

Laugen in Mehrfachverdampfapparaten mit Erläuterungen durch Lichtbildern", "Über die Verwendung von Braunkohle im Kesselbetriebe".

Oberhessen. Der Bezirksverein wurde im Laufe des Jahres aus der Ortsgruppe Gießen gegründet. Mitgliederbestand: 66 ordentliche und 51 außerordentliche Mitglieder. Es fanden allmonatliche Zusammenkünfte und eine Besichtigung statt. Vorträge: "Organische Arsenverbindungen", "Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften des technischen Eisens", "Der Torf und seine Verwertung".

Oberrhein. Mitgliederbestand 356. Es fand Neuwahl des Vorsitzenden statt. Es wurden 4 Mitgliederversammlungen und 3 Besichtigungen abgehalten. Vorträge: "Die Konstitution der Cellulose", "Das Wesen der chemischen Vorgänge", "Versuche zur Gewinnung von Schwefel und Schwefelverbindungen aus einheimischen Abfallstoffen während des Krieges", "Organische Molekülverbindungen", "Über den Segelflug". Letzterer Vortrag fand in Gemeinschaft mit dem Verein deutscher Ingenieure und des Vereins Freunde für Naturkunde statt. Außerdem nahmen die Mitglieder an einem Vortragszyklus der Badischen Anilin- und Soda-fabrik über "Relativitätstheorie" teil.

Pommern. Mitgliederbestand 52. Es fanden 2 Versammlungen statt. Vorträge: "Berufs- und Bildungsfragen", "Mit den technischen Truppen in Frankreich, auf dem Balkan, in Kleinasien, Palästina, Mesopotamien und in Rußland".

Rheinland-Westfalen. Mitgliederbestand: 335 ordentliche und 40 außerordentliche. Es fanden 8 Versammlungen sowie mehrere Besichtigungen statt. Vorträge: "Über Kohlensäure für Pflanzendüngung", "Grundzüge der Lehre von den Molekularverbindungen mit Experimenten". Das Leben in den Ortsgruppen ist ein reges.

An der Saar. Mitgliederbestand: 23 ordentliche und 1 außerordentliche. Es fanden 10 Sitzungen statt. Vorträge wurden nicht gehalten.

Sachsen und Anhalt. Mitgliederbestand 249. Es fand Neuwahl des Vorstandes statt. 2 Versammlungen wurden abgehalten. Vorträge: "Die Bedeutung des neuen Nobelpreisträgers Prof. Haber", "Farben mit Experimenten", "Das Kraftwerk Griesheim-Elektron" mit Lichtbildern, "Die Chemie fremder Himmelskörper".

Sachsen-Thüringen. Mitgliederbestand 274. Es fanden Monatsversammlungen statt. Vorträge: "Über Farbenphotographie", "Das neue Braunkohlenforschungsinstitut", "Die Bedeutung der Farbe in der Damenkleidung", "Über Kohlengasung", "Über einen Belichtungsapparat für Autochromplatten", "Über die Organisation des Reichswirtschaftsrates", "Über Patentwesen", "Über Sozialisierung des Steinkohlenbergbaues", "Über chemische Leistungen der Pflanze", "Über Ersatzstoffe". Außerdem fand ein dreiteiliger Vortragszyklus über Atomtheorie statt.

Schleswig-Holstein. Mitgliederbestand: 33 ordentliche und 5 außerordentliche. Es fanden 3 gemeinschaftliche Sitzungen mit den technischen wissenschaftlichen Vereinen, sowie 4 Vorstandssitzungen und 2 Besichtigungen statt. Vortrag: "Über Leinöl, Leinölfirnis und Ersatzstoffe". Die Beteiligung an den Sitzungen ließ leider sehr zu wünschen übrig.

Württemberg. Mitgliederbestand: 138 ordentliche und 60 außerordentliche. Es fanden 2 Sitzungen, sowie monatliche gesellige Zusammenkünfte statt. Vorträge: "Kann angesichts der bestehenden Zuckernot die Zuckerung der Weine nicht erheblich eingeschränkt werden?", "Über Kohlensäuredüngung", "Bereitung, Behandlung und Beurteilung des Obstmostes", "Unsere wirtschaftliche Kohlenlage in Deutschland".

## Nachtrag zu dem Bericht über die Hauptversammlung

auf S. 209—230.

Vom Begrüßungsabend (s. S. 209) ist noch ergänzend zu berichten, daß Dr. A. Engelhardt, Wiesdorf, den Dank des Vorstandes an die Redner des Abends erstattete. —

Von Herrn Prof. Dr. Max Planck erhalten wir folgendes Dankeschreiben:

Berlin-Grunewald, 1. Juni 1921.

An den Verein deutscher Chemiker!

Der Empfang der kostbaren Ehrengabe des Vereins: der Liebig-Medaille<sup>1)</sup>, welche heute, wie angekündigt<sup>2)</sup>, in meine Hände gelangte, veranlaßt mich, neben meinem tiefempfundenen Danke, den ich schon in meinem Telegramm nach Stuttgart<sup>3)</sup> aussprechen durfte, nun auch der hohen Freude Ausdruck zu geben, die mir der Anblick dieses ebenso schönen und geschmackvollen wie wertvollen Kleinods erweckt. Das Bewußtsein, dasselbe dauernd als mein Eigentum bewahren zu dürfen, und die Erinnerung an den Anlaß seiner Verleihung wird mir für mein ganzes Leben ein unversiegbarer Quell beglückender Empfindungen bleiben. Einen besonderen Wert erhält für mich das Liebig-Bildnis noch dadurch, daß ich aus meinen Begegnungen mit dem verewigten Meister in meiner Münchner Knabenzeit auch ein lebendiges persönliches Bild von ihm im Gedächtnis bewahre.

In vorzüglicher Hochachtung

ergebenst  
gez.: Dr. M. Planck.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 209. <sup>2)</sup> Vgl. S. 210. <sup>3)</sup> Siehe S. 214.

Der Bericht über die Sondersitzungen der Fachgruppen (s. S. 214 ff.) ist durch folgende Referate zu ergänzen:

### Fachgruppe für anorganische Chemie.

Prof. Dr. O. Ruff, Breslau: „Reduktion anorganischer Halogenide“<sup>1)</sup>.

Gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Karl Staib ist die schon vor 20 Jahren begonnene Arbeit zum Abschluß gebracht worden. Sie bildet nun den Ausgang für weitere Erfolge, über welche Vortragender in nächster Zeit mehrfach berichten zu können hofft.

Beim Erhitzen von Arsentrichlorid mit Aluminiumchlorid und gelbem Phosphor auf etwa 150° hat Vortr. die Bildung eines roten, As, Al, Cl und P enthaltenden Niederschlages beobachtet. Seine Zusammensetzung schien zunächst stark abhängig von den Versuchsbedingungen zu sein; insbesondere galt dies bezüglich seines Gehaltes an Phosphor; derselbe ließ sich aber schließlich fast vollständig entfernen. Auch die Analyse machte Schwierigkeiten.

Die Beobachtung, daß derselbe rote Stoff auch dann erhalten wird, wenn der Phosphor durch metallisches Aluminium ersetzt wird, und daß die Zusammensetzung des phosphorfreien Stoffs innerhalb weiter Konzentrations- und Temperaturgrenzen konstant bleibt, sowie schließlich eingehendere Versuche über das analytische Verfahren, haben zum Erfolg geführt. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde entsprechend der Formel  $\text{Al}\cdot\text{As}_3\cdot\text{Cl}_3$  gefunden.

Das Arsen ist darin koordinativ gebunden und wird entsprechend leicht durch andere, zur Einlagerung in Aluminiumchlorid befähigte Stoffe, wie Wasser, Titanetrachlorid und Ammoniak verdrängt. Lösungsmittel für Aluminiumchlorid entziehen der Verbindung das Aluminiumchlorid. In allen diesen Fällen entsteht gleichzeitig schwarzes, ungemein fein zerteiltes Arsen. Beim Erhitzen der Verbindung unter Luftabschluß auf über 170° C tritt eine Zersetzung oder Umlagerung ein. Die Verbindung färbt sich schwarz; es destillieren Aluminiumchlorid, Arsentrichlorid und Arsen ab, und es hinterbleibt eine hellgraue Mischung von Arsen und Aluminiumarsenid.

Die Bildung von Arsentrichlorid hat sich auch beim Erhitzen von Arsen mit Aluminiumchlorid feststellen lassen. Die Bildung des Arsentrichlorids beim Erhitzen des Aluminiumtriarsentrichlorids nötigt darum zu keinem anderen Schluß bezüglich der Bindungsform des Arsens in der Verbindung.

Das koordinativ gesättigte Aluminiumtriarsentrichlorid hat ein besonderes Interesse für die Systematik der komplexen Verbindungen, insofern die übliche „koordinative“ Einlagerung in einen Komplex für Arsenatome bis jetzt nicht beobachtet worden ist. Es dürfte selbst das erste Mal sein, daß die koordinative Valenzverteilung, welche sonst auf neutrale Atomgruppen wie Wasser und Ammoniak beschränkt ist, auch bei der Bindung eines elementaren Stoffes festgestellt ist. Die Hauptvalenzen der drei Chloratome verteilen sich zugleich auf die drei Arsenatome und das Aluminiumatom, so daß weder auf die drei ersten noch auf das Aluminiumatom ganze Valenzzahlen kommen.

Die Reduktion anorganischer Chloride mit Phosphor und Aluminium hat sich auch in anderen Fällen für die Gewinnung niedrigerer Valenzstufen als brauchbar erwiesen. Sie hat uns insbesondere beim Titanetrachlorid und Zirkontetrachlorid vorwärts gebracht. Inwieweit sich bei ähnlichen Reduktionen Aluminium und Phosphor auch noch durch andere Elemente ersetzen lassen, müssen weitere Versuche lehren. Daß es in manchen Fällen vorteilhaft ist, an Stelle der Chloride die leichter reduzierbaren Jodide und Bromide zu verwenden, ist bereits festgestellt.

Der Gedanke, wasserfreie Halogenide mit Metallen zu reduzieren, ist natürlich nicht neu. Das Neue, welches die Reduktion mit Aluminium kennzeichnet, ist die Leichtigkeit, mit welcher die Reindarstellung der neuen Valenzstufen mit Hilfe dieses Metalls besonders in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden erreicht wird; denn das zugesetzte und das bei der Reduktion entstehende Aluminiumhalogenid ist dank seiner niederen Siedetemperatur und seiner Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln von den Reaktionsprodukten leicht abzutrennen.

Derselbe: „Dampfdrucke schwer flüchtiger Stoffe“<sup>2)</sup>.

Vortragender hat sein Verfahren der Messung von Dampfdrucken bei hohen Temperaturen (Zt. f. anorg. Chem. 106, 79 [1919]) gemeinschaftlich mit Sus. Mugdan weiter entwickelt und die Dampfdrucke der Alkalihalogenide bestimmt. Für die Durchbildung des Verfahrens hat sich die Kenntnis der von v. Wartenberg und Albrecht auf anderem Weg ermittelten (Zt. f. Elektrochemie 27, 1921, 162) und Vortragendem persönlich mitgeteilten Zahlen für einige dieser Salze von erheblichem Wert erwiesen.

Gestützt auf die mit Sus. Mugdan gewonnenen Erfahrungen hat Vortragender dann gemeinschaftlich mit Paul Schmidt so gut als möglich auch die Dampfdrucke der Oxyde des Aluminiums, Siliziums, Calciums und Magnesiums ermittelt.

Nach einer kurzen Skizzierung des Verfahrens erörtert Vortragender dessen Fehlerquellen: die Bedeutung der Natur, Größe und Dichtigkeit des Siedegefäßes, diejenige seiner Beständigkeit gegen die chemische Wirkung der verdampfenden Stoffe und die Schwierigkeiten

<sup>1)</sup> Die ausführlichere Darstellung wird in der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ abgedruckt.

<sup>2)</sup> Die ausführlichere Darstellung wird in der Zeitschrift für anorganische Chemie gedruckt.

der exakten Temperatormessung. Die Fehlerquellen haben sich bei der Bestimmung der Dampfdrucke von Metallen, welche die Tiegelwand nicht benetzen, wegen der großen Oberflächenspannung und meist auch erheblichen Indifferenz weniger bemerkbar gemacht, als bei der der Salze und Oxyde. So hat denn auch eine Nachprüfung die früher ermittelten Dampfdruckmessungen an Metallen bis auf diejenigen an Arsen als richtig erwiesen. Bei den Salzen ist die Überwindung der vermerkten Schwierigkeiten in befriedigendem, bei den noch wesentlich höher siedenden Oxyden nur in beschränktem Umfang möglich gewesen.

Für die Salze wurden, soweit möglich, geschwärzte Quarzgefäß, sonst mit Vanadincarbide glasierte Graphitgefäß, oder, wenigstens für die Fluoride, deren Untersuchung noch nicht völlig abgeschlossen ist, ein mit Iridium gefülltes Graphitgefäß benutzt. Es wurden die folgenden Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck gefunden:

Lithiumchlorid 1337° Cel.	Natriumchlorid 1442° Cel.
Lithiumbromid 1265° "	Natriumbromid 1396° "
Lithiumjodid 1189° "	Natriumjodid 1299° "
Kaliumchlorid 1415° "	Rubidiumchlorid 1388° "
Kaliumbromid 1388° "	Rubidiunibromid 1340° "
Kaliumjodid 1319° "	Rubidiunjodid 1304° "
Caesiumchlorid 1289° "	
Caesiumbromid 1297° "	
Caesiumjodid 1280° "	

Soweit entsprechende Zahlen von v. Wartenberg vorliegen, sind diese in recht guter Übereinstimmung mit den mitgeteilten. Beztiglich der Diskussion des Ganges der Zahlen und der sich aus den Dampfdruckkurven berechnenden Verdampfungswärmen und Konstanten wird auf die ausführliche Arbeit verwiesen, welche demnächst in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinen wird.

Zum Verdampfen der Oxyde — es wurden diejenigen des Aluminiums, Siliziums, Calciums und Magnesiums untersucht — wurden ausschließlich Graphittiegel, zum Teil mit Vanadincarbide glasert, verwendet. Wolframtiegel, welche sich vielleicht noch besser geeignet hätten, standen nicht zur Verfügung. Eine einigermaßen befriedigende Dampfdruckkurve hat sich nur für Aluminiumoxyd und Siliziumdioxyd durch eine besonders große Zahl von Einzelversuchen bestimmen lassen. Sie ist durch die Verwendung von Argon als Ofenfüllung auch einigermaßen sichergestellt worden. Die beiden Oxyde sieden unter Atmosphärendruck bei fast derselben Temperatur. Das Aluminiumoxyd gegen 2210°, das Siliziumoxyd gegen 2230°.

Beim Calcium- und Magnesiumoxyd ist es wahrscheinlich nur bei den niederen Drucken möglich gewesen, ein wirkliches Sieden zu erreichen. Es läßt sich aus den Beobachtungen bei diesen Drucken die Siedetemperatur des Calciumoxydes in indifferenter Atmosphäre bei 760 mm zu etwa 2850° und diejenige des Magnesiumoxydes zu etwa 2800° schätzen. Die Unsicherheit der Zahlen ist durch den Umstand bedingt, daß alle 4 Oxyde mit dem Graphit des Siedegefäßes mehr oder weniger in Reaktion treten. Die Vanadincarbglasur vermöchte nur beim Aluminium- und Siliziumdioxyd die Wandung einigermaßen zu schützen; und zwar um so weniger, bei je höherer Temperatur gearbeitet wurde. Unterhalb 2500°, einer Temperatur, welche bei der Verdampfung des Calcium- und Magnesiumoxydes wesentlich überschritten wird, läßt sich die Wirkung der Vanadincarbglasur nur bei niederen Drucken erkennen: bei höheren Drucken beobachtet man beim Calciumoxyd als Wirkung der Reaktion mit der Kohlewand, ein mehr oder weniger rasches Schmelzen des Carbidoxydogenisches, aus welchem der Calciumdampf schon bei etwa 2100° mit wenigstens einer Atmosphäre Druck entweicht. Beim Magnesiumoxyd führt die Reaktion mit der Kohlewand zu dem Leyden-Frostischen Phänomen. Ein Schmelzen des Oxydes ist nicht zu bemerken; es verdampft aber schnell, daß die Siedetemperatur nur unter besonders günstigen Verhältnissen erreicht werden kann.

Prof. Dr. W. Trautz, Heidelberg: „Die Zersetzung chemischer Reaktionen.“

Zuerst wurde über die Zersetzung der in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsgebiet trimolekularen Reaktion  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$  in die beiden Stufen  $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl}_2$  und  $\text{NOCl}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NOCl}$  berichtet und über die Messung der Geschwindigkeitskonstanten aller vier Teilvorgänge, die vor allem Herr Schlueter unter Leitung des Vortragenden unternommen hat. Daran schloß sich eine enggedrängte Zusammenstellung der wenigen Grundannahmen, auf denen die heutige Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit ruht, die von jenen mit der Thermodynamik vollkommen im Einklang stand, im Gegensatz zu verschiedenen flüchtigen Behauptungen in der Literatur. Endlich wurden die zur Prüfung der Theorie vom Redner und seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen mitgeteilt, die eine völlige Bestätigung in allen Teilen erbrachten.

#### Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

Privatdozent Dr. W. Schrauth, Berlin: „Über hydrierte Verbindungen und ihre Verwendung in der Laboratoriumspraxis“.

Der Vortragende schildert die Verwendungsmöglichkeiten spez. der heute in großem Maßstabe industriell hergestellten hydrierten Naphthaline, der hydrierten Phenole, sowie des durch Hydrierung des Acetons erhältlichen Isopropylalkohols als Lösungsmittel in der Laboratoriumspraxis. Es weist spez. darauf hin, daß diese Verbin-

dungen infolge ihrer großen Reinheit beim Umkristallisieren unreiner Kristalle ein Kristallgut ergeben, das auch von den letzten Spuren fremder Beimengungen befreit ist. Naphthalin und Anthracen beispielsweise werden beim Umkristallisieren aus Tetrahydronaphthalin (Tetralin) oder Dekahydronaphthalin (Dekalin) ohne weiteres hydrierfähig, was mit Hilfe anderer Lösungsmittel nicht zu erreichen ist. Weiter sind die genannten Verbindungen auch geeignet zur Wasserbestimmung in Ölen, für Extraktionszwecke, und sofern sie als gesättigt betrachtet werden dürfen (Cyclohexan und seine Homologen, Dekalin), als indifferente Lösungsmittel bei der Sulfurierung organischer Substanzen. Auch eignen sie sich als Schutzsubstanz für die Aufbewahrung von Natrium und unter Umständen auch für die Asphaltbestimmung in Mineralölen u. dgl.

Die hydrierten Xylole und spez. das Dekalin sind dann weiter als Normalleuchtstoffe zum Eichen von Photometern geeignet, da sie infolge ihrer, dem Amylacetat gegenüber erhöhten Leuchtkraft ein sicheres Arbeiten gestatten.

Das Cyclohexanol und seine Homologen sind auf Grund ihres Alkoholcharakters bei der bekannten Natriumreduktionsmethode an Stelle von Amylalkohol verwendbar und eignen sich zur Reindarstellung organischer Säuren und zu deren Trennung von Kohlenwasserstoffen, da die Bildung der Cyclohexanolester ohne Schwierigkeiten durchführbar ist. Da sie weiter mit hydrotropischen Substanzen und insonderheit mit wässrigen Seifenlösungen klare Verdünnungen ergeben, sind sie auch bei der Fettanalyse mit Vorteil verwendbar. An Stelle von Methyl- und Äthylalkohol läßt sich weiter der Isopropylalkohol vielfach zum Umlösen, Extrahieren u. dgl. verwenden.

Das Cyclohexanon besitzt auf Grund seiner Unlöslichkeit in Wasser dem Aceton gegenüber gewisse Vorteile, von denen man ebenfalls bei fettanalytischen Arbeiten mit Vorteil Gebrauch machen kann, und schließlich besitzen auch die Cyclohexene und die durch Hydrierung des Pyridins erhältlichen Lösungsmittel Eigenschaften, an denen die Laboratoriumspraxis ebenfalls nicht mehr achtlos vorübergehen darf.

#### Fachgruppe für chemisches Apparatewesen.

Dr. Fr. Müller, Friedrichsfeld: „Steinzeugmaschinen, Pumpen und Exhaustoren“.

#### Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Rechtsanwalt Dr. Danziger-Berlin: „Territorialität und Rechtsverfolgung im Patentrecht.“

Jedes Patent gilt nur für das Land, in dem es erteilt wird. Aus diesem Grundsatz der Territorialität hat eine Jahrzehntealte Rechtsprechung den Satz abgeleitet, daß die Ansprüche aus der Verletzung eines Auslandspatents nur in dem betreffenden Auslandsstaat geltend gemacht werden können. Das führt gerade in jetziger Zeit, wo dem Deutschen die Rechtsverfolgung im Ausland fast unmöglich ist, zu unbilligem Ergebnis. Verletzt eine deutsche Firma das Auslandspatent eines Deutschen im Auslandsstaate, so können beide den Streit nicht vor einem deutschen Richter austragen, sondern müssen vor den ausländischen Richter gehen. Im Anschluß an Isay bekämpft der Vortragende diese Auffassung. Ein gesetzliches Verbot für die Geltendmachung der Ansprüche in Deutschland bestehe nicht. Die theoretische Begründung der alten Auffassung, welche der Vortragende in allen einzelnen Punkten durchgeht, sei nicht stichhaltig. Man soll daher ruhig dem Inhaber des Auslandsrechts die Wahl lassen, wo er sein Recht im einzelnen Falle am zweckmäßigsten geltend macht und ihn nicht durch veraltete Regeln einengen.

#### Fachgruppe für organische Chemie.

Privatdozent Dr. H. Wienhaus, Göttingen: „Zur Isomerie der Coniferenharzsäuren“<sup>1)</sup>.

Nach einem kurzen Überblick über die Bestandteile der Coniferenharze und den Stand unserer Kenntnis von den eigentlichen Harzsäuren  $C_{20}H_{30}O_2$  wird auf das durch eine verworrengere Nomenklatur und auch sachliche Irrtümer getrübte Kapitel der Isomerie dieser Säuren näher eingegangen. Wie schon Unverdorben, Flückiger, Malý, Tschirch, Leskiewicz u. a. beobachtet haben, bilden sich besonders gut kristallisierte Säuren, wenn man auf Lösungen von Harz oder Kopalophonium Salzsäure oder Schwefelsäure einwirken läßt. Gemeinsam mit den Herren cand. chem. Engelhardt, Quandel und Senge hat der Vortragende gefunden, daß die aus Fichtenharz, Galipot, amerikanischem und französischem Kopalophonium unter dem Einfluß von Salzsäure gebildeten Harzsäuren übereinstimmen in der Form (dreieckige Blättchen), dem Schmelzpunkt (170°) und der Linksdrehung bis auf geringe Schwankungen in der Drehungsstärke ( $[α]_D = -81$  bis  $-93^{\circ}$ ). Es rechtfertigt sich also für sie ein gemeinsamer Name, der Name Sylvinsäure. Die mit indifferenten Mitteln abgeschiedenen Säuren dagegen, welche in der Literatur als Abietinsäure, Silvinsäure, Pimarsäure, Sapinsäure, Kolophonsäure, gelegentlich auch als Sylvinsäure, als Piceapimarsäure, Pinabietinsäure usw. verzeichnet sind, zeigen erhebliche Unterschiede. Die von mehreren früheren Forschern erkannte, von anderen aber bestrittene Verschiedenheit der Sylvinsäure von den primären und auch destillierten Harzsäuren wird auf chemischem Wege bewiesen und damit zugleich ein anderer sich aus der

<sup>1)</sup> Nicht Koniferenharzsäuren, wie es in der Ankündigung hieß. Ws.

Literatur ergebender Widerspruch gelöst. Dieser Widerspruch besteht in den Angaben, daß die Abietinsäure einerseits durch die unter gewissen Bedingungen ermittelte Jodzahl, ferner durch Anlagerung von  $2\text{HBr}$  und  $4\text{OH}$  (bei der Permanganatoxydation) zwei Äthylenbindungen, andererseits durch Aufnahme von  $2\text{H}$  bei katalytischer Hydrierung aber nur deren eine in der Moleköl aufweise. Tatsache ist, wie der Vortragende schon im Jahre 1913 festgestellt hat, daß die ursprünglichen oder nach Vakuumdestillation erhaltenen Säuren aus Harz und Kolophonium sich in Dihydrosäuren  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$  verwandeln lassen, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial gegen Permanganat gesättigt sind. Bei der Anwendung der katalytischen Hydrierung auch auf die Sylvinsäure bestätigte sich nun der Verdacht, daß bei der Abscheidung der Sylvinsäure die Salzsäure eine ähnliche Rolle spielt wie sie Wallach bei der Umwandlung des einfach ungesättigten bicyclischen Pinens in das zweifach ungesättigte monocyclische Dipenten festgestellt hat; die verschiedenen Sylvinsäuren nahmen  $4\text{H}$  pro Moleköl auf und gaben Tetrahydrosylvinsäuren  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . Bislang wurden die ungesättigten Säuren mit Ausnahme von Vesterbergs Dextropimarsäure als mehr oder weniger stark linksdrehend, die Dihydro- und Tetrahydrosäuren aber durchweg rechtsdrehend gefunden. Nun ist verständlich, warum saure Agentien, unter Umständen auch Jod, zwei Äthylenbindungen, die unmittelbare Hydrierung aber nur eine anzeigen haben. Levy muß zu seinem Oxydationsversuch mit neutraler Permanganatlösung eine bereits mit Mineralsäure vorbehandelte Harzsäure verwendet haben; der Name Tetrahydroxyabietinsäure ist zu ersetzen durch Tetrahydroxysylvinsäure. Sylvinsäure gab in 10% Ausbeute krist. Tetrahydroxysäure, die aus ursprünglicher oder nur destillierter Harzsäure nicht einmal spurenweise erhalten wurde.

Die Mutmaßung, daß bei Behandlung mit starken Säuren intermediär eine zweite Doppelbindung aus einer Diagonal- oder Brückensbindung ursprünglicher Harzsäure gebildet werden könne, drückt sich in den beiden jüngsten Formeln der Pinabietinsäure oder Abietinsäure von Virtanen und von Grün aus. Zu den von den Autoren selbst schon gemachten Vorbehalten sind die Einwände zu erheben, daß der Dreiring in der ersten Formel allein durch refraktometrische Werte nicht genügend begründet ist und daß in der zweiten Formel eine Fernstellung von Doppelbindung und Vierring durch folgende Beobachtung sehr unwahrscheinlich wird. In den Dihydroharzsäuren kann die noch vorhandene Brücken- oder Diagonalbindung nicht mehr durch Salzsäure in eine Äthylenbindung verwandelt werden, wie es in den ursprünglichen Säuren so leicht geschieht; sie bleiben in Salzsäureeisessiglösung selbst bei längerem Erhitzen unverändert. Das stimmt vorzüglich überein mit der Beobachtung, die in den Münchner Dissertationen von E. Schenk (1909), Wöllmer und Miehr (1913) verzeichnet steht, daß hydriertes Pinen selbst unter energischen Bedingungen durch Säuren nicht mehr eine Isomerisation erleidet, der Pinen selbst so leicht anheimfällt. Im Pinen selbst sind Äthylenbindung und Vierring zu einander konjugiert. Das ist also die labile Konstellation. Es ist nicht einzusehen, warum in einer Verbindung von Grüns Formel der Vierring so viel labiler sein sollte als in der Dihydrosäure. Nur der stufenweise Abbau oder die Synthese kann über die Anordnung der Kohlenstoffatome und die Bindungsverhältnisse in den verschiedenen Isomeren eine zweifelsfreie Auskunft geben.

Wohl aber läßt noch die Zusammensetzung der neuen Tetrahydrosylvinsäure einen bestimmten Schluß zu. Eine Feitsäure mit  $20\text{C}$  wäre  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ . Eine Säure mit einem Benzolkern würde  $8\text{H}$  weniger haben, also  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$  sein. Da Tetrahydrosylvinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$  ist, so kann sie keinen Benzolring enthalten, und ihre Bildungsweise macht es weiterhin unwahrscheinlich, daß die Sylvinsäure und endlich auch die ursprünglichen Harzsäuren echte aromatische Verbindungen sind, obwohl sich die Harzsäuren und Dihydroharzsäuren leicht nitrieren und in wohlkristallisierte Dimitropprodukte verwandeln lassen. Wir müssen nunmehr also bestimmt die Coniferenharzsäuren zu der hydroaromatischen Reihe zählen und in der neuen Tetrahydrosylvinsäure drei Ringe annehmen.

Prof. Dr. R. Stolle, Heidelberg: „Über neue Tetrazolabkömminge“.

Während bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzalbenzylhydrazidhydrazone Benzhydrazidazid und durch Umlagerung Benzylidenamidotetrazol erhalten werden, liefert die Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid statt des erwarteten Bistetrazols eine Säure  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_9$ . Diese ist bei Einwirkung eines dritten Moleküls Natriumazid auf das als Zwischenprodukt angenommene und als tetrasubstituiertes Hydrazin wohl zum Zerfall neigende Bistetrazol unter Stickstoffentwicklung entstanden. Die sauren Eigenschaften des so gewonnenen Bistetrazylimins erklären sich ohne weiteres beim Vergleich mit den Osotriazolen. Das Silbersalz liefert mit Jodmethyl und Jodäthyl die entsprechenden Ester, die wie die Säure selbst durch verhältnismäßig große Beständigkeit ausgezeichnet sind.

## Achema.

### II.

Unser erster Bericht in Nr. 42 vom 27. Mai I. J. (s. S. 228) konnte im Hinblick darauf, daß gleich der erste Eindruck der Ausstellung festzuhalten war, nicht vollständig ausfallen. Die folgenden Besichtigungen förderten noch eine große Anzahl von sehenswerten Objekten zutage, auf die hier näher eingegangen werden soll.

Vor allem wäre auf die interessante Zusammenstellung von säurefest emaillierten Apparaten und Apparateilen hinzuweisen, die Jos. Vögele A.-G., Mannheim, dargeboten hat. Besonders fiel ein geschlossenes Rührwerk auf, das im Innern vollständig säurefest emailiert war. Man ersieht aus den ausgestellten Gegenständen, daß die scharfe Konkurrenz, die die säurefesten Legierungen dem emaillierten Gußeisen bieten, die Emailfabriken zu Höchstleistungen anspornt. Wer in diesem Wettkampf Sieger bleibt, ist heute noch schwer vorauszusagen. — Zum säurebeständigen Email gesellt sich noch der säurebeständige Aluminiumguß, der von der Metallhütte Baer & Co., Hornberg (Schwarzwaldbahn) ausgestellt ist. Wie Aluminium das ausländische Zinn ersetzen muß, zeigen die Fenagtuben der Fritz Neumeyer-A.-G. in Nürnberg. — Säurefesten Guß zeigte neben 99% Antimonregulus und Antimonoxyd auch Arthur Mertel, Höchst a. M. — Metalldrahtgewebe und Metalltücher für die verschiedenen technischen Zwecke hatte F. Oberdorfer, Heidenheim a. Brenz ausgestellt. — Eiserne Fäßer der bekannt guten Fertigung zeigte die Buderussche Handgesellschaft m. b. H. Stuttgart. — Das andere Extrem von Packungsarten für die chemische Industrie bringt Ch. Leibfarth-Metzingen: Kartonnagen aller Größen und Formen.

Bei der Besprechung der Filtriervorrichtungen ist im ersten Bericht der Preßfiltertücher von Gustav Kunz, Treuen i. S. nicht Erwähnung getan worden, was hiermit nachgeholt sei.

Thiem & Töwe, Halle (Saale) hatte einen Benoid-Gaserzeuger für elektrischen Antrieb zu Heizzwecken in Laboratorien ausgestellt, der schon an tausende von Laboratorien geliefert worden ist, ferner die bekannten Titö-Mühlen mit leicht verstell- und auswechselbaren Riffel- und Zahnscheiben zum Mahlen von trockenen, feuchten und ölhaltigen Produkten aller Art. Als ganz neu sah man noch bei der Firma eine Reibemaschine für Handbetrieb zum Zerreiben von Creosot, Stearin, Paraffin und anderen Materialien.

Von sonstigen Maschinen und Apparaten für die chemische Industrie seien die Elektrofaschenzüge und Aufzüge der Maschinenfabrik R. Stahl, Stuttgart, ferner die Abfüll- und Heizvorrichtungen für Kesselwagen ohne Heizschlangen und die Schnellfilter zum Filtern aus Kesselwagen der Gesellschaft für technische Neuerungen L. Bosse & Co., Düsseldorf, erwähnt.

Viel Interesse fanden die Kohlensäure-Feuerlöschapparate der Deutschen Totalgesellschaft m. b. H. Berlin-Charlottenburg. Die Firma veranstaltete am Sonnabend, 21. Mai, einen Löschversuch, der sehr günstig ausfiel. — Von den ausstellenden Laboratoriumsfirmen sei noch Gebr. Raacke, Aachen, erwähnt, die elektrochemische Apparate brachten.

Eine Mustersammlung von Einheitsformen für Laboratoriumsgeräte, die viel beachtet wurde, stellte die Fachgruppe für chemisches Apparatewesen, Abteilung für Laboratoriumsapparate aus.

Wie die Zukunft unserer feinmechanischen Industrie arbeitet, das führte die Ausstellung der Württembergischen Fachschule für Feinmechanik (Schwenningen a. Neckar) in äußerst instruktiver Form vor. Eine große Anzahl von Instrumenten und Werkzeugen, sowie von Apparaten, gewiß ausgewählten Stücken, aber dafür von erstaunlicher Präzision und hervorragender Eleganz der Ausführung, bürgt dafür, daß die deutsche Feinmechanik ihren Weltruf auch in künftigen Zeiten behalten wird.

Auch die technische Literatur hatte die Gelegenheit wahrgenommen, sich, besonders in ihren periodischen Erscheinungen, den versammelten Fachgenossen in Erinnerung zu bringen. Außer unserer „Zeitschrift“ hatten die „Chemische Industrie“, die „Brennstoffchemie“ (Verlag W. Girardet, Essen), das „Süddeutsche Industrieblatt“, Stuttgart mit der Beilage „Technische Chemie“, von Verlagsbuchhandlungen F. Enke, Stuttgart und Theodor Steinkopff, Dresden, Werbestände auf der Achema.

— th.

## Die Umsetzungen der Metallverbindungen tautomerer Substanzen, ein ungelöstes Problem.

Von WILHELM WISLICENUS, Tübingen.

(Vortrag, geh. auf der Hauptversammlung der V. d. Chemiker Stuttgart 1921, in der allgemeinen Sitzung am 20. 5.)  
(Eingeg. 27.5. 1921.)

Wenn ich als Gegenstand für einen Vortrag aus dem Gebiete der synthetischen organischen Chemie die Umsetzungsreaktionen der Metallverbindungen tautomerer Substanzen gewählt habe, so bin ich mir wohl bewußt, daß ich hiermit auf ein recht spezielles Interesse der Zuhörer rechne muß und so Gefahr laufe, nicht allen etwas bieten zu können. Immerhin ist es eine Angelegenheit, die schon viele Forscher beschäftigt hat und es werden sich auch in Zukunft viele dieser Reaktionen bedienen.

Ein ungelöstes Problem ist es nicht in dem Sinne, daß die End- und Nebenprodukte dieser Vorgänge noch wenig bekannt wären. In dieser Richtung sind so viele Erfahrungen gesammelt worden, daß man so ziemlich voraussagen kann, was man für Stoffe erhalten wird und welches Verfahren man einschlagen muß, um bestimmte Produkte zu gewinnen. Die synthetische organische Chemie läßt es sich aber in steigendem Maße angelegen sein, den Verlauf oder — wie man zu sagen pflegt — den Mechanismus der Prozesse kennenzulernen