Prof. Dr. Adolf Jolles, Wien: „Über die volumetrische quantitative Harnstoffbestimmung.“ Vortr. weist darauf hin, daß volumetrische Harnstoffbestimmungen mit der üblichen Bromlauge (100 g NaOH auf 250 g Wasser und 25 g Brom) keine befriedigenden Ergebnisse liefert. So beträgt der Fehler bei 4%igen Harnstofflösungen 4,3%, bei 3%igen 3,5%, bei 2%igen 5,5% und bei 1%igen sogar 10%.

Einschlägige Versuche haben nun ergeben, daß man nach zwei Methoden in der Lage ist, aus Harnstofflösungen den Stickstoff volumetrisch nahezu quantitativ zu bestimmen.

Die eine Methode beruht auf der Verwendung einer an NaOH konzentrierteren Bromlauge von folgender Zusammensetzung:

150 g NaOH auf 250 ccm Wasser und 25 g Brom. Mit dieser Lauge resultierte bei 4%igen Harnstofflösungen ein Fehler von 1,5%, bei 3%igen 1,5%, bei 2%igen 0,2% und bei 1%igen 3,4% Fehler.

Die besten Resultate erhält man in vorliegendem Falle bei Verwendung von 2%igen Harnstofflösungen.

Die zweite empfehlenswertere Methode besteht darin, daß man die Zersetzung mit der üblichen Bromlauge vornimmt und bei jeder Bestimmung zur Harnstofflösung 5 ccm einer 20%igen Ferricyankaliumlösung hinzufügt. Hierbei lieferten 4%ige Harnstofflösungen einen Fehler von 0,3%, 3%ige 0,1%, 2%ige 0,2% und 1%ige Lösungen 2,4%.

Auf Grund dieser Ergebnisse empfiehlt es sich, die volumetrische N-Bestimmung in Harnstofflösungen derart durchzuführen, daß man von 2- oder 3%igen Harnstofflösungen 2,5 ccm, bei verdünnten Lösungen 5 ccm verwendet, dann mit 5 ccm einer 20%igen Ferricyankaliumlösung versetzt und die Zersetzung mit 20 ccm einer Bromlauge durchführt, die pro Liter 400 g NaOH und 100 g Brom enthält.

Diese Methode kann mit Vorteil bei exakten Stoffwechseluntersuchungen angewendet werden. Hier wird bekanntlich der Harn von störenden Substanzen befreit, und zwar am besten mit salzsäurehaltiger Phosphorwolframsäure nach Pflüger-Bleibtreu, und der Stickstoff kann dann statt der zeitraubenden Umwandlung in Ammonsalze und Destillation mit Natronlauge zweckmäßiger volumetrisch nach dem vorher beschriebenen Ferricyankaliumverfahren bestimmt werden, da vergleichende Untersuchungen nur minimale Differenzen ergeben haben. Bedingung ist, daß die Bestimmung in einem geeigneten Apparate unter Berücksichtigung aller Kautelen vorgenommen wird.

Zum Schluß demonstrierte Vortr. den verbesserten Azotometer Jolles-Göckel, welcher sich bei volumetrischen N-Bestimmungen gut bewährt hat.

Prof. Dr. Adolf Jolles, Wien: „Über den Nachweis der Saccharose im Harn.“ Vortr. berichtet über drei Fälle, bei welchen Saccharose im Harn vorgefunden wurde.

Durch die Anwendung der Alkalimethode, welche auf dem Prinzip beruht, daß alle Zuckerarten außer Saccharose bei Gegenwart von Alkali ihr Drehungsvermögen verlieren, während Saccharose unverändert bleibt, konnte die im Harn vorhandene Saccharose ohne weiteres sofort festgestellt werden. Durch Kombination mit der Inversions- und Reduktionsmethode konnte gleichzeitig die in einem Falle vorhandene Dextrosemenge quantitativ bestimmt, sowie die Resultate der Alkalimethode bestätigt werden.

Erwähnenswert ist, daß die Phenylhydrazinprobe in solchen Fällen nicht verlässliche Resultate liefert, da bei Ausführung dieser Methode leicht eine teilweise Inversion der Saccharose eintreten kann.

Dr. Otto Frey: „Über die Wertbestimmung des Pepsins.“ Die bisherige Art der Wertbestimmung des Pepsins: Einwirkung einer bestimmten Menge auf koaguliertes Eiweiß bei Gegenwart von Salzsäure innerhalb einer festgesetzten Zeit und Temperatur, hat den Hauptfehler, daß der wichtigste Punkt, nämlich die Beurteilung der Lösung am Ende des Versuches, der subjektiven Schätzung des Analytikers anheimgestellt bleibt.

Eine Folge dieses Mangels ist, daß oft ganz widersprechende Analysen von einer und derselben Pepsinsorte geliefert werden, und daß bei Streitfällen nur selten eine Einigung erzielt werden kann.

Diesem Übel ist nur dadurch abzuweichen, daß man die Bestimmung mittels koaguliertem Eiweiß vollständig aufgibt und auf einem neuen Wege, der die Analyse mit Hilfe der Wage durchzuführen gestattet, also auf gewichtsanalytischem Wege zu einwandfreien Resultaten zu gelangen sucht. Dieser neue Gang ist kurz folgender:

100 ccm einer Eiweißlösung mit rund 1% Trockenrückstand und 10 ccm Normalsalzsäure werden auf 55° vorgewärmt, mit der Pepsinlösung versetzt und bei derselben Temperatur durch genau 2 Stunden stehen gelassen. Hierauf erhitzt man die Lösung sofort nach Zusatz von 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung in einem bereits wallenden Wasserbade durch etwa eine halbe Stunde, um die Wirkung des Pepsins aufzuheben, filtriert durch ein gewogenes Faltenfilter, wäscht den Rückstand chloridfrei, trocknet ihn und wägt. Durch Subtraktion vom blinden Versuche wird die in Lösung gegangene Menge Eiweiß ermittelt.

Zur Aufstellung dieses Ganges mußten fünf Punkte ermittelt werden: 1. Der passende Eiweißgehalt zur Verarbeitung, 2. die Menge der Säure, 3. die richtige Pepsineinwage, 4. die Zeit und 5. die passendste Temperatur.

Ad 1. Zur Verarbeitung taugen am besten Lösungen mit 1–1,5% Trockenrückstand. Das Gesamtvolumen übt dabei keinen nennenswerten Einfluß aus.

Ad 2. Jede Pharmakopöe schreibt einen anderen Säuregrad vor. 10 ccm Normalsäure sind am besten, weil der Zusatz in dieser Form am genauesten erfolgen kann, zumal eine verschiedene Konzentration im Säuregehalt nicht nur auf das Pepsinlösungsvermögen verschieden einwirkt, sondern auch auf das reine Eiweiß selbst von Einfluß ist.

Ad 3 und 4. Der Einfluß des Pepsins in Zusammenhang mit der Zeit. Die Versuche haben ergeben, daß die Hauptmengen des Eiweißes schon innerhalb der ersten halben Stunde umgesetzt werden, daß ferner zwischen der zweiten und vierten Stunde das Resultat so ziemlich konstant bleibt und auch darüber hinaus sich nur verhältnismäßig wenig ändert. Es hat also vom praktischen Standpunkt keinen Zweck, die Arbeit über zwei Stunden hinaus wahren zu lassen. Dabei ist es wichtig, daß die Eiweißlösung zuvor auf die Temperatur des Wasserbades vorgewärmt wurde. Was die Menge der Einwage betrifft, so ist zu bemerken, daß 0,1 g im allgemeinen als die beste Einwage anzusehen ist, daß aber schon Milligramme Pepsin auf das Resultat von Einfluß sind, während andererseits eine Einwage über 0,1 g bei hochkonzentriertem Pepsin für obige Mengen der Eiweißlösung zu groß sind, weil diese Mengen zur Umsetzung nicht hinreichen würden. Bei hochkonzentriertem Pepsin werden geringere Einwagen als 0,1 g verwendet.

Ad 5. Die Temperatur ist ebenfalls von wesentlichem Einfluß. Am vorteilhaftesten arbeitet man bei 55°, obwohl die günstigste Temperatur zwischen 60 und 65° liegt. Über 55° beginnt jedoch die Lösung zu koagulieren, so daß die Gleichförmigkeit der Einwirkung verloren ginge, unter 55° werden die Umsatzverhältnisse zu gering. Das öftere Durchschütteln der Probe ist überflüssig, wirkt eher hemmend.

Nachdem auf diese Weise eine Methode aufgestellt war, die sich gewichtsanalytisch kontrollieren ließ, wurde versucht, das Lösungsgesetz zu ermitteln. Ordnet man die Pepsineinwaage in eine geometrische Reihe, so geben die Mengen gelösten Eiweißes nahezu eine arithmetische Reihe. Je nach der Konzentration der Eiweißlösung ist diese eine Reihe verschiedener Ordnung. Bei einer Konzentration der Eiweißlösung mit rund 1,6% zweiter Ordnung, bei tieferer Konzentration eine solche höherer Ordnung. Eine exakte Lösung auf rein mathematischer Grundlage konnte nicht gefunden werden, weil die Verhältnisse zu kompliziert sind.

Zur Vergleichung der gelösten Mengen Eiweißes müssen die erhaltenen Resultate auf eine Eiweißlösung bestimmter Konzentration umgerechnet werden. Da auf mathematischer Grundlage die Wertbestimmung in einer exakten Weise nicht gelang, wurde diese mit Hilfe der graphischen Methode durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden durch viele Versuche die Werte für bestimmte Gewichtsmengen Pepsins sowohl für Eiweiß aus frischen Eiern, wie für Album. sicc. festgestellt und danach die Kurve gezeichnet. Mit Hilfe dieser gelingt es, ein Pepsin beliebiger Konzentration auf einen bestimmten Wert einzustellen, so daß z. B. 0,1 g genau 0,6 g Eiweiß aus einer 1%igen Lösung in die lösliche Modifikation umzusetzen vermag. Die Methode berücksichtigt dabei mehr die peptonisierende Wirkung des Pepsins als die bloße Umwandlung in lösliches Eiweiß, geht also teilweise über den Rahmen der Pharmakopöevorschrift hinaus. 0,6 g Trockeneiweiß wurde als Einheit aufgestellt, weil diese Menge den 10 g Koagulum, wie dies die meisten Pharmakopöen verlangen, am besten entspricht. Die Bezeichnung höherwertiger Pepsine wird am besten als duplex, triplex usw. ausgedrückt und nicht nach der amerikanischen Unsitte als 3000—4000fach.

Zum Schluß folgen einige Analysen verschiedener Handelspepsine, sowohl mit frischem Hühnereiweiß, wie mit Album. sicc. durchgeführt, ferner Beispiele der Einstellung und eine genaue Anleitung zur Durchführung des Analysenganges. Alle näheren Details siehe Z. des Allg. österr. Apoth.-Vereins.

Dr. Otto Frey: „Über eine einfache quantitative Bestimmung von Gummi in Traganth.“ Was die Literatur über dieses Thema betrifft, konnte Votr. nur finden, daß Fromme und Rönne mit Guajacol und Wasserstoffsuperoxyd bzw. mit einer Guajacharzlösung die Gegenwart von Gummi in Traganth an der Braunfärbung des Gemisches erkennen wollen, die durch die Oxydasen des Gummis hervorgerufen werden. Da diese Methoden viel zu ungenau sind, und auffallend billige Angebote von Traganth die Vermutung einer Verfälschung wachriefen, gelang es, in dem Cuoxam, dem bekannten Lösungsmittel für Cellulose, ein Trennungsmittel zu finden.

Gummi löst sich darin, wenn es genügend lange damit in Berührung bleibt, fast restlos auf, Traganth geht nur spurenweise in Lösung. Durch Wahl eines passenden Analysenganges und bei gleichzeitiger Einschaltung einer als Kontrollmuster dienenden Probe echten Traganth werden Werte erhalten, die quantitativ brauchbar sind. Die näheren Bedingungen zur Analyse, auf die Votr. hier nicht näher eingehen kann, müssen in der Originalarbeit nachgelesen werden.

Es ist dem Votr. gelungen, aus selbst bereiteten Mischungen mit 30 bzw. 20% Senegal- und Kordofangummi Werte zu erhalten, die nur um 1—2% differieren. Die Methode ist auch für Gummi brauchbar, dessen Oxydasen durch Erhitzen auf 120° zuvor abgetötet wurden, und ebenso für Gummi indischer Herkunft. In zwei Handelsmustern, die durch einen besonders billigen Preis auffielen, konnte die Gegenwart von 40 bzw. 50% Gummi nachgewiesen werden.

Dr. med. I. Nenadovics, Franzensbad: „Verfahren zur Darstellung von medizinisch brauchbaren, leicht

löslichen Präparaten aus natürlichem Franzensbader Moorsalz bzw. Quellsalz.“ Das Moorsalz wurde bisher nur zu Badezwecken gebraucht. Sauere Reaktion und reicher Gehalt an Ferrum sulfuricum machen es vorzugsweise geeignet als Adstringens und Desinfizienz, katarrhalische Zustände der Scheide zu bekämpfen. Zu Tabletten gepreßt, löst es sich im Wasser sehr schwer. Mein Verfahren bezweckt, leicht lösliche Tabletten herzustellen. Es ist gekennzeichnet durch Versetzen des Moorsalzes mit Natrium bicarbonicum oder Peroxyden und mit Kalium-Natrium tartaricum, welches die Bildung eines Eisenoxydniederschlags in der Lösung verhindert. Die Tabletten führen den Namen Femosa n. Sie lösen sich im warmen Wasser schnell und ohne Niederschlag. Die Lösung hat klare, weingelbe Farbe und reagiert sauer. Durch dreijährige Prüfung an Patientinnen konnte ich feststellen, daß dieses Mittel in kürzester Zeit den Fluor albus behebt.

Das Franzensbader natürliche Sprudelsalz wurde seit längerer in Pulverform als Abführmittel gebraucht. Mein Verfahren bezweckt es, dasselbe in bekömmlicherer Tablettenform darzureichen. Es ist gekennzeichnet durch Versetzen des Sprudelsalzes mit Natrium persulfuricum. Die Tabletten führen den Namen Imosa n. Sie lösen sich unter Oxygentwicklung. Die abführende Wirkung des Sprudelsalzes wird durch das Natrium persulfuricum verstärkt, und der Sauerstoff bekämpft zugleich die Flatulenz.

Das Eisen enthaltende Quellsalz der Franzensbader Quellen wurde bisher zu pharmazeutischen Zwecken überhaupt nicht ausgenutzt. Mein Verfahren bezweckt die Herstellung von leicht löslichen Tabletten aus demselben. Es ist gekennzeichnet durch Versetzen des eisenhaltigen Quellsalzes durch Natrium persulfuricum und Kalium-Natrium tartaricum. Um die verstopfende Wirkung des Eisens zu beheben, wird auch abführendes Sprudelsalz zugesetzt. Die Tabletten führen den Namen Zytosa n. Sie lösen sich ohne Niederschlag, und die Lösung reagiert fast neutral. Dieses Eisenpräparat übertrifft andere an Löslichkeit und an Gehalt an abführendem Quellsalz.

Prof. Dr. Fritz Netolitzky, Czernowitz: „Heil- und Nahrungsmittelreste in altägyptischen Leichen.“ Auf Ersuchen des Votr. hatten die wissenschaftlichen Leiter der Ph. Hearst Egyptian Expedition (1902—1904) Dr. Reisner und Dr. Smith den Inhalt der Eingeweide zahlreicher prähistorischer Leichen vom Gräberfelde bei Giza in Oberägypten entnommen und zur Untersuchung beigelegt. Bisher wurden in diesen 5—6000 Jahre alten Resten folgende Nahrungs- und Heilmittel erkannt: zwei Fische: Tilapia nilotica und Barilius niloticus; ferner die Maus (Mus musculus var. orientalis); dann zertrümmerte Kopfknochen eines größeren Tieres (die in den Papyri der geschichtlichen Zeit unter den Heilmitteln figurieren), endlich ein Aaskäfer (Dermestes), der die Leichen nachträglich zerstörte. Für das Verständnis wichtig sind die Ausführungen über die ähnlichen Fischgerichte im heutigen Ägypten und die Angabe, daß die Jugend heute noch zur Zeit der Nilüberschwemmungen Mäuse ißt. Aus den vegetabilischen Resten konnten bestimmt werden: Gerste, die Erdmandel (Cyperus esculentus) und eine als menschliches Nahrungsmittel gänzlich verschollene Hirse (Panicum colonum). Letztere ist darum so besonders interessant, weil man von einer Hirsenahrung in Altägypten bisher gar nichts wußte, und weil ihr nächster Verwandter in Ostindien eine Kulturhirsepflanze ist (Panicum frumentaceum), deren Abstammung bisher ganz in Dunkel gehüllt war. Als Heilpflanze aus der Familie der Borragineae wurde Trichodesma africanum aus den Zellresten rekonstruiert, das mit Borrago officinalis derartige Übereinstimmungen im anatomischen Bau und in den anderen Eigenschaften (Geschmack, Geruch) zeigt, daß man von einer „Paralleldroge“ sprechen muß. Nur der Umstand, daß Borrago jetzt in Ägypten fehlt, Trichodesma dagegen vorkommt, wurde für die Wahl letzterer Pflanze entscheidend. Die Bestimmung aller dieser Pflanzen erfolgte auf Grund der charakteristischen Kiesel skelette, deren hohe Bedeutung für die Wiedererkennung verkokelten und anderweitig veränderten Pflanzenmaterials (also besonders für die prähistorische Forschung) besonders betont wird.

Prof. Dr. Fritz Netolitzky, Czernowitz: „Die Volksheilmittel aus dem Insektenreiche.“ In der modernen Medizin spielen Heilmittel aus dem Insektenreiche fast gar keine Rolle mehr; die „spanische Fliege“ (Lytta) ist noch offiziell wegen des Cantharidins, dem typisch wirksamen Bestandteile. Das Volk aber verwendet Insekten der verschiedensten Ordnungen viel häufiger, ebenso wie ehemals die wissenschaftliche Medizin. Eine kritische Durchsicht der Anwendungen der Insekten ergibt nun, daß ein beträchtlicher Teil dadurch restlos erklärt werden kann, daß Stoffe mit cantharidinähnlicher Wirkung im Insektenreiche viel weiter verbreitet sind, als gewöhnlich angenommen wird. Dafür spricht die Erfahrung des Volksarztes, der nach vielen Insektenmedikamenten Reizerscheinungen von seiten der Haut, des Magens, der Nieren und der Geschlechtssphäre beobachtete, ferner einzelne exakt durchgeführte physiologische Experimente (durch Fabre), endlich die relative Immunität der Insektenfresser gegen das Cantharidin. Andere Anwendungsweisen erklären sich aus dem Gehalte an Nährstoffen (Heuschrecken, Maikäfer, Insektenlarven); doch wird dabei die obengenannte Reizwirkung auf den Körper ebenfalls nicht vermißt. Eine dritte Gruppe erklärt sich durch Annahme einer „reflektorischen Wirkung: Riechenlassen einer zerdrückten Wanze bei Ohnmachten oder bei „Krämpfen vom erstickenden Uterus“ (also bei Hysterie); erzwingen von Brechen durch die Ekelhaftigkeit des Tieres: Läuse essen.

Es gibt aber auch rein mechanische Anwendungen: es werden auseinander klaffende Wundränder genähert und in richtiger Lage mit den Beißwerkzeugen von Ameisen oder Käfern fixiert; lebende Tiere werden zur Erzielung eines krabbelnden Reizes verwendet (bei Harnverhaltung, Ohnmachten); endlich werden Ameisen zur Bereitung von Knochenamuletten usw. als Skelettierer verwendet. Ein Teil der überlieferten Verwendungen aber ist sinnlos oder erscheint uns doch jetzt so, weil wir die Vorstellungen, die zur Verwendung geführt haben mögen, nicht mehr kennen oder verstehen. Die vergleichende Volksmedizin deckt aber häufig diese verborgenen Fäden auf.

Dr. Edmund Weis: „Physiologische Wertbestimmung von Strophanthus.“ Die chemische Wertbestimmung der Strophanthuspräparate gibt keinen genügenden Aufschluß über ihre Stärke. Einerseits scheinen die Strophanthine der verschiedenen Samensorten nicht von gleichem physiologischen Werte zu sein, und andererseits läßt die chemische Bestimmung des Strophanthingehaltes noch keinen einwandfreien Schluß auf die in einem Präparate tatsächlich vorhandene Strophanthinmenge zu, da bekanntermaßen erst aus der Menge des Strophanthidins der Gehalt an Strophanthin berechnet wird, wodurch es vorkommen kann, daß vorhandenes Strophanthidin als Strophanthin in Rechnung gestellt wird. Nach seinem physiologischen Werte ist aber Strophanthidin bedeutend schwächer als Strophanthin. Auch ist bei zahlreichen Strophanthusspezialitäten eine chemische Strophanthinbestimmung technisch nur sehr schwer ausführbar, wegen der mannigfachen Konstituenzen, die neben einer geringen Glykosidmenge zugegen sind. Weis hat in zahlreichen physiologischen Bestimmungen, die sich auf den Samen, auf daraus hergestellte Tinkturen und Extrakte und auf sogenannte Spezialitäten erstreckten, nachgewiesen, daß die physiologische oder biologische Methode genügend exakte Resultate liefert. Auf einen Umstand bei der Methode muß jedoch besonders hingewiesen werden.

Die erhaltenen Grenzwerte, welche die minimale Menge angeben, die nach einer Stunde pro 1 g Froschgewicht den systolischen Herzstillstand hervorruft, können keineswegs als absolute Zahlen betrachtet werden. Denn je nach Froschgattung, Jahreszeit und Provenienz der Tiere variiert auch ihre Empfindlichkeit. Der Autor hat daher, wie seinerzeit bei der Digitaliswertung (Dr. Edmund Weis: Über den physiologischen Wirkungswert einiger Digitalispräparate, „das österr. Sanitätswesen“, Beil. zu Nr. 22, 30./5. 1912) als Maßstab für die Wirkungsintensität Proportionalwerte aufgestellt, die er als Strophanthuseinheiten (S. E.) bezeichnet. Dabei ging er von folgender Überlegung aus: Gibt

man der Dosis von Strophanthinum puriss. Merck, welche pro 1 g Froschgewicht nach einer Stunde den systolischen Herzstillstand eben erzeugt, den Wert von 10 000 S. E., so berechnen sich die Strophanthuseinheiten anderer Strophanthuspräparate, die mit derselben Froschserie gewertet wurden, nach umgekehrter Proportion.

Erzielte man beispielsweise mit einer Menge von 0,000 000 205 g Strophanthinum puriss. Merck den systolischen Herzstillstand, und erforderte eine Tinktur für denselben Effekt bei der gleichen Partie Frösche eine Menge von 0,000 13 g, so ergibt sich für diese Strophanthustinktur nach der Proportion

$$0,000\,000\,205 : 0,000\,13 = x : 10\,000$$

ein Wert von 15 Strophanthuseinheiten (S. E.).

Die Untersuchungen, über welche Weis berichtet, erstreckten sich auf verschiedene Samensorten des Handels, auf Strophanthine, ferner auf galenische Strophanthuspräparate des Handels und auf Strophanthusspezialitäten.

Dabei wurde überall eine große Verschiedenheit in der Stärke der Präparate beobachtet, die darauf schließen läßt, daß die Kontrolle und die Prüfungsbedingungen für Strophanthus und seine Präparate vollkommen ungenügende sind. So fand Weis bei Samen, die als Kombeware deklariert wurden, wenn er aus ihnen mit 70%igem Alkohol Tinkturen herstellte, Werte von 21–70 S. E. Der Autor glaubt daher, die Forderung aufstellen zu dürfen, daß man von einer einwandfreien Tinctura Strophanthi einen physiologischen Wirkungswert von 60–80 S. E. verlangen müsse. Die untersuchten Tinkturen des Handels variierten zwischen 16 und 84 S. E. Erwähnenswert ist auch, daß ein Fluidextrakt des Handels nur 23 S. E. aufwies. Wollte man also aus diesem Fluidextrakt durch Verdünnen auf die zehnfache Menge eine Tinktur herstellen, so würde diese einen Wirkungswert von nur 2,3 S. E. zeigen, also 20–25 mal schwächer sein als eine normale Tinktur 1:10. Bei den Spezialitäten fand Weis in den meisten Fällen keine Übereinstimmung mit der auf der Signatur ersichtlich gemachten Dosierung. Über die erwähnten Untersuchungen wird in einiger Zeit in der „Pharmazeutischen Post“ ausführlich berichtet werden.

Emanuel Senft, Wien: „Über Hydrastissamen.“ Der Vortr. bringt die anatomische und mikrochemische Untersuchung dieses Samens. Insbesondere interessant erscheint der Bau der Palisaden. Das Parenchym der Testa ist zum größten Teile sklerosiert. Sämtliche Membranen der Testa sind ungemein gerbstoffreich. Dieser Gerbstoff dürfte die Aufgabe haben, den Samen vor Fäulnis zu schützen. Der Kern ist von Berberin intensiv gelb gefärbt und trägt an der oberen Spitze ein braunes Köpfchen (Perispermerest). Das Berberin kommt in manchen Zellen oder Zellenkomplexen in festem Zustande vor, entweder in amorphen Massen oder in Krystallen. Für gewöhnlich ist der ganze Zellinhalt des Endospermes, sowie auch die Zellmembran durch Berberin gelb gefärbt. Es ist gelungen, sowohl das Berberin als auch das Hydrastin mikrochemisch nachzuweisen. Als ein neues brauchbares Reagens zum mikrochemischen Nachweise von Berberin wird das Chlorzinkjod eingeführt. Das Berberin neben Hydrastin läßt sich mit der Tunmannschen Methode tadelloso nachweisen. Die Anordnung der berberinreichen Zellen ist keine regelmäßige. Beide Alkaloide, Berberin sowie auch das Hydrastin, scheinen in dem Gewebe vollkommen gleichmäßig verteilt zu sein, wenigstens ließ sich eine bestimmte Lokalisation weder mit den allgemeinen Alkaloidreagenzien, noch mit Ammoniummolybdat-Schwefelsäure nachweisen.

Emanuel Senft, Wien: „Beitrag zur Mikrochemie einiger Anthrachinone.“ Der Vortr. versuchte, einige Anthrachinonabkömmlinge, welche in den Flechten vorkommen, auf ihr Verhalten gegen verschiedene Reagenzien zu prüfen, und fand, daß als Umkrystallisieren derselben aus Kalilauge und konz. Schwefelsäure ganz hervorragende Resultate gibt. Beide Reagenzien haben die Eigenschaft, daß sie die in Frage kommenden Anthrachinonderivate unter prachtvoller Färbung auflösen, und daß die Körper aus diesen Lösungen allmählich in charakteristischen Formen auskrystallisieren. Außer den angeführten Reagenzien wurde auch das Umkrystallisieren aus heißem Öl (Paraffin-

öl) und die Mikrosublimation versucht. Durch Kombination aller vier Methoden lassen sich die einzelnen Anthrachinon-abkömmlinge sicher identifizieren. Die Flechten bieten für die mikrochemische Untersuchung der Anthrachinonderivate ein besonders geeignetes Material, denn diese Körper lassen sich daraus zumeist ohne besonders kompliziertes Verfahren in hinreichender Menge und für gewöhnlich auch in entsprechendem reinem Zustande isolieren. Untersucht wurden die Rhodocladonsäure, Solarinsäure, Rhodophyscon und Blastenin. Durch die angegebenen Verfahren konnte der Vortr. die Rhodocladonsäure in zahlreichen, noch nicht untersuchten Flechten nachweisen. Neben dem mikrochemischen Nachweis wurde auch der Sitz der einzelnen Flechtensäuren ermittelt und einige anatomisch interessante Tatsachen mitgeteilt. Einen kurzen Auszug des Vortrages zu bringen, ist nicht möglich, da es sich um lauter kleine Details handelt.

Donnerstag, den 25. September.

Prof. Dr. Josef Hockauf, Wien: „*Untersuchungsergebnisse von Gewürzen*.“ Vortr. berichtet über im Verlauf von 15 Jahren in der k. k. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Wien untersuchte Gewürzproben. Die Zahl derselben betrug 1744, von welchen 541 zu beanstandeten waren. Häufig verwendete Gewürze, wie Pfeffer, Paprika, Zimt, Piment, Anis, Fenchel, Kümmel, namentlich in letzter Zeit auch Safran und Sternanis kamen oft, Gewürznelken, Vanille, Ingwer, Majoran, Zimtblüte, Wacholder, Coriander, Kapern und Senf dagegen seltener oder nur vereinzelt zur Untersuchung. Einige Zahlen mögen dies illustrieren; so waren von Pfeffer 534, Paprika 364, Zimt 327, Piment 83, Safran 131, Gewürznelken 22, von Coriander, Wacholder, Zimtblüte, Kapern und Senf je eine Probe eingelangt. Die grob verfälschten Pfeffer-, Zimt- und Pimentproben hatten folgende Beimengungen in reichlicher Menge: Palmkerne, Oliventrester, Haselnußschalen, Raps-, Cocosnuß-, Erdnußkuchen, Kakaosamenschalen, Reis-, Hirseschalen, Zwetschenkerne, Kaffeesamenschalen (Kaffeeflug), Kleie mit mitvermahlenen Ausreutern, Semmelbrösel, Cerealienmehl. In fünf Pfefferproben betrug die Asche: 25,58, 21,85, 16,63, 15,25 und 14,28%; die Sandmenge 19,88, 12,24, 10,66, 8,70 und 7,41%. Von ganzem Pfeffer war einer mit Ruß aufgefärbt, einer mit Erde stark verunreinigt. Eine aus Japan stammende Zimtprobe rührte von Cinnamomum Loureirii her; von diesem Zimtbaume wird in Japan die Ast-, Stamm- und Wurzelrinde durch Abschälen gewonnen. In Japan kennt man von diesem Zimt zwei Sorten: eine mindere, Nikkei, und eine bessere, Keishi, bezeichnet. Die oben erwähnte war Nikkei. Zwei Paprikaproben waren mit Maismehl, welches mit Eosin aufgefärbt war, verfälscht. Die Aschen dieser beiden betrugen 12,44 und 11,49%. Sie enthielten reichlich Blei; als Bleioxyd mit fast 4% bestimmt, auf die ganze Substanz bezogen. Sechs Proben waren mit Maismehl, welches mit Fuchsin aufgefärbt war, grob verfälscht. Reich an Asche waren vier Paprikamuster: 12,64, 16,90, 18,24 und 24,81%; 26 Proben stark verschimmelt und vermilbt. Anis und Fenchel hatten fast stets fremde Früchte und Samen in deutlicher, oft sogar in bedeutender Menge. Wie grob z. B. Anis verunreinigt war, zeigen folgende Aschenzahlen: 32,05, 27,30, 25,27, 24,99, usw.; diesen entsprach auch der Sandgehalt: 24,85, 21,50, 19,60 und 19,64. In je einer Probe Anis und Fenchel waren Bilsenkrautsamen. Kümmel enthielt in 18 Fällen die Sklerotien von Clariceps microcephala. Safran war mit Baryt und Borax, am häufigsten jedoch mit Zucker beschwert. Hohe festgestellte Zuckermengen sind: 43,6, 41,3, 39,5, 39,07 usw. Sechs Proben Safran bestanden nur aus Ringelblumenblüten, welche gefettet, mit Teerfarbstoff aufgefärbt und mit Baryt beschwert waren. Ein Safransurrogat war mit Teerfarbstoff aufgefärbter, versandeter Saflor. Der Genuß eines Sternanisaufgusses hatte bei zwei Kindern tonisch-klonische Krämpfe und Erbrechen hervorgerufen. Der verdächtige Sternanis enthielt fast zur Hälfte Skimmifrüchte von Illicium religiosum Siebold. Unter 53 untersuchten Sternanisproben waren 8, in welchen die giftigen Skimmifrüchte in beträchtlicher Zahl vorhanden waren. Die zur Prüfung eingesendete Vanille war stets die billigere Tahitivanille. Die

Ingwerpulver zeigten im mikroskopischen Bilde wenig Ölzellen. Ein Ingwer bestand fast nur aus vermahlenen Olivenkernen. Die Gewürznelken erwiesen sich am wenigsten gefälscht. Von zwei Proben enthielt die eine vermahlene Erdnußkuchen, die andere gepulverte Eichelfruchtschalen. Die meisten Majoranproben mußten beanstandet werden, und zwar, weil sie teils mit Cistusblättern und französischem Gerbersumach, teils mit Eibischblättern verfälscht waren. „Pfefferinwürze“ (Universalgewürz) bestand aus Pfeffer, Paprika, Coriander, Curcuma, Weizen- und Maismehl, Salbei, Majoran, Ingwer u. ca. 50% Kochsalz. Im Anschluß an die Gewürze berichtet Vortr. noch über Mohn. Bereits im Jahre 1902 hat er in Mohnproben Bilsenkrautsamen nebst anderen Sämereien nachweisen können, und zwar bis 15 Samen in ca. 250 g. 1906 wurden in der Mohnfülle von Mohntascherlen wie in mit Zucker verriebeinem Mohne 6% Bilsenkrautsamen festgestellt. Der Genuß dieser Mohntascherlen hatte bei mehreren Personen eine Atropinvergiftung verursacht. Auch in den in den Jahren 1907, 1910 und 1911 zur Prüfung eingesandten Mohnen, welche durchwegs russischer Herkunft waren, befanden sich Bilsenkrautsamen. Mit Ackererde hochgradig verunreinigter Mohn (Asche = 31,17, Sand = 28,58%) vermag, wie durch Versuche erwiesen wurde, das mit ihm gefüllte Gebäck „fadenziehend“ zu machen. Schließlich macht Vortr. noch darauf aufmerksam, daß nicht selten gepulverte Gewürze in den Handel gelangen, welche durch ein sehr gefälliges Aussehen ausgezeichnet sind, das jedoch mit dem inneren Werte derselben nicht im Einklang steht. Der Grund hierfür ist, daß von manchen Produzenten wohl nicht verfälschtes, sondern nur minderwertiges Rohmaterial und Abfallprodukte derart verarbeitet werden, daß der Mikroskopiker nicht immer in der Lage ist, diese Verhältnisse in einwandfreier Weise festzustellen und daher in vielen Fällen von einer Beanstandung absehen muß.

H. Pabisch, Wien: „*Echte und falsche Chaulmoogra-samen*.“

R. Wasicky, Wien: „*Zur biologischen Prüfung der Arzneimittel*.“

R. Wasicky, Wien: „*Das Fluoreszenzmikroskop in der Pharmakognosie*.“

F. Wratschko, Wien: „*Refraktometrische Untersuchungen von galenischen Arzneimitteln*.“

Ph. Mr. Hans Helch, Wien: „*Die Prüfung der Fichtennadelöle*.“ Die Fichtennadelöle sind infolge ihrer vielfachen Verwendung ein ganz gangbarer Handelsartikel geworden, welcher auch der Verfälschung unterworfen ist. Die Verfälschung geschieht meistens durch Beimischen von Terpentinöl. Da sowohl die Fichtennadelöle wie auch das Terpentinöl Pinen enthalten, kann ein Nachweis von Terpentinöl durch Isolierung des Pinen nicht erbracht werden. Der Nachweis von Terpentinöl geschieht hier durch fraktionierte Destillation und durch Vergleich der physikalischen Eigenschaften der unter 165° siedenden Fraktion mit dem entsprechenden Anteil eines zweifellos reinen Öles. Es wurde nun auch versucht, ob nicht durch Bestimmung der Bromzahl der Nachweis einer Terpentinölverfälschung möglich wäre. Die Bromzahl wurde nach der von Moßler im Jahre 1907 in Nr. 16 der Zeitschrift des österr. Apothekervereins veröffentlichten Methode bestimmt. Die erzielten Resultate waren wenig befriedigend, da die Bromzahlen der Fichtennadelöle und die mancher Terpentinöle sich in zu engen Grenzen bewegen.

Zur Prüfung der Fichtennadelöle wurde herangezogen: die Bestimmung des spez. Gewichtes, die Löslichkeit in Weingeist, das optische Drehungsvermögen, die fraktionelle Destillation, Bestimmung des Estergehaltes als Bornylacetat, die Bestimmung der Bromzahl und die Riechprobe. Die Bestimmung der Ester geschieht nach der Methode der quantitativen Verseifung. Ihre Anwendung auf die ätherischen Öle ist zuerst von A. K r e m e l (Pharm. Post 1888, S. 789 und 821) angeregt worden. Die Berechnung des mit x bezeichneten Estergehaltes als Bornylacetat in Prozenten ausgedrückt, ergibt sich aus der Formel $x = \frac{19,62}{g}$, wobei y die verbrauchten ccm $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge und g das Gewicht

des zur Verseifung verwandten Öles bezeichnet. Von den Fichtennadelölen haben *Ol. Pini pum.* und *Ol. Pini silvestris* Aufnahme in einige Arzneibücher gefunden. Das Latschenkiefernöl soll ein spezifisches Gewicht von 0,865–0,875 zeigen. Bei der fraktionierten Destillation dürfen unterhalb 165° nicht mehr als 10% übergehen. Die britische und Schweizer Pharmakopöe fordern außerdem eine optische Drehung von 5–10°. Doch kommen seit mehreren Jahren Öle auf den Markt, die, obwohl von hervorragender Qualität, ein etwas niedrigeres spez. Gewicht und stärkere Drehung aufweisen. Das Ergänzungsbuch zum deutschen Arzneibuch, die ungarische und russische Pharmakopöe haben ein *Ol. Pini silvestris* aufgenommen. Da jedoch Kiefernadelöl im Handel schwer zu beschaffen ist, ferner der Name *Ol. Pini silv.* eine alte, aber unrichtige Bezeichnung für *Ol. Templinum* ist, tritt die Firma Schimmel & Co. in ihren Berichten dafür ein, das angenehm riechende, stark links drehende (α_D –60 bis 76°) *Ol. Templinum* aufzunehmen. Wie richtig die Forderung von Schimmel & Co. ist, konnte ich in jüngster Zeit konstatieren. Von sechs als *Ol. Pini silvestris* gelieferten Ölmustern identifizierte Vortr. drei als sibirische Fichtennadelöle. Ein Ölmuster war Tannenzapfenöl, nur zwei waren Kiefernadelöle. Doch zeigte bloß eines die charakteristische Rechtsdrehung. Beim zweiten war geringe Linksdrehung zu konstatieren. Jetzt findet jedoch das sibirische Fichtennadelöl wegen seines kräftigen, charakteristischen Geruches, seines hohen Gehaltes an Bornylacetat und seiner leichten Löslichkeit in Weingeist immer mehr Anklang, da es außerdem den Vorzug der größeren Billigkeit besitzt. Der von der Britischen Pharmazeutischen Gesellschaft im Jahre 1911 herausgegebene „Pharmaceutical Codex“ hat *Ol. Pini Sibiricae* aufgenommen und setzt hierfür folgende Konstanten fest: Spez. Gewicht 0,900–0,920, α_D 30–42°, Gehalt an Bornylacetat 30–42%. Von den Latschenkieferölen waren einige wegen zu niedrigem Siedeverhalten zu beanstanden, da bei der fraktionierten Destillation unter 165° weit mehr als 10% überdestillierten. Außerdem zeigte die Polarisation dieser Fraktion gegenüber der des ursprünglichen Öles größere Differenzen. Das beste Muster hatte einen hohen Gehalt an Bornylacetat, unter 165° gingen bloß 4,6% über. Die Drehung der Fraktion unter 165° war nahezu dieselbe, wie im ursprünglichen Öl. Auch zeigte es die niedrigste Bromzahl (212). Auffallend war die starke optische Drehung –18°. Die beiden Kiefernadelöle fielen durch den hohen Gehalt der unter 165° siedenden Fraktion auf. Bei dem einen war die Bromzahl auffallend hoch (255). Jedenfalls war dieses verfälscht, da auch die optische Drehung, in der angegebenen Weise bestimmt, größere Differenzen zeigte. Das Edeltannennadelöl soll ein ähnliches Siedeverhalten, wie das Latschenkiefernöl zeigen. Das untersuchte Muster wäre daher zu beanstanden gewesen, doch waren die übrigen Konstanten und das optische Verhalten normal. Das Templinöl zeigte durchweg normales Verhalten. Die sibirischen Fichtennadelöle zeigen normale Konstanten. Bis 165° destillierten 10–20% über. Doch sind diesbezüglich in der Literatur keine Beobachtungen mitgeteilt. Die Dre-

hung im ursprünglichen Öl und die Fraktion unter 165° ist nahezu gleich. Die Bromzahl dieser Öle war die niedrigste (110–122). Von den vier der Bromzahl wegen untersuchten Terpentinen entsprachen die zwei ersten den Anforderungen der Pharmakopöe, die Bromzahl war 263 und 268. Eine bedeutend geringere Bromzahl 227 und 246 zeigten zwei Terpentinoile. Durch längeres Lagern haben diese ursprünglich normalen Öle eine derartige Veränderung erlitten, daß sich das spez. Gewicht, die Löslichkeit in Weingeist und das Siedeverhalten als vollständig anormal herausstellten. Ebenso fiel die hohe Verseifungszahl auf. Da das Pinen eine außerordentliche Umwandlungsfähigkeit besitzt, wird es als Ursprungssubstanz auch vieler sauerstoffhaltiger Derivate ätherischer Öle angesehen. Es wäre nun immerhin möglich, daß auch hier eine teilweise Umwandlung des Pinens stattgefunden hat. Einerseits spricht für diese Annahme die niedere Bromzahl, andererseits die hohe Verseifungszahl. Weiter wurden noch zwei terpen- und sesquiterpenfreie Fichtennadelöle auf ihr Verhalten gegen Brom geprüft, wobei sich herausstellte, daß die Bromzahl dieser Öle sehr niedrig ist. Ein Edeltannennadelöl mit 56% Bornylacetat hatte die Bromzahl 0,7. Ein sibirisches Fichtennadelöl mit 84,5% Bornylacetat hatte sogar nur die Zahl 0,2. Die Größe der Bromzahl scheint daher hauptsächlich von dem Terpengehalt der ätherischen Öle abzuhängen. Die Terpene zeigen als ungesättigte Verbindungen die für ungesättigte Körper charakteristischen, chemischen Eigenschaften. Sie addieren Halogene usw. Diese Eigenschaft wird zur Identifizierung der verschiedenen Terpene benutzt. Die vom Vortr. erhaltenen Resultate lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Menge der unter 165° siedenden Fraktion beträgt bei einem Latschenkieferöl gewöhnlich nicht mehr als 10%.
2. Es sind im Handel derzeit keine Latschenkieferöle zu bekommen, die erst bei 165° zu sieden beginnen.
3. Die von der britischen und Schweizer Pharmakopöe für Latschenkieferöl geforderte optische Drehung von –5–10° stimmt nicht mehr mit den tatsächlichen Verhältnissen überein. Es kommen im Handel reine Öle mit weit größerer Drehung vor.
4. Die optische Drehung im ursprünglichen Öl und in der Fraktion unter 165° ist bei reinen Ölen nahezu gleich.
5. Aus dem Gehalte an Bornylacetat lassen sich in der Regel wichtige Schlüsse für die Beurteilung der Fichtennadelöle ziehen, daher soll der Estergehalt stets bestimmt werden.
6. Die Bromzahl allein gibt keinen Aufschluß über die Reinheit eines Fichtennadelöles.
7. Die Größe der Bromzahl wird vom Terpengehalt der Fichtennadelöle beeinflusst.

Wie aus den Ausführungen des Vortr. zu ersehen ist, kommt den chemisch-physikalischen Prüfungsmethoden bei der Untersuchung der Fichtennadelöle eine wichtige Rolle zu. Mit Hilfe dieser Methoden sind wir in der Lage, die richtige Beurteilung auch dieser Öle vorzunehmen.

Aus den Sitzungen anderer Abteilungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

3. Physik.

Gemeinsame Sitzung der Abteilungen 1, 2, 3.

Prof. Einstein, Zürich: „Zum Gravitationsproblem.“ Das Erscheinungsgebiet der Physik, dessen theoretische Durchleuchtung zuerst gelang, war dasjenige der allgemeinen Massenanziehung. Die Gesetze der Schwere und der Bewegungen der Himmelskörper wurden von Newton auf ein einfaches Gesetz der Bewegung des Massenpunktes und auf ein Gesetz der Wechselwirkung zweier gravitierenden Massenpunkte reduziert. Diese Gesetze haben sich als derart exakt zutreffend erwiesen, daß vom Standpunkte der Erfahrung aus kein entscheidender Grund vorliegt, an der strengen Gültigkeit derselben zu zweifeln. Wenn trotzdem gegenwärtig kaum mehr ein Physiker sich finden lassen

dürfte, der an die exakte Gültigkeit jener Gesetze glaubt, so ist dies auf den umgestaltenden Einfluß zurückzuführen, den die Entwicklung unserer Kenntnisse von den elektromagnetischen Vorgängen in den letzten Jahrzehnten mit sich gebracht hat.

Auch die elektromagnetischen Vorgänge wurden auf Elementargesetze zurückgeführt, die möglichst genau nach dem Muster des Newtonschen Kraftgesetzes gebaut waren, wonach also elektrische Massen, magnetische Massen, Stromelemente, Fernwirkungen aufeinander ausüben, die zu ihrer Fortpflanzung durch den Raum keine Zeit brauchen. Die Maxwellsche Theorie setzte an die Stelle der unvermittelten Fernwirkung eine Wirkung von Punkt zu Punkt, und vor 25 Jahren zeigte Hertz durch seine geniale Experimentaluntersuchung über die Ausbreitung der elektrischen Kraft, daß die elektrischen Wirkungen zu ihrer