

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 329—360

Aufsatzteil

16. Juni 1914

27. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker Bonn, 3.—6. Juni 1914.

Allgemeiner Bericht II.

Donnerstag Abend punkt 6,30 Uhr füllten sich die beiden stolzen Rheindampfer, die der Ortsausschuß für die

Rheinfahrt

gemietet hatte, und setzten sich bald darauf stromaufwärts in Bewegung unter den Blicken Tausender, die sich längs des Ufers als Zuschauer eingefunden hatten. Die langen Reihen festlich gedeckter Tafeln, an denen man sich bei den lustigen Klängen einer Kapelle an Speise und Trank gütlich tat, boten ein heiteres Bild. Vom Ufer, aus Villen, Gärten, von den Wegen, von überallher winkten wehende Tücher den Willkommensgruß froher Menschen, der vom Schiff aus lebhaft erwidert wurde. Selbst einige fromme Bewohnerinnen Nonnenwerths erschienen an den Fenstern ihrer Zellen, um die Dampfer vorbeiziehen zu sehen. Bis Linz ging die Fahrt. Den Glanzpunkt der Fahrt, wie überhaupt sämtlicher festlicher Veranstaltungen bildete das Feuerwerk, das auf der Rückfahrt von der Stadthalle bis zur Landebrücke das ganze Bonner Ufer wirklich märchenhaft beleuchtete. Diese Rheinuferbeleuchtung, die natürlich ungezählte Zuschauer an das Ufer und in den Dampfer umkreisende zahlreiche Ruder- und Motorboote gelockt hatte, wird allen Teilnehmern unvergeßlich bleiben.

Der Freitag war wieder wie in früheren Jahren, der wissenschaftlichen Arbeit in den

Fachgruppensitzungen

gewidmet. Die große Zahl der angemeldeten Vorträge hatte schon erkennen lassen, daß auch diesmal diese Sitzungen an Bedeutung nicht hinter früheren Tagungen zurückstehen würden. Den interessanten Tagesordnungen entsprach auch der Besuch der Sitzungen, über die weiter unten berichtet ist.

Es sei hier nur besonders hingewiesen auf die auf Wunsch des Vorstandes anberaumte gemeinsame Sitzung der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz und des Sozialen Ausschusses, in der zu dem Patentgesetzentwurf nochmals eingehend Stellung genommen werden sollte und zu der alle Mitglieder des Vereins eingeladen worden waren.

Im Laufe des Nachmittags, je nachdem die einzelnen Fachgruppen ihre Tagesordnungen erledigt hatten, fuhren sämtliche Teilnehmer nach Köln zum Besuche der Werkbundausstellung.

Unter sachkundiger Führung wurde die Ausstellung, die ja gerade dem Chemiker so viele Berührungspunkte mit seinem Berufe bietet, mit besonderer Auswahl dieser Teile besichtigt.

Am Sonnabend, den 6. Juni, vormittags 9 Uhr fand die

Zweite allgemeine Sitzung

statt.

Vorsitzender Dr. H. K r e y erteilte das Wort zum Vortrage Prof. S t r a u ß.

B. S t r a u ß: „*Mikroskopische Stahluntersuchung.*“ Während man früher die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Stähle feststellte, hat man jetzt durch die metallographischen Untersuchungen zahlreicher deutscher und ausländischer Forscher einen wunderbaren Einblick in den Gefügebau der Stähle gewonnen

und vielfach den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Stähle erklären können.

Es werden an der Hand der Lichtbilder die wesentlichen Gefügearten der Kohlenstoffstähle im geglühten und von hoher Temperatur abgelöschten Zustande erläutert. Das reine Eisen, metallographisch Ferrit genannt, bildet in allen geglühten Stählen die weiche und duktile Grundmasse, in welcher das harte Carbid je nach Zusammensetzung und Wärmebehandlung in verschiedener Form eingebettet erscheint. In den Stählen bis 0,9% Kohlenstoff tritt das Carbid in Mischung mit dem Ferrit als Eutektikum auf und wurde wegen seines perlmutterartigen Glanzes „Perlit“ genannt. Durch Verwendung der Photographie in natürlichen Farben mittels der Lumière-Autochromplatten kann man diese Erscheinung im Lichtbild vorführen. Enthält der Stahl mehr als 0,9% Kohlenstoff, so tritt neben dem Perlit freies Carbid auf, als Gefüge Zementit genannt. Es werden dann die Härtingsgefüge und ihre Übergänge, Austenit, Martensit, Troostit und Sorbit und die parallel verlaufenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften besprochen. Wenn nun noch andere Elemente zu Eisen und Kohlenstoff hinzutreten, so ergeben sich im ausgeglühten Zustande schon Legierungen mit dem Gefüge und den Eigenschaften der von hohen Temperaturen abgelöschten Kohlenstoffstähle, weil durch das Vorhandensein bestimmter Mengen mancher Elemente wie z. B. des Nickels, bewirkt wird, daß der Kohlenstoff in Lösung bleibt. Die Gefügearten haben zu einer systematischen Gruppierung der Stähle geführt, so daß dem Metallogen mit dem Gefügebild stets auch die physikalischen Eigenschaften der Stähle vor Augen stehen.

Gute Dienste leistet die mikroskopische Untersuchung zur Aufklärung der bei der Fabrikation oder im Betrieb entstandenen Fehler und Schäden, an den verschiedenartigsten aus Stahl hergestellten Stücken.

Die Ursache des Platzens eines Kesselrohrs wird aus dem Gefüge in einer lokalen starken Überhitzung des Rohres auf helle Rotglut nachgewiesen. Durch die mikroskopische Untersuchung einer gebrochenen Lokomotivachse wird an den Gefügeänderungen sowie an Einschlüssen von geschmolzener Bronze aus den Lagerschalen festgestellt, daß starkes Heißlaufen zum Bruch geführt hatte, obwohl die äußeren Spuren des Heißlaufens der Achse beseitigt waren. Durch Gefügebilder werden die Änderungen gezeigt, welche an den Laufflächen von Eisenbahnradreifen im Betriebe entstehen können.

In fast allen Stählen sind unter dem Mikroskop kleine Schlackeneinschlüsse zu beobachten, denen je nach ihrer Art und Größe, sowie dem Verwendungszweck der Stahlprodukte eine mehr oder minder große Bedeutung zukommt.

Die Beobachtung eines bisher nicht bekannten Gefügebilds in Schweißnähten elektrisch geschweißter Eisenbleche führte zu einer eingehenden Untersuchung über Stickstoff im Stahl, welche einige interessante Ergebnisse mikroskopischer Forschung brachte. In solchen Schweißnähten wurde bis zu 0,12% Stickstoff, in autogen mit Acetylen geschweißten Blechen bis zu 0,020% Stickstoff gefunden.

Durch Nitrieren von Eisenproben im Ammoniakstrom, welcher Vorgang schon unterhalb 300° einsetzt und bei 600–800° am stärksten erfolgt, erhält man Schichten mit verschiedenem Stickstoffgehalt und verschiedenem Gefüge. Die äußerste helle Randschicht der nitrierten Proben aus reinem Eisen besteht aus Eisennitrid, Fe_3N_2 , dann folgt eine Schicht mit einem perlitähnlichen Gefüge, an dessen Bildung Stickstoff und Kohlenstoff beteiligt ist. — Hieran schließt sich eine Zone mit einem nadelförmigen Gefüge, welches auch in den Schweißnähten gefunden worden war. Diese Nadeln wurden als Zwillingstreifen des stickstoffhaltigen Ferritkorns erkannt.

Beim Nitrieren von Kohlenstoffstählen, oder wenn man gleichzeitig zementiert und nitriert, so beobachtet man einen weiteren Gefügebestandteil, der in den geätzten Schliffen als hellbraun gefärbte Flecken zu erkennen ist. Beim Glühen tritt leicht Zerfall des Eisennitrids ein. Wenn jedoch im Eisen andere Elemente, z. B. Silicium oder Chrom gelöst sind, so bilden sich beim Nitrieren bei höheren Temperaturen die Nitride dieser Elemente selbst, die im Gegensatz zum Eisennitrid sehr beständig sind.

Zur Klarstellung dieser Gefüge hat die Färbungsmethode mit Hilfe der Anlaßfarben wesentlich beigetragen, da die stickstoffhaltigen Gefüge etwas schneller oxydiert werden wie die Carbide und der Ferrit. Diese neuen Gefüge werden in den natürlichen Farben, wie sie unter dem Mikroskop erscheinen, im Lichtbild dargestellt.

Der Vorsitzende schließt die Sitzung mit Worten des Dankes an alle Teilnehmer, an die Vortragenden der allgemeinen Sitzungen, an die Behörden, an den Rektor der Universität, sowie an die Lesegesellschaft, den Bürgerverein, den Ortsausschuß, die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. und alle anderen Firmen, die die Besichtigung ihrer Werke gestattet haben.

Rheinfahrt nach Leverkusen.

Selten oder nie war eine Hauptversammlung so stark besucht, wie die in Bonn, sicherlich aber war noch nie eine so große Zahl von Fachgenossen der Einladung zur Besichtigung gefolgt, als es diesmal der Fall war, als eine der größten chemischen Fabriken der Welt, die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. dazu eingeladen hatte. Reizte es doch einen jeden, eine durchaus moderne Fabrik kennen zu lernen, eine Fabrik, die, wie die den Teilnehmern beim Bankett überreichte Festschrift ganz richtig sagt, erst angefangen wurde zu bauen, als man genau wußte, was man wollte. So konnte diese gewaltige Fabrik nach einem einheitlichen, vorher auf Grund der Elberfelder Erfahrungen aufgestellten Organisationsplan, erbaut werden. Um diese günstige Situation, die ihrerseits ja nur die Folge einer ungünstigen räumlichen Situation im engen Wuppertal war, kann man das Unternehmen beneiden. Kurz, die Neugier und die Sicherheit, bei dieser Exkursion Belehrendes und Schönes zu finden, waren so groß, daß auf die Einladung der Firma rund 700 Teilnehmer aus Bonn herbeieilten. Die Farbenfabriken stellten dazu einen der schönsten und größten Rheindampfer, den „Großherzog Ernst Ludwig“, auf dem sich besonders die Restauration in einer schwierigen Lage befand. Galt es doch, auf der Fahrt von Bonn nach Leverkusen die ganze Riesengesellschaft zu speisen.

Was es heißt, 700 Personen zu empfangen, was es vor allem heißt, eine solche Gesellschaft so einzuteilen, daß der Einzelne etwas davon hat, daran denkt man nicht, wenn man zu einer Besichtigung geht. Diesmal wird aber wohl doch mancher ein heimliches Bangen gehabt haben, ob das wohl glücken würde. Doch, Organisation heißt das Zauberwort, mit dem man alles überwindet. Die gewaltige Schar der Besucher wurde nach den eingegangenen Ansagen in 12 einzelne Gruppen eingeteilt, deren jede drei Führer hatte. Schon auf dem Schiff wurden die entsprechenden Gruppenabzeichen verteilt, lauter verschiedenfarbige Schleifen. Nummern gab es auch noch, der Sicherheit halber, nicht etwa weil man die Lichtechtheit der Farben hätte anzweifeln wollen. Gleichzeitig erhielt jeder Teilnehmer eine Platzkarte zum Bankett. Damit man in Muße seinen

Platz finden konnte, war bereits ein Plan im Schiff angebracht, der die räumliche Anordnung der 58 Tafeln zeigte. Nachdem man in Köln noch zahlreiche Nachzügler oder, besser gesagt, Vorzügler aufgenommen hatte, näherte man sich in rascher Fahrt — zur Rechten die langausgedehnte Werkbund-Ausstellung, zur Linken das prächtige Kölner Stadtbild — dem Ziele der Fahrt, Leverkusen. Kurz vor den riesigen Kaianlagen befindet sich an einer Stelle, die noch Spuren des früheren Charakters des Rheinuferstrags trägt, die Landungsbrücke, die an diesem Tage wohl die größte Belastungsprobe seit ihrem Bestehen auszuhalten hatte. Der unvermeidliche Zeitverlust, den das Landen einer Armee von Chemikern mit sich brachte, wurde dadurch etwas neutralisiert, daß am Ufer ein jeder seine Gruppe sofort finden konnte. Nun trennte man sich: Gruppe 1–5 begaben sich, teils zu Fuß, teils mit der Fabrikbahn, die aber „nur“ 120 Fahrgäste aufnehmen konnte, zum Auditorium im neuen Verwaltungsgebäude. Gruppe 6–10 begann sofort mit den Besichtigungen, die beiden blauen Gruppen fuhr in „Gartenlauben“ am Rheinufer entlang unter gewaltigen Kranen hindurch nach Wiesdorf, wo sich die Arbeiterkolonien und die meisten Wohlfahrtseinrichtungen der Firma befinden. Bei der großen Zahl der Teilnehmer war es leider nicht möglich, den einleitenden Vortrag allen Besuchern zu Anfang der Besichtigung zu halten, da der Hörsaal im Maximum 300 Personen aufnehmen kann. Mit dieser Tatsache wurde auch bei der Aufstellung des Programms gerechnet: Gruppen 6 bis 10, die den Vortrag erst zum Schluß hörten, hatten dafür ein systematisches Programm, das mit den anorganischen Betrieben begann, dann zu den Zwischenprodukten und zum Schluß zu den Farben und pharmazeutischen Präparaten kam, wobei an geeigneten Stellen die „Nebenbetriebe“ eingeschoben wurden (Kraftzentrale, Werkstätten aller Art usw.). Die 5 ersten Gruppen hörten den allgemein orientierenden Vortrag zuerst, so daß es kein Unglück war, daß ihre Besichtigungen mit Rücksicht auf Kollisionen etwas weniger systematisch ausfallen mußten. Den Vortrag selbst hatte Herr Direktor Dr. Quincke übernommen, der in großen Zügen den Gang der Fabrikation in einer modernen Farbenfabrik systematisch schilderte, wonach er das Gesagte noch durch ausgezeichnete Lichtbilder erläuterte.

Herr Dr. Quincke, der in aufopferndster Weise den Vortrag zweimal hielt (gegen $\frac{1}{6}$ Uhr erschienen Gruppe 6 bis 10 im Hörsaal), fand den dankbaren Beifall des Auditoriums für seine klaren und ökonomisch eingeteilten Ausführungen. Den Vortrag in Wiesdorf hatte Herr Dr. Caspary übernommen, der den Umständen gemäß das Hauptgewicht auf die systematische Schilderung der Wohlfahrts- und Bildungseinrichtungen legte.

Für die Besichtigung standen ca. 4 Stunden zur Verfügung. Das reicht natürlich zu einer eingehenden Besichtigung nicht aus, wohl aber vermag man in dieser Zeit wenigstens einen allgemeinen Überblick zu erhalten. Und daß dieser Überblick auch lehrreich wurde, daß er systematisch wertvoll wurde, dafür war in der Aufstellung des Programms, in der Auswahl des Gebotenen sehr gut gesorgt. Die Gruppen, die die eigentliche Fabrik besichtigten, folgten im großen und ganzen folgendem Programm, aus dem zu ersehen ist, daß aus jeder großen Abteilung einige typische Betriebe gezeigt wurden. Man durchwanderte: Anorganische Betriebe (Salzsäure, Salpetersäure, Kupfergewinnung aus dem Abbrand der Schwefelkiesröstöfen, Siloanlagen für Schwefelkies usw.), Zwischenproduktsbetriebe (Benzoldestillation, Nitrierung, Sulfosäuren), Farbenbetriebe (Azo-farbenfabrik, Trocknerei, Verpackung). Pharmazeutische Abteilung (Verpackung der in Elberfeld hergestellten Produkte). Außerdem die gewaltige Kraftzentrale, Büchsenfabrikation, Werkstätten aller Art. Man hatte während der Besichtigung öfters Gelegenheit, die prächtige Anlage der Fabrik, das viele Grün, ja ganze Alleen zu bewundern. Auch die Aufenthalts- und Baderäume fanden vielen Beifall. Staunen erregte das imposante Verwaltungsgebäude. Der große Eindruck, den die Besucher hatten, kann in wenigen schnellen Zeilen natürlich gar nicht wieder gegeben werden, aber wer den Tag mitgemacht hat, wird ihn nicht vergessen.

Auf der gleichen Höhe stand auch der gastliche Emp-

fang, der die ermüdeten Teilnehmer abends im neuen Fabrikkasino in Leverkusen, zu dem noch eine ganze Anzahl von Vereinsmitgliedern aus den Farbenfabriken erschienen war, vereinte. Es waren über 900 Festgenossen. Der Generaldirektor Geheimrat Prof. Dr. Duisberg, begrüßte in einer launigen und zündenden Ansprache die Erschienenen, den Dank des Vereins brachte der Vorsitzende Direktor Dr. Kreydar. Geheimrat Dr. H. von Böttinger ließ eine weitere Ansprache, in der er die Leistungen des Vereins anerkennend hervorhob, in einem Hoch auf den Vorsitzenden des Vereins ausklingen. Dr. Caspari verband in origineller Weise geschäftliche Mitteilungen verschiedener Art mit dem Damenhoch. Dr. Jaeger unternahm es zu einer Zeit, als die Wogen der Festesfreude schon recht hoch gingen, dank seiner bekannten witzigen Art mit Erfolg, die Zuhörer mit einer Ansprache zu fesseln, die die Leistungen des Ortsausschusses besonders mit Rücksicht auf die dar-

gebotene vorzügliche Verpflegung rühmte. Die Blumendekoration des Saales war ganz herrlich und der Orchesterverein des Werkes in seiner schmucken Uniform machte ausgezeichnete Tafelmusik. Kein Wunder, daß die allgemeine Stimmung, besonders beim Kommers, den Herr Dr. Quincke stimmungsgewaltig und umsichtig leitete, glänzend war. Besonderen Beifall fand eine Extrafestnummer unseres Vereinsorgans, die in getreuer Nachahmung des Äußeren, im redaktionellen wie im Inseratenteil den chemischen Ulk an Stelle der trockenen Wissenschaft setzte und nicht nur den Redaktionsmitgliedern eine famose Überraschung bereitete. Leider viel zu früh fuhr der Dampfer ab. Mit Fanfaren und Trompeten erfolgte der gemeinsame Abmarsch. Die Gebäude, die am Wege lagen, in erster Linie die Direktionsvilla, das Verwaltungsgebäude, der Wasserstrom usw. erstrahlten in prächtiger Beleuchtung. Langsam füllte sich der Riesendampfer, und nur ungern schied man von der interessanten und gastlichen Stätte.

Sitzungen der Fachgruppen.

Fachgruppe für analytische Chemie.

Sitzung am 5./6. vormittags 8½ Uhr.

Vorsitzender: Prof. Fresenius, Schriftführer: Dr. Stadlmayr. 39 Teilnehmer.

Der Vorsitzende berichtet über die Tätigkeit der Fachgruppe seit der letzten Versammlung. Neben rein geschäftlichen Dingen ist nur zu berichten über die Angelegenheit der Gebührenordnung für Zeugen und Sachverständige. Er verweist auf die verschiedenen Veröffentlichungen über diesen Punkt in der Zeitschr. f. angew. Chemie und berichtet sodann darüber, daß der Reichstag den Gesetzentwurf in einer Form angenommen hat, welche im wesentlichen Punkte den Wünschen Rechnung trägt, die seitens der Chemiker geltend gemacht worden sind. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei nur erwähnt, daß für nichtbeamtete Sachverständige bestimmt worden ist, daß auch, wenn besondere Taxvorschriften für einzelne Arten von Sachverständigen bestehen, in Zukunft immer die Möglichkeit bleibt auszuwählen, ob sie nach diesen besonderen Taxvorschriften oder nach der allgemeinen Gebührenordnung liquidieren wollen. Hiermit ist ein wesentlicher Punkt, der bisher den Chemikern in Preußen Anlaß zur Klage gab, in glücklicher Weise gelöst worden. Weiter sei hervorgehoben, daß die Liquidation nach den üblichen Preisen in Zukunft auf Antrag immer stattfinden kann. Es ergibt sich daraus in erhöhtem Maße das Bedürfnis, übliche Preise festzusetzen. Es hat auf Anregung des Vereins deutscher Architekten und Ingenieure eine Bewegung eingesetzt, Normalminimaltarife für alle technischen Berufe aufzustellen. Herr Dr. Alexander berichtet über die Beratungen, die zur Vorbereitung dieser Angelegenheit von dem Ausschuß für Gebührenordnungen (Ago) vorgenommen sind. Nach diesen Mitteilungen erscheint es zweckmäßig und wünschenswert, daß die Chemiker sich an diesen Feststellungen beteiligen. Es ist geplant, allgemeine Bestimmungen für alle angeschlossenen Vereine und Sondertarife aufzustellen, wobei die Chemiker als solche ihren Tarif für sich ausarbeiten müssen.

Im Anschluß an diesen Punkt spricht Herr Dr. Bein seine besondere Freude aus über das, was auf dem Gebiete der Gebührenordnung erreicht worden ist, und bittet die Anwesenden, dem Vorsitzenden für seine Mühewaltung den Dank durch Erheben von ihren Sitzen auszusprechen.

Vorstandswahl.

Die ausscheidenden Herren Prof. Fresenius, Dr. Dobriner, Dr. Langfurt und Prof. Fischer werden wieder gewählt. Ebenso werden als Kassenrevisoren die Herren Dr. Alexander und Dr. Woy wiedergewählt.

Kassenbericht.

Der Jahresbeitrag wird auf 1 M festgelegt. Herr Dr. Alexander hat die Rechnung geprüft und alles in Ordnung gefunden und beantragt die Entlastung des Kassenführers.

Prof. Dr. A. Fischer, Aachen: „Elektrolytische Studien über die Metalle der Chromgruppe.“ Die vom Vortr. mitgeteilten Studien bilden einen Beitrag zur Untersuchung kathodischer Oxydabscheidungen insbesondere zu dem

Zwecke der Elektroanalyse, und beziehen sich auf die Metalle Molybdän, Wolfram und Uran. Diese Metalle verdienen in den letzten Jahren die besondere Aufmerksamkeit des Analytikers mit Rücksicht auf ihre zunehmende Anwendung in der Stahlindustrie und Glühlampenfabrikation.

Während die Vorgänge bei der Metallabscheidung in ihren einzelnen Phasen sehr vollständig aufgeklärt sind, gilt das gleiche noch nicht für die Vorgänge bei der Abscheidung von Oxyden. Es gilt dies insbesondere für den Vorgang der Hydrolyse die von dem metallhaltigen Jon über unaufgeklärte Zwischenreaktionen zu dem Oxyd führt. Die drei wichtigsten Faktoren für die erfolgreiche Abscheidung eines Metalloxyds an der Kathode sind das Kathodenpotential, die Acidität des Elektrolyten und die Temperatur.

Bei Beobachtung dieser drei Größen gelang es dem Vortr., die Abscheidung des Uranoxydhydrats, sowohl in saurer wie alkalischer Lösung quantitativ durchzuführen. Auf Grund einer Vorstellung über die stattfindende Reaktion gelang es, die Optimale Acidität der Flüssigkeit für ein bestimmtes Kathodenpotential zu berechnen. Der Rechenwert stimmt mit der durch Indikatoren gemessenen Acidität gut überein. (Vgl. Z. anorg. Chem. 81.) Die Reaktion in alkalischer Lösung scheint anders zu verlaufen, da Berechnung und Messung nicht übereinstimmen.

Die guten Erfolge bei Uran ermutigten, dasselbe Arbeitsprinzip auch auf das Molybdän zu übertragen, für das der Vortr. früher eine elektroanalytische Methode ohne Beobachtung des Kathodenpotentials beschrieben. (Vgl. A. Fischer und J. Weise, Z. anal. Chem. 52, 540 [1912].) Das Ergebnis der nunmehr gefundenen Methode war ein gleich gutes bei Uran.

Da Uranoxyd am besten aus alkalischer, Molybdänoxyd hingegen aus saurer Lösung abgeschieden wird, so ließ sich hierauf eine sehr scharfe Trennung von Molybdän und Uran gründen.

Versuche, auch das Molybdän von Wolfram zu trennen, was auf rein chemischem Wege bisher in gleichzeitig bequemer und exakter Weise nicht gelingt, führten bisher noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis. Man ist gezwungen, das Wolfram in komplexe Form überzuführen, wodurch aber die Molybdänabscheidung verzögert wird. Auf Grund genauer Temperaturbegrenzung hofft indes der Vortr., auch dieses der Trennung von Antimon und Zinn an Schwierigkeit nicht nachstehende Problem zu lösen. Schließlich beschreibt Vortr. ein neues Verfahren, um die Acidität des Elektrolyten während der Elektrolyse mit Hilfe einer besonders konstruierten Wasserstoffelektrode zu messen.

R. Fresenius: „Erfahrungen über die Bestimmung des Eisens in Eisenerzen nach der Methode der Fachgruppe.“ Auf der vorjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau empfahl die Fachgruppe für analytische Chemie die von der Unterkommission für die Bearbeitung der Eisenerzanalyse festgelegte Arbeitsweise der Reinhardt'schen Methode zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen allgemein zur Annahme¹⁾.

¹⁾ Angew. Chem. 27, I, 9 (1914):

Am 1./3. d. J. hat das Chemische Laboratorium Fresenius die Arbeitsweise der Fachgruppe zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen allgemein aufgenommen; in den Monaten März und April d. J. haben wir mehr als 150 Erze sehr verschiedener Art und Herkunft untersucht. Über die hierbei mit der Arbeitsweise der Fachgruppe gemachten Erfahrungen kann ich berichten; die Kenntnis der Methode selbst setze ich dabei voraus.

Das Neuartige an dem Verfahren ist zunächst die Vorbereitung der Probe zur Analyse. Diese nimmt zwar sehr viel Zeit in Anspruch und bedingt eine Wasserbestimmung in einer besonderen Probe, sie bewirkt aber bei richtiger Ausführung eine unbedingt gleichmäßige Mischung, wovon wir uns verschiedentlich überzeugt haben.

Bei der Behandlung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes kann man nach der Vorschrift wählen, ob man den Rückstand mit Natriumbicarbonat schmelzen oder mit Flußsäure und Schwefelsäure abrauchen will. Im allgemeinen ziehen wir das letztere Verfahren vor. Bei Erzen, die sich sehr schwer aufschließen, rauchen wir zunächst mit Flußsäure und Schwefelsäure ab, nehmen mit Salzsäure und Wasser auf und filtrieren; der hierbei verbleibende Rückstand wird verascht und mit Natriumbicarbonat geschmolzen. Wir kombinieren also die beiden Verfahren. Es wird dann sicher ein vollständiger Aufschluß erzielt.

Nach dem Auffüllen der Hauptlösung im 500 ccm-Kolben auf Marke werden bekanntlich 100 ccm abgemessen und auf 50 ccm eingedampft. Das Eindampfen im Erlenmeyerkölbchen auf der Eisenplatte nimmt ziemlich viel Zeit in Anspruch. Wir verwenden daher mit Vorliebe die oben weiter offenen Phillipsbecher, in denen das Eindampfen rasch vonstatten geht.

Noch immer unentschieden bleibt die Frage, ob bei kupferhaltigen Erzen das Kupfer vor der Titration ausgefällt werden muß. Der Beschluß der Fachgruppe auf der letzten Hauptversammlung stellt es in das Belieben des einzelnen Chemikers, ob er die Kupferfällung ausführen will, oder nicht.

Bei einer vergleichenden Untersuchung, die ich an anderer Stelle veröffentlichen werde, war die Kupferfällung in den meisten Fällen ohne Einfluß auf den Permanganatverbrauch. Trotzdem können wir uns noch nicht dazu entschließen, die Schwefelwasserstofffällung kupferhaltiger Erze zu unterlassen; ich werde aber die Frage der Kupferfällung weiter verfolgen.

In allen Fällen, in denen das Kupfer mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, soll nach dem Beschluß der Fachgruppe auch das Titermaterial in gleicher Weise behandelt werden, um den Grundsatz zu wahren, daß Titerstellung und Untersuchung unter möglichst gleichartigen Bedingungen zur Ausführung gelangen.

Ehe wir die Methode der Fachgruppe aufnehmen, haben wir uns davon überzeugen wollen, ob bei reinem, kupferfreien Eisenoxyd die Schwefelwasserstofffällung einen Unterschied bedingt. Dabei ergaben sich bei einigen Analytikern ziemlich erhebliche Abweichungen. Diese verschwanden aber völlig, sobald nach der Schwefelwasserstofffällung vor der Reduktion mit Zinnchlorür mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde, wie dies früher üblich war. Es wurden dann ausnahmslos innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen dieselben Werte gefunden, einerlei, ob die Schwefelwasserstofffällung vorgenommen wurde oder nicht.

Da die Schwefelwasserstofffällung die Titration des Eisenoxys nicht beeinflusst, sehen wir davon ab, bei der Untersuchung kupferhaltiger Erze die Schwefelwasserstofffällung des Titermaterials vorzunehmen. Wir halten es aber für erforderlich, auch bei den Erzproben nach der Schwefelwasserstofffällung zu oxydieren.

Die Oxydation mit Permanganat ist ferner angebracht bei Walzenschlacken, Puddelschlacken, Walzensintern u. dgl. Materialien, die kohlenstoffhaltig sein können, ganz einerlei, ob die Schwefelwasserstofffällung vorgenommen wird oder nicht.

Die Methode der Fachgruppe ist zunächst nur für die eigentlichen Eisenerze ausgearbeitet, sie läßt sich aber ohne weiteres auch auf niederprozentige Erze wie Minetten, Fernieerze, Manganerze übertragen. Im Hinblick auf den

geringen Permanganatverbrauch ist es aber in diesen Fällen zweckmäßig, statt 100 ccm 200 ccm — nach dem Einengen auf 50 ccm — zur Titration zu verwenden.

Die Übereinstimmung der von verschiedenen Analytikern erzielten Werte ist bei der Methode der Fachgruppe eine sehr gute. Bei mehr als 50% der untersuchten Erze betrug die Differenz der Einzelbestimmungen nur 0,10% oder weniger, bei den übrigen meist zwischen 0,10 und 0,16%, nur in vereinzelten Fällen betrug sie etwa 0,2%. Größere Differenzen sind bei Anwendung der Methode der Fachgruppe jedenfalls nicht zulässig.

In seiner Besprechung der Methode weist Kinder²⁾ darauf hin, daß die eigentliche Arbeitsweise keinerlei wesentliche Unterschiede von der Methode der Chemikerkommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute³⁾ zeige. Dazu ist zu bemerken, daß die Chemikerkommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute die Frage der Titerstellung eingehend bearbeitet hat; eine bis in alle Einzelheiten genau festgelegte Arbeitsweise für die Bestimmung des Eisens in Eisenerzen hat sie meines Wissens nicht veröffentlicht.

Hoffentlich tragen meine Ausführungen dazu bei, der Arbeitsweise der Fachgruppe in weiteren Kreisen Eingang zu verschaffen, und regen dazu an, daß die Fachgruppe in ähnlicher Weise, wie dies bei der Eisenbestimmung geschehen ist, andere wichtige Analysenmethoden bearbeitet und festlegt.

Vorbereitungen für den internationalen Kongreß in Petersburg. 1915.

Auf Antrag des Vorsitzenden wird beschlossen, die Ergebnisse der Erhebung über die Probenahmegepflogenheiten der internationalen Analysenkommission zur Kenntnis zu bringen. Weiter wird beschlossen, den Antrag zu erneuern, daß für kommerzielle und technische Zwecke immer nur in Zeiträumen von 5 Jahren neue Atomgewichtstabellen aufgestellt werden sollen.

Aufnahme der Bearbeitung von Methoden für zollamtliche Untersuchungen in den Rahmen des Arbeitsgebietes der Fachgruppe.

Der Vorsitzende teilt mit, daß Herr Geheimrat von Buchka dienstlich leider verhindert ist, zu erscheinen und den angekündigten Vortrag zu halten. Herr Geheimrat von Buchka hatte beabsichtigt, an diesen Vortrag anknüpfend die Frage zur Beratung zu stellen, ob die Fachgruppe prinzipiell geneigt sei, die Methoden für zollamtliche Untersuchungen in wissenschaftlichem Sinne vorzubereiten oder auch Erfahrungen, die mit solchen Methoden gemacht sind, in den Fachgruppensitzungen zur Sprache zu bringen. Die Ergebnisse solcher Beratungen würden dann zum Reichsschatzamt als Material zu übergeben sein. Die Versammlung spricht sich dahin aus, daß sie eine derartige Erweiterung des Programms der Arbeit der Fachgruppe mit Freuden begrüßt, und daß sie es für richtiger hält, diese Fragen in der Fachgruppe für analytische Chemie zu beraten und nicht etwa eine besondere Fachgruppe für Zollchemie zu gründen.

Antrag auf gemeinsame Bearbeitung der Bestimmungsmethode des Phosphors in Eisenerzen, speziell in bezug auf kleine Phosphormengen.

Der Vorsitzende gibt Kenntnis davon, daß bei ihm angeregt worden ist, die eben genannte Frage in der Fachgruppe zu bearbeiten. Herr Kinder teilt mit, daß die Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute bereits mit der Bearbeitung dieser Frage begonnen habe, und spricht die Hoffnung aus, daß innerhalb Jahresfrist die Arbeiten zum Abschluß gelangt sein würden. Unter diesen Umständen wird davon abgesehen, in der Fachgruppe die Frage jetzt ebenfalls zur Bearbeitung zu bringen.

Herr Prof. Corleis regt an, die Arbeiten der Fachgruppe auf allgemeine Fragen zu beschränken und spezielle Fragen den Spezialvereinen oder -verbänden zur Bearbeitung zu überlassen. Er führt eine Reihe von Punkten an, die er als

²⁾ Stahl u. Eisen 34, 419 (1914).

³⁾ Ebenda 30, 411 (1910).

geeignet zur Behandlung in den Fachgruppensitzungen empfiehlt. Es ist naturgemäß in erster Linie die Aufgabe der Fachgruppe, allgemeine Fragen zu bearbeiten, und sie will und soll nicht in Konkurrenz mit spezielleren Vereinigungen treten, sondern eventuell nur auf die Arbeit solcher Spezialgruppen fußend, weiter bauen. Sie kann sich aber doch nicht prinzipiell gegen die Aufnahme auch von speziellen Fragen zur Bearbeitung aussprechen.

Fachgruppe für anorganische Chemie.

Sitzung 5./6. vorm. 8 $\frac{1}{2}$ Uhr im großen Hörsaal des Physikalischen Instituts.

Vorsitz. die Herren W ö h l e r und L e p s i u s, Schriftführer die Herren Q u i n c k e und R u f f.

Anwesend etwa 200 Herren.

1. Geschäftsberichte.

Der Vorsitzende erwähnt als wichtigstes Ereignis im letzten Jahre die beinahe vollendete Fertigstellung des Lexikons der anorganischen Verbindungen und seine Weiterführung durch die Deutsche Chemische Gesellschaft.

Herr L a n g e gibt im Auftrage des Herrn K u n h e i m den Kassenbericht, der mit 2300 M Bestand abschließt und von den Herren R a b e und R a s c h i g geprüft wird. Der Jahresbeitrag bleibt 2 M.

Im Vorstand verbleiben die Herren W ö h l e r (Vorsitzender), G r ü n e b e r g (Stellvertreter), E r l e n b a c h; R u f f. Wiedergewählt wird Herr K u n h e i m als Kassierer, dazu gewählt die Herren F ö r s t e r, Dresden, S t o c k, Breslau, B o s c h, Mannheim, dieser 2. stellvertretender Vorsitzender; Herr E r l e n b a c h wird Schriftführer.

2. Lexikon.

Herr W ö h l e r berichtet über den Stand des Lexikons, dessen Ergänzungsbände nun die Deutsche Chemische Gesellschaft fortführen wird, während die Fachgruppe sicher die vollen Kosten bis zur fertigen Drucklegung der 3 Bände des Werkes aufbringen kann und aus ihrem vertraglichen Anrecht am Ergebnis des Verkaufs noch 2000 M zu erwarten hat, durch welche dann Herrn H o f f m a n n eine größere Restsumme ausgezahlt werden könnte. Nachdem auch Herr L e p s i u s betont hat, daß lediglich die Fortsetzung von der Deutschen Chemischen Gesellschaft übernommen sei, bittet Herr Q u i n c k e von der Kommission besonders Herrn J o r d i s, der zuerst Dr. D u i s b e r g für das Lexikon gewonnen hat, zu danken und sich über die Ordnung der schwierigen weiteren Geldbeschaffung, die nur durch Übergang an die Deutsche Chemische Gesellschaft ermöglicht wurde, zu freuen, obwohl der Formfehler unterlaufen ist, daß die Verhandlungen ohne vorherige Anfrage bei der Kommission erfolgten. Herr L e p s i u s stimmt dem bei, daß der Vorstand des Vereins deutscher Chemiker die Kommission rechtzeitig hätte informieren sollen. Nachdem Herr W ö h l e r konstatiert hat, daß die Fachgruppe die Leistungen des Herrn J o r d i s und der Kommission voll anerkennt, wird auf Vorschlag von Herrn H a b e r die Frage, die 150 verbreiteten, weggelassenen Verbindungen, besonders bezüglich ihrer physikalischen Konstanten aufzunehmen, diskutiert; genauere Aufnahmen z. B. der Brechungsexponenten schätzt aber Dr. H o f f m a n n auf 5000–6000 M da auch Herr Dr. L e p s i u s dem beistimmt, wird die Sache vertagt. Die bisherige Kommission der Fachgruppe bleibt bis zur endgültigen Überführung bestehen.

Herr L a n g e gibt den Kassenbericht, der mit 6521 M Bestand abschließt, hierzu tritt der Restbeitrag der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit 3500 M, zusammen 10000 M, zu denen noch 2000 M evtl. Buchhändlerertrag kommen.

Die Entlastung des Vorstandes wird angenommen.

3. Internationaler Kongreß, Petersburg.

Herr W ö h l e r bespricht die Vorbereitung anorganischer und analytischer Vorträge. Herr G r o ß m a n n bittet, sich auf allgemeine Themata zu beschränken. Herr W ö h l e r und Herr S c h e n c k erklären, daß dies und die vorherige Drucklegung des Vortragsinhaltes von der Kongreßleitung beabsichtigt sei.

4. Vorträge.

O t t o R u f f: „Über die Herstellung feuerfester Geräte.“

Die Verwendung immer höherer Temperaturen in der elektrochemischen, hüttenmännischen und Beleuchtungsindustrie hat die Frage nach der Herstellung feuerfester, für Temperaturen von 2000° und mehr, und in Öfen mit reduzierender Atmosphäre brauchbarer Gegenstände zu einer immer dringenderen werden lassen. Obwohl schon mancherlei in dieser Beziehung bekannt geworden ist, gab es doch zusammenfassende, von einheitlichem Gesichtspunkt aus angestellte Arbeiten über diesen Gegenstand nicht. Dem Mangel abzuweichen, bemühte sich der Vortr., unterstützt vom Verein deutscher Ingenieure, indem er, was immer an feuerfesten Stoffen bekannt geworden ist, oder in Frage kommen konnte, auf seine Feuerfestigkeit untersuchte, und die geeignetsten unter ihnen dann auch zur Herstellung von Gefäßen verwendete (Forschungsarbeiten des Vereins deutscher Ingenieure, 1914, Heft 147). Dadurch, daß alle Stoffe unter gleichen Bedingungen erhitzt wurden, konnten vergleichbare Zahlen für die Feuerfestigkeit gewonnen werden; denn die Feuerfestigkeit eines Stoffes, welche durch die Temperaturen der Erweichung, der Verdampfung oder auch der Zersetzung näher gekennzeichnet werden kann, ist ein zu wenig scharf umschriebener und von zu viel Umständen abhängiger Begriff, als daß er anders denn in Vergleichswerten für bestimmte Verhältnisse angegeben werden könnte.

Mit Rücksicht auf die kohlend reduzierende Atmosphäre des zur Verfügung stehenden Ofens galten dann die ersten weiteren Versuche der Herstellung von Gefäßen aus Carbiden, wobei die besonders feuerfesten Carbide des Titans und Zirkons als Grundmasse Verwendung fanden. Als sich zeigte, daß solche Gefäße ohne eine Glasur nicht gut dicht zu machen waren, bemühte sich der Vortr. um die Herstellung einer solchen, und er ging dann dazu über, auch Gegenstände aus Preßkohle durch Glasieren mit Carbiden zu dichten. Das Ergebnis dieser Versuche war, ebenso wie dasjenige weiterer, welche die Erzeugung von dichten Wolframgegenständen betrafen, kein endgültiges; doch ermutigte eine Reihe von Teilerfolgen zu einer Fortsetzung der Arbeiten.

Wesentlich weiter ist der Vortr. — vor allem gemeinschaftlich mit Georg Lauschke — in der Herstellung feuerfester Geräte mit Zirkondioxyd als Grundmasse gekommen, wie er an mancherlei Demonstrationsmaterial zu zeigen vermochte. Die Schwierigkeit, Temperaturen von 2000° und darüber anders als in kohlend reduzierender Atmosphäre zu erzeugen, beschränkte das Ergebnis der Versuche zunächst zwar auf die im elektrischen Kohlerohröfen unter etwa 30 mm Druck herrschenden Bedingungen; es ist aber versucht worden, ihm durch Brennen kleinerer Tiegel in größeren Schutztiegeln auch eine allgemeinere Geltung zu verschaffen.

Es hat sich gezeigt, daß für die Porigkeit und Schwindung von Geräten aus Zirkondioxyd nicht bloß die Vorgeschichte dieses Oxydes, sondern auch die Art, wie ihm die Form gegeben wird, von ausschlaggebender Bedeutung sind, während gar manche Zusätze, solange unter vermindertem Druck gebrannt wird, erst in zweiter Linie zur Geltung kommen.

Ein Zirkondioxyd, welches nach der Herstellung nicht höher als bis etwa 1000° erhitzt worden ist, gibt, wie die vorgeführten Tabellen bewiesen, wesentlich dichtere und stärker schwindende, aber auch etwas leichter rissig werdende Scherben, als ein solches, das bei 1400° gegläht worden ist. Das beste Kennzeichen für die Beschaffenheit eines Oxydes ist dessen Raumgewicht. Zusätze von Bindemitteln, wie Stärke u. dgl., vermindern die Dichtigkeit; trotzdem ist ein Zusatz von Stärke unter Umständen von Vorteil, da er die Formgebung erleichtert. Das Formen der Probetiegel macht man, um diese möglichst dicht zu bekommen und möglichst vergleichbare Bedingungen zu schaffen, am besten durch Einstampfen des Oxydes in eine Matrize von Hand, welche so gleichmäßig als möglich ausgeführt werden muß. Die Unterschiede in der Porigkeit und Schwindung aber auch der mechanischen Festigkeit, welche durch ungleichmäßiges Einstampfen veranlaßt werden können, sind unter Umständen erheblich.

Als Zusätze kamen in Verwendung: Siliciumdioxyd,

Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Berylliumoxyd und Thor-
oxyd.

Das Siliciumdioxid verdampft, wenn unter vermindertem Druck gearbeitet wird, aus dem Scherben zum größten Teil schon unterhalb 2000° und ist als Zusatz aus diesem Grunde eher schädlich als nützlich; der Scherben wird poröser, als er ohnedies sein würde.

Das Aluminiumoxyd verdichtet den Scherben bis etwa 2000° in ganz hervorragendem Maße; bei höherer Temperatur und unter vermindertem Druck verdampft es, wie das Siliciumdioxid, und macht den Scherben dabei unter Umständen blasig. Erhitzt man Aluminiumoxyd haltende Scherben bis zum Schmelzen, so erhält man blasig aufgetriebene Reguli.

Zur Herstellung dichter, bis etwa 2000° brauchbarer feuerfester Erzeugnisse erscheint Zirkondioxyd mit einem Zusatz von etwa 1% Aluminiumoxyd sehr geeignet, wenn die Brenntemperatur der Formlinge bis etwa 2000° gesteigert wird.

Das Magnesiumoxyd verbessert die Porigkeit der Gefäße bis etwa 2200°, wenn es in kleiner Menge verwendet wird; in größerer Menge und bei höherer Temperatur bringt dessen Zusatz keinen Vorteil; das Oxyd vermag den Scherben nicht mehr weiter zu verdichten und vergrößert durch seine Verdampfung nur die Porigkeit. Nach einstündigem Erhitzen auf etwa 2400° ist das Magnesiumoxyd aus dem Scherben fast vollständig verschwunden.

Dem Magnesiumoxyd ziemlich ähnlich ist das Berylliumoxyd. Merkwürdig ist bei den Tiegeln mit mehr als 1% Berylliumoxyd der ganz außerordentlich große Verlust (unter Umständen 30% und mehr) nicht bloß an Berylliumoxyd, sondern auch an Zirkonoxyd, welchen diese beim Glühen schon bis 2000°, und noch mehr bis 2400°, erfahren.

Am günstigsten wirkt oberhalb 2000° das Thor-
oxyd, obwohl dieses Oxyd für sich allein der Reduktion in weit höherem Grade unterliegt, als alle die anderen. Selbst noch bei 2200° läßt sich die Porigkeit von Tiegeln mit etwa 1% Thordioxyd bis auf etwa 2% herunterbringen.

In umgekehrter Richtung wie die Porigkeit wird durch die Zusätze die Schwindung beeinflusst; die Unterschiede sind bei dieser aber weniger ausgesprochen. Ein noch weniger zuverlässiges Hilfsmittel für die Kennzeichnung gebrannter Zirkondioxydgegenstände ist die Bestimmung der Temperatur ihres sichtbaren Schmelzens; denn diese ist von der Vorgeschichte der Gegenstände abhängig, weil während des Brennens und auch während des Erhitzens bis zum Schmelzen mehr oder weniger viel von den Zusätzen verdampft. Man findet meist Schmelztemperaturen in der Nähe derjenigen des reinen Zirkondioxydes, d. h. gegen 2570°. Selbst ein Zusatz von Thordioxyd erniedrigt diese Temperatur nicht, obwohl Thordioxyd im Scherben verbleibt.

Im Handel sind schon mehrfach Gegenstände aus Zirkondioxyd erschienen. Insbesondere ist es das Glühlampenwerk der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, welches sehr feuerfeste Tiegel, Schiffchen, Plättchen und selbst Röhren mit einem Zusatz von 5–15% Yttererden fabriziert und manche dieser Dinge dem Vortr. zur Demonstration überlassen hat. In neuerer Zeit sind es dann auch die Wolframdrahtfabrik G. m. b. H., Berlin, und die Porzellanmanufaktur von Haldenwanger in Spandau, welche sich mit der Herstellung von Zirkongegenständen befassen. Auch die letztere, welche noch mit der Entwicklung ihrer Verfahren beschäftigt ist, hatte dem Vortr. Tiegel aus reinem Zirkondioxyd und solche aus rohem mit einem Korundzusatz, daneben aber auch glasierte Schälchen aus Zirkondioxydmischungen mit Kaolin und feuerfestem Ton zur Verfügung gestellt.

Die Scherben aller dem Vortr. bis jetzt zu Gesicht gekommenen Sachen kennzeichnet eine große Porigkeit, welche dadurch bedingt sein dürfte, daß die Sachen wahrscheinlich nur bei der verhältnismäßig niederen Temperatur der Porzellanöfen gebrannt worden sind. Man hat zwar versucht, die Porigkeit durch Zusätze von feuerfestem Ton oder von Kaolin herabzusetzen. Größere Mengen von diesen

Stoffen (über etwa 1%) verringern aber die Feuerfestigkeit von Zirkondioxydgeräten erheblich; sie machen den Scherben schon unterhalb 2000° weich und blasig, so daß die besondere Feuerfestigkeit des reinen Zirkondioxydes nicht mehr zur Geltung kommt. Verwendet man statt des reinen Oxydes rohes als Zusatz zu solchen Massen, so spielt dieses lediglich die Rolle eines Magermittels, welches besser durch das feuerfestere Aluminiumoxyd (Korund) ersetzt würde; denn das Aluminiumoxyd schmilzt erst gegen 2030°, das rohe Zirkonoxyd erweicht schon unterhalb 1900°.

Tabellen über Porigkeit, Schwindung, Gewichtsverlust beim Brennen und Schmelztemperatur der verschiedenen Mischungen, sowie auch über die Verdampfung der Zusätze vervollständigen den Vortrag.

Die Herren Sieverts und Buchner fragen über Gasdichtigkeit und Eigenschaften der Masse an.

Prof. Dr. Wilh. Moldenhauer, Darmstadt: „Über Eisen- und Chromnitrid.“ (Nach Versuchen von F. Groebe.) Der Vortr. berichtet über Versuche zur Bindung von freiem Stickstoff an Eisen und Chrom. Es wurde festgestellt, daß fein verteiltes, durch Reduktion von Eisenoxyd dargestelltes Eisen beim kürzeren Erhitzen im Stickstoffstrom kleine Stickstoffmengen — zwischen 450–850° ziemlich konstant etwa 0,25% — chemisch bindet. Bei längerer Erhitzungsdauer verringert sich jedoch bei Temperaturen oberhalb 600° die anfänglich aufgenommene Stickstoffmenge allmählich wieder sehr beträchtlich, so daß sie z. B. bei 850° nach zwölfstündigem Erhitzen nur noch etwa 0,05% beträgt. Um die geringe Stickstoffaufnahme zu erklären, wird angenommen, daß das Eisen nur so viel Stickstoff bindet, bis eine gesättigte feste Lösung von Nitrid in Eisen entstanden ist. Die Verringerung aber des Stickstoffgehaltes mit der Zeitdauer der Erhitzung ist darauf zurückzuführen, daß die Dissoziationsspannung des festgelösten Nitrides mit der Zeit anwächst, wie dies schon vom Chromnitrid bekannt ist. — Bei der Einwirkung von Stickstoff auf Chrommetall wurde neben dem bisher bekannten Nitrid CrN noch in dem Eisennitrid Fe₃N analoges Nitrid Cr₂N nachgewiesen. Letzteres unterscheidet sich von dem nur durch konz. Schwefelsäure zersetzbares Nitrid CrN durch seine Löslichkeit in verd. Salz- und Schwefelsäure. Beim starken Glühen im Stickstoffstrom geht es unter Stickstoffaufnahme in CrN über.

2. „Über die katalytische Verbrennung von Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure und Cyan zu Stickoxyd.“ (Nach Versuchen von O. Wehrheim). Es wurde festgestellt, daß sich der an Kohlenstoff gebundene Stickstoff ebenso wie der Ammoniakstickstoff durch katalytische Verbrennung in Stickoxyd überführen läßt, wobei der Kohlenstoff gleichzeitig zu Kohlendioxyd verbrennt. Man erhält bei der Verbrennung des Cyanstickstoffes nicht nur bessere Ausbeuten, als sie bei der Ammoniakoxydation erzielbar sind, sondern es spielt im ersteren Falle auch die Beschaffenheit des Katalysators sowie die Berührungsdauer des zu oxydierenden Körpers mit dem Katalysator keineswegs die ausschlaggebende Rolle, wie bei der Ammoniakoxydation. Die Tatsache, daß man bei der Cyanstickstoffoxydation noch gute Stickoxydausbeuten unter solchen Umständen erhält, unter denen Ammoniak vollständig zu freiem Stickstoff verbrannt wird, beweist, daß die Empfindlichkeit der katalytischen Ammoniakverbrennung nicht sowohl auf der weiteren Zersetzung des primär gebildeten Stickoxydes als vielmehr auf der direkten Spaltung des Ammoniaks in freien Stickstoff beruht.

Zur 1. Mitteilung redeten die Herren F. Fischer, Strauß, Sieverts und Stock in der Diskussion.

Prof. Dr. B. Lepsius: „Über das neue Verfahren zur Aufbereitung der Kohlengase von Walther Feld.“ Die Tatsache, daß Walther Feld vor wenigen Wochen am 15./3. 1914 im Alter von 52 Jahren, infolge einer Blinddarmentzündung aus dem Leben geschied, daß ferner der Ort seiner Wirksamkeit in unmittelbarer Nähe des diesjährigen Versammlungsortes Bonn, in Linz a. Rh. war, und daß das erste große Werk zur Aufarbeitung der Kohlengase nach dem Feldschen Verfahren in der Kokereianlage der Gutehoffnungshütte zu Sterkrade i. W. nunmehr vollendet ist und dem Betrieb übergeben werden soll, veranlaßt den Vortr., dieses Verfahren, das sich im Laufe der letzten

Jahre in verschiedenen Versuchsanlagen bewährt hat, in kurzen Zügen zu beschreiben.

Walther Feld ist bekanntlich der Schöpfer der Bariumindustrie gewesen, die er in Hönningen in der Nähe seiner Vaterstadt Neuwied vor 24 Jahren ins Leben gerufen hat, wo die Fabrikation von Bariumcarbonat und von Bariumsuperoxyd in zwei großen Werken betrieben wird. Der Umstand, daß die Umwandlung des Schwerspats in Bariumcarbonat über das Bariumsulfid führt, bei dessen Behandlung mit Kohlensäure Schwefelwasserstoff entweicht, veranlaßte Feld, sich mit den Verbindungen des Schwefels und mit der Lamingschen Masse zu beschäftigen die zur Entschwefelung des Leuchtgases benutzt wird. Die Beschäftigung mit dem Cyangehalt dieser Masse führte zur Konstruktion eines Apparates des „Walther Feldschen Gaswäscher“, den er zum Auswaschen des Cyans direkt aus den Kohlengasen benutzte, und der seitdem in der chemischen Industrie in vielen anderen Betrieben mit großem Erfolge verwendet wird. Mit diesen Versuchen steht die Aufnahme eines der ältesten Leuchtgasprobleme im Zusammenhange, nämlich der direkten Darstellung von Ammoniumsulfat aus den Gasen der Kokereien und Gasanstalten unter Verwendung des in diesen Gasen befindlichen Schwefels. Das Problem ist fast so alt wie die Leuchtgasbereitung selbst und besitzt eine große wirtschaftliche Bedeutung, denn mit seiner oft versuchten, aber erst durch das Feldsche Verfahren endgültig gelungenen Lösung wird die Verwendung von Schwefelsäure zur Bindung des Ammoniaks der Kohlengase vermieden, die bisher allein in Deutschland jährlich 4–500 000 t im Werte von 8 bis 10 Mill. M erforderte, während der in den Gasen reichlich vorhandene Schwefel fast unbenutzt verloren ging.

Wäscht man die Kohlengase mit einer wässrigen Ammoniumtetrathionatlösung, so wird die Tetrathionsäure durch den Schwefelwasserstoff des Gases in Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von Ammoniumthiosulfat und freiem Schwefel reduziert. Durch Verbrennen dieses Schwefels gewinnt man schweflige Säure, durch die das Thiosulfat wieder in Tetrathionat zurückverwandelt wird. Durch diesen Kreisprozeß gelingt es, den ganzen Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgehalt der Gase zu entfernen. Durch Erhitzen der gebildeten Tetrathionatlösung erhält man Ammoniumsulfat, schweflige Säure und Schwefel. Die beiden letzteren kehren in den Prozeß zurück, und das Ammoniumsulfat wird der Landwirtschaft als künstlicher Dünger zugeführt. Da diese ammoniakalische Entschwefelung der Kohlengase, bei der die Feldschen Gaswäscher wiederum gute Dienste leisten, teerfreie Gase voraussetzt, so mußte damit eine Umwandlung der Aufbereitung der Teeröle Hand in Hand gehen, bei der Walther Feld in umgekehrter Weise verfährt, als es jetzt üblich ist. Anstatt den Teer aus den Kohlengasen durch Abkühlung abzuschcheiden und ihn später in der Teerdestillation zur Trennung in seine Bestandteile von neuem zu erhitzen, schlägt Feld den Weg ein, das Pech und die Teeröle aus den heißen Gasen unter stufenweiser Abkühlung mit entsprechenden hochsiedenden Ölen unter Zuhilfenahme seiner Waschapparate auszuwaschen. Die bisher übliche fraktionierte Teerdestillation wird also durch eine fraktionierte Kondensation ersetzt, bei der zuerst das Pech, dann das Schweröl, dann Ammoniak und Schwefelwasserstoff und schließlich Mittelöl und Leichtöl nacheinander aus den Kohlengasen ausgewaschen werden, die dann ihrer Verwendung als Heizmaterial in den Koksöfen oder als Leuchtgas zugeführt werden. Diese Umwandlung der Aufbereitung der Kohlengase verbindet eine große Einfachheit der im wesentlichen in Waschapparaten ausgeführten Operationen mit erheblichen wirtschaftlichen Vorteilen und bedeutet daher einen technischen Fortschritt, der der Ammoniak- und Teerindustrie neue Wege anweist. Dem Schöpfer der Bariumindustrie werden daher auch die Teer- und Ammoniakindustrie neue Wege verdanken, und in der Entwicklungsgeschichte der deutschen chemischen Industrie wird die Lebensarbeit Walther Felds für alle Zeiten ein unvergängliches Ruhmesblatt darstellen.

Der Vortrag wurde durch Tafeln illustriert, die die einzelnen Apparate und den Gang des Verfahrens veranschaulichten.

Herr Kubierschky skizzierte in der Diskussion ähnliche Versuche, die er vor 10 Jahren unternahm

Prof. Dr. L. Wöhler, Darmstadt: „*Neue Salze der Knallsäure und Stickstoffwasserstoffsäure und die explosiven Eigenschaften von Fulminaten und Aziden* (in Gemeinschaft mit F. Martin).“ Es wurden neue Salze der Knallsäure von K, Ca, Sr, Ba, Mn^{II}, Zn, Te^I und Cd wasserfrei, in Gemeinschaft mit G. Rosenberg, gewonnen aus Knallquecksilber oder Knallsilber durch Einwirkung der betr. Metallamalgame unter Methylalkohol und nachfolgende Ausfällung aus der Lösung mit Äther. Das hochexplosive Cuprosalz entsteht in wässriger Lösung und detoniert mit scharfem Knall, wie alle Fulminate außer dem Mangansalz und dem Knallquecksilber. Die Fulminatbestimmung kann maßanalytisch mit AgNO₃ und CNSNH₄ unter gewissen Bedingungen geschehen. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind gegen Feuchtigkeit und Kohlensäure empfindlich. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Anilin beim (CNO)₂Hg und beim CNOAg normal, dem einfachen Molekül der Knallsäure CNOH entsprechend gefunden. Die Fulminate addieren bei der Darstellung unter Pyridin gleichmäßig für ein Mol. Fulminat 2 Mol. Pyridin, rein gewonnen wurden die Komplexe mit Na, Zn, Cd, Cu^I, Hg^{II}, Ag und Pb, die, außer dem Na-Salz, nur schwach verpuffen.

Von neuen Aziden wurde aus Carbonaten und ätherischem Azoimid das Mn^{II}-, Zn- und Co^{II}-Salz gewonnen, letzteres nur wasserhaltig, wie das durch Curtius bekannte Ni-Salz, und alle sind hygroskopisch und leicht zersetzlich durch Hydrolyse. Das Co-Salz ist höchstempfindlich gegen Reibung und daher gefährlicher als andere Azide, scharf detoniert das Mn-Salz, das Zinkazid verpufft nur. Dem Ferri- und Chromazid, durch Verdunsten der blutroten bzw. grünen alkoholischen Lösung erhalten, war etwas basisches Eisensalz bzw. saurer Chromkomplex beigemischt.

Als Vergleichsmaß der Initialwirkung wurde wie bei früheren Arbeiten die Menge Initialzündstoff angesehen, welche die Detonation des Sprengstoffs herbeiführt. Als initialkräftig erwiesen sich in der Reihenfolge der Wirksamkeit die Fulminate des Ag, Cd, Cu^I, Tl, Hg^{II}, von den Aziden: Cd, Ag, Pb, Cu^I, Hg^I, Tl^I, die Azide des Co^{II}, Ni und Hg^{II} wurden als zu gefährlich nicht geprüft. Die Reihenfolge der Sensibilität der zur Prüfung benutzten Sprengstoffe war bei allen Initialstoffen stets die gleiche, so daß eine spezifische Initialwirkung nicht vorliegt, nämlich: Tetranitromethylanilin, Pikrinsäure, Trinitrokresol, Trinitroresorcin, Trinitrobenzoesäure, Trinitrotoluol, Trinitroanisol und Trinitrooxytol als unempfindlichste Substanz. Die Kurven der initiiierenden Mengen in Abhängigkeit von der Sprengstoffsensibilität lassen durch Extrapolation die Menge wirkungslos verbrauchten Initialstoffes erkennen, deren relativ großer Betrag, z. B. beim Thallozid und besonders beim Knallquecksilber und Thallofulminat ihrer geringen Auslösungsbeschleunigung entspricht, nach deren Überwindung indessen das Knallquecksilber zu den kräftigsten Initialstoffen zählt. Von dieser Auslösungsbeschleunigung, sowie von der Tangente an die Kurven und ihrer Änderung hängt demnach die technische Wirksamkeit des Initialzünders ab, die am größten bei den Cd-, Ag-, Pb- und Cu^I-Salzen der beiden Säuren ist.

Zur Erforschung der Beziehung zwischen Initialwirkung einerseits und Arbeitsdichte bzw. Effektdichte (Arbeitsfähigkeit × Ladedichte: Detonationszeit) andererseits wurde die Detonationswärme der neuen und bekannten Azide bestimmt. Sie ist annähernd bei beiden Klassen für die edleren Metalle gleich groß, zwischen 57 (Tl) — 100 (Cd und Pb) Cal./Mol., bei den unedleren Fulminaten ist sie durch Carbonatbildung größer als bei den Aziden. Die Explosionstemperatur (um 3000°) und daraus der Explosionsdruck im Eigenvolumen (30 000–130 000 kg/qcm) der initiiierenden Stoffe wurde berechnet und daraus nur der Ladedichte (2–4 g/ccm) die Arbeitsdichte (150–70 kg/ccm). Die nachstehende Reihenfolge derselben bei den Aziden: Cd, Hg^I, Pb, Ag, Cu^I, Tl^I, und bei den Fulminaten: Hg^{II}, Cd, Ag, Cu^I, Tl^I, ist nicht vollkommen dieselbe wie die ihrer Initialwirkung, weil die Detonationszeit nicht gleichmäßig groß ist bei diesen Stoffen, die neben der Arbeitsdichte, aber in verschiedener Weise abhängig davon, in der

Effektdichte oder Brisanz einen wichtigen Faktor bildet, welch letztere sehr wahrscheinlich das Wesen der Initialwirkung ausmacht.

Dies wurde bestätigt durch photographische Messung der Knallwirkung auf eine Flamme, welche Dr. Martin mit äquivalenten Explosivmengen ausführte von Cd-, Ag-, Pb-, Cu^I-, Hg^I- und Tl^I-Azid, sowie Ag-Fulminat. Bei der Auswertung ergab sich der gleiche Verdichtungsgrad und damit derselbe Maximaldruck in der entstehenden Knallwelle an der Peripherie der Explosivstoffe. Gleiche Mengen Initialstoff ergaben dagegen infolge verschiedener Effektdichte, bisher undefiniert als Brisanz bezeichnet angeordnet die Reihenfolge der Initiierungsfähigkeit.

Bei der Messung der Sensibilität aller Fulminate und Azide gegen Schlag pro Einheit der Schlagfläche zeigte sich sehr stark die Abhängigkeit von der Anwendung der Menge, also von der Höhe der Schicht. Während die Empfindlichkeit der Fulminate mit zunehmender Schichthöhe durchweg geringer wird, ähnlich wie auch bei Tl-, Zn-, Mn und Cu^I-Azid, wird sie größer bei den Aziden von Pb und Hg^I, beträchtlich sogar beim Silberazid, bleibt unverändert bei Cd-Azid und bildet ein ausgeprägtes Minimum bei den Aziden von Ca, Ba, Co und Ni. Die Angabe der Schlagarbeit für eine einzige Schichthöhe oder gar nur Stoffmenge des Explosivs kann daher ein ganz falsches Bild gewähren von seinem Charakter, vielmehr gehört die ganze Sensibilitätskurve dazu. Hierin liegt offenbar auch der Grund für den Unterschied zwischen Empfindlichkeit gegen Schlag und Reibung, d. h. den Schlag in sehr dünner Schichthöhe, die aus den Kurven zu entnehmen ist. Auch die Entzündungstemperatur ist sehr abhängig von der angewandten Menge, und um so niedriger, je größer die Menge ist. Die von der Zeit bis zur Detonation unabhängige Sensibilität nähert sich schließlich mit steigender Menge asymptotisch einem Minimum, das zum Vergleich dienen muß, weil es am wenigsten von der Menge beeinflusst wird. Es wird mit etwa 0,02 g Substanz bei den untersuchten Aziden und Fulminaten erreicht. Bei den Fulminaten verläuft die Reihe der Entzündungstemperaturen (um 200° herum) ebenso wie die Schlagensensibilität annähernd parallel mit der Detonationswärme und dem chemischen Charakter der Metalle vielleicht bedingt durch den geringen Unterschied ihres physikalischen Charakters und den überwiegenden Einfluß der gleichen Knallsäurekomponente. Nur das Thallofulminat zeichnet sich als das empfindlichste aus (Detonation bei 110°) dann folgen die Fulminate von Hg^{II}, Ag, Cu^I, Cd und Mn. Die Reihe der Erdalkalien und Alkalien beginnt mit dem Ca (195°), dann folgen Sr, Ba, Na und K (237°). Bei den Aziden dagegen, die als gepreßte Pastillen verwendet wurden und durch verschieden deutlich kristallines Verhalten sich unterscheiden, ist solche Parallelität nicht vorhanden, die Reihenfolge ist vielmehr folgende: Co (148°), Ba, Ca, Sr (169°), Cu^I, Ni, Mn, Hg^I, Zn, Cd, Ag, Tl, Pb (327°), das unempfindlichste aller untersuchten Azide gegen Temperaturerhöhung. Danach sind vielmehr die Acide mit kleinem Metallatomgewicht im allgemeinen am empfindlichsten, die mit Metallen großen Atomgewichts am beständigsten.

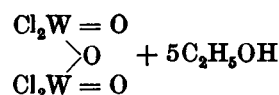
Diskussion: Herr Salmony.

Prof. Dr. Ing. A. Fischer, Aachen: „Darstellung und Eigenschaften eines Derivates des 5-wertigen Wolframs“. Im Gegensatz zu dem metallischen Wolfram, das infolge seiner physikalischen Eigenschaften insbesondere wegen seines hohen Schmelzpunktes zurzeit im Mittelpunkt des wissenschaftlichen und technischen Interesses steht, hat das Studium von Wolframverbindungen in den letzten Jahren eine bei weitem geringere Beachtung gefunden.

Insbesondere gilt dies von solchen Verbindungen, in denen das Wolfram eine geringere Wertigkeit als 6 aufweist.

Aber gerade diese verdienen infolge ihrer leichten Reaktionsfähigkeit eine größere Aufmerksamkeit. Durch Einführung von organischen Radikalen in das Molekül ist es dem Vortr. gelungen, in einem bestimmten Falle ein Derivat des 5-wertigen Wolframs zu erhalten, das zwar noch sehr reaktionsfähig aber bei weitem beständiger ist, als die bisher allein genau charakterisierten Verbindungen des 5-wertigen Wolframs, das Wolframpentachlorid und das Wolframpentabromid.

Zur Auffindung dieser Verbindung gelangte Votr. im Jahre 1911 gelegentlich eines in Gemeinschaft mit A. Roderburg angestellten Versuches, das metallische Wolfram nach einem Patente der Wolfram-Lampen-A.-G. Augsburg aus einer alkoholischen Lösung von Wolframhexachlorid abzuscheiden. Es bildete sich wider Erwarten eine wohl definierte, in lebhaft grünen Blättchen kristallisierende Substanz. Die Stoffausbeute betrug kaum 20% und ein Umkristallisieren gelang vorläufig nicht, so daß es nur mit aller Vorsicht möglich war, die Substanz zu analysieren. Durch das Studium ihrer Eigenschaften gelangte ich in Gemeinschaft mit L. Mieliich zu der Konstitutionsformel $WCl_5(OC_2H_5)_2$. Bis zu diesem Punkte sind die Untersuchungen des Votr. in der Literatur dargestellt (Z. f. anorgan. Chemie, Bd. 81). Anscheinend dieselbe Verbindung wurde geraume Zeit später von R. Reuthner unter Leitung von Prof. Dr. Hofer im Münchner Laboratorium dargestellt und von ihm mit der Formel



belegt.

Dieses abweichende Ergebnis, sowie mein Wunsch, die Verbindung zur Atomgewichtskontrolle des Wolframs heranzuziehen, veranlaßte mich, eine neue Methode zur Darstellung aufzusuchen. Es gelang, die Substanz auf rein chemischem Wege in nahezu theoretischer Ausbeute zu erhalten¹⁾.

Die Wolframhexachloridlösung war in gleicher Weise wie bisher zusammengesetzt und wurde unter Zusatz von wasserentziehenden Mitteln durch metallisches Aluminium reduziert. Dies Verfahren, bei dessen Ausfällung mich Herr Laas wirksam unterstützte, wurde aus der Konstitutionsformel abgeleitet und kann somit bis zu einem gewissen Grade die angenommene Formel bestätigen. Durch Umkristallisieren mittels eines Gemisches von Äthylalkohol, Chloroform und Chlorbenzol ließ sich die Substanz mit guter Ausbeute reinigen.

Die vom Votr. nunmehr mitgeteilten Eigenschaften, von denen insbesondere die Zersetzung der Substanz mit Wasser mit und ohne Druck, sowie ihr starkes Reduktionsvermögen, z. B. Indigolösung gegenüber hervorzuheben sind, lassen sich durch die aufgestellte Formel befriedigend erklären. Es soll jedoch nach weiteren Beweismitteln gesucht werden, bevor die Atomgewichtsbestimmung vorgenommen werden soll.

Durch Ersatz des Äthylalkohols durch den Methylalkohol ist es gelungen, wenn auch zunächst in geringerer Ausbeute eine gleichfalls grün gefärbte kristallisierte Verbindung von ebenfalls reduzierenden Eigenschaften darzustellen. Weitere Versuche mit anderen Alkoholen als Lösungsmittel sind im Gange. Schließlich eröffnen die neuen Verbindungen einen Weg, durch Hydrolyse zu dem Wolframpentoxyd zu gelangen, das bislang in reinem Zustande nicht erhalten wurde.

Diskussion: Herr Moldenhauer.

A. Koenig: „Über die Aktivierung des Stickstoffes.“ Triftige Gründe zwingen uns zu der Annahme, daß bei Reaktionen des gewöhnlichen Stickstoffes eine primäre Aufspaltung der zweiatomigen Moleküle erfolgt. Eine spontane Dissoziation $N_2 \rightleftharpoons 2N$ analog der Dissoziation des Joddampfes ist beim Stickstoff selbst bei den höchsten uns zugänglichen Temperaturen physikalisch nicht nachzuweisen; erst in der elektrischen Entladung wird unter der Stoßwirkung enorm rasch bewegter Ionen das Stickstoffmolekül zersprengt. Reaktionen, die auf thermischem Wege nur zu einem sehr geringen Umsatz führen, wie z. B. die Bildung von Stickoxyd oder Cyanwasserstoff aus den Elementen, ergeben wesentlich bessere Ausbeuten, wenn von der elektrischen Entladung Gebrauch gemacht wird. Wir dürfen deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß bei diesen elektrokinetischen Reaktionen des elementaren Stickstoffes freie N-Atome mit oder ohne elektrische Ladung als Zwischenprodukte auftreten. Da sie bei der Reaktion verbraucht werden, ist ihr Nachweis nicht ohne weiteres möglich. Erst vor 3 Jahren ist es Prof. R. J. Strutt, dem Sohne von Lord Rayleigh, gelungen, den einatomigen,

¹⁾ Zum D. R. P. angemeldetes Verfahren.

aktiven Stickstoff zu entdecken. Er knüpfte an bekannte Arbeiten über das gelbe Nachleuchten an, welches in reinem Stickstoff von geringem Druck nach Durchgang elektrischer Entladungen, insbesondere Kondensatorfunken, beobachtet wird. Während dieses Leuchten meist einer Verunreinigung des Gases durch Spuren Sauerstoff oder Stickoxyd zugeschrieben wurde, zeigte *Strutt*, daß es um so glänzender auftritt, je reiner der Stickstoff ist, und daß im Bereiche dieses Nachleuchtens das Gas starke chemische Reaktionsfähigkeit zeigt, ähnlich wie in der Entladungsbahn selbst. Es reagiert mit Phosphor, mit Metallen, mit Stickoxyd, Kohlenwasserstoffen usw.

Als Ursache des Leuchtens sieht *Strutt* die mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufende Rekombination der freien Stickstoffatome zu zweiatomigen Molekülen an. Diese Geschwindigkeit wächst mit steigendem Druck und mit fallender Temperatur. Der Vorgang kann danach nicht monomolekular sein; *Strutt* nimmt der Einfachheit halber bimolekularen Verlauf an und formuliert die Reaktion: $2N = N_2$.

Daß in dem nachleuchtenden aktiven Stickstoff die von der Entladung übriggebliebene Ionisation des Gases nur eine untergeordnete Rolle spielt, zeigte *Strutt* durch einen besonderen Versuch, bei dem die Ionen elektrostatisch entfernt wurden: das Leuchten blieb unverändert, und die Menge der Ionen entsprach noch nicht dem tausendsten Teil der durch ihre Reaktionsprodukte nachgewiesenen Anzahl aktiver N-Atome.

Immerhin konnte noch der Einwand erhoben werden, daß die beobachteten Reaktionen auf Rückstauung des dem Stickstoff zugemischten Gases oder Dampfes bis in die Entladungsbahn (infolge der explosionsartigen Stöße der Funkenentladung) oder auf Partialentladungen durch die bereits gemischten Gase bedingt sein könnten. Um hier Klarheit zu schaffen, haben *Koenig* und *Elöd* den Stickstoff statt mit disruptiven Entladungen mit Gleichstromglimmbogen behandelt; dabei waren also Nebenentladungen, sowie Gasstöße ausgeschlossen. Bei geeignetem Gasdruck (2, bis 20 mm Hg) und nicht zu kleiner Strömungsgeschwindigkeit zeigte der Stickstoff glänzendes Nachleuchten und gab alle Reaktionen des nach *Strutt's* Methode erhaltenen aktiven Stickstoffes: Zersetzung von Stickoxyd, Nitridbildung mit Quecksilberdampf, Blausäurebildung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die genannten Reaktionen sind der stärkste Beweis, daß tatsächlich der Stickstoff aktiviert wurde, sie sind durch etwaige spurweise Verunreinigungen des Gases nicht zu erklären.

Diskussion: die Herren *Haber*, *Weber*, *Stede*.

A. Sieverts, Leipzig: „*Palladium, Palladiumlegierungen und Wasserstoff*.“ Die meisten älteren Arbeiten beschäftigen sich mit der Wasserstoffabsorption des Palladiums bei niedrigen Temperaturen. Insbesondere von *Hoitsema* ist die Abhängigkeit der Absorption von Druck und Temperatur ausführlich untersucht worden. Er prüfte verschiedene Proben Palladiummohr und -schwamm von 0–250° und eine Palladiumfolie bei 100°. Alle Formen des Palladiums ergeben ähnliche Isothermen und Isobaren der Wasserstoffabsorption, aber die quantitativen Beträge der Absorption sind stark abhängig von der „Natur“ des angewandten Palladiums. Soweit die neuen Versuche den gleichen Bedingungen entsprachen wie bei *Hoitsema*, bestätigten sie seine Resultate durchaus. Es wurde festgestellt, daß das Absorptionsvermögen eines Palladiummohrs durch Erhitzen auf mehr als 400° allmählich herabgesetzt wird, daß aber die Gestalt der Absorptionskurven annähernd die gleiche bleibt. Insbesondere ist für ein Druckintervall, dessen Umfang von der Temperatur abhängt, die Beziehung zwischen dem Druck p und der absorbierten Menge m $m = k\sqrt{p}$ für den geglühten Mohr annähernd gültig, auch die Gestalt der Isobaren für Wasserstoff von Atmosphärendruck bleibt ganz ähnlich.

Während im Mohr und Schlamm schlecht definierte Präparate vorliegen, gibt das kompakte chemisch reine Palladium in Form von Draht für jeden Druck und jede Temperatur bestimmte reproduzierbare Zahlen. Die von der Gewichtseinheit aufgenommene Menge Wasserstoff ist dabei unabhängig von der relativen Oberfläche des

Drahtes. Der Absorptionsvorgang ist ein echter Lösungsvorgang. Die Absorption des Wasserstoffs von Atmosphärendruck nimmt mit steigender Temperatur zwischen 100 und 140° sehr rasch ab, fällt dann langsamer und ändert sich zwischen 700° und dem Schmelzpunkt nur noch wenig. Bei 1550°, dem Schmelzpunkt, ist das Absorptionsvermögen des flüssigen Metalles kleiner als das des festen; in Wasserstoff erstarrendes Palladium spritzt deshalb nicht, es ist gasaltig, aber dicht. Für niedrige Drucke ist soweit die Versuche reichen (bis 137° abwärts), die absorbierte Menge m annähernd der Quadratwurzel aus dem Druck p proportional, genauer läßt sich die Beziehung ausdrücken durch die Gleichung $m = k_1\sqrt{p} + k_2p$. Sie ist zunächst eine reine Interpolationsformel, läßt sich aber physikalisch-chemisch durch die Annahme deuten, daß die Wasserstoffmoleküle und Atome in der Gasphase und in der metallischen Lösung sich im Dissoziationsgleichgewicht befinden. Auf Grund dieser Annahme läßt sich auch die Dissoziationskonstante des gelösten Wasserstoffs berechnen, sie ist bei 137° am höchsten und ändert sich zwischen 300 und 800° nur wenig. Da aber für die Gleichung nur ein bestimmtes Druckintervall gültig ist (das bei 137° eine Atmosphäre erreicht und mit steigender Temperatur größer wird), so haben auch die daran geknüpften theoretischen Betrachtungen nur bedingten Wert, und eine befriedigende Erklärung der von *Hoitsema* gefundenen eigentümlichen Druckabsorptionskurven steht zurzeit noch aus.

Die qualitative Ähnlichkeit zwischen Palladiummohr und -schwamm einerseits und dem kompakten Palladium andererseits macht es wahrscheinlich, daß die Wasserstoffabsorption in beiden Fällen im wesentlichen der gleiche Vorgang ist. Es ist am einfachsten, sich vorzustellen, daß ein Palladiummohr je nach der Darstellung aus wechselnden Mengen amorphen und kristallinischen Metalles besteht. Beide Modifikationen haben als Lösungsmittel für Wasserstoff ganz verschiedenes Absorptionsvermögen. Durch Erhitzen geht der Mohr allmählich in die kristallinische Modifikation mit geringerer Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff über. Vielleicht hat bei niedrigen Temperaturen der Palladiummohr außerdem die Fähigkeit, Wasserstoff an der Oberfläche zu adsorbieren; durch Glühen wird die Oberfläche verkleinert, und die Absorption herabgesetzt.

Wenn das kompakte Palladium in bezug auf die Gleichgewichtswerte der Wasserstoffabsorption als definierte Substanz gelten kann, so ist das keineswegs der Fall in bezug auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme. Zwar nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit des Palladiumdrahtes mit wachsender Temperatur rasch zu und verläuft oberhalb 300° sehr rasch, bei höheren Temperaturen sogar momentan. Aber bei Temperaturen unter 300° ist sie sehr abhängig von der Vorbehandlung des Metalls, sie kann sogar auf Null sinken: das Palladium wird inaktiv. Eine ausreichende Erklärung dafür gibt es bisher nicht, ebenso wenig ein sicheres Mittel, um das Metall wieder zu aktivieren. Häufig gelingt das durch Glühen an der Luft im Wasserstoff oder im Vakuum. Messungen der Absorptionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur ergaben, daß die Geschwindigkeit der Aufnahme bei konstantem Wasserstoffdruck von 1 Atmosphäre sich durch eine Gleichung erster Ordnung darstellen läßt; bezeichnet man die zur Zeit t aufgenommene Wasserstoffmenge mit x und den Sättigungswert für den gegebenen Druck bei der Versuchstemperatur

mit S , so gilt $\frac{dx}{dt} = K(S - x)$. Die gemessene Geschwindigkeit

gehört also offenbar zu einem Diffusionsvorgang. Die Konstante K kann an einem und demselben Präparat sehr verschiedene Werte annehmen, die maßgebenden Bedingungen dafür sind auch hier noch unbekannt, das Inaktivwerden ist nur der Sonderfall, für den $K = 0$ wird. Ungeglühter Palladiummohr absorbiert auch bei tiefen Temperaturen rasch, durch Glühen wird die Aktivität kleiner.

Bei der Untersuchung eines technischen Palladiumdrahtes waren Absorptionsszahlen gefunden, die alle 10–20% niedriger lagen als beim chemisch reinen Draht. Die wahrscheinlichen Verunreinigungen (Pt und Rh) schienen also das Absorptionsvermögen zu vermindern. Versuche von

Graham und spätere von Berry sprachen ebenfalls dafür, daß Metalle, die mit dem Palladium legiert werden, die Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff herabsetzen. In der Tat fanden wir bei der Untersuchung der Platin-Palladiumlegierungen diese Vermutung bestätigt. Die relative Löslichkeitserniedrigung ist um so größer, je tiefer die Temperatur, und je höher die Platinkonzentration ist. Völlig unerwartete Ergebnisse wurden mit den Legierungen Palladium-Silber und Palladium-Gold erhalten. Hier nimmt die Löslichkeit durch das Zusatzmetall bis zu einem Maximum erheblich zu, und zwar relativ um so mehr, je tiefer die Temperatur liegt; bei weiter zunehmender Konzentration an Silber oder Gold aber sinkt die Löslichkeit sehr rasch auf ganz niedrige Beträge. Diese Ergebnisse sind um so überraschender, als Silber und Gold keinen Wasserstoff lösen, während das Platin ein geringes Lösungsvermögen für Wasserstoff hat. Soweit die Versuche reichen, geben die Beziehungen zwischen Druck und Absorption und für die Absorptionsgeschwindigkeit bei den Legierungen die gleichen Regelmäßigkeiten wie beim reinen Palladium.

Diskussion: die Herren Stern, Wöhler.

Gemeinsame Sitzung der Fachgruppe für anorganische und organische Chemie.

Freitag, 5./6., nachm. 2 $\frac{1}{2}$ Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts.

W. Schlenk: „Über Metalladditionen an ungesättigte Verbindungen.“ Der Vortr. gibt zunächst einen Überblick über die von ihm und seinen Mitarbeitern ausgeführten Additionen von Alkalimetall an die Atomgruppen $>C=C<$, $>C=N-$, $-N=N-$ und $>C=O$ und erläutert durch einige Versuche seine Arbeitsmethode. Bezüglich der Kohlenstoffdoppelbindung berichtet er über eine beobachtete 1,4-Addition, welche beim Diphenylbutadien, $C_6H_5 \cdot CH=CH-CH=CH \cdot C_6H_5$, eintritt. Die ungesättigten Gruppen $>C=N-$ und $-N=N-$, also die Gruppen mit zweifach gebundenem Stickstoff, haben sich als ganz besonders befähigt erwiesen zur Metallanlagerung, die sich hier auch bei rein aliphatischen Verbindungen meistens recht prompt vollzieht. So gibt z. B. Azomethan glatt sym. Dinatriumdimethylhydrazin.

Im zweiten Teil seiner Ausführungen berichtet der Vortr. über das Verhalten von dreiwertigem Kohlenstoff und zweiwertigem Stickstoff gegen Alkalimetall. Die Triarylmethyle addieren meistens glatt 1 Atom Alkalimetall unter Bildung intensiv gefärbter metallorganischer Verbindungen. So liefert z. B. Triphenylmethyl das orangefarbene Triphenylmethylnatrium, $(C_6H_5)_3CNa$. Die Lösungen dieser Verbindungen in Äther zeigen neben auffallend intensiven Farben als besondere Eigentümlichkeit elektrische Leitfähigkeit. Diese Leitfähigkeit rührt nicht, wie zu vermuten, von einer einfachen Ionenspaltung $R_3C^- + Na^+$ her, sondern hat eine Komplexbildung $[R_3 \equiv C]_m Na_{m-1}] Na$ zur Ursache. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der Leitfähigkeit verschieden konzentrierter Lösungen. Mit zunehmender Verdünnung sinkt nämlich die Leitfähigkeit ganz anormal stark, so daß man für die Lösung eine Zustandsveränderung — Zerfall der elektrolitisch dissoziierbaren Komplexe — annehmen muß.

Auch der Diarylstickstoff vermag Alkalimetall zu addieren. So erhält man bei der Einwirkung von Natrium auf die Lösung von Tetraphenylhydrazin Diphenylaminnatrium, $(C_6H_5)_2NNa$.

Prof. Dr. Wolf J. Müller: „Über eine explosible arsenhaltige Substanz.“ Als Zerfallsprodukt entstanden in einem verbleiten, schmiedeeisernen Apparat, in welchem sich stark arsenhaltige Schwefelsäure von ca. 30° Bé, ca. 35% H_2SO_4 , befand, und dessen Verbleitung an einzelnen Stellen durchgefressen war, auf dem Eisen schwarze Abscheidungen. Diese explodierten beim Berühren mit einer Stichflamme oder beim Reiben mit einem harten Gegenstand — Meißel oder Feile — unter Funkensprühen und Verbreiten eines nach Knoblauch riechenden, dichten Rauches.

Zur Untersuchung wurde ein Teil vorsichtig abgebröckelt, er enthielt wechselnde Mengen von Eisen, Blei und hauptsächlich Arsen. Beim Erhitzen im Kölbchen zeigte

sich auch unter Kohlensäure das Erglühen und die charakteristische Zerfallserscheinung, welche demonstriert wurde, wobei gelbes Arsen sublimierte.

Eine Untersuchung der Substanz durch Erhitzen im Vakuum der Töplerpumpe ergab, daß Wasserstoff in der Abscheidung nicht vorhanden war; Salzsäure 1,15 greift den Stoff nicht an, durch Auswaschen mit Salzsäure steigt der Arsengehalt auf 43%. Es handelt sich offenbar um eine instabile (energiereiche) Form; die Frage, ob es sich um eine Arsenbleilegierung oder um ein Analogon zum explosiven Antimon handelt, das nur zufällig mit Blei und Eisen gemischt ist, muß noch offen gelassen werden.

Fachgruppe für Gärungschemie.

Sitzung 5./6. vorm. 10 $\frac{1}{2}$ Uhr im großen Hörsaal des Physiologischen Instituts.

I. Geschäftliches.

Zunächst erstattet den Jahresbericht Geheimrat Delbrück. Der erste Punkt betrifft die Ausbildung der Gärungschemiker. Diese Frage ist im vergangenen Jahre weiter bearbeitet worden. Aus den Verhandlungen seien folgende Punkte als die wesentlichsten Ergebnisse aufgeführt:

a) Am 3. April 1913 tagte in Berlin die von der Fachgruppe für Gärungschemie und dem Verein deutscher Brauerei- und Mälzereibetriebschemiker für die Bearbeitung der Ausbildungsfrage eingesetzte Kommission.

b) Die Vorschläge der Kommission wurden in einer gemeinsamen Sitzung der Fachgruppe für Gärungschemie und des zu a) genannten Vereins (am 17./9. 1913 in Breslau) zur Beschlußfassung vorgelegt.

c) Gemäß den Satzungen des Vereins deutscher Chemiker hat der Berichterstatter den zu b) gefaßten Beschluß am 28./2. 1914 dem Vorstand des Vereins deutscher Chemiker unterbreitet (Referent: Herr Geheimrat Hempel, Dresden); der Vorstand hat jedoch erklärt, dem Beschluß keine Folge geben zu können. Die Begründung hierfür ist den Mitgliedern der Kommission unter den 24. März d. J. mitteilt worden. Zugleich hat der Berichterstatter in einem an die Mitglieder der Kommission gerichteten Rundschreiben erklärt, daß er von einer weiteren Bearbeitung der Ausbildungsfrage durch die Kommission abrate, auch die übrigen die Fachgruppe für Gärungschemie vertretenden Mitglieder der Kommission, die Herren Prof. Dr. Lintner, München, Geheimrat Reinkens, Braunschweig, und Prof. Dr. Vogel, Weihenstephan, haben sich dieser Auffassung des Berichterstatters in den Grundzügen angeschlossen. Die den Verein deutscher Brauerei- und Mälzereibetriebschemiker vertretenden Kommissionsmitglieder haben sich ihre weitere Stellungnahme vorbehalten.

d) Bei Gelegenheit einer Neubearbeitung der Lehrpläne an der Königlichen landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin hat der Berichterstatter die Anregung zur Schaffung von Spezialstudienplänen für Mature gegeben, welche die Erlangung des Doktorgrades an der Hochschule zum Ziel haben, und den Entwurf eines achtsemestrigen Studienganges dem Lehrerkollegium der Hochschule unterbreitet. Der Entwurf sieht in großen Zügen folgendes vor: I. Vollstudium der Chemie bis zur Ablegung des Verbandsexamens in organischer und anorganischer Chemie (4 Semester).

II. Teilung des Studienganges für die Spezialausbildung an einem der folgenden Institute (5. und 6. Semester): Institut für Gärungsgewerbe, Institut für Zuckerindustrie, Versuchsanstalt für Getreideverarbeitung, gemäß den dort bestehenden Lehrplänen nebst Ergänzungsvorlesungen an der landwirtschaftlichen Hochschule.

III. Ausführung einer selbständigen wissenschaftlichen Arbeit zwecks Promotion (7. und 8. Semester).

Die Verhandlungen für die Schaffung solcher Spezialstudienpläne sind im Gange, desgleichen Verhandlungen zur Erlangung des Promotionsrechtes für die landwirtschaftliche Hochschule, bzw. zwecks Abschluß des Studiums gemäß I.—III. durch die Promotion an einer technischen Hochschule. Für diese Studienrichtung ist der nachstehende Plan entworfen:

I. a) Vier Semester technische Hochschule bis zur Ablegung des Verbandsexamens für Chemiker oder statt dessen Diplomvorexamen.

b) Ein Semester Bau- und Maschinentechnik.

Bemerkung: Der Gesamtstoff zu a) und b) eventuell angemessen auf die 5 Semester zu verteilen.

II. Studium an der Königlichen landwirtschaftlichen Hochschule.

Drei Semester zur Ausbildung in Gärungschemie und Mikrobiologie und zur Ausführung der Diplomarbeiten.

III. Neuntes bis zehntes Semester eventuell der Doktorarbeit an der Königlichen landwirtschaftlichen Hochschule.

Ich kann hierbei feststellen, meine Herren, daß die technische Hochschule in Berlin ein großes Entgegenkommen gezeigt hat. Die Sache muß aber noch durch die Ministerien gehen, und deshalb schweben die Verhandlungen noch.

Das also ist geschehen in bezug auf die Ausbildung der Gärungschemiker. Der nächste Punkt betrifft die Unterkommission für Malzanalyse.

Sie hat neue Vereinbarungen für Malzanalysen ausgearbeitet und diese der Hauptkommission zur Beschlußfassung unterbreitet.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Zahl der Mitglieder der Fachgruppe für Gärungschemie zurzeit 74 beträgt gegen 78 im Vorjahre.

Eine Diskussion knüpfte sich an den Jahresbericht nicht.

Es folgt die Neuwahl für die satzungsgemäß ausscheidenden Vorstandsmitglieder. Dr. Bode, Berlin: Um Ordnung in diese Sache zu bringen, sollen jetzt die 4 Herren Delbrück, Lintner, Bauer und Eckhardt ausscheiden, und die neugewählten Herren sollen 2 Jahre im Vorstand bleiben. Im nächsten Jahre sollen dann die anderen 4 Herren ausscheiden und für diese eine Wahl ebenfalls auf 2 Jahre stattfinden.

Prof. Windisch: Ich stelle den Antrag, die ausscheidenden 4 Herren wieder zu wählen.

Die 4 Herren werden wiedergewählt.

Es folgt dann die Vorbesprechung betreffend den IX. internationalen Kongreß für angewandte Chemie, 8.—14. August 1915 in St. Petersburg.

Anträge werden nicht gestellt.

Der geschäftliche Teil ist damit erledigt.

Prof. Dr. Schönfeld, Berlin: „Entziehungskuren bei Hefen“. Die zur Bierbereitung verwendete Hefe ist eine vollernährte, oftmals überernährte. Den Zwecken der Bierbereitung ist dieser Zustand allermeist entsprechend. Die voll ernährte Hefe nimmt nur kleine Anteile von Stickstoff aus der Würze heraus, so daß im Bier noch ein erheblicher Bestand zurückbleibt, wodurch dasselbe einen höheren Nährwert erhält. Im allgemeinen sind unter den günstigsten Bedingungen nur 45—65% von dem in der Würze vorhandenen Gesamtstickstoff durch die Hefe assimilierbar. Bei der Bierbereitung sind derartige günstige Bedingungen aber nicht annähernd vorhanden. Nur 15—30% werden assimiliert. Diese geringe Assimilierbarkeit hängt einerseits mit der Art der Gärführung, mit der Beschaffenheit der schwachen Vermehrung und den Rasseigenschaften der Hefe zusammen. Sie ist aber auch im erheblichen Maße mitbedingt durch den Stickstoffreichtum der Nährlösung. Die Hefe ist zu gut ernährt, vielfach überernährt. Je größer aber die Überernährung, um so träger wird die Hefe in ihrer Arbeit, Vermehrungsfähigkeit und Vergärung. Solcher Zustand ist aber gewöhnlich nicht erwünscht, namentlich nicht bei hellen Bieren. Eine Änderung läßt sich z. B. erzielen durch Veränderung des Nährstoffgehaltes der Würze. Diese wieder ist erreichbar durch Verwendung stickstoffarmer Malze, mit geringem Gehalt an Mineralbestandteilen. Ferner durch geeignete Maßnahmen bei der Würzegewinnung: Einschränkung des Eiweißabbaues, andererseits Erhöhung des Zuckergehaltes durch weitgehenderen Stärkeabbau. Untersuchungen in den letzten Jahren haben hierin wesentliche Vertiefung unserer Kenntnisse zur Folge gehabt.

Dem von Hayduck aufgestellten Satz, daß die Hefe mit zunehmender Verwendung in der Brauerei eiweißreicher wird, muß man im großen und ganzen zustimmen. Man erkennt die ständige Eiweißzunahme besonders deutlich bei der Einführung von Reinzuchthefen. Mit niedrigem,

durch die Art der Züchtung in den Reinzuchtapparaten bedingten Eiweißgehalt werden sie nach und nach bis zu einem durch die jeweiligen Verhältnisse bedingten, bestimmten Höchstgehalt mit Eiweiß angereichert. Ein Beweis war auch z. B. in der Einführung der durch Lüftungsverfahren in der Zuchtanstalt der V. L. B. gewonnenen obergärigen Brauereihefe gegeben, welche ebenfalls eiweißarm in den Brauereibetrieb eingeführt, allmählich aber in ihrem Eiweißgehalt mehr oder minder starke Zunahme erfuhr. Durch die Anreicherung mit Eiweiß werden nun aber die Hefen unter Umständen für den praktischen Betrieb weniger geeignet. Sie entarten. Diese Entartung kann sich nach verschiedener Richtung äußern, entweder in einer zu hohen oder zu niedrigen Vergärung, in einer Verschlechterung oder zu guten Form des Bruchs, schließlich auch in einer zu lockeren, suppigen Lagerung der Hefe. Bei den mit niedrigem Eiweißgehalt eingeführten Reinzuchthefe wird die anfangs sehr hohe Vergärung mit fortschreitender Führung und zunehmendem Eiweißgehalt nach und nach niedriger. Abgesehen hiervon lassen sich indessen folgende Beziehungen aufstellen. Die stark sprossenden Hefen sind im allgemeinen auch stark gärende, umgekehrt die schwach sprossenden schwach gärende. Die Hefen mit starkem Sproßstum sind eiweißreich, was durch die Untersuchungen der in der Hochschulbrauerei geführten Rassen „K, H, L und U“ dargetan ist. Die schwach sprossenden Rassen sind eiweißarm, wie bei den Rassen „D und M“ der Hochschulbrauerei festgestellt wurde. Die eiweißreichen zeigen leicht Neigung zur Bruchbildung. Verstärkt sich diese mehr und mehr, hervorgerufen durch stärkere Eiweißaufnahme, so läßt die Sprossung nach, aber auch die Vergärung. So findet man gerade, daß starke Bruchhefen in der Praxis meist niedrig vergären. Übermäßige Ernährung führt aber zu einer starken Beschränkung der Gärfähigkeit. Die Hefe ist dann, wie der Praktiker zu sagen pflegt, entartet. Solche Entartung hat man besonders im Jahre 1913 beobachtet. Eine umgekehrte Art der Entartung stellte ich im Jahre 1912 fest.

Um solche Hefen wieder für die Zwecke der Bierbereitung geeigneter zu machen, gibt es eine Reihe von Mitteln, welche mehr oder weniger imstande sind, der Hefe einen Teil ihres Eiweißgehaltes zu entziehen. Dazu gehören das Lüften der Würze, wärmeres Führen, die Verwendung großer Mengen Hefe zum Anstellen, das mehrmalige Überschlachten. Doch nicht immer bringen sie einen für die Praxis erwünschten Erfolg. Wirksamer ist dann eventuell ein Hefenwechsel, wenn er eine den Verhältnissen angepaßtere Hefenrasse zuführt. Aber auch dieses Hilfsmittel versagt des öfteren. Erinnert sei nur an die Verhältnisse des Jahres 1913, wo nicht selten eine typische, hochvergärende, zur Bruchbildung wenig geeignete Rasse in manchen Betrieben völlig versagte, während sie z. B. in den diesjährigen Würzen wieder durchaus die erforderlichen hochvergärenden Eigenschaften bewies. Ob und in welcher Weise die Einwirkung auf die Hefe, bzw. der Hefenwechsel von dem gewünschten Erfolg begleitet ist, oder eine Änderung der Nährstoffzusammensetzung der Würze mehr Erfolg verspricht, hängt von den Umständen ab, und läßt sich nur von Fall zu Fall entscheiden.

Auf die Hefe unmittelbar einzuwirken, um ihr einen Teil ihres Eiweißgehaltes zu entziehen, versuchte zuerst in exakter Weise Hayduck. Durch starke Aussaat, Anwendung hoher Gärtemperatur und starker Lüftung gelang es ihm, den Eiweißgehalt erheblicher herabzusetzen. Wirksamer war aber noch die Verwendung von Zuckerlösung statt Würze. Die Entziehungskuren hatten indessen nur momentanen Erfolg, aber keinen für die Dauer, da die Hefen im Betriebe ihre neu erworbenen Eigenschaften schon gleich bei der ersten Gärung wieder verloren. Wie dann später Delbrück, Reinke und Hayduck nachgewiesen haben, ist es auch möglich, durch Zusatz von Trub, Trebern, Spänen usw., welche als bewegende, Kohlensäure entfernende Mittel wirken, die Hefen zu starkem Wachstum zu reizen. Auch der Zusatz von Malzmehl wirkt in gleicher Richtung. Indes darf man nach Untersuchungen des Referenten nicht nur eine mechanische Wirkung des letzteren Mittels annehmen, sondern muß auch eine wesentliche

chemisch physiologische zugrunde legen. Verwendet wurde z. B. Malzmehl im Betrage von 200 g, welches mit 5 l Wasser zu einem Liter breiiger Hefe zugesetzt und dann 20 Stunden lang in Berührung gelassen wurde.

Der direkte Einfluß dieser starken Kur machte sich in einer Entziehung von 10–15% Eiweiß bemerkbar. Im Unterschied zu den Beobachtungen Hayducks hielt die Einwirkung längere Zeit bei der Führung der Hefe im Betriebe an. Nach vielmaliger Benutzung hatte die Hefe immer noch einen um 2–8% niedrigeren Eiweißgehalt als die nicht behandelte. Die Beeinflussung zeigte sich außerdem in einer sehr starken Erhöhung des Vergärungsgrades. Ein Erfolg, der nach Versuchen Hayducks vielfach als zweifelhaft angesehen werden mußte. Eine Variation der Kur, darin bestehend, daß Malzmehl nach 6stündigem Einteigen mit Wasser direkt der Würze im Gärbottich beim Anstellen der Hefe zugesetzt wurde, hatte den gleichen Erfolg. Die Wirkung auf die Hefe bestand zwar nicht allein in der Erhöhung der Vergärung und in der Abnahme des Eiweißgehaltes, sondern auch in der Erhöhung der Triebkraft. Auch diesbezüglich weichen diese Beobachtungen zum Teil von den Hayduckschen Untersuchungsergebnissen ab. Allerdings besteht auch in der Anordnung der Kur ein Unterschied, insofern, als das der Hefe zugesetzte Malzmehl auch mit dieser in die Würze gelangte. Es muß also diesen Beimengungen ein Teil der Wirkung, wenn nicht sogar ein erheblicherer, auf die Triebkraft beigemessen werden. Übereinstimmend waren die Versuchsergebnisse, gleichgültig, ob hoch oder niedrig vergärende Hefen zur Verwendung gelangten. In aller jüngster Zeit wurde nun auch versucht, die Wirkung von Vorderwürzen auf die Entziehung von Eiweiß zu erproben. Bei der Versuchsanstellung bei welcher 15 l Hefe mit 20 l Vorderwürze bei Gärkellertemperatur 4–5mal hintereinander vergoren wurden, war es ebenfalls wieder möglich, der Hefe Eiweiß in großen Mengen (8–12%) zu entziehen. Die starke Eiweißabnahme blieb indes bei der Führung der Hefe in der Praxis nicht lange bestehen, ging vielmehr schon nach der ersten Führung erheblich zurück, hielt aber doch in verminderter Form längere Zeit vor, was wiederum für die Gültigkeit des Satzes spricht, daß die Hefe bei der Bierbreitung das Bestreben hat, einem Höchstzustand im Eiweißgehalt nahe zu kommen. Bei diesen Kuren war dann außerdem noch bemerkenswert, daß neben Eiweiß auch Mineralbestandteile in erheblichen Mengen entzogen wurden. Diese Anteile bezifferten sich auf 10–15% des Wertes. Merkwürdigerweise hatte die Hefe diese Minderung in den anorganischen Bestandteilen schon nach Beendigung der ersten Gärung im Betriebe annähernd wieder eingeholt. Inwieweit es möglich sein wird, diese Kuren so auszubauen, daß sie dauerhafteren Erfolg haben, müssen weitere Versuchsanstellungen erst lehren.

Dr. Wločka, Lützenscha: Ich habe mich schon im vorvorigen Jahre auch mit der Frage des Eiweißgehaltes in den Hefen beschäftigt und kann die Resultate von Prof. Schönfeld nur bestätigen. Sehr wichtig wäre es, wenn man der Frage des Salzgehaltes die Aufmerksamkeit zuwendete. Ich konnte das damals nicht näher prüfen, will aber die Prüfung dieser Frage wieder aufnehmen. Der Praktiker will ja eben Mittel haben, um die auftretenden Kalamitäten zu beseitigen, und der Eiweißgehalt scheint ja dabei eine große Rolle zu spielen. Woran das liegt, weiß ich nicht, vielleicht ist es der Mangel an Stoffen, die durch eine starke Eiweißaufnahme verdrängt sind.

Geheimrat Delbrück: Ich möchte eine Rätselfrage stellen. Aus welchen Stoffen besteht die Hefe? Mein Kollege Meisenheimer beschäftigt sich seit 4 Jahren mit dieser Frage, und ich hoffe, daß jetzt eine Publikation darüber erscheinen wird. In der Chemischen Gesellschaft stellte ich fest, daß ein wesentlicher Bestandteil der Hefe den Chemikern unbekannt war, der Alkohol. Selbst die Gärungschemiker kannten ihn nicht. Man kann ihn aus der Hefe auswaschen; aber die Hefesubstanz enthält Alkohol und zwar mehr oder weniger je nach der Würze, aus der sie stammt. Merkwürdig ist auch, wie schnell die Hefe den Alkohol weggibt.

Prof. Lintner, München: Die Hefe soll auch merkwürdige Vitamine enthalten.

Geheimrat Delbrück: Die Vitamine sind noch sehr rätselhaft. Jedenfalls hat die Hefe sich als glänzendes Mittel gegen die Zuckerkrankheit bewährt. Prof. Müller, Düsseldorf hat das auch klinisch an Patienten beobachtet, die sogar Bier getrunken, also keineswegs Diät gelebt haben. Was ist denn die Ursache der Zuckerkrankheit? Müller meinte, es wären nervöse Störungen. Die Hefe muß also Stoffe enthalten, die auf die Nerven einwirken. Sie enthält ja auch Nikotinsäure, ist also auch ein Ersatz fürs Rauchen. (Heiterkeit.)

Herr Dr. Holzmann, Grimma, erstattete den Bericht: „Über den Stand der Ausbildungsfrage der Gärungschemiker“. Der in der Breslauer Sitzung der Fachgruppe für Gärungschemie gefaßte Beschluß über die Regelung der Ausbildungsfrage der Gärungschemiker ist ja allen Mitgliedern im Wortlaut durch die Fachblätter bekannt gegeben, und deckte er sich vollständig mit dem der Kommission vom 3. April vorigen Jahres. Diese Einmütigkeit veranlaßte den Verein deutscher Brauerei- und Mälzereibetriebschemiker, sich zwecks gemeinsamer Regelung der Ausbildungsfrage auch mit dem Verein deutscher Diplom-Brauerei-Ingenieure in Verbindung zu setzen. Den Ausgang dieser Verhandlungen gab der Vorsitzende vorgenannten Vereins Herrn Geheimrat Delbrück am 2. Januar d. J. mit folgendem Schreiben bekannt:

„Die seit längerer Zeit von seiten unseres Vereins angestrebten Erweiterungen des Studienplanes für Brauerei-Ingenieure kommen dem von der Fachgruppe für Gärungschemie für die Ausbildung des Gärungs-Ingenieurs gedachten Studienplans so nahe, daß es nach Rücksprache mit dem Verein deutscher Brauerei- und Mälzerei-Betriebschemiker für geboten erscheint, daß die weiteren Verhandlungen zur Erledigung dieser Fragen in gemeinsamer Sitzung beraten werden. Wir erlauben uns daher, den Herren Vorsitzenden der Fachgruppe ergebenst in Vorschlag zu bringen, der bestehenden Kommission, welche mit der Regelung dieser Angelegenheit betraut ist, eine weitere Kommission, bestehend aus Mitgliedern unseres Vereines, anzugliedern. Als Delegierte für diese Sitzung gestatten wir uns, folgende Herren in Vorschlag zu bringen: Jahn, Berlin, Krampf, Eiban, Lenz, Posen, Tauer, Dresden. Gelegentlich der seitherigen Rücksprache mit den Herren Vertretern des Vereins deutscher Brauerei- und Mälzereibetriebschemiker sind wir gemeinsam zu der Überzeugung gekommen, daß als Vorbildung für den zu schaffenden Studienplan Maturum und eine zweijährige Praxis, die vor Beginn der Studienzeit absolviert werden soll, gefordert werden müssen. Indem wir ersuchen, unser Gesuch zu befürworten, sehen wir Ihrer geschätzten Nachricht entgegen.

Verein deutscher Diplom-Ingenieure.
gez. K. Lenz.

Zu diesem Schreiben möchte ich bemerken, daß der Verein deutscher Brauerei- und Mälzerei-Betriebschemiker, der vom Verein deutscher Diplom-Brauerei-Ingenieure als Basis für gemeinsames Vorgehen in der Ausbildungsfrage aufgestellten Forderung einer zweijährigen Praxis nachgegeben, um die gemeinsame Regelung dieser Frage auch mit den Mitgliedern dieses Vereins zu ermöglichen, da dieser Verein sich mit allen übrigen in Breslau beschlossenen Normierungen in der Ausbildung der Gärungschemiker einverstanden erklärte und dieselben für die fernere Ausbildung der Brauerei-Ingenieure auch gelten sollten. Diese beiden Verbände waren dahin bemüht, daß eine Kommissionssitzung noch vor der Sitzung des Vereins deutscher Chemiker am 28. Februar d. J. stattfinden möchte, um in derselben die geeignetsten Unterlagen für die erwähnte Vorstandssitzung genauer zu präzisieren. Leider ist es zu dieser Kommissionssitzung nicht gekommen, und die Folge davon, daß wie aus Punkt 1 und 2 des Vorstandsbeschlusses ersichtlich ist, nicht ganz im Geiste der bisherigen Beschlüsse abgestimmt worden ist. Das den Beschluß des Vorstandes des Vereins deutscher Chemiker am 28. Februar d. J. zum Ausdruck bringende Schreiben lautet:

Der Vorstand des Vereins deutscher Chemiker hat in einer Sitzung vom 28. v. Monats von dem Beschluß der Fach-

gruppe für Gärungschemie über die Ausbildung von Gärungschemikern Kenntnis genommen, kann diesem Beschluß jedoch weiter keine Folge geben und erklärt:

1. Bestrebungen auf Einführung besonderer Fachgrade, z. B. des Grades eines Brauerei-Diplomingenieurs an den technischen Hochschulen erscheinen ausgeschlossen.

2. Als Vorbedingung für die Erlangung eines akademischen Grades an der technischen Hochschule oder eines besonderen Grades gemäß 1. eine zweijährige Praxis vorzuschreiben, erscheint schon mit Rücksicht auf den Zeitaufwand nicht angängig.

3. Der Vorstand betont wiederholt seinen grundsätzlichen Standpunkt, daß eine allgemeine chemische Ausbildung die Grundlage für den späteren Eintritt in die Technik sein muß, und daß eine zu frühzeitige Spezialisierung zu vermeiden ist.

4. Die Ausführung zu 3 schließt die Einrichtung von Studiengängen an den technischen Hochschulen, die auf die besonderen Bedürfnisse der Gärungsgewerbe Rücksicht nehmen, nicht aus.

Zu Punkt 1. möchte ich bemerken, daß von der Einführung des Grades eines Brauerei-Diplomingenieurs schon vor der Berliner Kommissionssitzung Abstand genommen ist, nur möchten die Gärungschemiker im Diplomingenieur-examen in den einschlägigen Fächern geprüft werden.

Die zweijährige Praxis zu fordern, hatten wir uns, wie schon aus dem Vorhergegangenen ersichtlich ist, ja hauptsächlich aus Rücksicht auf die mit den Brauereingenieuren angeknüpften Verhandlungen entschlossen. Nach dem jetzigen Stand der Angelegenheit sind wir in dem Interesse dieser leichteren Verwirklichung der Ausbildungsfrage jedoch gern bereit, uns mit der in Breslau beschlossenen Forderung einer dringend zu empfehlenden einjährigen Praxis zu begnügen. Deshalb würden ja doch die Gärungschemiker, sobald sie eine längere Praxis als notwendig erachten, sich noch nachträglich eine solche aneignen, und soll daher die Forderung einer gewissen praktischen Bestätigung auf keinen Fall ein Hinderungsgrund für die Einführung des Studienplanes für Gärungschemiker sein.

Zu Punkt 3. ist zu bemerken, daß es niemand einfallen würde, für Schaffung eines Spezialausbildungsganges einzutreten, wenn es auch ohne einen solchen ginge. Doch besteht in den Kreisen der Brauereibetriebschemiker nur eine Stimme darüber, daß es ein dringendes Bedürfnis ist, einen solchen Ausbildungsgang für die Gärungschemiker sobald als möglich zu schaffen, wenn dieselben vor dauerndem, anders nicht abzuwendendem Schaden bewahrt bleiben sollen.

Es wird daher auch ferner eine der Hauptaufgaben der Brauerei- und Mälzerei-Betriebschemiker bleiben, alles zu versuchen, um diese Frage zu verwirklichen.

Über die weiteren Schritte auf dem Wege der Regelung und Verwirklichung der Ausbildungsfrage wird sich der Verein deutscher Brauerei- und Mälzerei-Betriebschemiker in nächster Zeit schlüssig werden, und bittet derselbe die Mitglieder der Fachgruppe für Gärungschemie und ihn im Interesse der Gärungsindustrie gelegenen Frage, die für die Gärungschemiker selbst zur Lebensfrage geworden ist, nach wie vor wirksam unterstützen zu wollen.

Vor den Verhandlungen der Fachgruppe fand eine Sitzung der Analysenkommission statt. In dieser wurde die Vereinbarung über die Ausführung der Malzanalyse eingehend beraten. Es wurde eine Reihe von Abänderungen an dem vorliegenden Entwürfe der Unterkommission vorgenommen und beschlossen, die Herren Dr. Bode und Dr. Wločka zu beauftragen, diese Änderungen durchzuführen. Die Bestimmungen sollen dann provisorisch mit dem 1. September in Kraft treten.

Fachgruppe für Geschichte der Chemie.

Sitzung am Freitag d. 5./6., nachm. 1³/₄ Uhr im kleinen Hörsaal des chemischen Institutes.

Vorsitzender: Geh. Hofrat Prof. Dr. E. v. Meyer. Anwesend 14 Mitglieder.

Der Vorsitzende gibt einen Überblick über die bisherige Tätigkeit der Fachgruppe und spricht den Wunsch aus, daß die so wichtige Geschichte unserer Wissenschaft in

Zukunft mehr gepflegt werden und die Teilnahme an den Arbeiten der Fachgruppe noch lebhafter werden möge.

Zum Vorsitzenden wird für das nächste Jahr wieder Herr E. v. Meyer gewählt. Die nachstehend genannten Mitglieder treten der Fachgruppe bei: B. Rasso, M. Liebig, Godesberg; Dr. v. Vogel, Seelze; Dr. Reinglass, Spandau; Dr. phil. Charlotte Friedmann-Sakur, Köln; Dr. Herm. Schmidt, Radebeul; Dr. E. Rimele, Leverkusen; Dr. F. Schleicher, Leverkusen; Dr. v. Walther, Dresden (schon angemeldet); M. v. Iljinsky, Uerdingen a. Rh.

Die Fachgruppe wird auch in Zukunft keinen Beitrag erheben.

Herr v. Buchka hat mitgeteilt, daß er durch dienstliche Verpflichtungen verhindert sei, nach Bonn zu kommen. Herr Ferd. Fischer ist nicht erschienen.

E. v. Meyer: „Zur Geschichte chemischer Entdeckungen.“ Der Vortr. beleuchtete zunächst die wichtigsten Faktoren, die für das Zustandekommen chemischer Entdeckungen in Betracht kommen und zeigte an vielen Beispielen den Einfluß und die Bedeutung solcher Umstände. Die bedeutende Rolle der durch den Verstand gezügelten Phantasie, das Eingreifen des Zufalles wurde erörtert.

Bei Entdeckungen von allgemeiner Bedeutung verweilte Vortr. länger, um daran zu zeigen, wie so häufig solche von verschiedenen Forschern erschlossen worden sind, die nichts voneinander wußten, zumal in früheren Zeiten, als es an Mitteln der schnellen Verbreitung solcher Ergebnisse durch Zeitschriften fehlte.

Vortr. bemühte sich, nachzuweisen, daß die geschichtliche Zergliederung chemischer Entdeckungen, die Auffindung einzelner Begleiterscheinungen und das Eindringen in die Gedankenwerkstatt genialer Forscher schwierige, aber höchst reizvolle Aufgaben darstellen, die, richtig angefaßt, in hohem Maße anregend und belehrend wirken müssen.

Als Beispiele zur Geschichte chemischer Entdeckungen von allgemeiner Bedeutung werden angeführt:

Gasgesetze: Boyle-Mariotte. — Volta-Gay-Lussac. — Atomtheorie Daltons (Ansprüche von Higgins). — Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom (van't Hoff-Le Bel). — Äquivalentlehre (J. B. Richter-Gay-Lussac). — Zur Geschichte der Entdeckung des Sauerstoffes, Ozons. Prognosen von Körperklassen, denen deren Entdeckung auf dem Fuße folgte). (Kolbe, Mendelejeff). — Benzoltheorie (Kékulé).

Als Beispiele zu Entdeckungen auf technischem Gebiete werden angeführt:

Erfindung des Porzellans. — Leblancs Sodaprozeß, Sulfitcellulose (Gilghman-M. Mitscherlich). (Ansprüche Dizés). — Kontaktprozeß (SO₃). — Aus der Chemie künstlicher Heilmittel (z. B. Antifebrin, Sulfonal u. a.)

Zu dem Vortrag spricht Herr Rasso.

Schluß der Sitzung 2¹/₂ Uhr.

Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Sitzung 5./6. vorm. 9¹/₄ Uhr im Hörsaal der Anatomie. Der Vorsitzende, Herr Prof. Dr. Kloppel, eröffnet die Sitzung.

Dr. Diehl erläutert unter Bezugnahme auf die in der Zeitschrift 1914, Nr. 20, Seite 137 veröffentlichten Leitsätze des Sozialen Ausschusses dessen Stellung des Sozialen Ausschusses zu dem Entwurf. Er betont, daß der Entwurf keineswegs eine totale Umänderung des bestehenden Rechtes bedeute. Das Recht an der Erfindung sei von dem Reichsgericht als Persönlichkeitsrecht schon lange anerkannt und in dem Gutachten, welches das Reichsgericht vor kurzem über das Patentgesetz abgegeben hat, wird dieser Standpunkt aufs neue bestätigt. Daß zwischen dem Urheberrecht und dem Erfinderrecht gewisse Beziehungen beständen, sei ebenso allgemein anerkannt, und gegen einen Ausbau des Patentgesetzes in dieser Richtung könne auch nichts eingewandt werden.

Praktisch bleibe das Verfahren der Vorprüfung genau das gleiche wie früher, da nicht nach dem Erfinder, sondern nur nach dem Anmelder gefragt wird. Die Geltendmachung

des Rechtes an einer Erfindung nach der Veröffentlichung einer Anmeldung oder der Erteilung eines Patenten bleibt im wesentlichen die gleiche wie bisher, nur mit dem Unterschied, daß sie lediglich den ordentlichen Gerichten zugewiesen und an eine Frist gebunden sei. Der Redner widerlegt nach einer Reihe weiterer Einwendungen aus verschiedenen Kreisen die vorgeschlagene Neuregelung und geht dann näher auf die Betriebserfindung ein, deren Definition im Gesetz nicht als zutreffend angesehen werden kann. Charakteristisch für die Betriebserfindung sei, daß sie in der Hauptsache durch Anregungen, Hilfsmittel oder Erfahrungen des Betriebs bedingt sei. In diesem Sinne hat auch das Reichsgericht und sodann der Grüne Verein auf dem Augsburger Kongreß die Betriebserfindung definiert. Der Redner bespricht die Beschlüsse dieses Kongresses, welche in der Ablehnung des Erfinderrechtes und der Angestelltenvergütung gipfeln. Wenn trotzdem der Kongreß eine Definition der Betriebserfindung und der Einzelerfindung von Angestellten aufgestellt hat, so beweist dies nur, daß der Kongreß sich doch dem Standpunkte des Gesetzentwurfes in gewissem Grade genähert hat. Der Redner ist der Ansicht, daß die gegebenen Definitionen zwar keine scharfe Abgrenzungen enthielten, und man sich daher auf ihre gerechnete und sachgemäße Auslegung durch die Unternehmer und die Gerichte verlassen mußte.

Die Benennung der Erfinder, bzw. Mitarbeiter, im Patentgesetz befürwortet der Redner auch in solchen Fällen, in denen es sich nicht um Einzelerfindungen, sondern um Betriebserfindungen handelt.

Der Redner tritt sodann für die Beibehaltung der Bestimmungen des § 10 über die Angestelltenvergütung ein und bezeichnet die vorgebrachten Einwände entweder als unbegründet oder als übertrieben. Eine Bestimmung über die Dauer der Zahlung einer Vergütung dürfte nach Ansicht des Redners dem § 10 noch anzufügen sein. Er wendet sich vor allem gegen die Auffassung, die Regelung der Fragen gehöre nicht in dieses Gesetz. Wenn man die gesetzliche Festlegung überhaupt für richtig hält, so dürfe man sie nicht verschieben, zumal die Frage, gerade weil sie eine soziale ist, baldiger Regelung bedarf.

Der Redner empfiehlt zum Schluß eine Resolution, die ein Kompromiß zwischen Anschauung des Sozialen Ausschusses und der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz darstellt und folgenden Wortlaut hat:

Erfinderrecht und Angestelltenerfindung.

I. Betriebserfindungen.

1. Erfindungen,* die in gewerblichen Betrieben gemacht werden, und deren Entstehung durch die Anregungen, Erfahrungen, Vorarbeiten und Hilfsmittel des Betriebes wesentlich bedingt ist, gehören dem Inhaber des Betriebes.

2. Der Inhaber des Betriebes hat den Anspruch, daß seine Betriebserfindung als solche in der Patentschrift bezeichnet wird. Jedoch soll die Benennung von Mitarbeitern an der Betriebserfindung zulässig sein.

II. Dienstliche Einzelerfindungen.

1. Einzelerfindungen von Angestellten gewerblicher Betriebe gehen auf den Betriebsinhaber über, wenn die erfinderische Tätigkeit zu den Obliegenheiten des Angestellten gehört, und die Verwertung dieser Erfindungen in den Rahmen des Betriebes fällt.

2. Es verbleibt indessen dem Erfinder ein Anspruch auf Nennung seines Namens in der Patentschrift im Sinne des § 6 des Entwurfs, jedoch mit der Maßgabe, daß dieser Anspruch vor dem Patentamt verfolgbar sein soll.

3. Ferner verbleibt dem Erfinder ein Anspruch auf Vergütung im Sinne des § 10 Absatz 2 und 3 des Entwurfs.

4. Die Angestellten öffentlicher Betriebe (§ 10 Abs. 4 des Entwurfs) sollen den Privatangestellten gleichgestellt werden.

III. Recht an der Erfindung und Anspruch auf das Patent.

1. Es soll in dem Gesetz ausgesprochen werden, daß das Recht an der Erfindung dem Erfinder zusteht.

2. Jedoch soll gegenüber dem Patentamt nur der Anmel- der Anspruch auf das Patent haben.

IV. Rechtswidrige Entnahme.

1. Die Bestimmungen des geltenden Rechts über die rechtswidrige Entnahme sind beizubehalten.

2. Daneben ist ein Anspruch auf Übertragung rechtswidrig entnommener Erfindungen in das Gesetz aufzunehmen.

Dieser Anspruch soll sich nicht gegen gutgläubige Erwerber richten.

Er glaubt, daß in demselben ein Weg gezeigt wird, um den Gesetzentwurf in einer solchen Weise abzuändern, daß die Interessen der Angestellten und der Unternehmer gleichmäßig gewahrt werden.

Rechtsanwalt Dr. H. J s a y erstattete den Bericht über das Erfinderrecht und die Angestelltenerfindung nach dem Entwurf des Patentgesetzes. Er führte aus, daß eine Änderung des Systems gegenüber dem geltenden Gesetz durch keinerlei praktische Mängel, welche das bestehende System gezeigt haben, geboten erscheine, daß aber auch rein theoretische Erwägungen nicht zu der Notwendigkeit einer Abänderung führten. Im übrigen sei die Ausgestaltung, welche das Erfinderrecht im einzelnen im Entwurf gefunden habe, praktisch völlig unbrauchbar und verschlechtere die Stellung des Erfinders gegenüber dem geltenden Rechte.

Was die Regelung der Angestelltenerfindung im Entwurf betreffe, so leide sie unter der Verkennung des Begriffes der Betriebserfindung. Würde man die Betriebserfindung, so wie sie in der Begründung des Entwurfes gekennzeichnet ist, zugrunde legen, so verliert diese Frage den größten Teil ihrer praktischen Bedeutung. Im übrigen sei für die Praxis die Regelung, wie sie sich durch die Rechtsprechung des Reichsgerichtes entwickelt habe, vollkommen ausreichend, und es würde genügen, wenn der Entwurf diese Regelung in das Gesetz aufnähme. Zu begrüßen sei jedenfalls, daß der Entwurf im wesentlichen die Vertragsfreiheit aufrecht erhalte, wenn auch im einzelnen diese Durchführung nach dem Entwurf so zweifelhaft sei, daß sie höchstens die Grundlage für unnötige Prozesse bilden könne.

Patentanwalt M a x i m i l i a n M i n t z, Berlin, spricht über: „Die Zuziehung technischer Richter bei der Entscheidung von Patentprozessen,“ und beantragt „die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn hat die Beschlüsse des deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums in Augsburg zur Kenntnis genommen und schließt sich ihnen in allen Punkten an mit Ausnahme Nr. 2, Abs. 2.“ In der Debatte spricht Geh. Regierungsrat Prof. Dr. C. D u i s b e r g, Rechtsanwalt I s a y, Dr. G o l d s c h m i d t und Prof. K l o e p p e l. Die folgenden Votr. verzichten auf das Wort. Der Kassenbericht wird genehmigt. Die ausscheidenden Vorstandsmitglieder werden durch Akklamation wiedergewählt. Für den Internationalen Kongreß für angewandte Chemie wird der Vorstand Berichte vorbereiten.

Kommerzienrat Dr. G o l d s c h m i d t begründet folgenden Abänderungsvorschlag, zu den vorgeschlagenen Thesen „dem Absatz III, 1 hinzuzufügen: „jedoch mit der Maßgabe, daß er auch im voraus über etwa noch zu machende Erfindungen verfügen kann“. Es ist einzuschalten III, 2 „Rechte an Erfindungen, auch an künftige Erfindungen, sind übertragbar und zwar unter voller Wahrung der Vertragsfreiheit“. Weiter sprechen Patentanwalt Dr. Ephraim, Professor Osterrieth, Dr. Gerichten und der verspätet eingetroffene Korreferent Rechtsanwalt Dr. Isay, Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Duisberg tritt für die Augsburger Beschlüsse ein und beantragt „in I, 1 ist nach „Vorarbeiten“ einzuschalten, „auch von ausgeschiedenen Angestellten“. Rechtsanwalt Dr. Isay, Professor Osterrieth, Dr. Goldschmidt, Gerichten machen nähere Ausführungen. Gerichten beantragt, in den Thesen zu sagen II, 3: „ferner verbleibt dem Erfinder, wenn das Patent praktische Verwertung findet, ein Anspruch auf Vergütung im Sinne

des § 10 des Entwurfes. Antrag Duisberg zu I, 1 wird einstimmig angenommen. I, 1 wird gegen 2 Stimmen angenommen, I, 2 gegen eine Stimme angenommen, II, 1 gegen zwei Stimmen angenommen, II, 2 einstimmig angenommen, II, 3 mit Antrag Duisberg einstimmig angenommen. Der ganze Antrag II, 3 gegen 5 Stimmen mit der Abänderung Gerichten angenommen, II, 4 einstimmig angenommen, III, 1 gegen 3 Stimmen angenommen, III, 2 Einschaltung einstimmig angenommen, III, 3 einstimmig angenommen, IV einstimmig angenommen. Die gesamte Vorlage wird gegen drei Stimmen bei einer Stimmenthaltung angenommen. Bei der Abstimmung waren ca. 50 Teilnehmer anwesend.

An der Diskussion beteiligen sich Kommerzienrat Dr. Goldschmidt, Patentanwalt Dr. Lang, Direktor R. A. Meinhardt, Professor Osterrieth, Patentanwalt Dr. Wiegand, Patentanwalt Dr. Heinemann.

Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Sitzung 5./6. nachm. 2 Uhr. Hörsaal für Botanik.

Dr. Eichengrün, der Vorsitzende der Fachgruppe, eröffnete die Sitzung. Nach Verlesung des Jahres- und Kassenberichts fand die Neuwahl zum Vorstand statt, in der die ausscheidenden Mitglieder Dr. Eichengrün als Vorsitzender, Dr. Flimm als erster Schriftführer, Dr. Hübner als zweiter Schriftführer und Justizrat Doerner als Beirat wiedergewählt wurden.

Zur Vorbereitung des IX. internationalen Kongresses in Petersburg bat der Vorsitzende, geeignete Vorträge aus dem Gebiete der medizinisch-pharmazeutischen Chemie bei ihm anzumelden.

Hierauf folgten die wissenschaftlichen Vorträge.

K. Feist: „Über die Konstitution und Wirkung der Arzneimittel.“ Der Vortr. hob zunächst hervor, daß das Thema nicht sein eigentliches Arbeitsgebiet behandle, er also nicht über eigene Forschungen berichten könne; er habe aber geglaubt, die an ihn ergangene ehrenvolle Aufforderung nicht ablehnen zu dürfen.

Nach einem kurzen Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Kenntnis unserer Arzneimittel behandelte er die Theorien über die Wirksamkeit der anorganischen Stoffe und der verschiedenen Klassen von organischen Verbindungen, um dann zu zeigen, welche Atomgruppen besonders an der Wirkung beteiligt sind und auch deren Geschmack beeinflussen. Eingehender führte er an einigen Beispielen aus, wie die synthetische Chemie, von hochwirksamen, aber teuren Naturprodukten ausgehend, billigere und zum Teil in ihrer Wirkung wertvollere Arzneimittel geschaffen hat.

Diskussion: Dr. v. Leyden, Dr. Eichengrün und der Vortr.

2. Prof. Dr. Mannich, Göttingen: „Auswüchse der modernen Heilmittelproduktion.“ Die Produktion an modernen Heilmitteln läßt sich in drei unscharf voneinander geschiedene Gruppen gliedern, in 1. neue Arzneimittel, 2. Arzneispezialitäten und 3. Geheimmittel. Auf allen Gebieten wird fortwährend Neues produziert, so daß täglich 2—3 neue Heilmittel der leidenden Menschheit angeboten werden. Auch mit Präparaten, die gar keinen besonderen therapeutischen Wert haben und keinerlei Fortschritt bedeuten, sind große geschäftliche Erfolge zu erzielen, wenn sie nur mit intensiver und skrupelloser, häufig direkt unaufrichtiger Reklame dem Publikum angepriesen werden. Das Publikum steht den Heilmitteln als Laie gegenüber und wird ausgebeutet, der Staat sieht den offen zutage liegenden Mißständen nahezu tatenlos zu.

Verhältnismäßig befriedigende Zustände herrschen auf dem Gebiete der eigentlichen neuen Arzneimittel. Einmal unterliegen diese dauernd der Kritik der medizinischen und pharmazeutischen Kreise, dann aber auch befindet sich die Produktion hauptsächlich in den Händen der ernsthaften Industrie, die sich alle Mühe gibt, nur brauchbare Präparate herauszubringen. Aber auch in der Produktion neuer Arzneimittel kommen Mißstände vor. Zum Beispiel sollte das Präparat Salicol eine aus Acetylsalicylsäure und

Citronensäure dargestellte neue chemische Verbindung enthalten; die „neue Verbindung“ erwies sich aber als ziemlich reine Salicylsäure. Hier hatte der Fabrikant die Acetylsalicylsäure aufgespalten, ohne es zu merken — gewiß ein Triumph der modernen Arzneimittelsynthese.

Ein Mißstand ist die immer wiederkehrende Aufstellung chemischer Formeln für Gemische. Oft genug sind die Formeln wissenschaftlich ganz unmöglich. Solche Formeln können nur den Zweck haben, das betreffende Präparat zu Unrecht als ein mit großem Aufwand von Wissenschaft erfundenes Erzeugnis hinzustellen.

Eine Gefahr besteht in den neuerdings in steigendem Maße lancierten „Mischpräparaten von therapeutischer Eigenart“. Wenn man diesen Erscheinungen gegenüber nicht vorsichtig ist, können wir es erleben, daß jede brauchbare Magistralformel einen auf -in oder -ol endenden Namen erhält und als neues Arzneimittel in die Welt geschickt wird.

Weit schlimmer sind die Übelstände bei den Arzneispezialitäten und Geheimmitteln. Ein Bedürfnis nach brauchbaren Spezialitäten ist vorhanden, nach Geheimmitteln nicht. Auswüchse sind hier hauptsächlich durch die dreiste und unaufrichtige Reklame entstanden, die für gefährliche oder wertlose Mittel gemacht wird. Als Beispiel für die Zustände werden unter anderen besprochen folgende Präparate:

Eumecón, angepriesen als „Heilmittel bei Morphinismus und Ersatzmittel in unheilbaren Fällen“ enthielt 1,5% salzsaures Morphin.

Villerino, gegen Wassersucht aller Art empfohlen, enthielt erhebliche Mengen eines Digitalis-ähnlichen Herzgiftes. — Solche Präparate werden zwar wirksam sein, sind aber gefährlich. Bei anderen kann der behauptete Erfolg unmöglich erreicht werden.

Onadal, äußerlich als Entfettungsmittel anzuwenden, besteht z. B. aus einer 1proz. Jodkaliumlösung in Seifenwasser.

Pawlowskis Augenwasser „beseitigt den weißen und grauen Star“; es ist eine dünne Lösung von Zinksulfat und Natriumchlorid.

Schumachers Zellenregenerationssalz Nr. 13 erweist sich als reiner Milchsüßholz.

Die bekannten Boraniumbeeren sind ein phenolphthaleinhaltiger, schlecht dosiertes, bonbonartiges Konfekt.

Die gegen übermäßige Fleischfülle angepriesenen Resiablätter enthalten trotz der gegenteiligen Behauptung der Produzenten wahrscheinlich doch Thyreoidin.

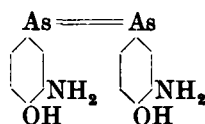
Es ist ganz zweifellos, daß durch derartige Präparate zahlreiche gesundheitliche Gefahren hervorgerufen werden. Fast noch mehr fällt aber die ungeheure wirtschaftliche Schädigung des Publikums ins Gewicht.

Eine Besserung der Zustände wäre wohl zu hoffen, wenn die Tagespresse das Publikum über den wahren Wert der Geheimmittel aufklären würde. Darauf ist aber nicht zu rechnen, da der Presse enorme Summen aus der Reklame für die Schwindelmittel zufließen. So bleibt eine Besserung nur von einem Eingreifen des Staates zu erwarten. Die staatliche Kontrolle sollte sich bei neuen Arzneimitteln nur auf die Angaben über chemische und physikalische Eigenschaften erstrecken, nicht aber auf den therapeutischen Wert, da dieser von einer Prüfungsstelle doch nicht ermessen werden kann. Bei den Spezialitäten hätte sich die Kontrolle auch auf die Behauptungen über die Heilwirkung zu erstrecken. Hier könne man sich ein Urteil über den Heilwert bilden, da die Spezialitäten fast nie in ihrer Wirkung noch unbekannte Arzneimittel enthalten. Die reelle Industrie, die von einer in diesem Sinne geleiteten Kontrolle gar nichts zu fürchten hätte, sollte sich ebenso wie die Ärzte und Apotheker für die Schaffung einer derartigen Prüfungsstelle einsetzen.

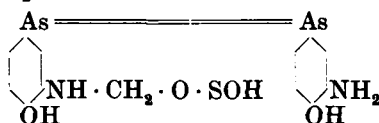
An der Diskussion, die sich hauptsächlich auf die vom Vortr. in Vorschlag gebrachte Schaffung einer amtlichen Prüfungsstelle für neue Arzneimittel und Spezialitäten bezieht, teiligten sich: Dr. Beckmann, Dr. Stephan, Prof. Dr. Großmann, Dr. Eichengrün und der Vortr.

Prof. Dr. A. Bertheim, Frankfurt a. M.¹⁾: „*Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Chemie und Chemotherapie des Arsens.*“ Die Hauptaufgabe der Chemotherapie sieht ihr Begründer Paul Ehrlich darin, „in systematischer Weise Heilmittel ausfindig zu machen, die sich als spezifisch gegen die Krankheitserreger gerichtet erweisen“. Dieses Ziel ist auf dem Arsengebiet im Salvarsan erreicht worden. Die Leitsätze, die zu seiner Synthese geführt haben, nämlich die Conception des Arsenoceptors der Parasiten, der nur das dreiwertige Arsen verankert, der Nachweis weiterer Chemoceptoren und auf dieselben eingestellter chemischer Gruppierungen, sogenannter Haptophore, die Auffindung der *ortho*-amino-oxy-Gruppierung als eines namentlich bei Spirillen besonders günstigen Haptophors — diese Grundprinzipien beherrschen naturgemäß auch den weiteren Ausbau des Gebietes. So stehen weiter im Vordergrund die — mit salzbildenden Gruppen substituierten — reduzierten Arsenverbindungen, und unter diesen wieder die Arsenobenzole, $RA_s : AsR$, die bisher im Tierversuch besseres geleistet haben als die entsprechenden Arsine, RA_sH_3 , und Arsinoxyde, RA_sO .

Bei der Einführung des Salvarsans in die Praxis bot anfangs die Bereitung der Injektionsflüssigkeit und deren alkalische Reaktion gewisse Schwierigkeiten. Man hat sich daher frühzeitig bemüht, Derivate des Diaminodioxyarsenobenzols darzustellen, die bei gleicher

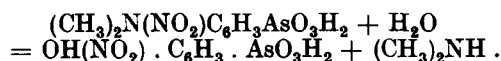


Wirksamkeit sich ohne weiteres leicht in Wasser mit neutraler Reaktion lösen. Es gelingt dies durch Einführung saurer Substituenten, wie z. B. der ω -Sulfo-methylgruppe²⁾, — $CH_2 \cdot SO_3H$, des Essigsäurerestes³⁾ — $CH_2 \cdot COOH$ usw. in die Aminogruppe und Verwandlung der Reaktionsprodukte in ihre Natriumsalze. Praktische Bedeutung hat die Kondensation des Diaminodioxyarsenobenzols mit Formaldehydsulfoxyat⁴⁾ erlangt; hierbei entsteht ein Körper von der wahrscheinlichen Konstitution



der mit einem Mol. Natron ein in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion lösliches Natriumsalz, das Neosalvarsan des Handels, bildet. Statt zunächst auf dem Wege der Reduktion Diaminodioxyarsenobenzol herzustellen und letzteres dann mit Sulfoxyat zu kondensieren, lassen sich beide Prozesse verschmelzen, indem man direkt auf Nitro- oder Amino-oxyphenylarsinsäure, auf die entsprechende Arsinoxyde, oder auch auf das Dinitrodioxyarsenobenzol Sulfoxyat eventuell mit Hydrosulfit einwirken läßt⁵⁾. Neuerdings ist es auch gelungen, das Dinatriumsalz des Dioxydiaminoarsenobenzols in haltbarer, fester, in Wasser sehr leicht löslicher Form zu gewinnen⁶⁾.

Die Muttersubstanz des Salvarsans, die Nitro-oxyphenylarsinsäure, ist von Karrer⁷⁾ auf einem neuen Wege bereitet worden, indem er 4-Dimethylamino-phenylarsinsäure mononitrierte und das Produkt mit Alkali erhitzte:



¹⁾ Eigenbericht vom Vortragenden.

²⁾ D. R. P. 249 726; Chem. Zentralbl. 1912, II, 654.

³⁾ D. R. P. 250 745; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1244.

⁴⁾ D. R. P. 245 756; Chem. Zentralbl. 1912, I, 1522, und D. R. P. 260 235; Chem. Zentralbl. 1913, II, 105.

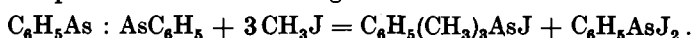
⁵⁾ D. R. P. 263 460; Chem. Zentralbl. 1913, II, 831; D. R. P. 264 014; Chem. Zentralbl. 1913, II, 1182; D. R. P. 271 893; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1319.

⁶⁾ D. R. P. 264 266; Chem. Zentralbl. 1913, II, 1182.

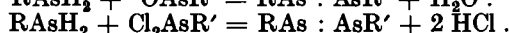
⁷⁾ Ber. 46, 515 (1913).

Behandelt man nach Ehrlich und Karrer die Nitro-oxyphenylarsinsäure (oder das entsprechende Arsinoxyd) mit unterphosphoriger Säure, so wird nur die Arsinsäuregruppe reduziert, es entsteht Dinitrodioxyarsenobenzol⁸⁾. Diese selektive Wirkung der unterphosphorigen Säure konnte weiter zur Reduktion von Azofarbstoffarsinsäuren (bzw. Arsinoxyden) benutzt werden: es fand dabei keine reduzierende Spaltung statt, so daß Arsenverbindungen entstanden, die die Azogruppe enthalten⁹⁾. Unter Umständen löst jedoch das Reagens weitergehende Reaktionen aus: fügt man zu frisch dargestelltem Dinitrodioxyarsenobenzol bei Gegenwart von unterphosphoriger Säure und zweckmäßig Essigsäure Jodkalium, so erfolgt merkwürdigerweise lebhafte Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe¹⁰⁾.

Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der aus Arsen reduzierten Körper kommt nach Bertheim in ihrem Verhalten gegenüber Quecksilberoxyd, Quecksilbersalzen usw. zum Ausdruck: es kann dabei schon unter gelinden Bedingungen ein Ersatz von Arsen gegen Quecksilber stattfinden, so daß organische Quecksilberverbindungen erhalten werden¹¹⁾. Jodmethyl wirkt auf Arsenverbindungen derart ein, daß die eine Hälfte des Moleküls in ein quartäres Arsoniumjodid, die andere in ein primäres Jodarsin übergeht:



(„Methylierende Spaltung“¹²⁾). Unsymmetrische Arsenverbindungen, also solche, deren Benzolkerne verschiedene Substituenten tragen, können einmal durch Kondensation erhalten werden, indem man ein Arsin auf ein Arsinoxyd (bzw. Halogenarsin) mit andersgeartetem Kohlenwasserstoffrest einwirken läßt¹³⁾:



Oder man unterwirft nach Ehrlich und Bertheim ein molekulares Gemisch zweier verschiedener Arsinsäuren oder Arsinoxyde (oder auch einer Arsinsäure mit einem Arsinoxyd) der Reduktion, wobei statt der theoretisch zu erwartenden drei Arsenverbindungen ($RA_s : AsR$, $R'As : AsR'$, $RA_s : AsR'$) nur die unsymmetrische entsteht¹⁴⁾:



Diese Methode der „gemischten Reduktion“ ist weiterer Ausdehnung fähig: so läßt sich die eine Komponente des zu reduzierenden Gemisches durch eine aliphatische Arsinsäure (Arsinoxyd) ersetzen¹⁵⁾, ferner durch anorganische Arsenverbindungen¹⁶⁾ (Bildung sogenannter Polyarsenokörper, charakterisiert durch höheren Arsengehalt, dunklere Farbe, komplizierteren Bau), endlich durch anorganische oder organische Antimonverbindungen¹⁷⁾, wobei Arsenantimonverbindungen entstehen. Fast noch variationsfähiger ist die Kondensationsmethode. Ersatz der Arsinoxyde (Halogenarsine) durch Antimon- oder Wismutverbindungen führt zu Arsenostibino- bzw. Arsenobismutokörpern¹⁸⁾. Läßt man nach Karrer statt der Arsine deren anorganische Muttersubstanz, den Arsenwasserstoff, dessen Analoga Antimon- und Phosphorwasserstoff, weiterhin Selen- und Tellurwasserstoff auf Arsindichloride oder -oxyde einwirken, so resultieren ebenfalls eigentümlich gemischte Kondensationsprodukte¹⁹⁾.

⁸⁾ D. R. P. 269 887; Chem. Zentralbl. 1914, I, 718.

⁹⁾ D. R. P. 271 271; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1236.

¹⁰⁾ D. R. P. 271 894; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1319.

¹¹⁾ D. R. P. 272 289; Chem. Zentralbl. 1914, I, 1469.

¹²⁾ Bertheim, Ber. 47, 271 (1914).

¹³⁾ Kahn, Chem.-Ztg. 1912, 1099. D. R. P. 254 187; Chem. Zentralbl. 1913, I, 134.

¹⁴⁾ D. R. P. 251 104; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1414.

¹⁵⁾ D. R. P. 253 226; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1995.

¹⁶⁾ D. R. P. 270 254; Chem. Zentralbl. 1914, I, 829.

¹⁷⁾ D. R. P. 270 255; Chem. Zentralbl. 1914, I, 829.

¹⁸⁾ D. R. P. 269 743, 269 744, 269 755; Chem. Zentralbl. 1914, I, 714—715. Ehrlich, Karrer, Ber. 46, 3564 (1913).

¹⁹⁾ D. R. P. 269 699, 269 700; Chem. Zentralbl. 1914, I, 713 bis 714.

Eine neue Perspektive eröffnet die Kombination von Arsenverbindungen mit Metallsalzen. Ehrlich ging dabei von dem Gedanken aus, den auf den Krankheits-erreger gerichteten „Giftpfeil“, an dem „der Haptophor die Spitze, der Benzolkern den Schaft“ darstellt, abgesehen vom Arsen, noch mit einem zweiten „Pfeilgift“ zu beladen. Als er nun zu diesem Ende beispielsweise Salvarsan mit Goldchloridlösung mischte, erfolgte auffallenderweise keine Reduktion zu Gold, sondern es entstand eine klare, tiefdunkle Flüssigkeit. Eingehende in Gemeinschaft mit Karrer vorgenommene Versuche zeigten, daß nicht nur Salvarsan, sondern allgemein Arsenverbindungen sich mit Edel-, sowie Schwermetallsalzen zu Substanzen komplexer Natur vereinigen²⁰⁾. Hierbei dürften die Nebenvalenzen des ungesättigten Arsens eine Rolle spielen. Da die Metalle physiologisch von großer Wirksamkeit sind, so ist die biologische Untersuchung der Kombinationsprodukte von großem Interesse. Über Versuche mit dem Salvarsan-kupfer bei Frambösie, Malaria, Amöbendysenterie, Lepra berichtete Baermann²¹⁾, Sumatra, bei menschlicher Trypanosomiasis vanden Branden²²⁾, Léopoldville.

So bewahrheitet sich auch auf dem Gebiete der Chemotherapie und Chemie des Arsens das Wort Goethes, daß das aufgelöste Problem immer wieder ein neu aufzulösendes darbietet.

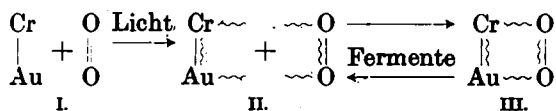
Diskussion: Prof. Dr. Feist, Dr. Schmidt.

Dr. Kurt Gebhard: „Über die Bedeutung des Lichtes für die Chemotherapie.“ Nicht nur von physiologischen Gesichtspunkten aus kommt dem Licht eine hervorragende Bedeutung für die medizinische Forschung zu, sondern das Licht ist auch die einzige Energiequelle, welche dem Mediziner zur Verfügung steht, um zu langsam verlaufende oder bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht eintretende Reaktionen zu ermöglichen.

Und es wird sich für den Mediziner um so mehr das Bedürfnis nach einer brauchbaren Energiequelle geltend machen, je mehr die Vorgänge im Organismus und die Wirkung der Heilmittel von chemischen Gesichtspunkten aus betrachtet und bearbeitet werden.

Ganz besonders ist der Anwendung von monochromatischem Lichte Aufmerksamkeit zu schenken, da die einzelnen Gruppen der in Reaktion tretenden Körper selektiv absorbieren, wir also die Möglichkeit haben, durch Anwendung von monochromatischem Lichte die Reaktion in ganz bestimmte Bahnen zu lenken. Und das ist es gerade, was die moderne Chemotherapie erstrebt: Aktivieren derjenigen Gruppen des Heilmittels und im Organismus, welche zusammen in Reaktion treten sollen.

Aber nicht nur an der bestrahlten Körperoberfläche können die lichtaktivierten Substanzen ihre Wirksamkeit ausüben, sondern auch im Innern des Körpers, und zwar infolge der sog. photochemischen Nachwirkung. Die eigenartige Erscheinung der photochemischen Nachwirkung dürfte auf intermediäre Bildung von Peroxyden zurückzuführen sein, denn sie ist, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, stets an die gleichzeitige Bildung von Peroxyden gebunden. Hierbei braucht der peroxydartige Sauerstoff gar nicht als solcher wirksam zu sein, sondern er kann zur vorübergehenden Bindung der im Licht gesteigerten Reaktionsfähigkeit eines Körpers dienen, ein Vorgang, der sich durch folgendes Schema versinnbildlichen läßt. So tritt z. B. am Chromophor und Auxochrom eines Farbstoffes bei der Belichtung ionisierte Valenz auf, die sich mit der ionisierten Valenz des peroxydartigen Sauerstoffes verbindet.



Gemäß Formel III wandert das Farbstoffperoxyd in das

²⁰⁾ D. R. P. 268 220, 268 221; Chem. Zentralbl. 1914, I, 204. D. R. P. 270 256; Chem. Zentralbl. 1914, I, 829. D. R. P. 270 257, 270 258, 270 259; Chem. Zentralbl. 1914, I, 928—929. D. R. P. 270 253; Chem. Zentralbl. 1914, I, 929.

²¹⁾ Münch. med. Wochenschr. 61, 1, (1914).

²²⁾ Ar. f. Schiffs- und Tropenhygiene 17, 845 (1913).

Innere des Körpers; dort wird durch Fermente oder dgl. der peroxydartige O₂ wieder abgespalten; im Augenblick der Abspaltung ist der Farbstoff also im Innern des Körpers in derselben reaktionsfähigen Form vorhanden wie bei der Belichtung. Solche intermediäre Peroxydbildung wurde bei Farbstoffen des Acridins, Phenoxazins und Thiazins beobachtet. Das Auftreten von aktivem Sauerstoff bei den sog. photodynamischen Sensibilisatoren Tappeiners und seiner Schüler findet hierdurch seine Erklärung. — Es ist aber gar nicht notwendig, bei diesbezüglichen Arbeiten nur mit Farbstoffen zu arbeiten, sondern auch nicht farbstoffartige Verbindungen sind geeignet. — Auch die bei chemotherapeutischen Versuchen unerwünschte Bindung zwischen Heilschubstanz und Serumweiß dürfte sich bei geeigneter Konstitution der Heilschubstanz durch Anwendung monochromatischen Lichtes verringern lassen. Ein weites Feld der Forschung steht hier noch offen.

Diskussion: Dr. Eichengrün.

Die Sitzung war sehr gut besucht und wurde um 4³/₄ Uhr geschlossen.

Fachgruppe für Mineralölchemie und verwandte Fächer.
Sitzung Freitag 5./6. vorm. 10¹/₂ Uhr im Hörsaal des botanischen Institutes.

Anwesend 26 Herren.

Der Vorsitzende Dr. Scheithauer teilt mit, daß der Geschäftsbericht der Fachgruppe in der Zeitschrift erschienen ist, der Schatzmeister Dr. Landsberg erteilt Bericht über den Stand der Kasse, und es wird ihm Entlastung erteilt. Der Vorsitzende Dr. Scheithauer scheidet satzungsgemäß aus und bittet, von seiner Wiederwahl abzusehen, da er durch seine Geschäfte im Hauptvorstand, sowie im Kuratorium der Hilfskasse zu sehr in Anspruch genommen ist. Er schlägt vor, Herrn Dr. Landsberg an seiner Stelle zu wählen. Herr Dr. Landsberg nimmt die Wahl an. Für den stellvertretenden Vorsitzenden wird die Wiederwahl von Dr. Köhler vorgeschlagen, für die Stelle des Schatzmeisters Dr. Gräfe, an dessen Stelle als 2. Schriftführer tritt Dr. Schreiber. Bezüglich der Vorbereitung für den IX. Internationalen Kongreß verweist Dr. Scheithauer auf die Verhandlungen in der geschäftlichen Sitzung des Hauptvereins.

Dr. A. Jaeger: „Fortschritte in der Stearinindustrie.“ Die Stearinindustrie wie die technische Fettindustrie überhaupt, für die — „Fettnot und Ölfrage“ — eine ständige Quelle der Beunruhigung bilden, hat in den letzten Jahren ihre Hauptaufgabe in der Überwindung des Rohmaterials sehen müssen:

Guter Talg und neuerdings auch die besten Palmölsorten werden von der Speisefettindustrie aufgenommen, wogegen ihr — zu durchaus nicht niedrigen Preisen — Abfallfette, Knochenfette, Palmöl mit hoher Säurezahl bleiben, die wegen der häufig vorkommenden Verschnitte und Verfälschungen hohe Anforderungen an die analytische Prüfung und an die Stearintechnik stellen, soll die Güte der Erzeugnisse auf der alten Höhe erhalten bleiben.

Abhilfe könnte vor allem die Steigerung der Palmölfuhr bringen durch Vergrößerung der Anbaufläche und bessere Pflege und Verwertung der Ölpalme: Daher sind auch die Bemühungen des Deutschen Kolonialwirtschaftlichen Komitees, die Verarbeitung der Palmfrüchte auf ein höheres technisches Niveau zu bringen und so die verbrauchende Industrie unabhängig zu machen von der Saisonarbeit und der Handarbeit der Eingeborenen mit Dank zu begrüßen.

Die im vergangenen Jahre in großem Maßstabe praktisch durchgeführte Ölhärtung brachte eine wertvolle Bereicherung des Rohstoffschatzes, deren Bedeutung für die Stearinindustrie in vollem Umfange erst zu ermessen ist, wenn die Hartfette zu einem Preise auf den Markt kommen, der den Bedürfnissen der technischen Fettindustrie mehr Rechnung trägt. Einer sachgemäßen Verarbeitung stehen Schwierigkeiten nicht entgegen, doch wird die Stearinindustrie bei den weitgehenden Ansprüchen hinsichtlich Spaltungsgrad, Farbe, Konsistenz ihrer Produkte ohne Destillation und Pressung nicht auskommen.

Die einheitliche Untersuchung von Fetten und Ölen begegnet leider immer noch Schwierigkeiten, auch die internationale Standardmethode, auf die zur quantitativen Bestimmung von Glycerin eine Einigung erfolgte, soll nach neuen Arbeiten von Tortelli und Ceccherelli einwandfreie Resultate nicht liefern.

Von den verschiedenen Spaltverfahren ist neben den altbewährten Autoklaven in der Stearinindustrie die Twitchellsplaltung eingeführt, die bei einer Spaltdauer von ca. 40 Stunden mit ca. $\frac{1}{2}\%$ Reaktiv gute Spaltungsgrade ergibt, allerdings auf Kosten der Farbe der Fettsäuren, die eine Destillation notwendig macht.

Die Glycerindestillation hat als Nebenbetrieb der Stearinfabrikation eine wesentliche Ausdehnung nicht erfahren; sie hat sich vielmehr zu selbständigen Betrieben entwickelt oder ist der Sprengstoffindustrie angegliedert.

Die Zersetzung der Autoklavenmassen geschieht in der Hauptsache durch Schwefelsäure; der Vorschlag Bottaros, die Zerlegung der Kalkseifen mit schwefliger Säure vorzunehmen, hat bisher keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Ebenso erfolgt die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren nach wie vor durch Abpressen: chemische Methoden zum Ersatz der Preßarbeit, wie von Garelli mittels Ammoniak, von Twitchell unter Verwendung von Sulfofettsäuren sind über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen.

Zur wirksamen Entstearinisierung von Olein wird empfohlen, mehr Wert auf gute Ausbildung von Krystallen, als auf momentane Zeitersparnis zu legen, denn nur so wird diese Arbeit mehr Vorteile als Spesen bringen.

Die Scheidung der festen Anteile erfolgt in der Regel durch Filterpressen, da auch hier chemische Verfahren, etwa durch Lösungsmittel, die für Ölsäure ein größeres Aufnahmevermögen zeigen, sich praktisch noch wenig bewährt haben.

Von den zahlreichen Versuchen, Ölsäure in Kerzenmaterial umzuwandeln, hat die Behandlung der Fettsäuren mit konz. Schwefelsäure den größten Umfang angenommen und behalten, bis man jetzt zur Durchführung der Idee gelangte, eine Wasserstoffaddition in Ölsäure unter Zuhilfenahme von Katalysatoren zu bewirken.

Im Destillationsbetrieb sucht man durch weitgehende Vorwärmung der Fettsäuren eine Beschleunigung und durch Anwendung von Vakuum auch eine weitere Verbesserung der Destillate besonders hinsichtlich des Geruchs zu erzielen. Die meist kupfernen Destillierblasen schützt man durch Anordnung von Gewölben vor Stichflammen und ist auch für die Einführung der feuerlosen Heizung mittels Frederkingapparaten bemüht.

Bei der Geringwertigkeit der der technischen Fettindustrie zur Verfügung stehenden Rohstoffe liegt der Schwerpunkt der Stearintechnik in einer sorgfältigen, der Betriebsfolge angepaßten Vorreinigung der Fette.

Die Einrichtung einer Versuchsstation für Öl- und Fettindustrie in Anlehnung an eine technische Hochschule für Forschung und Fortbildungszwecke wäre sehr erwünscht.

Leider geht der Stearinverbrauch für die Kerzenfabrikation immer mehr zurück, und zwar nicht so sehr wegen des raschen Sinkens des Kerzenkonsums überhaupt, als vielmehr deshalb, weil heute der Güte der Kerzen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung kein so großer Wert mehr beigemessen wird, und Mischkerzen mit zum Teil ganz geringem Stearingehalt den Markt beherrschen.

An den Vortrag schließt sich eine kurze Diskussion.

Darauf erhält das Wort Herr Dr. Müller, der eine kurze Mitteilung über die derzeitige Verwendung von flüssigen Brennstoffen zum Motorbetrieb macht. Herr Dr. Landsberg spricht dann noch im Namen der Fachgruppe den Dank an Herrn Dr. Scheithauer für die langjährige erfolgreiche Leitung der Fachgruppe aus, worauf der Vorsitzende die Sitzung schließt.

Fachgruppe für organische Chemie.

Freitag, den 5./6. vorm. 8 $\frac{1}{4}$ Uhr im kleinen Hörsaal des Chemischen Instituts.

Vors.: Prof. Dr. Martin Freund, Frankfurt a. M.

Der Vorsitzende eröffnet 8 $\frac{1}{4}$ Uhr die Sitzung und erstattet den Geschäftsbericht über das abgelaufene Jahr. Die Fachgruppe trat mit einem Bestand von 80 Mitgliedern das Geschäftsjahr an. Im Laufe desselben traten 5 neue Mitglieder bei. Mitgliederstand am 1. Juni 1914: 85 Mitglieder. Die Kasse wurde von den bestellten Kassensführern geprüft und richtig befunden.

Vorstandswahlen: Statutengemäß hatten auszuscheiden: Prof. Freund, Frankfurt; Prof. Staudinger, Zürich; Dr. Gildemeister, Leipzig; Prof. Fromm, Freiburg i. B. Sämtliche Herren wurden wiedergewählt.

Der Vorstand der Fachgruppe setzt sich für das Jahr 1913/14 aus folgenden Herren zusammen: Prof. Hr. Martin Freund, Frankfurt a. M., Vorsitzender; Prof. Dr. R. Anschütz, Bonn, stellvertretender Vorsitzender; Dr. Robert Kahn, Frankfurt a. M., Schriftführer; Prof. Dr. Hermann Staudinger, Zürich, stellvertretender Schriftführer; Dr. Otto Liebknecht, Frankfurt a. M., Kassierer; Dr. Gildemeister, Miltitz bei Leipzig, Beisitzer; Prof. Dr. Fromm, Freiburg i. B., Beisitzer; Prof. Dr. J. v. Braun, Breslau, Beisitzer.

Es wurden folgende Vorträge gehalten:

E. Knoevenagel: „Über Acetylcellulose.“ Der Vortr. berichtet aus der großen Zahl bis jetzt bekannt gewordener Acetylcellulosen über die sog. acetonlöslichen Acetylcellulosen. Er unterscheidet scharf zwischen den bei normaler Acetylierung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Katalysatoren entstehenden schwerlöslichen (acetonunlöslichen, in Chloroform oder Eisessig löslichen) Acetylcellulosen und den von der Technik ihrer höheren Löslichkeit wegen bevorzugten leichtlöslichen (in Aceton, Essigester usw. löslichen) Acetylcellulosen.

Schon seit der ersten technisch erstrebten Darstellung von Acetylcellulose überhaupt durch Cross und Bevan im Jahre 1894 sind die Ziele auf solche leichtlösliche Acetylcellulosen gerichtet worden.

Bei der Art ihrer Herstellung sind zwei Gruppen von Verfahren zu unterscheiden. Bei den ersten und ältesten gelangte man zu acetonlöslichen Acetylcellulosen in direkten Acetylierungsverfahren, dadurch, daß Essigsäureanhydrid in größeren Mengen oder unter gewaltsamen Bedingungen auf Cellulose in Gegenwart von nach Skraup acetolytisch spaltend wirkenden Katalysatoren, insbesondere von Schwefelsäure, zur Einwirkung gebracht wurde. Die so entstehenden acetonlöslichen Produkte leiten sich von stark abgebauten Cellulosen ab und sind technisch bisher wertlos geblieben. Bei der zweiten Gruppe von Verfahren ist man offenbar ausgegangen von älteren Anschauungen über das Verhältnis der bekannten Arten der Nitrocellulosen, der schwer löslichen Schießbaumwolle und der leichtlöslichen Kollodiumwolle zueinander, in Erinnerung, daß die Kollodiumwollen von den Schießbaumwollen durch niedrigeren Stickstoffgehalt und stärkere Hydratisierung beim Nitrierprozeß unterschieden sind. Hierher gehören die Verfahren von Miles und von den Farbenfabriken, vormals Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld, in denen schwerlösliche Acetylcellulosen teils in primärer Acetylierungslösung und teils in Suspension mit Wasser in Gegenwart von Schwefelsäure oder ähnlich stark verseifend und hydrolytisch auf das Cellulosemolekül spaltend wirkenden Säuren behandelt werden.

Von diesen beiden Arten der Bereitung acetonlöslicher Acetylcellulosen zu unterscheiden ist nun noch eine dritte Art, bei der verseifende und hydrolytische Prozesse hintangehalten werden durch völlige Weglassung von Katalysatoren und von Wasser oder durch die Wahl solcher Katalysatoren (Bisulfaten oder Neutralsalzen), die auch in Gegenwart geringer Mengen von Wasser nur schwach oder gar nicht abbauend oder verseifend wirken, bei der vielmehr schwerlösliche Acetylcellulosen durch mehr oder weniger erhöhte Temperaturen in acetonlösliche Produkte umgewandelt werden. Der Vortr. hält es für wahrscheinlich, daß die bei diesen Prozessen sich einstellende Acetonlöslichkeit durch Umlagerung innerhalb des Acetylcellulosemoleküls erfolgt, ähnlich wie solche Umlagerungen vereinzelt bereits bei Acetaten der Zuckergruppe beobachtet wurden. Jedenfalls liegen keine Verseifungen vor, wie die — selbst bei Anwendung von Bisulfaten in Gegenwart von Wasser — hoch-

bleibenden Acetylzahlen zeigen, die bei Anwendung von noch weniger verseifend wirkenden Katalysatoren oder bei Weglassung jeglichen Katalysators oder des Wassers nach zahlreichen Beleganalysen bis zu den Acetylzahlen der schwerlöslichen Ausgangstriacetylcellulosen hinaufreichen. Auch hydrolytische Abbaureaktionen innerhalb des Cellulosemoleküls können bei diesen Umwandlungen nicht angenommen werden, da die Kupferzahlen der acetonlöslichen Acetylcellulosen nicht höher sind als die der Ausgangsacetylcellulosen und bei längerer Weiterführung der Reaktion sogar wieder fallen, um erst nach sehr langen Zeiten — wenn überhaupt nicht mehr von Celluloseacetaten die Rede sein kann — erheblich anzusteigen.

Die hier beschriebenen Umlagerungen finden auch in vielen Lösungsmitteln oder sogar in Nichtlösungsmitteln für die Ausgangs-Acetylcellulosen, wie z. B. in Eisessigacetylentetrachlorid, Äthylbromid, Anilin oder in Essigester, Aceton, Benzol und deren Gemengen statt, ohne daß mit eintretender Acetonlöslichkeit Verseifung und Hydrolyse stattfindet.

Diskussion: Herr Bredt.

Jul. Obermiller, Basel: „Prinzipielle Schwierigkeiten in der Behandlung der Orientierungsfrage¹⁾.“ Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick über die Entwicklung unserer bisherigen Kenntnisse in der Orientierungsfrage, die vor allem durch die Festlegungen von W. Körner, und dann von Nölting, Lellmann und Kehrman gegeben ist, kommt Vortr. auf seine eigenen, vor Jahren schon geäußerten Anschauungen zu sprechen. Nach ihm würden alle Substituenten in der Lage sein, sowohl einen reaktionsbegünstigenden, wie auch einen hemmenden solchen Einfluß auszuüben. Beide Arten von Einflüssen gelangen stets am stärksten in den o- und p-Stellungen und am schwächsten in den m-Stellungen zum Ausdruck, was auf Diagonalbindungen im Ringe hinweisen dürfte. Ein Dominieren des begünstigenden Einflusses führt zu o-p-Orientierung, ein Dominieren des hemmenden Einflusses zu o-p-Reaktionserschwerung, d. h. m-Orientierung. Die Tatsache sodann, daß das Verhältnis der entstehenden Isomeren oft so sehr durch Art und Ausföhrung der Substitutionsreaktion zu beeinflussen ist, könnte darauf zurückzuführen sein, daß unter verschiedenartigen Bedingungen bald der eine, bald der andere Einfluß mehr zur Geltung gelangt.

Die in dem Folgenden mitgeteilten Tatsachen scheinen zwar speziell für die letztere Annahme zu sprechen, gleichzeitig wird dadurch aber erwiesen, daß die Erscheinungen der Orientierung erheblich komplizierterer Natur sind, als es bisher u. a. auch vom Vortr. angenommen worden war.

Er hatte die o-p-orientierenden Substituenten hinsichtlich der Stärke ihres Einflusses in folgende Reihe eingeordnet:



Die gleiche Stärkereihe war übrigens später auch von Hollemann angenommen worden. Bei näherem Zusehen zeigte es sich nun aber, daß eine allgemeiner gültige Stärkereihe sich überhaupt nicht aufstellen läßt. So konnte Vortr. kürzlich²⁾ schon zeigen, daß bei der Platzanweisung außer den bereits vorhandenen sog. „orientierenden“ Substituenten auch noch der neu eintretende Substituent ein gewichtiges Wort mitzusprechen vermag, was mit „Selbstorientierung“ zu bezeichnen ist. Die Nitrogruppe besitzt von sich aus eine ganz ausgesprochene Neigung zur Besetzung von o-Stellungen, und zwar merkwürdigerweise vor allem den m-orientierenden Substituenten gegenüber. Die Sulfoxylgruppe dagegen scheint solche Stellungen — unter normalen Bedingungen wenigstens — prinzipiell zu meiden.

Weiter läßt sich die o-p-Orientierung jedenfalls nicht ausschließlich auf o-p-Reaktionsbegünstigung zurückführen, denn wenn auch Phenol und Toluol erheblich leichter zu sulfonieren waren, als Benzol, so war bei Chlorbenzol eine ziemliche Reaktionserschwerung zu konstatieren, obwohl

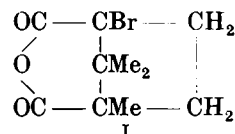
doch auch hier die Substitution fast ganz einheitlich in p-Stellung erfolgt. Im Widerspruch zu der gegebenen Stärkereihe müßte nach diesem speziell jetzt beim Sulfonieren der reaktionsbegünstigende bzw. orientierende Einfluß eines CH_3 größer anzunehmen sein, als der von Cl, und in der Tat ist zwar beim Nitrieren von p-Chlortoluol als Hauptprodukt das 3-Nitroderivat erhalten worden, beim Sulfonieren aber die 2-Sulfonsäure. Daraus erhellt, daß für jede Substitutionsart eine besondere Stärkereihe aufzustellen ist.

Daß speziell auch die Reaktionsbedingungen die Stärke der Substituenten in hohem Grade zu modifizieren vermögen, geht daraus schon hervor, daß bei der in saurer Lösung erfolgenden Einwirkung von Diazoverbindungen auf 1.8-Aminonaphthole z. B. die Kupplung zum mindesten fast ausschließlich von der Aminogruppe beherrscht wird, in alkalischer Lösung aber von der Hydroxylgruppe. Ganz ähnlich konnte Vortr. jetzt feststellen, daß zwischen Anilin und Phenol hinsichtlich der Geschwindigkeit ihrer Bromaufnahme kein merkbarer Unterschied vorhanden ist, wohl aber nach Einführung einer Sulfoxylgruppe. Die hier unter gleichzeitiger Abspaltung des o- wie auch des p-ständigen Sulfoxyls erfolgende Bromaufnahme ging bei den Anilinsulfonsäuren erheblich leichter vor sich, als bei den Phenolsulfonsäuren. Der reaktionsbegünstigende Einfluß einer Aminogruppe kann demnach unter verschiedenen Reaktionsbedingungen bald stärker, bald schwächer als derjenige eines Hydroxyls, und bald ihm gleichwertig sein.

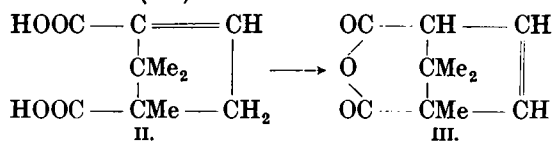
Nach allem ist bei den Orientierungserscheinungen mit den verschiedenartigsten Komplikationen und Störungen zu rechnen, so daß eine befriedigende Lösung der ganzen Frage in absehbarer Zeit wohl kaum zu erwarten steht.

Wilhelm Holz, Aachen: „Über die Konstitution des Cyclocamphanons und seiner Abbauprodukte.“ Verbindungen der Campherreihe, in denen zwei Kohlenstoffatome durch eine Brücke verbunden sind, zeigen die auffallende Eigenschaft, daß an diesen Kohlenstoffen, welche zwei Ringen gemeinschaftlich sind, eine Doppelbindung nicht auftreten kann.

So war z. B. in keiner Weise möglich, aus Brom- oder Chlorcamphersäureanhydrid (I) direkt Halogenwasserstoff abzuspalten



und Dehydrocamphersäureanhydrid zu gewinnen. Bredt¹⁾ zeigte, daß hier die Halogenwasserstoffabspaltung erst dann gelingt, wenn vorher die Anhydridbindung gelöst wird, d. h. einer der beiden Ringe verschwindet. Derselbe Forscher fand auch²⁾, daß die so entstandene freie Dehydrocamphersäure (II) kein Anhydrid zu bilden vermag, sondern bei der Wasserabspaltung in das Anhydrid einer isomeren Iso-dehydrocamphersäure übergeht, indem sich die Doppelbindung verschiebt (III)



Der sterische Hinderungsgrund der Anhydridbildung bei der Dehydrocamphersäure ist am Kohlenstoffmodell aus der räumlichen Lage der Carboxylgruppen ersichtlich, die von Bredt als meso-trans-Stellung bezeichnet wurde³⁾. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Dehydrocampher, welcher zuerst von Schiff⁴⁾ aus Diazocampher erhalten wurde. Diese Verbindung stellte später Angeli⁵⁾ in gleicher Weise dar und nannte sie „Camphenon“, weil er

¹⁾ Ber. 35, 1286 (1902).

²⁾ Lieb. Ann. 395, 26 (1913).

³⁾ Die perspektivischen Zeichnungen hierzu finden sich Lieb. Ann. 395, 26 (1913).

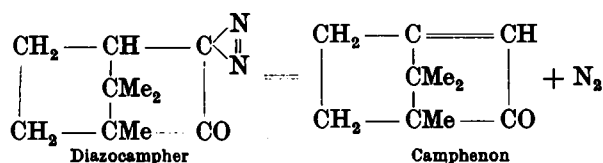
⁴⁾ Ber. 14, 1375 (1881).

⁵⁾ Gazz. Chim. Ital. 24, 44ff. 317ff. (1894). Ber. 28, 1819 (1895).

¹⁾ Der Abdruck des ganzen Vortrages erfolgt in einer der nächsten Nummern dieser Zeitschrift.

²⁾ Angew. Chem. 27, I, 37 (1914).

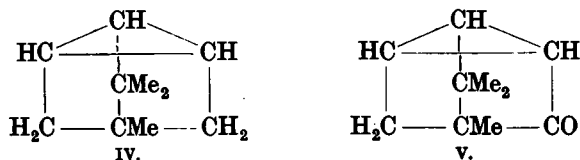
annahm, daß darin eine Äthylenbindung, wie im Camphen, enthalten sei. Auf Grund der Bredt'schen Campherformel gab er für die Entstehung dieser Verbindung aus dem Diazocampher folgende Erklärung:



Die stereochemischen Verhältnisse lassen hier ebensowenig wie bei der Dehydrocamphersäure eine Doppelbindung am tertiären Kohlenstoffatom, welches zwei Ringen gemeinsam ist, zu.

Dagegen konnte das Auftreten eines Trimethylenringes sehr wohl in Frage kommen. Die Untersuchungen, welche ich auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Bredt in Aachen ausgeführt habe, bestätigten diese Annahme.

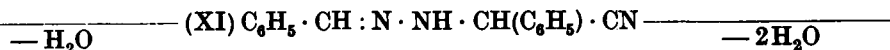
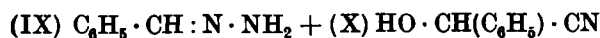
Damit ist die Bezeichnung „Camphenon“, die eine Doppelbindung im Molekül voraussetzt, hinfällig geworden. Es ist mir gelungen, den Sauerstoff im Angelischen Camphenon nach der eleganten Methode von N. Kishner⁶⁾ und L. Wolff⁷⁾ durch Wasserstoff zu ersetzen und so einen optisch inaktiven Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆ vom F. P. 117 bis 118° zu erhalten. Dieser Grundkohlenwasserstoff unterscheidet sich vom Camphan dadurch, daß er zwei Wasserstoffe weniger und statt dessen eine neue Ringbindung im Molekül enthält. Diese Verbindung soll deshalb Cyclocamphan (IV) genannt werden und das entsprechende Keton Cyclocamphanon (V).



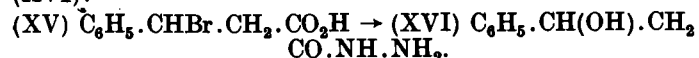
Cyclocamphanon addiert weder Brom, noch entfärbt es Permanganatlösung. Mit Natrium und Alkohol reduziert, ergibt es ein neues Borneol, das Cyclocamphanol, C₁₀H₁₆O vom F. P. 174—176°.

Zum Zwecke der refraktometrischen Bestimmung habe ich den Methyläther dieses Borneols (Kp. 189—190°) dargestellt. Die Differenz des gefundenen und berechneten Wertes der Molekularrefraktion ergab, daß keine Äthylenbindung im Molekül enthalten ist, dagegen zeugte eine Exaltation von ca. 0,7 entsprechend den Angaben Oestlings⁸⁾ und Auwers⁹⁾ für das Vorhandensein des Dreiringes.

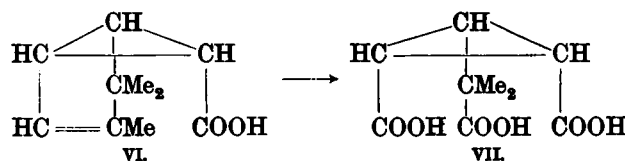
Aus dem Oxim des Cyclocamphanons gewinnt man durch Wasserabspaltung das Cyclocamphanolensäure-Nitril C₁₀H₁₃N (F. P. unscharf bei 78—80°). Dieses verseift sich mit alkoholischer Kalilauge zu der Cyclocamphanolensäure C₁₀H₁₄O₂ (VI)



Gleich anderen Hydrazinosäuren wird endlich Hydrazinophenyllessigsäure am einfachsten durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Phenylchloroessigsäure oder Phenylbromessigsäure gewonnen. Dagegen liefert β -Brom β -phenylpropionsäure (XV) so statt der erwarteten β -Hydrazinosäure unter Sauerstoffwanderung des isomeren β -Oxy- β -phenylpropionsäurehydrazid (XVI):

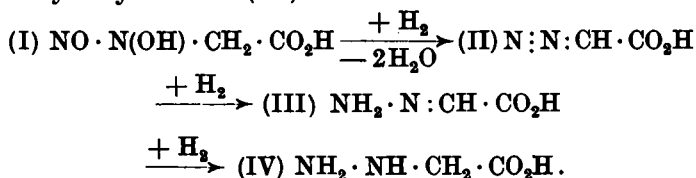


vom F. P. 108—110°, welche durch Oxydation in eine Cycloisocamphoronsäure C₉H₁₂O₆ (VII) vom F. P. 228—230° übergeht:

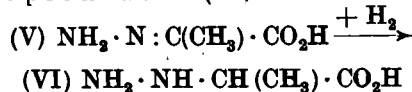


Durch die Entstehung der letzteren Säure ist die Konstitution des Cyclocamphanons endgültig bewiesen.

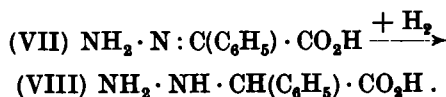
A. Darapsky, Köln: „Über Hydrazinosäuren.“ Hydrazinosäuren wurden zuerst von W. Traube¹⁾ aus Isonitraminsäuren (N-Nitrosohydroxylaminsäuren) durch Reduktion und gleichzeitig von J. Thiele²⁾ aus Aldehyd- oder Ketonsemicarbazonen durch Anlagerung von Blausäure und nachfolgende Verseifung erhalten. Nach Untersuchungen des Vortr.³⁾ verläuft die Reduktion der Isonitraminsäure (I) zu Hydrazinoessigsäure (IV) über die beiden Zwischenstufen der Diazoessigsäure (II), welche letztere hierbei schon Traube als Hauptprodukt erhielt, und der sog. Hydrazinoessigsäure von Curtius und Joy⁴⁾ oder des Hydrazons der Glyoxylsäure (III):



Dementsprechend lassen sich auch Diazofettsäuren selbst, sowie die Hydrazone von Aldehyd- oder Ketonensäuren in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam glatt zu den zugehörigen Hydrazinosäuren reduzieren. Aus Brenztraubensäurehydrazon (V) wurden so α -Hydrazinopropionsäure (VI)



und aus Phenylglyoxylsäurehydrazon (VII) entsprechend Hydrazinophenyllessigsäure (VIII) erhalten:



Letztere entsteht ferner in Form der Benzalverbindung ihres Nitrils (XI) durch Einwirkung von Benzalhydrazon (IX) auf Mandelsäurenitril (X) oder von 2 Mol. Benzaldehyd (XII) auf Hydrazin (XIII) und Blausäure (XIV):



In den Hydrazinosäuren ist die Hydrazinogruppe leicht durch Halogene, Hydroxyl, die Amino- und Azidogruppe ersetzbar. So entstehen mit Chlor oder Brom in halogenwasserstoffsaurer Lösung die zugehörigen halogensubstituierten Säuren und mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung die entsprechenden Oxyssäuren, während die salzsauren Ester der Hydrazinosäuren mit Natriumnitrit zunächst in Nitrosoverbindungen übergehen. Nitrosohydrazinoessigester (XVII) gibt beim Erhitzen für sich Aminoessigester (XVIII) und Stickoxydul,

⁶⁾ Centralbl. 1911. II. 363. Refer.

⁷⁾ Lieb. Ann. 394, 94 (1912).

⁸⁾ Dissert. Helsingfors (1911).

⁹⁾ Lieb. Ann. 387, 248 (1912).

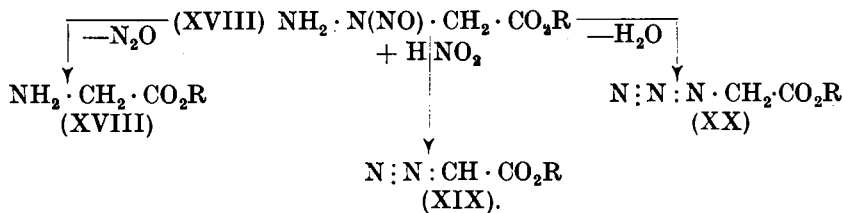
¹⁾ Ber. 29, 670, 2729 (1896).

²⁾ Liebigs Ann. 290, 1 (1896).

³⁾ Ber. 45, 1654, 2617 (1912).

⁴⁾ Ber. 27, 775 (1894).

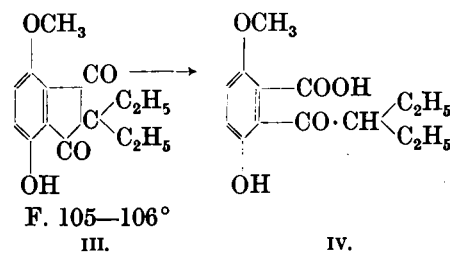
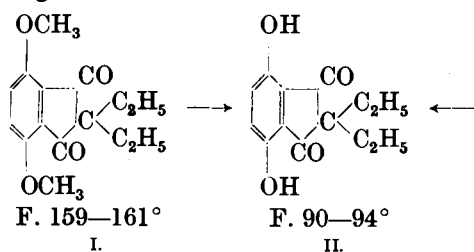
mit überschüssiger salpetriger Säure Diazoessigester (XIX) und mit Mineralsäuren Azidoessigester (XX):



Neuerdings hat Votr.⁵⁾ auch optisch aktive Hydrazinosäuren sowohl durch Umsetzung von Hydrazin mit optisch aktiven Halogensäuren als auch durch Spaltung racemischer Hydrazinosäuren der allgemeinen Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ dargestellt und in bezug auf obigen Ersatz des Hydrazinrestes durch andere Atome oder Gruppen näher untersucht.

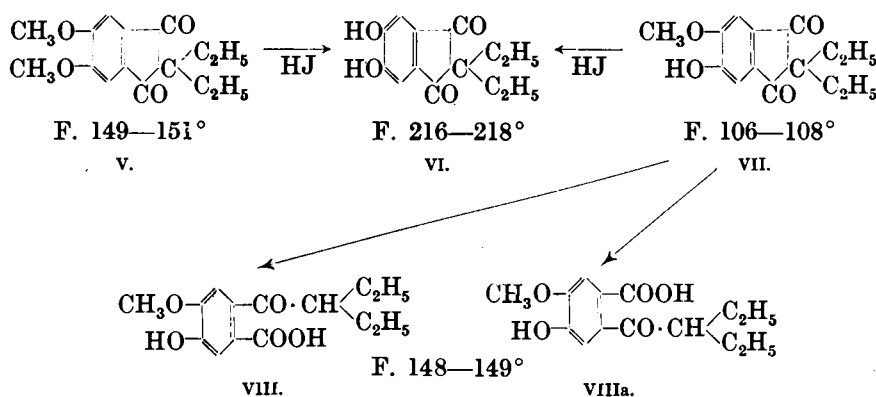
Prof. Dr. Martin Freund und Privatdozent Dr. Karl Fleischer: „Über Fluoreszenzerscheinungen bei Indandionen.“ In mehreren Mitteilungen (Lieb. Ann. 373, 291; 399, 182; 402, 51) wurde gezeigt, daß durch Einwirkung von Malonsäurechloriden auf Kohlenwasserstoffe cyclische Substanzen vom Typus des Indandions entstehen. Neue Versuche haben ergeben, daß man auch bei Anwendung von Phenoläthern an Stelle der Kohlenwasserstoffe zu ringförmigen Substanzen vom Indandiontypus gelangen kann, Stoffe, deren Lösungen sich zum Teil durch prächtige Fluoreszenzerscheinungen auszeichnen.

Die Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Hydrochinondimethyläther lieferte neben dem neutralen Indandion I die durch die verseifende Wirkung des Aluminiumchlorids entstehende saure Substanz III, die beide durch Behandlung mit Jodwasserstoff in das Hydrochinonderivat II übergehen.



Diese Substanz löst sich in Alkali mit prächtiger Gelbgrünfluoreszenz, welche nahezu ebenso ausgeprägt bei der alkalischen Lösung der Substanz III zu beobachten ist. Dagegen hat die aus III durch hydrolytische Aufspaltung entstehende Säure IV diese Fähigkeit vollständig eingebüßt, ein Umstand, der darauf hinzuweisen scheint, daß das Vorhandensein des Indandionringes für das Zustandekommen der Fluoreszenzerscheinung wesentlich ist. Die Indandione I, II und III besitzen auch die jedenfalls auf Halochromie zurückzuführende Eigenschaft, sich in konz. Schwefelsäure mit lebhaften Farbtönen unter Gelbgrünfluoreszenz zu lösen, die bei Substanz I am stärksten, bei Substanz II am schwächsten ausgeprägt ist. Auch die in alkalischer Lösung nicht fluoreszierende Säure IV löst sich in konz. Schwefelsäure mit ziegelroter Farbe, die von einer eigentümlichen bräunlichen Fluoreszenz begleitet ist, auf.

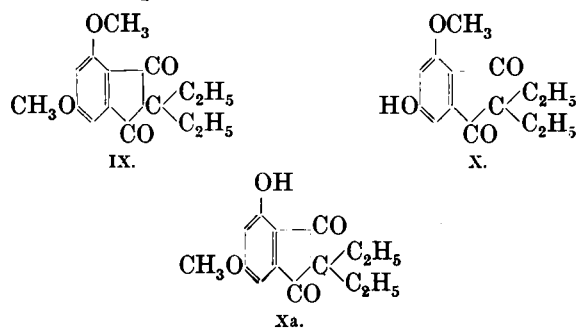
Auch bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Veratrol wurden Substanzen isoliert, die, wenn auch in schwächerem Maße, Fluoreszenzerscheinungen aufweisen. Von den hier isolierten Substanzen, denen wir die Formeln V, VI, VII zuerteilen,



liefert VI mit verd. Alkali eine intensiv gelbe, im auffallenden Lichte eigentümlich bräunlichgelb fluoreszierende Lösung. Auch die gelbe alkalische Lösung von VII ist von schwacher gelbgrüner Fluoreszenz begleitet, die aber ebenfalls verschwindet, wenn der Indandionring hydrolytisch zu einer Säure aufgespalten wird, für die die Formeln VIII und VIIIa in Betracht kommen. Die Erscheinung der Halochromie beim Lösen in konz. Schwefelsäure ist in dieser Reihe wiederzufinden. Die Fluoreszenz dieser Lösungen ist deutlich bei V zu beobachten, tritt schwächer bei VII auf und fehlt bei VI vollständig.

Die Kondensation von Diäthylmalonylchlorid und Resorcindimethyläther lieferte neben einem neutralen In-

dandion IX einen sauren Körper, dem entweder Formel X oder Xa entspricht,



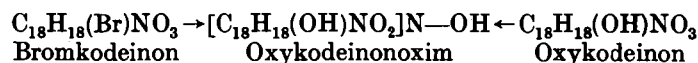
bei denen Fluoreszenz nicht zu beobachten ist.

⁵⁾ Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung A, Jahrgang 1913, 10, 11. und 12. Abhandlung.

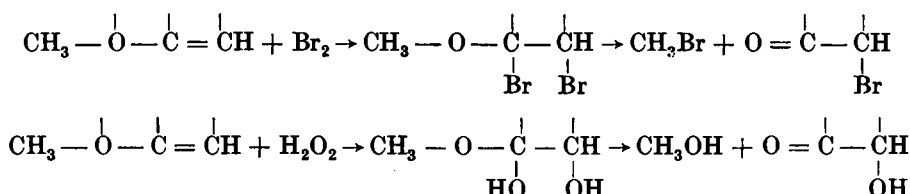
Prof. Dr. Martin Freund und Dr. Edmund S'peyer: „Über das Thebain.“ Behandelt man Thebain $C_{18}H_{21}NO_3$ in essigsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht das Alkaloid in eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_4$ und den F. 274° über. Dieselbe Base entsteht auch bei der Behandlung von Thebain mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung. Die neue Verbindung enthält den Stickstoff in tertiärer Bindung. Von den beiden im Thebain enthaltenen Methoxylgruppen wird eine bei der Reaktion abgespalten. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe ließ sich durch die Darstellung eines Acetylderivates $C_{18}H_{18}(COCH_3)NO_4$ F. 185—186° beweisen, welches ein Oxim von der Zusammensetzung $[C_{18}H_{18}(COCH_3)NO_3] = N - OH$ F. 148° liefert. Auch die freie Base gibt ein Oxim $[C_{18}H_{19}NO_3] = N - OH$ F. 279—280°, womit das Vorhandensein einer Ketogruppe in derselben erwiesen ist.

Dieses Oxim hat sich als identisch gezeigt mit einem Körper, welchen M. Freund früher aus dem Thebain erhalten hat, als er dasselbe mit Brom behandelte. Dabei

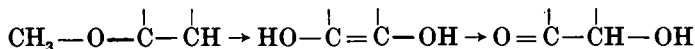
entstand ein als Bromkodeinon bezeichneter Körper, der mit Hydroxylamin ein bromfreies Oxim lieferte, welches gemäß der Formel $C_{18}H_{20}N_2O_4$ die Zusammensetzung eines Oxykodeinonoxims aufwies. Man wird daher annehmen dürfen, daß das früher von Freund erhaltene Bromkodeinon $C_{18}H_{18}BrNO_3$ und die jetzt von uns gewonnene Base $C_{18}H_{19}NO_4$ in einfacher Beziehung zueinander stehen, und letztere die dem Bromid entsprechende Hydroxylverbindung repräsentiert, die demnach als Oxykodeinon zu bezeichnen wäre.



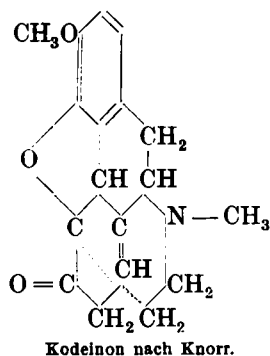
Der Übergang des Thebains in Bromkodeinon ist so interpretiert worden, daß sich 1 Mol. Brom an eine Doppelbindung des Thebains addiert, und hierauf Brommethyl sich abspaltet. Man könnte annehmen, daß in analoger Weise H_2O_2 sich an dieselbe Doppelbindung des Thebains anlagert, und nachher 1 Mol. Methylalkohol abgespalten wird.



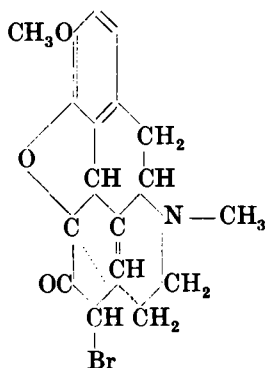
Die Entstehung des Oxykodeinons aus Thebain bei der Behandlung mit Chromsäure scheint allerdings mehr auf einen anderen Reaktionsverlauf hinzuweisen. Es könnte das Wasserstoffatom zur Hydroxylgruppe oxydiert und gleichzeitig die Methoxylgruppe verseift werden.



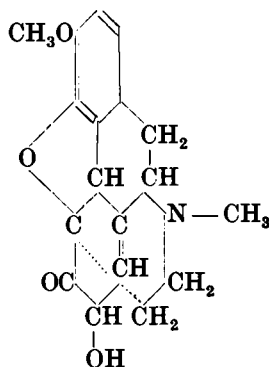
Legt man die Formeln zugrunde, welche von Knorr für Morphin und Kodein resp. Thebain entwickelt worden sind, so wäre dem Bromkodeinon (II) und Oxykodeinon (III) folgende Konstitution zuzuschreiben



I.



II.



III.

Ob diese Formulierung in der Tat die richtige ist, wird noch den Gegenstand weiterer Untersuchungen zu bilden haben. Auffällig ist die relative Beständigkeit des Bromkodeinons und Oxykodeinons gegen Säuren im Vergleich mit der leichten Zersetzbarkeit des Kodeinons.

Beim Abbau des Oxykodeinons nach Hofmann wurden folgende Verbindungen erhalten

Oxykodeinon-jodmethylat, F. 265°,

Des-n-methyl-oxy-kodeinon, ölig,

Des-n-methyl-oxy-kodeinonjodmethylat, Zers.-P. 267°.

Letzteres zerfiel unter Bildung von Trimethylamin; das stickstofffreie Spaltungsprodukt konnte nicht in analysierbarem Zustande gefaßt werden.

Beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure geht Oxykodeinon in eine alkalilösliche Base über, deren Chlorhydrat die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ besitzt und ein Oxim $C_{18}H_{22}N_2O_4$ liefert. Demzufolge verhält sich die Base ganz analog wie Kodeinon, welches nach Knorr bei der gleichen Behandlung das von Pschorr entdeckte Thebainon zu liefern. Die neue Base wäre demzufolge als Oxythebainon zu bezeichnen. Die Formel III, welche für das Oxykodeinon in Betracht gezogen wurde, weist im reduzierten Komplex noch eine Doppelbindung auf; der Nachweis einer solchen ließ sich leicht führen durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff, wobei eine sehr beständige Base $C_{18}H_{21}NO_4$ (F. 222°) entsteht, die als Dihydro-oxy-kodeinon bezeichnet werden soll. Es wurden hergestellt

das Oximchlorhydrat $[C_{18}H_{21}NO_3] = N - OH \cdot HCl$, Zers.-P. 275°,

Acetylderivat $C_{18}H_{20}(COCH_3)NO_4$, F. 215—216°,

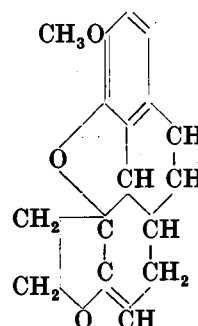
Oxim desselben $[C_{18}H_{20}(COCH_3)NO_3] = N - OH \cdot HCl$, F. 230—231°.

Der Abbau nach Hofmann führte über folgende Produkte: Dihydrooxykodeinon-jodmethylat $C_{18}H_{21}NO_4 - CH_3J$ (Zers.-P. 251°),

Des-n-methyl-dihydro-oxy-kodeinon $C_{18}H_{20}(CH_3)NO_4$ (F. 115°),

Jodmethylat $C_{18}H_{20}(CH_3)NO_4 \cdot CH_3J$ (F. 255—256°).

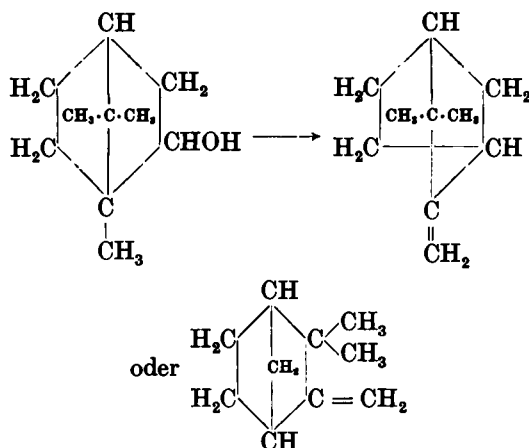
Letzteres zerfällt in Trimethylamin und eine Verbindung von der Formel $C_{17}H_{16}O_4$ (F. 214—215°), welche kein Oxim mehr liefert und wahrscheinlich die Konstitution



besitzt.

Um die Beziehungen des Oxykodeinons zum Kodeinon resp. Kodein weiter aufzuklären, ist die Base und ihr Dihydroprodukt der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel unterworfen worden. Über die dabei erhaltenen Resultate werden wir später berichten. Desgleichen soll eine Base noch näher untersucht werden, die aus Thebain beim Kochen mit Perhydrol erhalten wird und aus gelben Kristallen besteht, die bei 178—180° schmelzen und mit Säuren rotgefärbte Salzlösungen liefern. Die Base hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_3$, ist alkalilöslich, enthält zwei Methoxylgruppen und zeigt tertiären Charakter. Ihr Jodmethylat $C_{18}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J$ zersetzt sich bei 177°. Die Base soll als „Dehydrothebain“ bezeichnet werden.

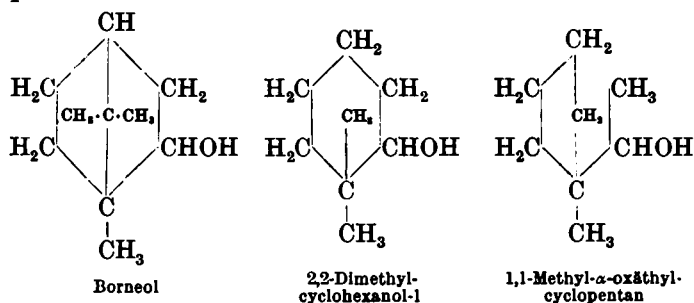
H. Meerwein, Bonn: „Über den Reaktionsmechanismus der Umwandlung von Borneol in Camphen.“ Bei der Umwandlung des Borneols in Camphen, die durch folgendes Schema wiedergegeben ist



vollzieht sich bei der einfachen Wasserabspaltung eine durchgreifende Änderung in dem gesamten Ringsystem.

Da das Borneol als bicyclischer Pinakolinalkohol betrachtet werden kann, so schien die bei dem Übergang in Camphen sich vollziehende Umlagerung, wie bereits von G. Wagner¹⁾ hervorgehoben wurde, mit der bei der Umwandlung des Pinakolinalkohols in Tetramethyläthylen beobachteten Atomverschiebung in nahem Zusammenhang zu stehen.

Einen tieferen Einblick namentlich in bezug auf die auffallenden Ringveränderungen versprach das Studium monocyclischer Pinakolinalkohole. Als die einfachsten, dem Borneol in der Struktur nahe verwandten monocyclischen Pinakolinalkohole erscheinen, je nachdem man das Borneol als Cyclohexan- oder Cyclopentanabkömmlinge betrachtet, das 2,2-Dimethylcyclohexanol und das 1,1-Methyloxäthylcyclopentan:

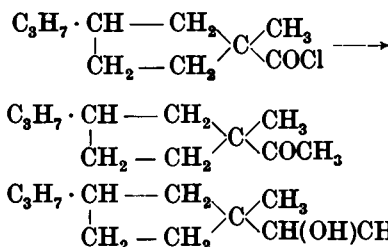


Sie repräsentieren gewissermaßen das bicyclische Borneol, aufgelöst in zwei monocyclische Systeme.

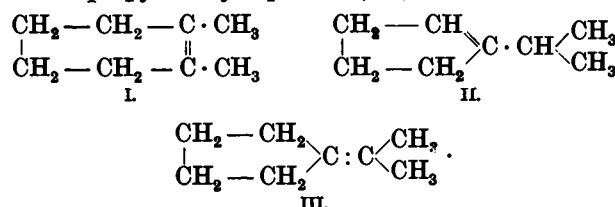
Von diesen ist das 2,2-Dimethylcyclohexanol durch Reduktion des früher vom Vortr. dargestellten 2,2-Dimethylcyclohexanons²⁾ relativ leicht zugänglich. Dagegen konnte das 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan bisher nicht in einer für weitere Untersuchungen hinreichenden Menge erhalten werden. An seiner Stelle wurde daher das aus dem Fencholsäurechlorid durch Umsetzung mit Zinkmethyl und darauffolgende Reduktion leicht erhältliche 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan untersucht:

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 680 (1899).

²⁾ Liebigs Ann. **376**, 152 (1910).

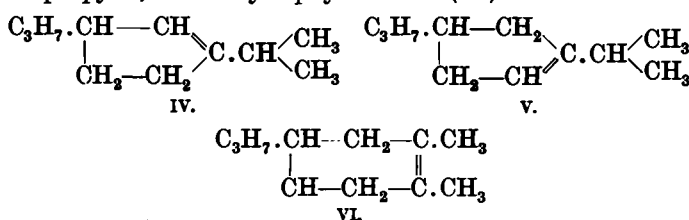


Bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol entstehen nebeneinander das 1,2-Dimethyl-Δ¹-cyclohexen (I) (ca. 75%) und unter Ringverkleinerung das Δ¹-Isopropylcyclopentan (II) (ca. 25%); letzteres wahrscheinlich durch Bindungsverschiebung aus dem primär entstandenen Isopropylidencyclopentan (III).



Die Konstitution der beiden Kohlenwasserstoffe wurde durch Abbau, sowie durch Vergleich mit den auf anderem Wege synthetisch erhaltenen Verbindungen einwandfrei bewiesen.

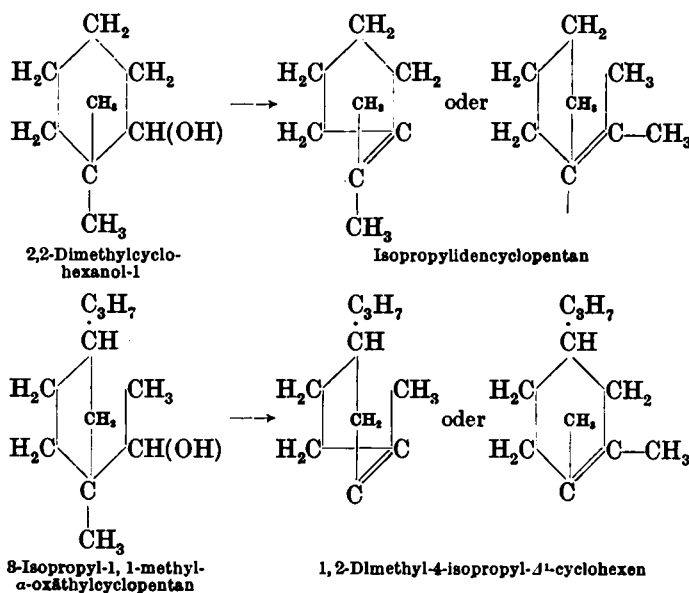
Das 3-Isopropyl-1,1-methyl-oxäthyl-cyclopentan liefert bei der Wasserabspaltung ebenfalls zwei isomere Kohlenwasserstoffe, das 1,3-Diisopropyl-Δ¹-oder -Δ¹-cyclopentan (IV oder V) und das unter Ringverweiterung entstehende 4-Isopropyl-1,2-dimethyl-Δ¹-cyclohexen (VI).



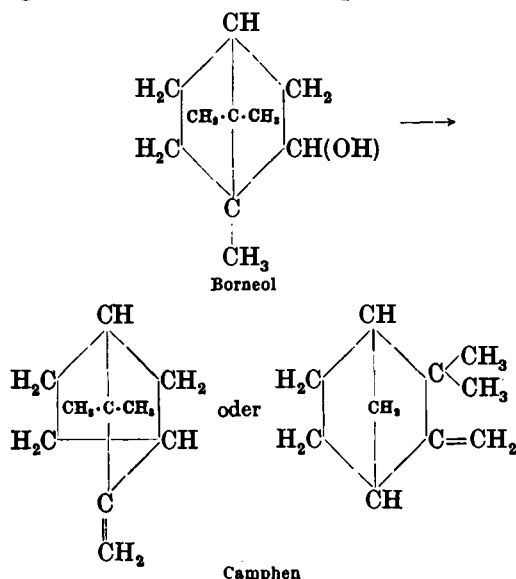
Das Cyclohexenderivat entsteht in überwiegender Menge.

Die unter Ringverkleinerung verlaufende Umwandlung des 2,2-Dimethylcyclohexanols-1 in das Δ¹-Isopropylcyclopentan bzw. Isopropylidencyclopentan, sowie die unter Ringverweiterung verlaufende Umwandlung des 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentans in das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl Δ¹-cyclohexan stellen nun ein vollkommenes Analogon dar zu dem Übergang des Borneols in das Camphen.

Man erkennt dies am deutlichsten, wenn man diese beiden Reaktionen in der folgenden Schreibweise betrachtet:



Beide Reaktionen zusammengenommen ergeben die Umwandlung des Borneols in das Camphen:

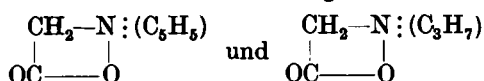


Die verschiedene Lage der Doppelbindung beruht jedenfalls auf einer nachträglichen Bindungsverschiebung zugunsten eines stabileren Systems, wie ja auch das Isopropylidencyclopentan unter der Einwirkung der wasserabspaltenden Mittel in Δ_1 -Isopropylcyclopenten umgewandelt wird.

Daß der Übergang der beiden monocyclischen Pinakolinalkohole in die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur zum Teil mit einer Ringveränderung verbunden ist, die Umwandlung des Borneols in Camphen dagegen nahezu quantitativ in diesem Sinne verläuft, erklärt sich einfach dadurch, daß von den die Ringveränderung bewirkenden Faktoren bei den monocyclischen Alkoholen nur je einer zur Geltung kommt, während beim Borneol beide in dem gleichen Sinne wirken.

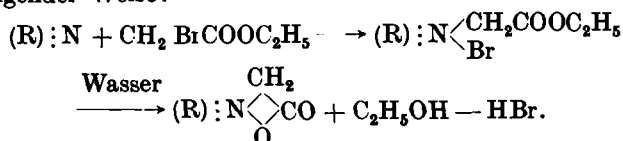
Die vorstehenden Ergebnisse bilden zugleich eine auf ganz neuer Grundlage beruhende, vortreffliche Bestätigung der Wagnerschen Camphenformel.

Prof. Dr. G. Frerichs: „Über Alkaloidbetaine“. Während betainartige Verbindungen des Pyridins und des Chinolins der Zusammensetzung



bekannt sind, sind ähnliche Verbindungen von Alkaloiden bisher in der Literatur nicht verzeichnet. Versuche, derartige Alkaloidbetaine unmittelbar durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Alkaloide darzustellen, schlugen fehl; sehr leicht führte aber der Umweg über die Additionsprodukte von Halogenessigsäureestern an die Alkaloide zum Ziel.

Es zeigte sich, daß viele Alkaloide mit Leichtigkeit Bromessigsäureäthylester anlagern zu gut krystallisierenden Verbindungen, und daß diese Anlagerungsprodukte sich sehr leicht in Betaine überführen lassen, entweder durch Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen oder noch rascher durch Einwirkung von Alkalien. Drücken wir die Formel eines Alkaloides durch $(\text{R}):N$ aus, so verläuft die Umsetzung in folgender Weise:



I. Betaine der Chinaalkaloide.

Die 4 Hauptalkaloide der Chinarinde, Chinin und Chinidin $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, Cinchonin und Cinchonidin $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ haben in der Molekel 2 N-Atome, sie können deshalb 2 Molekeln Bromessigsäure addieren, und ein solches Additionsprodukt konnte von Chinin auch leicht erhalten werden (die

anderen Basen wurden in dieser Hinsicht noch nicht untersucht). Es ist bis jetzt aber nur gelungen, Monobetaine der Chinabasen darzustellen, und zwar solche, bei denen die Betainbildung am sogenannten Chinolidinkern erfolgt. Das war auf Grund des Verhaltens der Chinabasen bei der Addition von Halogenalkyl zu erwarten. Diese Betaine, die als α -Betaine der Chinabasen bezeichnet werden sollen, sind farblose, in Wasser sehr viel leichter löslich als die Basen selbst. Sie krystallisieren sehr gut und alle mit Krystallwasser, das sie zum Teil erst bei ziemlich hoher Temperatur abgeben. Sie bilden noch mit Säuren Salze, aber diese Salze werden durch Wasser fast völlig zerlegt. Das Chininbetain bildet auch eine Verbindung mit Natriumhydroxyd, die große farblose Krystalle von ungewöhnlicher Weichheit und mit etwa 60% Krystallwassergehalt bildet. Da diese Krystalle wegen ihrer Weichheit und weil sie durch Wasser zersetzt werden, nur sehr schwer rein zu isolieren sind, läßt sich die Zusammensetzung nur schwer feststellen. Es wurde aber gefunden, daß die Krystalle auf 1 Molekel NaOH nicht weniger als 2 Mol. Chininbetain enthalten. Eine Erklärung hierfür wurde bisher nicht gefunden. Versuche, an das N-Atom des Chinolidinkerns Bromessigsäure anzulagern, führten auch zum Ziel. Es ist bekannt, daß die Salze der Chinabasen mit 1 Äquivalent Säure Halogenalkyl an das N-Atom des Chinolidinkerns anlagern, und zwar am besten, wenn man das Salz einer Säure verwendet, die das gleiche Anion enthält wie das Halogenalkyl. So ließ sich Bromessigsäure an Chininhydrobromid und an Cinchoninhydrobromid anlagern, und die Additionsprodukte gaben bei der Einwirkung von Alkalien Umsetzungen, die auf die Bildung von Betainen schließen lassen. Krystallisierende Betaine, die als β -Betaine bezeichnet werden könnten, wurden bis jetzt noch nicht rein erhalten. Es läßt sich aber jetzt schon sagen, daß die β -Betaine im Gegensatz zu den α -Betainen gelb bis orangerot gefärbt sind.

Versuche, Dibetaine oder Bisbetaine aus den Additionsprodukten von 2 Mol. Bromessigsäure an 1 Mol. Alkaloid darzustellen, führten bisher nicht zu krystallisierenden Verbindungen. Erhitzt man die Lösung des Additionsproduktes Chinin + $2\text{CH}_2\text{BrCOOC}_2\text{H}_5$ unter Zusatz von Alkalien, so entsteht eine rotgefärbte Lösung. Ebenso erhält man eine tief rot gefärbte Lösung, wenn man eine alkoholische Lösung eines der Betaine der Chinabasen mit Bromessigsäure längere Zeit erhitzt. Letzterer Versuch wurde ausgeführt, um aus den Monobetainen Dibetaine darzustellen, sie führten bisher aber noch nicht zu einem greifbaren Ergebnis.

II. Betaine anderer Alkaloide.

Strychnin und Brucin geben sehr leicht Additionsprodukte mit 1 Mol. Bromessigsäure und gut krystallisierende Betaine, die in Wasser verhältnismäßig leicht löslich sind. Diese Betaine geben mit Säuren Salze, die wie die Salze der Betaine der Chinaalkaloide durch Wasser zerlegt werden.

Auffällig ist die starke Herabsetzung der Giftigkeit beim Strychninbetain. Erst 1,5 mg des Betains rufen, wie von Prof. Bachem festgestellt wurde, bei einem Frosch die gleichen Erscheinungen hervor wie 0,02 mg Strychnin, und 12 mg Strychninbetain auf 1 kg zeigten bei einem Kaninchen keine Vergiftungserscheinungen, während 0,6 mg Strychnin auf 1 kg bei Kaninchen tödlich wirken.

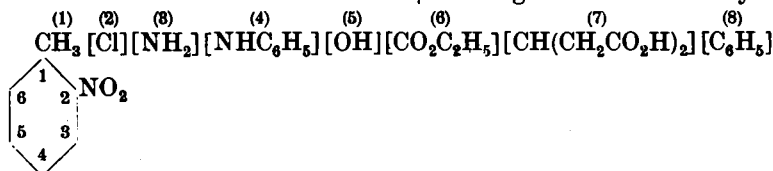
Morphin gibt ein gut krystallisierendes Additionsprodukt mit Bromessigsäure und ebenfalls ein Betain.

Ganz anders als die übrigen untersuchten Alkaloide verhält sich Narkotin. Dieses liefert zwar auch mit Bromessigsäure ein krystallisierendes Additionsprodukt. Letzteres gibt aber bei der Spaltung durch Alkalien kein Betain, sondern Narcein, das man bekanntlich aus Narkotinmethylijodid durch Kochen mit Alkalien erhält.

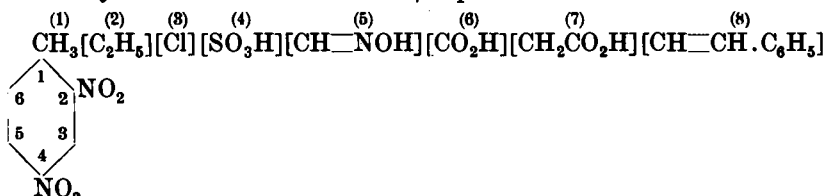
Die Bildung von Narcein aus dem Narkotin-Bromessigsäure ist leicht erklärlich. Es braucht außer Alkohol und Bromwasserstoff nur Kohlenoxyd abgespalten zu werden.

Prof. Dr. Richard Anschütz: „Über die halbseitige Reduktion aromatischer Polynitrosubstitutionsprodukte.“ Die Möglichkeit, ein aromatisches Polynitro-

substitutionsprodukt mit Schwefelammonium halbseitig zu reduzieren, entdeckten 1846 J. S. Muspratt und A. W. Hofmann, die auf diese Weise m-Dinitrobenzol in m-Nitranilin umwandelten. Die Möglichkeit, diese halbseitige Reduktion mittels Zinnchlorür durchzuführen, hatte August Kekulé 1866 vorausgesagt, für den Fall, daß die mit Zinnchlorür halbseitig zu reduzierende Substanz gelöst ist. 1886 bewiesen der Votr. in Gemeinschaft mit seinem Schüler Fritz Heusler, daß Kekulé's Vermutung richtig war, indem sie mittels der berechneten Menge einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung das 1,3-Dinitrobenzol in m-Nitranilin umwandelten. In diesem Falle wirkten Schwefelammonium und Zinnchlorür gleichartig. Was aber nicht vorauszusehen war, ist die von Anschütz und Heusler gefundene Tatsache, daß Zinnchlorür bei 2,4-Dinitrotoluol das o-Nitroyl reduziert, während Schwefelammonium das p-Nitroyl in Amidyl verwandelt.



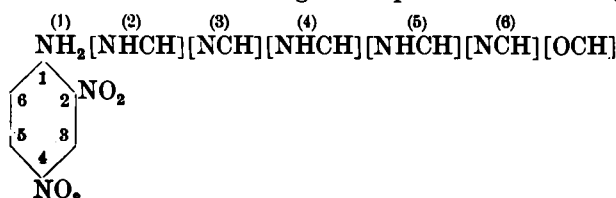
werden durch Schwefelammonium nicht oder schwer angegriffen. Ausnahmen bilden der o-Nitrozimtsäureester, der durch NH_4SH leicht zu Carbostyryl und das o-Nitroacet-



o-Nitroyl wird durch SnCl_2 bei (1) (2) (3) (6) (8) und p-Nitroyl bei (1) (2) (4) (5) (6) (7) (8) durch NH_4SH reduziert.

Ebenso verhalten sich o-p-Dinitrodiphenyl und 1,6-Dinitronaphthalin.

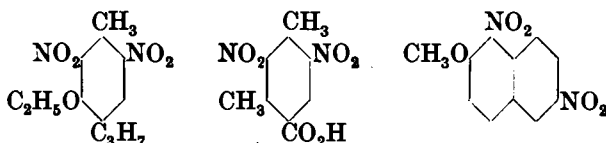
Ausnahmen bilden folgende o-p-Dinitroverbindungen.



Bei ihnen wird nicht nur durch Zinnchlorür, sondern auch durch NH_4SH das o-Nitroyl hauptsächlich reduziert. Das Verhalten dieser sechs o, p-Dinitroverbindungen beweist, daß auf sie die von Nöltling und Thesmar bei der Untersuchung der Reduktion von Dinitroxylolen aufgestellte Regel hier nicht zutrifft, die folgendermaßen lautet:

„Das Ammoniumsulfhydrat greift bei seiner Einwirkung auf Polynitrokörper stets diejenige Nitrogruppe zuerst an, welche am wenigsten o-ständige Nebengruppen besitzt, d. h. welche im Benzolkern die freieste Stellung einnimmt.“

In folgenden Dinitroverbindungen stehen neben dem einen Nitroyl zwei vor der Reduktion schützende o-Substituenten:



Es wird bei ihnen sowohl durch Schwefelammonium als durch Zinnchlorür die freieste Nitrogruppe reduziert. Hier paßt Nöltling's und Thesmar's Regel. Von Trinitroverbindungen sind die 2,4,6-2,3,4-3,4,6-Trinitrotoluol von W. Will mit Schwefelammonium reduziert worden. 2,4,6-Trinitrotoluol verhält sich normal auch gegen Zinnchlorür. Bei den beiden anderen wird durch Schwefelammonium auffallenderweise das m-Nitroyl reduziert.

Im Laufe der Jahre sind durch beide Reduktionsmittel zahlreiche halbseitige Reduktionen aromatischer Polynitrosubstitutionsprodukte durchgeführt worden, wobei einzelne dieser Substanzen ein anomales Verhalten zeigten, d. h. von dem ursprünglichen Gesetz: Schwefelammonium reduziert p-Nitroyl, Zinnchlorür o-Nitroyl, abweichen. Der Votr. unternahm es daher in Gemeinschaft mit seinen Schülern Heinrich Houben und Alfons Armbrustmacher, die Ausnahmen noch einmal zu prüfen, um zu sehen, wann und inwieweit die oben ausgesprochene Gesetzmäßigkeit eingeschränkt werden muß.

Nach den seitherigen Versuchen, wobei der Votr. der Kürze halber darauf verzichtet, die von ihm und seinen Mitarbeitern neuerdings ausgeführten Versuche besonders hervorzuheben, läßt sich folgendes Gesamtbild der Wirkung von Schwefelammonium einer- und Zinnchlorür andererseits auf aromatische Nitrosubstitutionsprodukte zeichnen:

Folgende Mono-o-nitroylsubstitutionsprodukte:

anilid, das durch NH_4SH zu o-Amidoacetanilid reduziert wird.

Folgende o-p-Dinitroverbindungen verhalten sich wie o-p-Dinitrotoluol:

2,4,6-Trinitroäthylbenzol verhält sich normal. Pikrinsäure und Pikramid zeigen gegen Schwefelammonium dasselbe abweichende Verhalten wie 2,4-Dinitranilin und 2,4-Dinitroanisol, indem das o-Nitroyl amidiert wird.

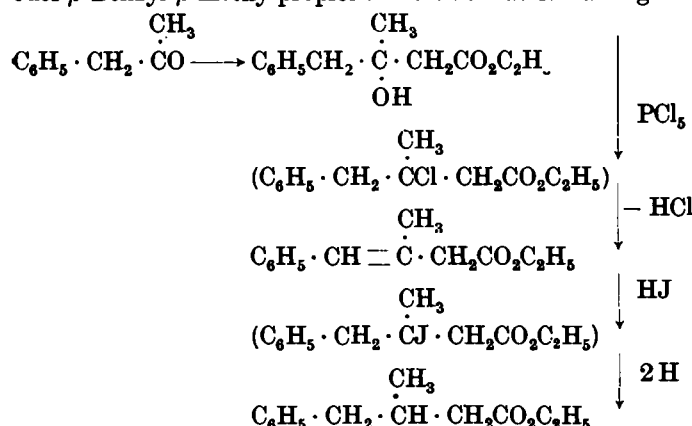
Bei 2,4,6-Trinitro-m-xylol und 2-Amido-4,6-dinitro-m-xylol werden durch Schwefelammonium ein einseitig freies Nitroyl amidiert. Die erste Verbindung ist mit dem 2,6-Dinitro-p-thymoläther, die zweite mit dem m-Dinitrobenzol in Parallele zu stellen.

Über die Ursachen dieser offenbar vorliegenden verschiedenen Gesetzmäßigkeiten kann man bis jetzt nichts angeben. Die Abweichungen von der ursprünglichen Regel zeigt von den beiden Reduktionsmitteln das Schwefelammonium und nicht das Zinnchlorür. Der uns noch nicht bekannte Reaktionsmechanismus der Wirkung von Schwefelammonium auf ein Nitroyl erschwert die Erklärung. Möglicherweise ist bei einem o-Nitroyl neben Amidyl eine den Angriff des Reagens erleichternde Nebenbindung vorhanden.

Prof. Dr. Richard Anschütz: „Beitrag zur Kenntnis der Diäthylcarbobbenzonsäure.“ Den Namen Diäthylcarbobbenzonsäure gab A. Zagoumeny dem von H. Limpricht und K. Schwanert 1870 durch Erhitzen von Desoxybenzoin mit einer alkoholischen Kalilösung erhaltenen Kondensationsprodukt von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Der Votr. hatte 1890 in Gemeinschaft mit seinem Schüler Wilhelm Berns gezeigt, daß die von Zagoumeny durch Erhitzen der Diäthylcarbobbenzonsäure mit Ätzkali erhaltene und von ihm als Diäthylbenzoesäure bezeichnete Säure jedenfalls eine der 12 der Theorie nach denkbaren Phenylvaleriansäuren ist, verschieden von der damals bekannten δ -Phenyl-n-valeriansäure und von der Benzyläthylelessigsäure. Der Votr. hatte damals die Vermutung ausgesprochen, Zagoumeny's Diäthylbenzoesäure wäre vielleicht β -Benzyl- β -methylpropionsäure. Eine kürzlich von dem Votr. in Gemeinschaft mit seinem Schüler O. Motschmann unternommene Synthese der β -Benzyl- β -methylpropionsäure bestätigte die früher ausgesprochene Vermutung.

Sie gingen vom Phenylaceton aus, das in Benzollösung mittels Jodessigester und Magnesium in β -Benzyl- β -methyl- β -oxypropionsäureester oder γ -Phenyl- β -methyl- β -oxy-

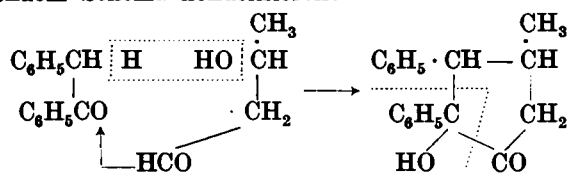
buttersäureester umgewandelt wird. Phosphorpentachlorid führt den Oxyssäureester in den entsprechenden β -Benzyl- β -methyl- β -chlorpropionsäureester über, den man nicht isolierte, sondern durch Destillation unter vermindertem Druck in den γ -Phenyl- β -methylisocrotonsäureester überführte. Da diese letztere von Rudolf Fittig und Louis Liebmann beschriebene Säure, nach den Angaben dieser Forscher schwer Wasserstoff anlagert, so behandelt man den Ester mit Jodwasserstoff und reduziert das Jodwasserstoff-Additionsprodukt zur β -Phenylisovaleriansäure oder β -Benzyl- β -methylpropionsäure mit Natriumamalgam.



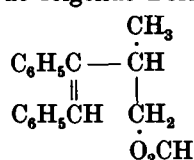
Die Identität der aus dem β -Benzyl- β -methylpropionsäureester erhaltenen Säuren mit der Diäthylbenzoesäure wurde durch die kristallographische Vergleichung der schmelzenden Anilide beider Säuren von Riedel, einem Schüler von C. Hintze in Breslau, einwandfrei bewiesen.

Die sogenannte Diäthylcarbобензoesäure hat sehr schwach saure Eigenschaften, sie löst sich nicht in Sodaauslösung, Ammoniak und Natronlauge, dagegen wird sie von weingeistigem Kali aufgenommen. Behandelt man sie mit Alkohol und Salzsäure, so gibt sie einen Äthylester. Es ist nicht sicher, ob die Diäthylcarbобензoesäure ein Carboxyl enthält. Ihre Spaltung durch Schmelzen mit Kalihydrat zu β -Benzyl- β -methylpropionsäure und Benzoesäure ist eine gewaltsame Reaktion, die der Vortr. nur mit allem Vorbehalt zur Ableitung einer Strukturformel für die Diäthylcarbобензoesäure verwenden will.

Der Vortr. erinnert daran, daß Aug. Kekulé bei der alkalischen Reduktion des Acetaldehydes das dem Aldol entsprechende Butylenglykol erhalten hatte, kurz ehe A. Wurtz durch Kondensation mit Salzsäure den Acetaldehyd zu Aldol kondensierte. Man könnte also annehmen, daß beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit alkoholischem Kali Oxydation des Alkohols zu Acetaldehyd durch das in Tolulylenhydrat übergehende Desoxybenzoin erfolgt und dann Kondensation durch das Kaliumhydroxyd aus dem Acetaldehyd Aldol entsteht. Das Aldol könnte sich mit Desoxybenzoin zu Diäthylcarbобензoesäure nach folgendem Schema kondensieren:



Mit dieser Formel ist die Spaltung in β -Benzyl- β -methylpropionsäure und Benzoesäure ohne weiteres verständlich; sie ist durch gestrichelte Linien angedeutet. Allein die Ketogruppe hat sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin nachweisen lassen, ebenso wenig konnte mit Essigsäureanhydrid die Diäthylcarbобензoesäure acetyliert werden. Nimmt man in der Diäthylcarbобензoesäure ein Carboxyl an, so würde folgende Formel

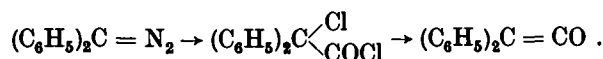


ebenfalls die Spaltung in β -Benzyl- β -methylpropionsäure erklärlich erscheinen lassen.

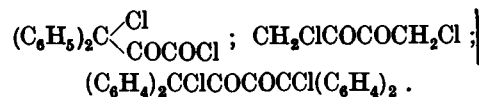
Aus dem mitgeteilten Versuche ergibt sich eine Reihe Folgerungen und Fragen, deren experimentelle Prüfung im Gange ist.

H. Staudinger, Zürich: „Über aliphatische Diazoverbindungen.“ Von aliphatischen Diazoverbindungen waren bis jetzt nur relativ wenige Vertreter bekannt. Eine ganze Reihe neuer Repräsentanten dieser Körperklasse konnte jetzt hergestellt werden, nachdem sich gezeigt hatte, daß durch Oxydation von Hydrazonen der Aldehyde und Ketone nicht, wie Curtius meinte, Tetrazone, sondern Diazoverbindungen entstehen. Das Dimethyl- und Phenylmethylhydrazomethan konnten bisher nicht in reinem Zustand gewonnen werden, dagegen glückte es leicht, die nur aromatisch substituierten Diazoverbindungen, wie Diphenyldiazomethan und Ditoluyldiazomethan zu isolieren, Körper, die man bisher für sehr unbeständig gehalten hat. Es sind prächtig kristallisierende Körper, von tiefer Färbung; das Ditoluyldiazomethan gleicht z. B. dem Kaliumpermanganat. In den Reaktionen unterscheiden sich diese neuen Diazoverbindungen von den bisher bekannten nur durch ihre stärkere Tendenz, Stickstoff abzuspalten, so daß nicht alle die interessanten Umsetzungen von Diazoessigester mit Diphenyldiazomethan ausgeführt werden konnten.

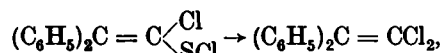
Von neuen Umsetzungen ist hauptsächlich die Einwirkung von Phosgen interessant, die nach folgender Gleichung zu α -chlorsubstituierten Säurechloriden führt, welche letztere wieder durch Halogenabspaltung in Ketone übergeführt werden können¹⁾:



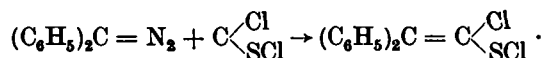
Mit Oxalylchlorid erhält man entweder Brenztraubensäurechloridderivate, wie z. B. beim Diphenyldiazomethan, oder α -Diketone, z. B. aus dem Diazomethan²⁾ oder Diphenyldiazomethan³⁾:



Durch Einwirkung von Thiophosgen erhält man Körper von der Zusammensetzung der Thiosäurechloride, die aber keine Säurechlorideigenschaften haben, mit Metallen auch nicht, wie erwartet, Thioketene liefern, sondern unter Schwefelabspaltung in Dichloräthylenderivate übergehen. Die Anlagerungsprodukte haben danach wahrscheinlich folgende Formel:



und es ist die Frage, ob das Thiophosgen nicht tautomer im Sinne folgender Gleichung reagieren kann:



Zum Unterscheid von diesen farblosen Produkten ist das Thiobenzoylchlorid,⁴⁾ das zum Vergleich hergestellt wurde, tief farbig und zeigt, wie erwartet, die normalen Säurechlorideigenschaften.

Interessante Ergebnisse verspricht weiter die Untersuchung der Einwirkung von ungesättigten Substanzen auf die Diazoverbindungen; mit Kohlenoxyd resp. CO in statu nascendi in Form des Nickelcarbonyls konnten auch unter hohem Druck keine Ketene erhalten werden. Mit Schwefeldioxyd und Diphenyldiazomethan entsteht primär ein Sulfen⁵⁾, das zwar nicht im reinen Zustand zu fassen ist, das aber durch Überführen in Ester charakterisiert wurde. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{SO}_2 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHSO}_2\text{OCH}_3$. Seine Rein-

¹⁾ Bearbeitet von Dr. Authes und Dipl.-Ing. Pfenninger.

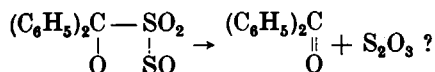
²⁾ Bearbeitet von Dr. H. Schlubach.

³⁾ Bearbeitet von Fr. Gaulé.

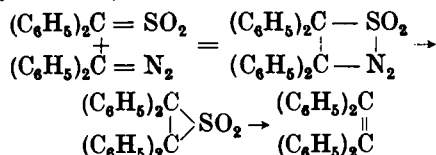
⁴⁾ Bearbeitet von Dipl.-Ing. Ligwart.

⁵⁾ Bearbeitet von Dipl.-Ing. Pfenninger.

darstellung scheitert daran, daß es sich entweder leicht mit schwefliger Säure umsetzt, wobei sich Benzophenon bildet,



oder mit überschüssigem Diphenyldiazomethan, was zur Bildung von folgendem Körper führt, der dadurch charakterisiert ist, daß er unter SO_2 -Abspaltung leicht in Tetraphenyläthylen übergeht.



Eine weitere Untersuchung der Diazoverbindungen dürfte hauptsächlich in der Richtung Interesse haben, daß man den Einfluß beobachtet, den verschiedenartige Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Diazogruppe ausüben, und Vergleiche mit der Wirkung der gleichen Substituenten auf die Ketongruppe zieht.

Fachgruppe für die Kaliindustrie.

Sitzung Freitag Nachm. um 2 Uhr im Hörsaal des mineralogischen Instituts.

Der Vorsitzende, Herr Prof. P r e c h t, nimmt Punkt 2 der Tagesordnung an erster Stelle und schlägt vor, Herrn Dr. E r c h e n b r e c h e r an seiner Stelle als 1. Vorsitzenden zu wählen. Einige Statutenänderungen, die Erhöhung des Mitgliederbeitrags und Aufnahme außerordentlicher Mitglieder in die Fachgruppe betreffend, will der Vorstand ausarbeiten.

Zu Punkt 1 der Tagesordnung: Vereinsangelegenheiten. Dr. E r c h e n b r e c h e r soll ein Verzeichnis der Mitglieder des Hannoverschen Bezirksvereins erhalten. Der Schriftführer der Fachgruppe der Kaliindustrie soll in Halle, dem Wohnsitz des künftigen Vorsitzenden, seine Wohnung haben.

Zu Punkt 3: Wegen Vorbereitungen für den internationalen Kongreß in Petersburg will der Vorsitzende mit dem Kalisyndikat in Verbindung treten.

Zu Punkt 4: Vorträge sind nicht angemeldet. Herr Prof. P r e c h t macht einige kurze Mitteilungen über die Vorträge und sonstigen Veranstaltungen, die auf unserer Fachgruppen-Hauptversammlung in Aussicht stehen. Diese findet dieses Jahr im September zusammen mit der Hauptversammlung der Deutschen mineralogischen Gesellschaft und der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hannover statt.

Herr Direktor S c h w e i g u t regt an, daß der Hauptverein eine General-Unfall-Versicherung eingeht, um gegen eventuelle Ansprüche gesichert zu sein, die aus Unfällen bei Besichtigungen entstehen könnten. Schluß der Sitzung 3¼ Uhr.

Fachgruppe für Photochemie und Photographie.

Freitag, den 5./6. vorm. 8¼ Uhr im Hörsaal des mineralogischen Instituts.

Der Vorsitzende Prof. Dr. S c h a u m gab den Geschäftsbericht über das abgelaufene Geschäftsjahr. Die Fachgruppe weist einen Bestand von 44 Mitgliedern auf.

Prof. S c h a u m erstattete dann den Kassenbericht für den abwesenden Kassierer, welchem der Dank der Fachgruppe ausgesprochen wird.

Es erfolgt die Neuwahl für die satzungsgemäß auscheidenden Vorstandsmitglieder Dr. B e e r und Dr. L ü p p o - C r a m e r. Ersterer wird wiedergewählt, während für Dr. L ü p p o - C r a m e r, welcher aus dem Vorstand auszuscheiden wünscht, Dr. K i e s e r, Leverkusen, gewählt wird.

Der Vorstand für das neue Geschäftsjahr besteht also aus den Herren Prof. Dr. S c h a u m, Vorsitzender; Geh. Reg.-Rat Dr. B e e r, stellvertretender Vorsitzender; Reg.-Rat Dr. S c h ö p f f, Schriftführer und gleichzeitig Kassierer Dr. K i e s e r.

K a r l S c h a u m: „Lichtwirkungen auf Kolloide.“ Licht kann an kolloid gelösten Stoffen chemische Prozesse (z. B. Halogenabspaltung aus Halogensilberemulsionen) oder physikalische Veränderungen (z. B. Ausflockung von Metallsolen) hervorrufen; wir können demnach zwischen photochemischen und photophysikalischen Änderungen kolloider Systeme unterscheiden. Hier sollen nur photophysikalische Veränderungen von Kolloiden besprochen werden, die ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Stintzing untersucht habe.

Dispersitätsverminderungen sind von Jorissen und Woudstra, Galecki, Henri und Mayer, Amann, Siedentopf, Bovie u. a. beobachtet worden. Es handelt sich bei diesen Vorgängen wahrscheinlich nicht um eine direkte Lichtwirkung auf die heterogenen Trennungsflächen (die etwa durch ein lichtelektrisches Phänomen hervorgerufen sein könnte), sondern um eine chemische Einwirkung auf das Dispersionsmittel oder auf vorhandene Fremdstoffe (Elektrolyte usw.).

Dispersitätsvermehrungen sind von Siedentopf, Lüppo-Cramer u. a. beobachtet resp. diskutiert worden. Auch hier wird keine rein physikalische Wirkung vorliegen. Wie ich mit Herrn A. Beinke feststellte, führt die Dispersitätsvermehrung („Zerstäubung“) in Halogensilbergelateschichten höchstens zu einer Aufrauung an der Kornoberfläche, nicht aber zu einer eigentlichen Dispergierung.

Adsorptionsbeschleunigungen oder verzögerungen sind von Quincke („Photodromie“), Siedentopf, Amann u. a. beschrieben worden. Vielfach handelt es sich um einen in der obersten belichteten (an die Gefäßwand angrenzenden) Schicht verlaufenden photochemischen Prozeß, bei dem eine feste Phase abgeschieden wird, oder um eine reine Wärmewirkung.

Konzentrationsverschiebungen sind von Alefeld aufgefunden und untersucht worden; bei partieller Belichtung zahlreicher kolloider Systeme wandert das Dispersum in die belichteten Partien. Durch eingehende Versuche konnten wir nachweisen, daß dieses Phänomen auf einer an den belichteten Stellen besonders starken Verdunstung des Dispersionsmittels und der dadurch bedingten Konvektionsströmungen beruht. Nach unseren Versuchen scheint die Möglichkeit einer photophysikalischen Konzentrationsverschiebung ein Kriterium für den Suspensionsresp. (Emulsionscharakter einer Lösung zu bilden.

K a r l S c h a u m: „Zur Photochemie isomerer Stoffe.“ Bisweilen sind isomere Stoffe absorptionspektroskopisch — wenigstens in den uns leicht zugänglichen Spektralgebieten — auffallend wenig verschieden; zwei derartige Fälle sollen hier kurz besprochen werden. Der erste Fall betrifft die Cis- und Transformen der meisten Stereoisomeren. Mit Herrn Y. Dalström habe ich begonnen, die photochemische Umwandlung dieser Formen ineinander in ihrer quantitativen Abhängigkeit von der spektralen Beschaffenheit des Lichtes zu studieren. Es war zu erwarten, daß eine ziemlich homogene Strahlung, die nur von einer Form absorbiert wird, diese glatt in das Isomere überführen werde; daß aber bei Anwendung von Strahlung, die von beiden Formen absorbiert wird, oder von einem Strahlungsgemisch, dessen einen Teil die Cis-, dessen anderen Teil die Transform aufnimmt, ein von den Intensitäten usw. abhängiger Gleichgewichtszustand erreicht wird. Da nun die Absorptionsspektren bei den meisten Cis-Transparen fast zusammenfallen, ist die experimentelle Realisierung jener Bedingungen nur schwer durchführbar; doch konnten wir z. B. an den Zimtsäuren die Erwartungen bestätigen. Als Lichtquelle verwenden wir äußerst kräftige, mittels Wechselstrommaschine, Transformator und großer Kapazität erhaltene Funken, die im Innern eines Doppelhohlzylinders aus Quarzglas übergehen, dessen einer Raum für Ultraviolett-Lichtfilter (z. B. Nitrobenzol), dessen anderer für die Versuchslösung dient.

Der zweite Fall betrifft die Modifikationen kryptochemisch-polymorpher Substanzen. Ich hatte gehofft, daß die spektrale Absorption das lange gesuchte Kriterium zur Unterscheidung physikalischer (kristallographischer) und chemischer Polymorphie (Gleichgewichts-isomerie) abgeben werde, wenn andere Methoden versagen; denn bei physi-

kalischer Polymorphie sollte man identische, bei chemischer verschiedene Absorptionsspektren der kristallisierten Formen erwarten. Diese Hoffnung hat sich leider vorläufig nicht bestätigt. In Gemeinschaft mit Herrn Fr. K l a u s i n g habe ich die auffällige Tatsache festgestellt, daß die beiden kristallisierten Modifikationen des Benzophenons, die nach unseren Versuchen unbedingt als chemisch verschieden anzusehen sind, keine spektrale Verschiedenheit erkennen lassen, daß aber die unter sich nicht unterscheidbaren Spektren der Schmelzflüsse von denen der festen Formen sehr abweichen, indem (auf gleiche durchstrahlte Substanzmengen bezogen) die Ultraviolettabsorption bei den Schmelzen unvergleichlich viel stärker ist als bei den festen Phasen. Der Übergang Krystall → Schmelze bedingt also eine viel größere spektrale Änderung als die chemische Umwandlung monoklines Benzophenon → rhombisches Benzophenon. Wir suchen nach einem Zusammenhang zwischen den physikalischen Konstanten eines Stoffes und seinem spektralen Verhalten beim Schmelzen.

Geh. Reg.-Rat Dr. B e e r berichtet über die Tätigkeit der Terminologiekommision, in welche für den auf seinen Wunsch ausscheidenden Dr. L ü p p o - C r a m e r Prof. S c h a u m gewählt wird.

Prof. S c h a u m spricht zum Schluß noch über die weitere Ausgestaltung der Fachgruppe.

Anwesend 10 Teilnehmer. Schluß 10 Uhr.

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Sitzung Freitag 5./6., 8¹/₂ Uhr vorm. im Hörsaal des Chemischen Instituts.

Der Vorsitzende, Geheimrat Dr. A. L e h n e, berichtet über die Mitglieder- und Kassenverhältnisse der Fachgruppe, die günstig sind, ferner über die Arbeit der Echtheitskommission und ihres Arbeitsausschusses. Es ist zu hoffen, daß die noch nicht ganz vollendeten Arbeiten, die Lichtechtheit und die Echtheitsprüfungen auf Seide noch im Laufe dieses Jahres zum Abschluß kommen. Über die Einführung der Festsetzungen der Echtheitskommission in der Praxis (auch im Auslande), die schon in die Wege geleitet sind, ferner über ihre Anwendung bei Streitigkeiten vor dem Kaiserlichen Patentamt erbittet der Vorsitzende weitere Vorschläge aus der Versammlung. K e r t e ß empfiehlt, offiziell an die betreffenden Körperschaften heranzutreten, sobald die Lichtechtheitsfrage endgültig festgestellt ist. F r i e d l ä n d e r empfiehlt, bei der letzten Fassung diese mitsprechen zu lassen. J u l i u s fürchtet, daß eine internationale Verständigung lange dauert. L e h n e glaubt, daß durch Terminstellung Zeitverluste vermieden werden können, und bittet, etwaige besondere Vorschläge aus den Kreisen der Mitglieder an den Vorstand zu richten.

Die satzungsgemäß ausscheidenden Vorstandsmitglieder K e r t e ß und K r a i s werden wiedergewählt. Der Kassenvorstand berichtet, daß die Vermögenslage der Kasse günstig ist, und schlägt vor, es bei dem bisherigen Mitgliedsbeitrag von 1 M zu lassen. Die Herren Dr. D a v i d i s und Prof. Dr. H e u s e r prüfen die Rechnungsablage und finden sie richtig. Hierauf werden die angekündigten Vorträge gehalten.

M. v. I l j i n s k y: „*Labile Farbstoff-Faserbindungen und ihre Anwendung in der Färberei.*“ Nach einer kurzen Einleitung bespricht der Redner das Wesen seiner labilen Farbstoff-Faserbindungen, welche durch das bis jetzt wohl übersehene oder nicht beachtete, äußerst energische Adsorptionsvermögen der reinen Faser gegenüber festen, in einem indifferenten Verteilungsmittel suspendierten Farbstoffteilchen zustande kommen und zum Unterschiede von bereits vielfach studierten fest-flüssigen Fällen den bis jetzt so gut wie nicht untersuchten fest-festen Fällen der Adsorptionsvorgänge zugeteilt werden müssen. In drei aufeinanderfolgenden Abschnitten demonstriert darauf der Redner das Wesen der auf Grund dieser Erkenntnis ausgearbeiteten Färbverfahren¹⁾, die zum Gelingen einzu-

haltenden Bedingungen und die Vorzüge der neuen Arbeitsweise gegenüber den üblichen. Die im Kleinen vorgeführten Ausfärbungen wurden durch die Auslegung von im Großen gefärbten Stück- und Garnmustern ergänzt und bekräftigt.

I. Küpenfarbstoffe.

Es kamen zwei Parallelversuche zur Vorführung. Gleiche Mengen Baumwollzwirn wurden in gleichen Mengen leicht angesäuerten Wassers (Flotte 1 : 5) mit 2% Indanthren-Scharlach G (auf Pulver berechnet), einerseits ohne weitere Zutaten, andererseits auf Zusatz von Gummi gemäß den Angaben des Patentes 177 952 der Badischen Anilin- und Sodafabrik bei gewöhnlicher Temperatur geklotzt. Schon nach einigen Minuten war die Aufnahme des Farbstoffes aus der reinen Suspension so gut wie vollständig, wogegen aus Gummisuspension nur ein geringer Teil des Farbstoffes aufgenommen wurde. Die Art der Bindung war außerdem in beiden Fällen eine ganz verschiedene. Im ersten Falle wurden bei nachträglichem Spülen mit Wasser nur Spuren des Farbstoffes entfernt, beim Versuch unter Gummizusatz zog das Wasser dagegen noch erhebliche Farbstoffmengen von der Faser herunter, so daß zum Schluß eine magere Färbung resultierte. Wir haben es demnach in Gegenwart von Gummi (andere Kolloidstoffe verhalten sich ganz ähnlich) mit einer mechanischen Anlagerung des Farbstoffes auf der Faser zu tun. Bei Abwesenheit von Kolloidstoffen kommen dagegen wasserfeste Adsorptionsverbindungen zustande. — Über den Mechanismus der Vorgänge kann man vorläufig (der Redner behält sich das nähere Studium dieser eigentümlichen Erscheinungen vor) nur Vermutungen aufstellen, es scheint jedoch, daß der Verlauf der Adsorption dahin zu deuten sei, daß das Gel der Faser unter gewissen Bedingungen imstande ist, den Farbstoffteilchen einen hohen Grad von Dispersität zu verleihen, so daß der ursprünglich in der Suspension in grober Form enthaltene Farbstoff auf der Faser in der feinsten kolloidalen Verteilung zur Ablagerung gelangt. Darauf deutet nicht nur der Umstand, daß die Durchfärbung der Faser eine vorzügliche ist, sondern hauptsächlich die außerordentlich leichte Verküperbarkeit der so abgelagerten Farbstoffe auf der Faser und die gute Reibechtheit der erzielten Färbungen. Es kam ein auf Viscoseseide mit Erweco-Küpengelb der Firma R. Wedekind & Co. m. b. H. vorgeplattetes Muster zum Verküpen. Der Umschlag nach Braunrot erfolgte momentan, nach 2 Minuten wurde das Muster aus der Hydrosulfatlösung herausgenommen, verhängt, gesäuert und geseift. Die Durchfärbung, Gleichmäßigkeit und Reibechtheit des Musters lassen nichts zu wünschen übrig. Für die Kunstseide bedeutet das Verfahren sicherlich eine nicht zu unterschätzende Schonung der Faser. Auch für in der Küpe schwer egalisierende Farbstoffe ist das Verfahren von Bedeutung, da die Ablagerung der labilen Adsorptionsverbindungen auch hier eine gleichmäßigere ist und beim nachträglichen Verküpen auf der Faser keine Entmischung mehr stattfindet. Außerdem gelingt es, nicht nur das Pflatschen, sondern auch die zweite Operation (das Verküpen auf der Faser) mechanisch und kontinuierlich in stark abgekürzter Zeit durchzuführen.

II. Beizenfarbstoffe für sich und in Verbindung mit Küpenfarbstoffen.

Die entschlichtete Faser ist beim Pflatschen, Klotzen oder einfachen öfteren Umziehen in der Flotte imstande, nicht nur unreduzierte Küpenfarbstoffe aufzunehmen, sondern adsorbiert aus Suspensionen in Gegenwart von Beizen auch Beizenfarbstoffe in ganz kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie resillos. Es bilden sich die vom Redner als „labile Lacke“ bezeichneten Adsorptionsverbindungen, welche man auch als „potentielle Färbungen“ bezeichnen kann, da die Faser nicht nur den Farbstoff, sondern auch in wasserfester Form die zur Bildung der eigentlichen Färbung notwendigen Beizstoffe mit sich führt. Man hätte erwartet, daß die in der Flotte in löslicher Form

¹⁾ Die Verfahren sind im Laboratorium der Chemischen Fabrik R. Wedekind & Co. m. b. H. in Uerdingen a./Rh. ausgearbeitet und bilden den Gegenstand zahlreicher angemeldeter, zum Teil bereits

ausgelegter bzw. erteilter Patente (vgl. D. R. P.-Anm. W. 38 675, 38 700, 38 723, 40 286, 41 210, 42 230, 42 231, 42 288; Amer. Patent 735 930, Engl. Patent 27 391/1912 und 28 656/1912 und andere).

enthaltenen Beizen, wie schwefelsaure Tonerde, Eisen-
vitriol, Calciumacetat usw. beim Waschen des in der Kälte
gepfatschten Gutes zum größten Teil wieder herunter-
gespült würden. In Wirklichkeit werden alle diese Stoffe
in genügender Menge neben adsorbiertem Farbstoff von der
Faser direkt wasserfest gebunden. Die eigentliche Bildung
des Lackes erfolgt nachträglich, beim kalten Liegenlassen
erst nach längerer Zeit, sehr rasch in der Hitze. Es genügt
schon ein $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen zur völligen Entwick-
lung von Lacken. Die auf vorgeölter Faser durch kurzes
kaltes Pflatschen mit Alizarin und Beizen zugleich und
darauf folgendes Dämpfen erzeugten Färbungen entsprechen
bezüglich Tiefe, Klarheit der Nuance, sowie in den Echtheits-
eigenschaften allen billigen Anforderungen. Die Ersparnisse
an Dampf und Arbeitslohn sind bedeutend. Geht man von
einer während des Vorölens mit einem Küpenfarbstoff vor-
gründierten Ware aus, so ist man imstande, die Färbung
in der mannigfachsten Weise zu nuancieren. Es lassen sich
auf diese einfache und billige Art Färbungen erzeugen,
welche mit Küpenfarbstoffen allein nur unter Aufwand von
weit größeren Farbstoffmengen erzielt werden können. Auch
dieses Ergebnis ist überraschend. Man hätte annehmen
müssen, daß eine mit Küpenfarbstoff bereits beladene Faser
nicht mehr imstande sein würde, weitere Mengen von Far-
bstoff und Beizstoffen aufzunehmen. In Wirklichkeit erfolgt
die Adsorption auch in diesem Falle so gut wie restlos. Auch
entstehen hier nicht nur oberflächlich nuancierte (wie man
wohl erwartet hätte), sondern gleichmäßig durchgefärbte
Färbungen. Es kamen zur Vorführung Färbungen mit
Alizarin und Tonerde, Alizarin und Eisenvitriol und Ali-
zarin und Tonerde auf mit Indanthrengoldorange G vor-
gründierter Ware. Einen weiteren Vorzug des Verfahrens
bietet der Umstand, daß auch auf mercerisierter Baumwolle
feurige und gleichmäßige Alizarinrotfärbungen erzielt wer-
den können. Bis jetzt stieß man bei Türkischrot auf mer-
cerisiertem Material bekanntlich auf Schwierigkeiten.

III. Wasserunlösliche Metalleukoverbin- dungen in der Küpenfärberei.

Nachdem es erwiesen war, daß man mit Suspensionen
der Küpen- und Beizenfarbstoffe zu gleichmäßigen und
echten Färbungen gelangen kann, wurden vom Redner die
wasserschwerlöslichen Leukoderivate der Küpenfarbstoffe
in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Die Zahl der
beschriebenen Metalleukoderivate ist gering (vgl. Geor-
g e w i c s, Der Indigo 1892, 147). Es wurden zuerst Magne-
siumleukoderivate verschiedener Küpenfarbstoffe darge-
stellt (D. R. P. 270 520 und 275 121) und auf ihr Färbe-
vermögen geprüft. Dabei stellte es sich heraus, daß Magne-
siumleukosalze aus wässrigen Suspensionen in ausgezeich-
neter Weise auf die Faser zu ziehen vermögen, wobei nicht
nur seifen- und gut reibechte Färbungen erzeugt werden,
sondern zugleich die Ausnutzung des Farbstoffes in der
Küpe eine viel bessere ist. So ist man imstande, selbst im
Falle von schlecht aus der Küpe ziehenden Farbstoffen,
wie z. B. Thioindigorot oder gar Indigo in einem Zuge den
Farbstoff so gut wie ganz auf die Faser zu bringen. Man
kann außerdem das Aufziehen des Farbstoffes und die
Reduktion zu einer Operation vereinigen und die Aus-
färbung nach Art der Säurefarbstoffe vornehmen, indem
man in das mit dem unreduzierten Farbstoff, Magnesium-
hydroxyd und Hydrosulfit beschickte Bad direkt mit der
Faser eingeht. Die Bildung der labilen Adsorptionsverbin-
dung und die Reduktion gehen hier nebeneinander vor sich.
Man kann auch so verfahren, daß man den Farbstoff erst
mit Hilfe von Magnesiumhydroxyd und Hydrosulfit redu-
ziert — oder, bei den schwerer verküpbaren Farbstoffen
der Anthrachinonreihe, mit Natronlauge und Hydrosulfit
löst, die Magnesiumleukoverbindung durch Zusatz eines
Magnesiumsalzes fällt — und dann erst in die Suspension
des Magnesiumleukosalzes mit dem Gute eingeht. In allen
Fällen gelangt man zu brauchbaren Färbungen unter mehr
oder weniger guter Ausnutzung des Farbstoffes. Besonders
merkwürdig ist der Umstand, daß die auf diese Weise er-
zeugten Färbungen nicht nur gleichmäßig, sondern zugleich
genügend, manchmal sogar ausgezeichnet reibecht sind.
Schreibt doch H a l l e r, daß die Reibechtheit einer Küpen-

färbung im umgekehrten Verhältnis zur Größe der ent-
sprechenden Teilchen der Alkalileukoverbindung steht
(Färber-Ztg. 1912, 259 u. ff.). Nun stellt eine Alkalileuko-
verbindung in der Küpe entweder eine wahre oder eine
hochdisperse kolloidale Lösung dar, die Magnesiumleuko-
küpen sind aber grobe Suspensionen. Man hätte hier nach
H a l l e r ganz reibunechte Färbungen erwarten müssen.
Auch in diesem Falle muß wohl das Gel der Faser die Dis-
persionsarbeit leisten und den Farbstoff in einer außer-
gewöhnlich feinen Verteilung zur Ablagerung bringen. Es
kamen folgende Ausfärbungen zur Vorführung: Indigo auf
Wolle, Thioindigorot auf Baumwolle und Algoldgelb auf
Seide. Um das Egalisierungsvermögen der groben Magne-
siumleukosuspensionen zu demonstrieren, wurden 5 g Wolle
in 25 ccm Flotte mit 2% Thioindigorot und Magnesium-
hydroxyd im engen Zylinder ohne zu rühren bis zur er-
folgten Reduktion bei ca. 60° sich selbst überlassen, dann
das Muster verhängt, gespült und gesäuert. Die Magnesium-
küpen bieten besondere Vorteile beim Färben der tierischen
Faser, da die Alkaligefahr hier wegfällt. Auch die Stamm-
küpen fallen entweder ganz fort oder können ohne die
Gefahr der Zersetzung oder Oxydation beliebig lange auf-
bewahrt werden, da das Leukosalz beim Stehen der Küpe
zu Boden fällt, und das oben stehende klare Wasser den
Sauerstoff der Luft abhält. Es wurde eine klar abgesetzte
Magnesiumküpe gezeigt, welche im offenen Gefäße wochen-
lang gestanden hat.

In der Diskussion glaubt K e r t e ß, daß das Verfahren
mit Alizarin und Typenfarbstoff bekannt sei unter dem Namen
Havranek-Verfahren. Vortr. erwidert, daß er als neu bean-
spruche die Anwendung auf Garne und die Erschöpfung des
Bades bei Anwendung bis 4% Farbstoff.

Prof. M ü l l e r macht darauf aufmerksam, daß hier Ad-
sorptionsverbindungen von 2 festen Körpern entstehen,
was kolloidchemisch interessant sei.

Dr. Ernst Stern: „Die Beschwerung der Seide mit
Zimmersatzstoffen.“ Der rohe Seidenfaden, auch Grège ge-
nannt, setzt sich aus zwei durchaus verschiedenartigen Be-
standteilen zusammen, der eigentlichen Seidensubstanz,
dem Fibroin, und einer das Fibroin umgebenden Hülle, die
Seidengummi oder Bast genannt wird. Der Seidengummi
hat den Charakter eines Leimes, d. h. er quillt in kaltem
Wasser auf und löst sich beim Erwärmen.

Im Gegensatz hierzu ist das Fibroin gegen Wasser voll-
kommen beständig. Die Bedingung für die Trennung der
beiden Bestandteile ist der Praxis dadurch gegeben, daß
einerseits der Bast vollkommen entfernt werden muß, und
andererseits der Seidenfaden durch die Behandlung nicht
leidet. Für diesen Zweck kommt nur eine vollkommen neutrale
Seifenlösung in Frage, die den Seidenleim zu Bastseife löst.

Das Fibroin besitzt zwar dem Wasser gegenüber eine
fast unbegrenzte Beständigkeit (kochendes Wasser von
8 Atm. löst nur Spuren auf), aber sowohl alkalische wie
saure Flüssigkeiten verändern die Seidenfaser sehr leicht.
Es folgt das ohne weiteres aus der chemischen Natur des
Seidenfibroids.

Das Fibroin ist ein Eiweißkörper, dessen wesentliche
Spaltungsstücke Glykokoll, Alanin und Tyrosin neben ge-
ringeren Mengen Serin und Arginin sind. Wie alle Eiweiß-
körper, so wird auch das Seidenfibroin unter der Ein-
wirkung alkalischer wie saurer Flüssigkeiten hydrolytisch
gespalten. Bei der Seidenfaser äußert sich dieser hydro-
lytische Abbau darin, daß Alkalien schon in geringen Men-
gen den Glanz und die Haltbarkeit der Seide schädigen.
Säuren beeinflussen weniger den Glanz als vielmehr die
Festigkeit des Seidenfadens. In beiden Fällen haben wir
es mit tief eingreifenden Reaktionen zu tun. Relativ
unschädlich sind verdünnte Säuren. Man erkennt hieran,
daß der Behandlung der Seidenfaser mit chemischen Agen-
zien trotz ihrer bedeutenden Widerstandsfähigkeit sehr enge
Grenzen gesetzt sind.

Das Entbasten der Seide hat einen Gewichtsverlust von
20—25% zur Folge; bei der Kostbarkeit der Seidenfaser
lag es nahe, diesen Verlust durch künstliche Beschwerung
zu decken, und auf diese Weise ist jedenfalls die Beschwer-
ungstechnik entstanden, die übrigens schon sehr alten Da-
tums zu sein scheint.

Nach Überwindung der anfänglich aufgetretenen Schwierigkeiten ist die Beschwerungstechnik allmählich zu einer bedeutenden Industrie herangewachsen. Das allein maßgebende Beschwerungsmittel für Seide ist das Zinnchlorid, dessen Bedeutung für die Beschwerungstechnik dargelegt wird. Nach Besprechung der einzelnen Phasen des Beschwerungsvorganges werden die theoretischen Ansichten über die Zinnbeschwerung entwickelt (H e e r m a n n, S i s l e y, L e y). Nach Ansicht des Vf. trägt folgende Auffassung den Erscheinungen Rechnung: Die Seidenfaser stellt eine Membran dar, die für unverändertes Zinnchlorid durchlässig ist. Infolgedessen diffundiert das Zinnchlorid in die Faser hinein und imprägniert sie. Beim Eintragen der imprägnierten Seide in Wasser wird anfangs ein Teil des Zinnchlorides aus der Faser in das umgebende Wasser diffundieren, zu gleicher Zeit treten aber innerhalb der Faser osmotische Druckkräfte auf: „die Zelle verhält sich, als sei in ihrem Innern ein partielles Vakuum für Wasser vorhanden.“ Das einströmende Wasser verändert das Zinnchlorid derart, daß Verbindungen (basische Zinnchloride) entstehen, für welche die Seidenfaser eine halbdurchlässige Membran darstellt, d. h. jetzt kann kein Zinnchlorid mehr hindurchdiffundieren, sondern es strömt nur mehr Wasser hinein. Die Folge davon ist fortschreitende Hydrolyse der basischen Zinnchloride, und schließlich Bildung kolloidaler Fällungen innerhalb der Faser.

Eine gewisse sekundäre Bedeutung mag daneben auch den chemischen Beziehungen zwischen Beschwerungsmittel und Faser zuzuschreiben sein; ebenso ist in der Verquellung der Faser ein begünstigendes Moment zu erblicken.

Auf Grund dieser Ausführungen wird es verständlich, daß an Ersatzstoffe für Zinn ungemein vielseitige Anforderungen gestellt werden müssen. Es sind seit langem zahlreiche Vorschläge gemacht worden, die aber zu keinen nennenswerten Erfolgen geführt haben. Der Vf. weist auf die Bedeutung des Refraktionsäquivalentes für die Auswahl von Zinnersatzstoffen hin.

Eine sorgfältige Beachtung verdienen die neuerdings aufgetretenen Vorschläge, die Gruppe der seltenen Erden für die Seidenbeschwerung nutzbar zu machen. Diese Vorschläge werden eingehend besprochen und hierbei die experimentellen Untersuchungen zugrunde gelegt, die der Vf. dieser Frage gewidmet hat. Es kommen in Betracht

- die Erden des Monazitsandes,
- die Zirkonverbindungen,
- die Titanverbindungen.

Die sich durch Verwendung der verschiedenen Erden ergebenden Verfahren werden entwickelt und ihre voraussichtliche Bedeutung für die Beschwerungstechnik besprochen. Der Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß ein vollwertiger Ersatz des Zinns durch Salze der seltenen Erden wohl ausgeschlossen ist, aber es erscheint erreichbar zu sein, der Beschwerungsindustrie Hilfsstoffe zuzuführen, die in Verbindung mit Zinn einwandfreie Beschwerungen ergeben.

Der Vf. berichtet ferner über Versuche, das Arbeitsverfahren bei der Beschwerung durch andere rationellere Wege zu ersetzen. Nach Meinung des Vf. ist die Beschwerung mit Metallsalzen überhaupt nicht das Ideal der Beschwerung, sondern dieses wäre erreicht, wenn es gelingt, mit Stoffen zu beschweren, die der Seidensubstanz möglichst wesensverwandt sind, also z. B. mit diffusionsfähigen oder adsorptionsfähigen Eiweißverbindungen. Die Metallverbindung kommt hierbei als Transporteur in Betracht.

Eine ausführliche Mitteilung wird später erscheinen.

Diskussion: Kommerzienrat S c h r o e r s fragt, ob die Volumvergrößerung auch gemessen worden ist, und ob es Methoden gibt, die es gestatten, die Volumvermehrung im Laboratorium zu bestimmen. Vortr. sagt, daß dies nur durch Weben eines Versuchsstückes festzustellen sei. Prof. H e u s e r fragt, ob Vortr. eine ultramikroskopische Methode zur Verfolgung des Beschwerungsvorganges bekannt sei, und wie er sich die Ablagerung der Beschwerungsmittel denke, ob in oder auf der Farbe. Vortr. kennt die Methode nicht, ist entschieden der Ansicht, daß die Mittel in der Faser abgelagert werden. Dr. H e r z o g sagt, daß die Volumvermehrung noch durch Mikrophotographie der Querschnitte sich bestimmen läßt. Dr. S t e i n fragt, ob die Behandlung mit

Wasserglas berücksichtigt sei. Vortr. erwidert, daß Wasserglas keinen schädigenden Einfluß bei der Behandlung mit Salzen seltener Erden ausübe. Dr. H e r z o g fragt nach den Kosten. Vortr. erwidert, Ceriterden kosten so gut wie gar nichts, die Aufbereitung wird aber einen Preis bestimmen, der sich voraussichtlich den Preisbewegungen der Zinnsalze anschließen wird. Dr. J u l i u s warnt vor Einführung von Präparaten, die schließlich nur in beschränktem Maße zu beschaffen sind. Dr. R i s t e n p a r t sagt, daß die Schwächung der Seidenfaser mit der Volumvermehrung zusammenhängt.

K. G e b h a r d: „*Färbereichemische Fragen*“. (Der Vortrag wird demnächst in Angew. Chem. im Wortlaut veröffentlicht.)

Dr. H e r z o g führt aus: Die Farbstoffaufnahme von acetylierter Cellulose wird durch Quellung (vgl. den Vortrag von K n ö v e n a g e l in der Fachgruppe für organische Chemie) gesteigert.

Dr. P a u l K r a i s, Tübingen: „1. Die Verwendbarkeit der Baumannschen Farbentontarte für die Färberei und Druckerei.“ In meiner im Anfang dieses Jahres in Angew. Chem. 27, I, 25 (1914) erschienenen Arbeit über die Methoden der Farbtonmessung und -benennung bin ich zu dem Schluß gekommen, daß für alle Fälle, wo es sich um die Nachahmung von Farbtönen auf Grund einer Vorlage handelt, diese Vorlage entweder aus dem gleichen Material bestehen muß, wie die Nachahmung, oder wenn dies nicht möglich ist, sollte die Vorlage frei von allen nebensächlichen Glanz- und Oberflächenwirkungen sein.

Solche absolut matte Vorlagen bietet die Baumannsche Farbentontarte. Sie hat zugleich den Vorzug, auf guten coloristischen Grundlagen aufgebaut zu sein. Es sind Aufstriche von Pigmentwasserfarben, deren Zusammensetzung für jeden Farbton genau angegeben ist. Es wird also keinerlei Geheimniskrämerei von B a u m a n n getrieben.

Einer ganz exakten Nachahmung dieser Pigmentfarbtöne auf den Gebieten der Färberei und des Zeugdruckes stehen nun freilich Schwierigkeiten entgegen, die jedem Coloristen bekannt sind, die aber, weil sie unüberwindlich sind, mit in den Kauf genommen werden müssen, wenn man überhaupt auf diesem Gebiet vorwärts kommen will. Diese Schwierigkeiten werden durch die Übersichtsfarbe der Gewebe und durch die Verschiedenheiten der Lichtquellen gebildet. Daß man trotzdem mit Pigmentaufstrichen als Vorlagen sehr weit kommen kann, dafür sind die vorliegenden 10 Farbtöne ein guter Beweis. Es sind Baumannsche Töne, die auf Baumwoll-, Woll- und Seidengarn und auf Baumwoll-, Woll- und Seidenstück nachgefärbt wurden, und zwar die ersten von den Farbfabrikanten vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen, die Stückproben von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

Wenn man diese Färbungen betrachtet, wird man zu geben müssen, daß z. B. ein Innenarchitekt, der zu einer vorhandenen Bemalung oder Tapete in einem Raum die entsprechende Ausstattung an Teppichen, Vorhängen usw. zu bestellen wünscht, keine Schwierigkeiten haben sollte, wenn er dies mit Hilfe der Baumannschen Karte besorgt. Jeder geschickte Färber wird ihm dann die gewünschten Töne mit genügender Genauigkeit nachfärben können.

Colorimetrisch betrachtet, sind in der Baumannschen Karte noch einige Unebenheiten vorhanden, die daher rühren, daß B a u m a n n als Praktiker die in der Wassermalerei gebräuchlichen Pigmente in erster Linie herangezogen hat. Auf diese Weise ist aber die strenge Einteilung des Farbkreises in Sektoren, deren Gegenüber einander genau komplementär sind, nicht möglich. Immerhin ist B a u m a n n der korrekten Lösung näher gekommen, als irgendeine andere der da und dort vorgeschlagenen Farbentontarten. Es ist hervorzuheben, daß W i l h e l m O s t w a l d, der sich ja sowohl als Physiker wie als Kunstmaler mit Farben viel beschäftigt, sich sehr günstig über die Baumannsche Karte geäußert hat.

Wenn also überhaupt eine Farbtonkarte allgemein eingeführt und gebraucht werden soll, so muß m. E. die Baumannsche als das Beste, was wir heute auf diesem Gebiet haben, bevorzugt werden.

2. „Versuch, einen Belichtungsmaßstab mit Indigo herzustellen.“ Einer der Vorwürfe, die dem Maßstab zur Feststellung der Bleichwirkung des Lichts gemacht wurden, den ich vor 3 Jahren vorgeschlagen habe (Angew. Chem. 23, 1302 [1911]) war, daß der Maßstab „zu kurz“ sei. Er ist bekanntlich mit einer Färbung von Viktoriablauf B auf Kaolin hergestellt und verbleicht nach 5 Stunden senkrechten Sonnenscheins so stark, daß bei weiterer Belichtung kaum noch Unterschiede wahrgenommen werden können. Ich bemerke, daß ich diesen Maßstab regelmäßig bei meinen Lichtechtheitsprüfungen benutze, und daß er mich in den Stand setzt, zu verschiedenen Jahreszeiten gleich starke Belichtungseinwirkungen auf Färbungen zu erzielen, was bekanntlich nicht möglich ist, wenn man die Perioden nach der Zeitdauer oder der Sonnenscheinmenge bemißt.

Um nun also womöglich einen Maßstab zu bekommen, dessen Kontrollproben man nicht jeden Tag zu erneuern braucht, habe ich eine Indigofärbung auf Baumwolle belichtet, die etwa 0,2% Indigo enthält, und die mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

Wie Sie an diesen Mustern sehen, geht aber das Verbleichen beim Indigo nicht regelmäßig, sondern gewissermaßen sprunghaft vor sich. Nach den ersten 5 Stunden Sonne ist eine starke Veränderung zu sehen, dann bleibt sich aber der Ton fast genau gleich bis zu 20 Stunden und erst bei 30 Stunden ist wieder ein Unterschied zu bemerken. Die Indigofärbung ist also nicht für einen Maßstab geeignet. Vielleicht ist einer der Herren Kollegen so freundlich, mir eine Färbung oder einen Aufstrich zu nennen, der sich besser eignen könnte?

3. „Die Schaffung einer „Deutschen Musterkarte von Textilfärbungen.““ Diese Angelegenheit habe ich bei der letzten Sondersitzung unserer Fachgruppe im September 1913 in Breslau vorgebracht. Es handelt sich um die Frage, ob es sich empfiehlt, eine Deutsche Musterkarte echter Färbungen auf Baumwolle, Leinen, Wolle und Seide, und zwar auf lose Faser, Garn und Stück auszuarbeiten. Damals konnte ich meinen Vorschlag nicht ausführlich begründen, weil er noch zu jung war.

Unser verehrter Vorsitzender betonte mit Recht, daß die Arbeiten der Echtheitskommission durch diesen Vorschlag nicht gehindert oder aufgehalten werden dürften. Da aber die Echtheitskommission jetzt ihren ersten Bericht veröffentlicht hat, kommt ihre Arbeit in ein ruhigeres Fahrwasser. Es wurde in Breslau eine Anzahl von Herren gebeten, die Frage weiter zu verfolgen, nämlich: Herr Philipp Buch, Fabrikbesitzer in Berlin, Herr Dr. Göhring i. Fa. W. Spindler in Spindlersfeld, Herr Prof. Dr. Hermann in Groß-Lichterfelde, Herr Dr. Hömberg in Charlottenburg und ich (vgl. Angew. Chem. 26, I, 531 [1913]).

Für mich besteht kein Zweifel, daß es sich um eine für die Textilfabrikation und Färbereiindustrie wichtige Frage handelt. Wir wollen uns nicht verhehlen, daß England in der Echtheit vieler Färbungen, Frankreich im guten Geschmack der Muster und Aufmachungen uns immer noch vielfach überlegen ist. Es hat da wenig Zweck, an das Nationalgefühl zu appellieren und auf die ausländischen Waren und auf die Leute, die sie kaufen, zu schimpfen, solange wir selbst nicht ebenso gute oder bessere machen. Die erstklassigen deutschen Konfektionäre, Möbelstoffhändler usw. reisen heute noch regelmäßig nach Paris und nach London, um einzukaufen, und um sich zu unterrichten. Daß sie dort auch oft einmal deutsche Ware einkaufen, ist ja bekannt, diese Tatsache dient aber gewiß nicht zur Hebung des deutschen Ansehens. Die deutsche Textilindustrie ist ja vielfach noch kleinlich genug, lediglich auf dem Weg der Preisunterbietung, der nur auf Kosten der Qualität begangen werden kann, ihre Geschäfte zu machen, oder gar mit täuschenden Phantasienamen ihren Waren Eingang zu verschaffen. Auch mit der Echtfärberei, mit der „Echtheitsbewegung“ wird ja bei uns schon viel unregelmäßige Reklame gemacht, indem z. B. Färbungen als „herausragend lichtecht“ bezeichnet werden, die in wenigen Tagen verschiefen.

Daher glaube ich, daß der Verein deutscher Chemiker einen wichtigen Fortschritt ermöglicht, wenn es ihm gelingt, die „Deutschen Musterkarten“ durchzusetzen. Haben wir doch jetzt durch die Arbeitsergebnisse der Echtheitskommission eine Handhabe, in die bisher so schwankenden und unklaren Ansichten über die Echtheitsfragen der Färbungen Klarheit und Einheitlichkeit zu bringen.

Den Arbeitsgang denke ich mir etwa folgendermaßen: Ein aus unabhängigen Sachverständigen bestehender Prüfungsausschuß stellt in Gemeinschaft mit den in Betracht kommenden Teerfarbenfabriken, Färbereien und Fabrikantenfirmen die hauptsächlich in Frage kommenden Farbtöne zusammen. Diese werden dann an solche Farbenfabriken zur Bemusterung eingeschickt, die sich verpflichten, keine gleiche oder ähnliche Musterzusammenstellung im eigenen Namen herauszugeben. Die eingehenden Bemusterungen werden vom Prüfungsausschuß untersucht, und wenn sie echt genug sind, angenommen. Auf diese Weise kann ein Farbton auf verschiedene Weise gefärbt werden, und es fällt für den Prüfungsausschuß die Notwendigkeit weg, sich um die Preisfragen zu kümmern, was meines Erachtens die ganze Sache vereiteln würde. Wenn der Farbton mit einer der anerkannten Kombinationen gefärbt ist, hat der Färber das Recht, ihn als „DMK-Färbung“ zu bezeichnen.

Dadurch, daß die Farbenfabriken immer wieder neue Kombinationen einreichen könnten und ihnen vom Prüfungsausschuß mitgeteilt werden kann, wo es etwa in der Echtheit fehlt, ferner dadurch, daß mit jedem Jahre neue Farbtöne und Rezepte ausgegeben werden könnten, käme eine gesunde Bewegung in die Angelegenheit, und man hätte die Gewähr, daß die deutsche Industrie den Hauptvorteil von der Sache hätte, indem sie eine Priorität vor dem Ausland aufrecht erhalten kann.

Ich habe im Sinne dieser Ausführungen vor einigen Wochen an die eingangs genannten Herren geschrieben und sie gebeten, entweder nach Bonn zu kommen oder mir ihre Ansicht mitzuteilen. Da leider keiner der Herren anwesend sein kann, führe ich in Kürze an, was sie mir mitgeteilt haben. Herr Buch bittet, nicht auf seine Mitwirkung zu rechnen, da er keine Zeit hat, eine so umfangreiche Arbeit zu übernehmen. Herr Dr. Göhring hat mir mündlich versichert, daß die Färber gern bereit sein werden, mitzumachen, daß es aber in erster Linie darauf ankomme, die Fabrikanten und Händler für die Sache zu gewinnen, denn ohne sie sei an eine allgemeine Einführung der deutschen Musterkarten nicht zu denken. Herr Prof. Dr. Hermann schreibt, daß er mir sehr zurüt, die Angelegenheit in Bonn einzuleiten, da sie eine große Tragweite haben könne, und daß es das Beste sei, so früh wie möglich damit anzufangen, weil mit der Überwindung von vielen Schwierigkeiten und Trägheitsmomenten zu rechnen sei. Er hofft, daß die Sache mit einstimmiger Billigung der Fachgruppe ihren Weg nimmt, und läßt seine Grüße an die Kollegen übermitteln. Herr Dr. Hömberg hat sich, wenn ich sein Schreiben richtig verstehe, mit unserem Herrn Vorsitzenden besprochen, und so darf ich wohl annehmen, daß dieser uns seine und Herrn Dr. Hömbergs Ansicht mitteilt.

Ich fasse die wesentlichen Punkte zusammen:

1. Die Deutschen Musterkarten sollen in erster Linie einen nationalen Charakter haben, es muß also dafür gesorgt werden, daß ihre Anwendung möglichst lange und vollständig ein Privileg der deutschen Industrie bleibt.

2. Für den Anfang empfiehlt es sich, eine nicht zu große Anzahl von Farbtönen aufzustellen.

3. Die praktische Durchführung ist nur möglich, wenn es gelingt, die Textilfabrikanten und -händler für die Sache zu gewinnen.

Auf Grund dieser Ausführungen stelle ich folgenden Antrag:

„Die Textilfachgruppe des Vereins deutscher Chemiker wolle beschließen:

Die Vorarbeiten zur Schaffung der „Deutschen Musterkarten von Textilfärbungen“ sollen unter Leitung des Vorsitzenden der Fachgruppe in Angriff genommen werden von einem Ausschuß, der zunächst aus den Herren Göhring,

Heermann, Hömberg, Kraus und Lehne besteht, und der sich durch Kooptation erweitern kann.“

Zu dem letzten Vortrag bemerkt Herr Schroers, es sei möglich, daß die Färbereiindustrie von sich aus solche Karten herausgibt, wie dies in der Schweiz mit Erfolg geschieht. Die Echtheitsfrage sei aber sehr schwierig. Er rät, ein Institut oder einen einzelnen damit zu betrauen. Herr Buch verliest den Brief einer befreundeten Firma, die die Ansichten von Kraus vollständig teilt, doch ist in Deutschland die Schwierigkeit größer als in anderen Ländern, in denen die Färbereiindustrien in großen Verbänden zusammengeschlossen sind und als solche vorgehen können. Man müßte also auch hier mehrere Zentren, am besten mit Hilfe der Handelskammern für die verschiedenen Klassen von Färbungen einrichten, also z. B. Berlin für Wolle, Aachen für Wollstoffe, Krefeld für Seide, Chemnitz für Baumwolle. Die Färbrezepte beizugeben, hält die Firma nicht für rätlich. Die Bezeichnung „DMK“ wäre ungünstig wegen der Ähnlichkeit mit „DMC“. Man würde sich am besten darauf beschränken, nur die neuen Farbtöne jeder Saison herauszugeben. Herr Herzog bestätigt, daß die bestehenden allgemeinen Musterkarten Privatunternehmungen sind. Herr Marx rät, zuerst das Publikum und die Händler zu bearbeiten. Das Publikum müsse lernen, nach Qualität zu kaufen und nicht, weil eine Ware „echt englisch“ oder „echt französisch“ sei. Kerteß schlägt vor, da die Diskussion heute nur akademisch sein könne, den Antrag Kraus bis zur nächsten Sondersitzung zurückzustellen, was Herr Davidis ebenfalls empfiehlt, und was auch beschlossen wird. Herr Davidis betont, daß die Teerfarbenfabriken der Sache großes Interesse entgegenbringen.

5. Kerteß: „Ein neues Verfahren zur Prüfung der Festigkeit von Tuchen“. Die Prüfung der Tuche auf ihre Festigkeit oder Haltbarkeit erfolgte bisher mittels des Dynamometers, der an sich tadellose Resultate ergibt, dessen Zahlen jedoch für die Tragfestigkeit der Tuche keine entsprechenden Unterlagen ergeben.

Um diesem Mangel abzuhelpen, wurde deshalb von einzelnen Militärverwaltungen seit Jahren versucht, die Prüfung mittels Schabmaschinen vorzunehmen und zwar war es zuerst die holländische Militärverwaltung, dann die Schweizer Militärbehörde, die mittels rotierender Walzen Versuche machten. Sie stellten die Versuche dann jedoch wider ein, weil die Ergebnisse unrichtig waren.

Später machte auch Prof. Kapff in Aachen Versuche auf der Haslerschen Schabmaschine, die früher von der Schweizer Militärverwaltung benutzt wurde, aber die Kontrollversuche ergaben dann, daß diese Methode zu ganz irreführenden Zahlen führt.

Es zeigte sich nun, daß wenn den Tuchen vor der Prüfung eine gleichmäßige Oberfläche gegeben wird, indem sie zuerst im sauren Bade und dann mit Alkohol behandelt

werden, daß diese Proben dann auf speziell konstruierten Schabmaschinen vollkommen gleichmäßige Resultate geben.

In dieser Weise wurden 12 von der Militärverwaltung zur Verfügung gestellte Tuche geprüft. Die Ergebnisse waren, daß die alten dunkelblau melierten Hosentuche eine höhere Festigkeit besitzen als die neuen feldgrauen Tuche. Ferner zeigte es sich, daß Unterschiede zwischen den feldgrauen Tuchen mit Chromfarben und mit Küpenfarben hergestellt nicht vorhanden sind.

Es ist dies insofern sehr wichtig, weil es als Beweis aufgefaßt werden kann, daß auf die Einflüsse, welche die Farbstoffe, bzw. die Färbeverfahren auf die Wolle ausüben, ein viel zu großes Gewicht gelegt wird, und daß die starke Wirkung, welche die mechanischen Mittel ausüben, zu sehr vernachlässigt werden.

Wenn sich die feldgrauen Tuche bisher schlechter verhalten haben, so liegt es wahrscheinlich daran, daß, um die feine Melierung zu erreichen, diese Tuche bei der Herstellung stärker gekardet werden. Sind dann Wollen verwendet worden, die an sich geringerer Qualität, oder — was wesentlicher ist — daß die Wollen verfilzt und unegal waren, und wird dann diese Wolle stark gekardet, so geht dies auf Kosten des Stapels, und die Stücke sind nicht genügend haltbar.

So zeigt es sich, daß von den oben erwähnten 12 Tuchen ein älteres, mit Indigo gefärbtes und ein mit Küpenfarben hergestelltes Feldgrau eine viel geringere Haltbarkeit ergeben, als die anderen Tuche.

Trotzdem sie nach der Dynamometerprüfung vollkommen entsprechen, fallen sie, auf der Schabmaschine geprüft, stark ab.

Es ist dies ein Beweis, daß einerseits die 2 Tuche schlechterer Qualität sind, andererseits, daß mittels des neuen Verfahrens ähnliche fehlerhafte Stücke gefunden werden können.

Auch bei der Prüfung neu hergestellter Stücke zeigte es sich, daß Tuche, die durch Verwendung von höherer Einstellung besserer Qualität sind, nach dem neuen Verfahren herauszufinden sind.

Das neue Verfahren ist besonders für die vergleichende Prüfung gewalkter Stoffe, d. i. von Militärstoffen, bestimmt.

Herr Schroers empfiehlt, mehrere verschiedene Proben zu machen, z. B. auch das Gewicht in Betracht zu ziehen. Herr Kerteß erwidert, es sei in jedem Fall eine große Anzahl von Versuchen gemacht worden. Das Gewicht der Ware allein könne nicht maßgebend sein.

Fachgruppe für chemisch-technologischen Unterricht.

Die Sitzung fand erst am 6. Juni statt. Der Bericht wird daher im Wirtschaftlichen Teil der Nummer 48 erscheinen.