

35. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker

Hamburg, vom 7.–10. Juni 1922.

In der Pfingstwoche des Jahres 1897 fand in Hamburg die 10. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker statt. Die damalige Mitgliederzahl (1340) ist auf 7216 gestiegen. Das Programm enthielt, wie in früherer Zeit, Vorträge und Besichtigungen; was aber vor 25 Jahren noch nicht vorhanden war und seitdem ein hervorstechendes Merkmal unserer Hauptversammlungen geworden ist und wesentlich zur Vertiefung unseres Schaffens beigetragen hat, das ist die Verteilung der Arbeit auf Fachgruppen. 71 Vorträge wurden in 13 Fachgruppen gehalten, dazu 9 Vorträge in den gemeinsamen Sitzungen. Zum Vergleich seien die Zahlen der letzten Friedenstagung (Pfingsten 1914 in Bonn) angeführt: In den gemeinsamen Sitzungen 4 Vorträge; 38 Vorträge in 12 Fachgruppen. Hieran gemessen erscheint also die geistige Energie seit jener Zeit als eine gesteigerte. Der darin zum Ausdruck kommende Wille zum Wiederaufbau half auch über die äußeren Schwierigkeiten der Hamburger Pfingstwoche hinweg, die durch Teuerung und Verkehrsstreik gegeben waren. Der Ortsausschuß (Rabe, Flemming, Ehrenstein, Aufhäuser, Bode, Bünz, Deseniss, Dörmer, Franzen, Göpner, Stephan, Stern, Volmer) hatte dadurch ein besonders schweres Amt. Aber hanseatische Gastlichkeit, die Unterstützung durch den Ehrenausschuß (Diestel, Albrecht, Aufschläger, Cuno, Heye, Kümmell, v. Melle, Osbahr, Petersen, Roß, Schlinck, Simon, Stern, Stinnes, Stubmann, Traun, Witthoefft, Wohlwill) und ein fast südlicher Sonnenschein halfen über vieles hinweg.

Die Tagung begann am Mittwoch, den 7. Juni, um 9 Uhr vormittags mit der

Eröffnung der Achema III

(Ausstellungen für chemisches Apparatewesen). Diese ausgezeichnete Schöpfung von Dr. Buchner, dem Vorsitzenden der betreffenden Fachgruppe, und seiner umsichtigen Mitarbeiter wird in einem besonderen Bericht noch gewürdigt werden.

Um 10 Uhr fand eine Sitzung des Vorstandes statt und nachmittags eine Vorbesprechung der Fachgruppenvorstände, woran sich die Sitzung des Vorstandsrates anschloß.

Wahlverhandlungen in der Vorstandsratssitzung, Mittwoch, den 7. Juni 1922, nachmittags 3 Uhr, im Hörsaal C der Universität Hamburg.

Protokoll:

Vorsitzender: Dir. Dr. F. Quincke.

Protokollführer: Dr. Fritz Scharf.

Da es sich als notwendig erwiesen hat, für den Fall des vorzeitigen Ausscheidens eines Vorstandsmitgliedes Ersatzmänner nach Satz 10, Absatz 5 der Satzungen bereitzuhaben, die in die betreffenden Stellen als Vorstandsmitglieder einrücken, sind die Bezirksvereine nach Satz 10, Absatz 3, aufgefordert worden, falls sie mit der Wiederwahl der satzungsgemäß ausscheidenden Mitglieder des Vorstandes, der Herren Raschig, Hoffmann und Busch einverstanden sind, außerdem Ersatzmänner zum eventuellen Nachrücken in den Vorstand in Vorschlag zu bringen. Die Bezirksvereine haben sich sämtlich, soweit sie der Aufforderung gefolgt sind, mit der Wiederwahl der drei Herren einverstanden erklärt und haben weiterhin als Ersatzmänner folgende Herren in Vorschlag gebracht, an die der Vorstandsrat bei der Wahl nach Satz 10, Absatz 3, gebunden ist.

Arbeitgebende Chemiker	Arbeitnehmende Chemiker	Nichtgewerbliche Chemiker
I. Dr. Landsberg	Dr. Schumann	Prof. Manchot
Dr. Otto Lampe	Dr. Brauer	Prof. A. Hesse
Dr. Eichengrün	Dr. Millbradt	Prof. Neumann
Kom.-Rat Dr. Weil	Dr. Runte	Prof. J. Müller
Dr. Evers	Dr. J. Carstens	Prof. P. Pfeiffer
Prof. Kloeppel	Dr. W. Meves	Prof. P. Kraus
Dr. Hauff	Dr. Bärenfänger	Prof. Grube
	Dr. Friedrich	
Dr. Riemerschmid	Dr. Flessa	Prof. Weinland
II. Dr. Ludwig Hess	Dr. Prausnitz	Prof. C. Arndt
Dr. Milde	Dr. Oehme	Prof. Waentig
Dr. G. Erdmann	Dr. Steinhorst	Prof. Fresenius
Prof. Becker	Dr. Höfchen	

Angew. Chemie. 1922. Nr. 48.

Für das verstorbene Vorstandsmitglied Dr. Walter Becker als gewerblicher Chemiker ist von sämtlichen Bezirksvereinen, dem Vorschlag des Bezirksvereins Pommern entsprechend, Dr. Wimmer, Stettin, genannt worden.

Die Wahl erfolgte nach Satz 10, Absatz 2, in gesonderten Wahlgängen für jede der drei Gruppen in der Weise, daß für jede der Gruppen zwei Namen auf die Stimmzettel zu schreiben waren, von denen der erste das Mitglied des Vorstandes, der zweite den Ersatzmann bezeichnen sollte. Der erste Name war außerdem, der größeren Eindeutigkeit halber, zu unterstreichen. Die so vollzogene schriftliche und geheime Abstimmung ergab folgendes Resultat: Die satzungsgemäß ausscheidenden Mitglieder des Vorstandes werden einstimmig wiedergewählt. Dr. Wimmer wird einstimmig an Stelle des verstorbenen Dr. Becker als nichtgewerblicher Chemiker gewählt. Als Ersatzmänner werden folgende Herren gewählt, es entfällt auf sie die danebenbezeichnete Stimmenzahl:

Arbeitgebende Chemiker: Prof. Dr. Edm. Kloeppel, Leverkusen, 16 Stimmen; Dr. Friedr. Hauff, Stuttgart, 12 Stimmen; Dr. Ludwig Landsberg, Nürnberg, 10 Stimmen.

Arbeitnehmende Chemiker: Dr. Hans Carstens, Leverkusen, 31 Stimmen; Dr. Eberh. Brauer, Leipzig, 9 Stimmen; Dr. Albert Friederich, Stuttgart, 3 Stimmen.

Nichtgewerbliche Chemiker: Prof. Dr. Albert Hesse, Berlin-Wilmersdorf, 21 Stimmen; Prof. Dr. Paul Pfeiffer, Bonn, 15 Stimmen; Prof. Dr. Paul Kraus, Dresden, 8 Stimmen; Prof. Dr. B. Neumann, Breslau, 7 Stimmen.

Der Vorstand setzt sich hiernach folgendermaßen zusammen:

Vorsitzender: Direktor Dr. Friedrich Quincke, Köln-Lindenthal (gewählt bis 31. 12. 1923).

Schatzmeister: Direktor Prof. Dr. A. Klages, Magdeburg-Südost (gewählt bis 31. 12. 1924).

Beisitzer: Prof. Dr. M. Busch, Erlangen (gewählt bis 31. 12. 1925); Dr. Alfred Engelhardt, Wiesdorf (gewählt bis 31. 12. 1923); Dr. Paul Hoffmann, Bövinghausen (gewählt bis 31. 12. 1925); Dr. Fritz Raschig, Ludwigshafen a. Rh. (gewählt bis 31. 12. 1925); Prof. Dr. Alfred Stock, Berlin-Dahlem (gewählt bis 31. 12. 1924); Dr. Wilhelm Urban, Berlin (gewählt bis 31. 12. 1924); Dr. Wimmer, Stettin (gewählt bis 31. 12. 1923).

Dr. F. Quincke, Vorsitzender.
Dr. Scharf, Protokollführer.

Die übrigen Mitglieder besichtigten unterdessen nach Wahl: Die Fetthärtungsanlagen der Ölwerke Teutonia, Harburg; die Anlagen der Deutschen Vakuum-Öl-Aktiengesellschaft in Schulan; die Werft von Blohm & Voß; die Schlackenwäusche Eidelstedt der Meguin A.-G., Butzbach; die Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G. Die Damen waren zu besonderen Besichtigungen geladen, die im Schlußbericht erwähnt sind.

Ein Begrüßungs- und Empfangsabend vereinigte schließlich alle Teilnehmer in den Sälen des Hotel Atlantic, wo sie vom Vorsitzenden des Ortsausschusses und Bezirksvereins Hamburg, Prof. Dr. Rabe, herzlich willkommen heißen und vom gastgebenden Bezirksverein trefflich bewirtet wurden.

Am Donnerstag, den 8. Juni, eröffnete der Vorsitzende des Vereins, Dr. Fr. Quincke,

die Hauptsitzung

im Hörsaal A der Universität mit einer Ansprache, in der er seiner Freude Ausdruck gab, gerade in Hamburg, diesem wichtigsten Handelsplatz und Sitz bedeutsamer chemischer Betriebszweige, die Versammlung abhalten zu können. Senatspräsident Bürgermeister Dr. Diestel hieß im Namen der Stadt den Verein willkommen.

Sodann gab der Vorsitzende bekannt, daß folgende Ehrungen beschlossen worden seien: Dr. Wilhelm Normann in Emmerich erhielt die Liebig-Denk Münze in Anerkennung dafür, daß er „1902 die Hydrierung der nicht flüchtigen Öle mittels Nickelkatalysatoren erfand und mit der praktischen Durchführung dieser Erfindung die heute technisch so wichtige Industrie der Fetthärtung begründete.“

Professor Carl Neuberg in Dahlem, „dem hochverdienten Forscher auf dem Gebiete der Gärungschemie, der in unermüdlicher Arbeit durch Aufklärung des bisher völlig dunklen Verlaufes der Umwandlung des Zuckers in Alkohol, insbesondere durch Auffindung der Carboxylase als Ketosäuren spaltendes Ferment, ferner Erforschung der anderen Gärungsformen, die seit hundert Jahren umstrittenen

Probleme der Gärungsvorgänge ihrer Lösung nähergebracht hat“, wird die Emil-Fischer-Denkmünze verliehen.

Schließlich teilte der Vorsitzende noch mit, daß am Nachmittag der Mitgliederversammlung vorgeschlagen werden solle, Prof. Claisen, Godesberg, der gerade seinen 70. Geburtstag gefeiert habe, zum Ehrenmitglied zu ernennen. Dr. Normann, der selbst einen Vortrag in der Sitzung übernommen hatte, konnte die Denkmünze persönlich überreicht werden. An Prof. Neuberg wurde folgendes Telegramm gesandt: „Der Verein deutscher Chemiker verlieh Ihnen, dem hochverdienten Forscher auf dem Gebiete der Gärungschemie, heute die Emil Fischer-Denkmünze“
Hauptversammlung Hamburg
Quincke“.

Am Donnerstag, den 8. Juni, begann der wissenschaftliche Teil der Tagesordnung.

Vorträge:

Prof. Dr. L. Wöhler, Darmstadt: „*Neueres über Initialzündung*“.

Seit Howards Entdeckung des Knallquecksilbers (1799) dauerte es ein Drittel Jahrhundert, bis es Verwendung fand in den Zündhütchen, ein weiteres Drittel bis zu seiner Benutzung durch Nobel als Initialzündler für seine Dynamite, ein letztes Drittel bis wieder zu seiner nahezu völligen Verdrängung aus den Sprengkapseln durch das Trinitrotoluol. Nur als kleiner Rest zur eigentlichen Initiierung derselben verblieb es darin, um kurz darauf, ebenfalls nach dem Vorschlag des Vortr., durch das Bleiacid völlig ersetzt zu werden. Betriebsunfälle und zwei Explosionen durch Bildung selbstentzündlichen Kupferacids verhinderten bis zum Kriege die allgemeine Einführung des Bleiacids, das jetzt in Aluminiumkapseln nach achtjähriger Betriebserfahrung ohne jeden weiteren Unfall die gehegten hohen Erwartungen durchaus erfüllt hat.

Zur Prüfung der vom Vortr. erstmals gegebenen Definition der Initialwirkung als Zeitdifferential der Arbeitsdichte, als Effektdichte, identisch mit dem Brisanzbegriff, wurde zur Erkundung der Detonationszeit die Knallanalyse durch F. Martin bewirkt, welche zeigte, daß Mengen gleicher Initialwirkung der verschiedensten Initialstoffe — alte und neue Acide und Fulminate — gleiche Luftverdichtung ergeben, so daß sich die Initialwirkung darstellt als Druckwirkung einer Welle ungewöhnlich raschen Anstiegs von Druck und Dichte; ihre adiabatische Verwandlung in Wärme erzeugt die hohe Temperatur, die zur detonativen Zerfallsgeschwindigkeit des Sekundärsprengstoffs erforderlich ist. Die daraus abgeleitete Detonationsgeschwindigkeit der verschiedenen Initialstoffe entspricht der erwarteten Größenordnung von 5–8000 m/sec. Acid und Fulminat ein und derselben Schwermetalle haben annähernd gleiche Initialwirkung, ebenso wie gleiche Arbeitsdichte, woraus sich annähernd gleiche Detonationsgeschwindigkeit ergibt. Die beste Wirkung zeigen Fulminat und Acid des Cadmiums, dann folgen die Salze des Silbers, Bleis, Kupfer-, Quecksilber- und Thalliumoxyduls. Bei Knallquecksilber ist es nur die geringe Anfangsgeschwindigkeit, welche Schuld trägt an seinem großen Verbrauch, wie sich aus den Initialkurven der Grenzladung zur Detonation der Sekundärsprengstoffe ergibt in Abhängigkeit von ihrer Unempfindlichkeit. Nach Abzug der zur Überwindung dieser Anfangsgeschwindigkeit notwendigen Menge ergibt sich die eigentliche Grenzladung, welche Knallquecksilber gemäß seiner großen Arbeitsdichte als wirksamstes Fulminat kennzeichnet. Im übrigen ist auch der Einschluß von Bedeutung für die Anfangsgeschwindigkeit und damit für die Brisanz besonders von schwer ansprechenden Explosivstoffen, was für den Vergleich derselben im Bleiblock und bei freier Auflage von Bedeutung ist. Da die Ladedichte und damit die Effektdichte aber auch von der Korngröße abhängt, so ist die Brisanz nicht völlig eindeutig. Sie ist aus Bleiblockversuchen nur bei gleichem Sprengstoffvolumen, nicht gewicht zu erschließen. Immerhin erlaubt die Initialkurve sowohl wie die Luftverdichtung beim Knall bei bekannter Arbeitsdichte einen Schluß auf die ungefähre Detonationsgeschwindigkeit.

Für Vergleichszwecke wird als Empfindlichkeit gegen Lutenzündung die Bestimmung der konstanten Detonationstemperatur von 2 cg nach 5 Sek. empfohlen, für Sicherheitszwecke diejenige, unterhalb der auch nach 10 Minuten bei größerer Menge überhaupt keine Verpuffung mehr eintritt. Es besteht keine Beziehung zwischen Detonationswärme und Empfindlichkeit gegen Wärme oder Schlag, welche beide Konstanten aber gewisse Parallelen zeigen. Das wenigst initialkräftige Thallofulminat mit der geringsten Detonationswärme ist am empfindlichsten, nahezu der brisanteste der untersuchten Stoffe, Cadmiumacid, erfordert fast die größte Schlagarbeit und sehr hohe Entzündungstemperatur. Interessant ist, daß die Schlagarbeit, d. h. Unempfindlichkeit zumeist zwar mit der Schichtdicke abnimmt, aber zuweilen auch mit abnehmender Schichtdicke wächst, wie bei Silberazid, bei manchen Stoffen eine Kurve mit ausgesprochenem Minimum zeigt, wie bei Kobalt- und Nickelazid. Zur Charakterisierung eines Explosivstoffs ist daher die ganze Schlagarbeitskurve notwendig in Abhängigkeit von der Schichthöhe.

Die rätselhaft große Reibungsempfindlichkeit mancher Stoffe ergibt sich aus dieser Kurve als Empfindlichkeit geringer Schichtdicke, die Wirkung des Dupréschen „gleitenden Schlages“ als Effekt derselben. Die jüngst mehrfach beobachtete Entzündung von Quecksilberoxycyanid beim Anteigen im Mörser zur Pastillenpressung ist darauf zurückzuführen und offenbart dasselbe als Schießpulverähnliche Substanz. Durch die große Reibungsempfindlichkeit des Kupferazids erklärt sich seine Selbstentzündung in den Kupferkapseln mit Bleiazid, so auch

diejenige dünner Nitroglycerinschichten zwischen gefrorenen Kristallen beim Auftauen von Dynamiten.

Von neueren Initialzündstoffen ist das Cyanurazid von Finger und Ott bemerkenswert, das schmelzbar ist und trotz geringerer Ladedichte infolge größerer Gasentwicklung selbst geschmolzen dasselbe leistete wie Bleiazid, in kristallisierter Form sogar noch ein wenig mehr. Spurenweise sublimiert es allerdings beim Schmelzen. Infolge wechselnder Kristallbeschaffenheit zeigt es sehr wechselnde und oft große Empfindlichkeit gegen Schlag, schon bei Drucken von 1000 atm/qcm detoniert es häufig sogar unter dem Messingstempel, aus Alkohol bilden sich beim Eindunsten u. U. selbstdetonierende Kristalle, und in Anbetracht dieser Gefahr bedarf es erst noch besserer Erforschung.

Vortr. schließt mit der Aufforderung, die Explosivstoffe wissenschaftlich künftig mehr zu fördern als vor dem Kriege, um dieser Industrie den in Versailles verlorenen Auslandsmarkt durch Qualität wiedergewinnen zu helfen.

Dr. Naoum, Schlebusch-Manfort bei Köln a. Rh.: „*Die Bedeutung des Nitroglycerins für die Sprengstofftechnik*“.

Vortr. weist eingangs darauf hin, daß die Beschaffung des Nitroglycerins oder doch seines Ausgangsstoffes, des Glycerins, eines der wichtigsten stofflichen und produktiven Kriegsprobleme gewesen ist, da dasselbe für die schwere Artillerie geradezu unentbehrlich war.

Als infolge Fett- und Ölmangels die Glycerinquellen zu versiegen drohten, gelang es durch Vergärung von Zucker mit bestimmten Nährsalzen schließlich ausreichend Glycerin zu beschaffen.

Mit dem Ende der Fettknappheit nach dem Kriege hat der Nitroglycerinverbrauch für friedliche Zwecke wiederum eine bedeutende Zunahme erfahren.

Der Herstellungsprozeß und seine Vervollkommnung bezüglich Wirtschaftlichkeit und Betriebsicherheit werden in knappen Zügen geschildert. Im besonderen werden die Vorzüge der modernen sog. unterirdischen Bauweise der Nitroglycerinbetriebe hervorgehoben, die durch Lichtbilder mitsamt der inneren Einrichtung anschaulich gemacht wird.

Hierauf wird die Frage erörtert, warum Nitroglycerin, heute, 60 Jahre nach seiner Einführung in die Technik, noch durch nichts Besseres oder Zweckmäßigeres überboten oder verdrängt worden ist.

Seine Stellung und seine Eigentümlichkeiten werden aus dem Gesichtswinkel des praktischen Sprengstoffideals beleuchtet und unter vergleichsweiser Heranziehung aller Explosivstoffmöglichkeiten der Chemie eingehend behandelt. Hierbei wird von den überhaupt denkbaren Höchstmaßen chemischer Energieentwicklung Ausgang genommen und schließlich gezeigt, daß die Salpetersäureester, obgleich sie dieses Höchstmaß bei weitem nicht darstellen, unter den praktisch leicht und relativ gefahrlos anwendbaren Explosivstoffen immer noch ein relatives Höchstmaß an Energieinhalt und vorteilhaften Eigenschaften aufweisen.

Unter den Salpetersäureestern besitzt Nitroglycerin als Kraftträger nur einen ernsthaften Konkurrenten, das Nitroglykol, das Dinitrat des Äthylenglykols, dem eine völlig ideale Zerfallsformel in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zukommt, und das das Nitroglycerin an Brisanz noch ein wenig übertrifft, andererseits weniger empfindlich gegen Schlag und Hitze ist und die Möglichkeit zur Herstellung plastischer handhabungssicherer Sprengstoffe bietet, die überdies unfrierbar sind. Die bislang schwere Zugänglichkeit des Glykols durch mehrstufige Synthese aus Alkohol über Äthyl- und Äthylchlorid hat das Nitroglykol wohl hauptsächlich aus wirtschaftlichen Gründen wenig in Erscheinung treten lassen. Im Kriege ist es in gewissem Umfange hergestellt worden und soll neuerdings direkt aus Äthyl- und Nitriersäure gewonnen werden, wobei allerdings daneben noch Nitroäthylnitrat entsteht, welches, weil nicht genügend stabil, entfernt werden muß. Die verhältnismäßig hohe Flüchtigkeit bildet einen ersten Mangel des Nitroglykols. Schließlich werden noch Dinitroglycerin und Dinitrochlorhydrin in ihrer Bedeutung als Basis für unfrierbare oder handhabungssichere plastische Sprengstoffe beleuchtet.

Dr. Anton Messerschmitt: „*Das Rhenaniaphosphat*“.

Die Phosphorsäure liegt im Boden in Form unlöslicher Verbindungen, wie Di- und Tricalciumphosphat, Eisen- und Tonerdephosphat fest. Die Aufnahme wird den Pflanzen dadurch ermöglicht, daß die im Boden auftretenden Säuren, insbesondere die durch Bakterien und Pflanzenlebensstätigkeit in reichlichen Mengen gebildete Kohlensäure bei Gegenwart von Wasser alle Phosphate mehr oder weniger lösen. Rohphosphate sind so schwerlöslich, daß sie einem Aufschlußprozeß unterworfen werden müssen, um daraus ein auf allen Bodenarten assimilierbares Düngemittel herzustellen.

Durch Aufschluß mit Schwefelsäure wird daraus das bekannte Superphosphat hergestellt, ein Gemisch von wasserlöslichem Monocalciumphosphat und Gips, das beim Einbringen in den Boden jedoch sofort wieder unlöslich wird, größtenteils als Dicalciumphosphat, eine in kohlensäurehaltigem Wasser lösliche Verbindung. Ein, gleichfalls in schwachen organischen Säuren und Kohlensäure lösliches, wenn auch langsamer als Superphosphat und Dicalciumphosphat wirkendes Phosphorsäuredüngemittel ist das Thomasmehl.

Die Herstellung eines basischen Phosphatdüngemittels durch Zusammenschmelzen von Rohphosphaten mit Alkalisilicaten, die Wolters vor 25 Jahren versucht hatte, war an technischen Schwierigkeiten gescheitert. Dem Vortr. gelang die Herstellung eines basischen Alkaliphosphorsäuredüngemittels mittels eines Sinterprozesses, bei Weißglut

im Dreh- und Schachtofen, wobei als Alkaliträger anstatt der aus Soda hergestellten Alkalisilicate ein sehr billiges Rohmaterial, alkalihaltige Gesteine, sich als brauchbar erwiesen.

Hierfür wird der Phonolith aus dem Brohlthal in der Eifel, ein sehr interessantes vulkanisches Gestein mit 9% Kali und 8% Natron, verwendet, dessen Kaligehalt durch den Prozeß gleichzeitig aufgeschlossen wird, und einen wertvollen Nebenbestandteil des Phosphorsäuredüngemittels darstellt. Das neue basische Alkaliphosphorsäuredüngemittel (mit 15–25% P_2O_5 und 8–15% Alkali, wovon ein Teil Kali), nach seiner Herstellerin „Rhenania“, Verein Chem. Fabriken zu Aachen „Rhenaniaphosphat“ genannt, ist in schwachen organischen Säuren und Kohlensäure löslich und gleicht in seiner Wirkung dem Dicalciumphosphat und Superphosphat. Rhenaniaphosphat enthält schnell wirksame Phosphorsäureverbindungen, was — wie Versuche von Remy zeigen — in der schnellen Jugendversorgung der Pflanze und in der gleichbleibenden Wirkung, unabhängig von der Reaktion des Bodens, zum Ausdruck kommt. Ein großer Vorteil ist die basische Reaktion infolge seines hohen Gehalts an Alkalien und Kalk, welche der Versäuerung der Böden entgegenwirkt. Zahlreiche Feldversuche geben von der günstigen Wirkung des Produktes Zeugnis.

Zuerst während des Krieges in Obourg in Belgien und Diesdorf in Lothringen, wird das Produkt jetzt in zwei großen deutschen Fabriken, zu Brunsbüttelkoog und Porz, hergestellt, mit einer Leistungsfähigkeit von 150 000 Tonnen jährlich.

Der Landwirtschaft steht im Rhenaniaphosphat ein neues wertvolles Düngemittel zur Verfügung, dessen bisheriger Gesamtabatz bald 10 Mill. Ztr. erreicht hat.

Dr. W. Normann, Emmerich: „Über den gegenwärtigen Stand der Fetthärtung“.

Der Vortr. gibt eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Fetthärtung in technischer, wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Beziehung. Außerordentlich groß ist die Zahl der auf diesem Gebiete genommenen Patente; in Deutschland allein gegen 100. Der Angelpunkt der Fetthärtung ist der Katalysator. Die verschiedenen Ausführungsformen des Katalysators lassen sich in der Hauptsache in zwei große Gruppen einteilen. In der einen wird das katalysierende Metall — praktisch kommt wohl nur Nickel in Betracht — auf einen Träger niedergeschlagen; in der andern wird es ohne Träger in dem zu härtenden Öl selbst hergestellt. Die Reduktion der angewandten Nickelverbindung erfolgt in beiden Fällen durch Wasserstoff. Neuerdings versucht man auch die Reduktion der Nickelverbindung ohne Wasserstoff durch organische Stoffe zu bewirken.

Auch für die Härungsapparatur sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden; der Grundgedanke, eine möglichst innige Vermischung der drei Stoffe: Öl, Gas und Katalysator zu bewirken, ist derselbe geblieben wie zu Anfang. Diese Vermischung wird entweder durch ein Rührwerk oder durch Zerstäubung des Gemisches bewirkt.

In wissenschaftlicher Beziehung sind manche Beobachtungen von allgemeinerer Bedeutung zu verzeichnen. Am interessantesten ist wohl eine unter Umständen eintretende Wasserstoffabspaltung bei den sonst für die Anlagerung günstigen Bedingungen. Eine Beeinflussung des Katalysators in der Richtung, daß die Katalyse nicht bis zu dem theoretisch möglichen Ende fortschreitet, sondern schon bei einer früheren Stufe halt macht, ist für andere Katalysen, aber noch nicht für die Fetthärtung durchgeführt. Die Herstellungsmöglichkeit eines guten Katalysators durch Schleifen kompakten Nickelmetalls beweist, daß die katalytische Wirkung nicht an eine besondere Modifikation des Metalls gebunden ist. Sehr fein verteiltes katalytisches Nickel hat die Eigentümlichkeit, sich in ungesättigtem Öl, wie in Benzol, zu einer schweren Flüssigkeit zu lösen oder aufzuschwemmen, während es sich in gehärtetem Fett oder in Petroläther leicht absetzt oder doch leicht abfiltrieren läßt.

Eine Übersicht über die wirtschaftliche Lage ist nicht in klarer Weise zu erbringen, da die hierüber vorliegenden Veröffentlichungen so lückenhaft sind, daß sie sich nicht zu einem geschlossenen Bilde zusammenfügen lassen. Die Zahl der bestehenden Härungsanlagen außer Amerika dürfte gegen 60 betragen, in Deutschland etwa 11, die leider überwiegend in ausländischen Händen sind. Über Amerika, wo die Härungsindustrie in großer Blüte steht, konnten nähere Angaben bisher nicht in Erfahrung gebracht werden. Eine große Bedeutung hat die Fetthärtung während des Krieges für Deutschland gehabt. Mit ihrer Hilfe gelang es, große Mengen solcher Öle für unsere Ernährung nutzbar zu machen, die andernfalls für die menschliche Ernährung unbrauchbar gewesen wären, wie Tran, Leinöl, Rapskuchenöl u. a. m. Dies ist dadurch möglich, daß die Öle durch die Härtung ihren eigentümlichen Geruch und Geschmack so vollständig verlieren, daß ihr Ursprung an den gehärteten Fetten nicht mehr zu erkennen ist. Die uns im Kriege zur Verfügung stehende geringe Menge an Nahrungsfetten konnte auf diese Weise um die Hälfte vermehrt werden. Guter gehärteter Tran ist aber auch für Friedensverhältnisse ein wertvolles Rohmaterial zur Mitverwendung in der Margarinefabrikation und schon vor dem Kriege in Dänemark in beträchtlichen Mengen zu diesem Zweck eingeführt worden. Es scheint, daß die Härtung belebend auf den Ölanbau einwirkt, indem sie es ermöglicht, die von der Natur leichter als die festen Fette gebotenen, zum Teil sonst als Nahrungsmittel unbrauchbaren Öle in die wertvollere feste und halbfeste Form überzuführen. Wie weit diese Beeinflussung auch in Deutschland eintreten wird, muß abgewartet werden. Zum Schluß

wünscht der Vortr. der Härungsindustrie, die einen wesentlichen Anteil an der Möglichkeit des Durchhaltens während des uns aufgezwungenen Krieges gehabt hat, eine fernere kräftige Entwicklung.

Nach dem Mittagmahl im Curiohaus fand um 2,30 Uhr die

Mitgliederversammlung

statt.

Donnerstag, den 8. Juni, nachmittags 2,30 Uhr in der Universität zu Hamburg. Hörsaal C

Protokoll:

Vorsitzender: Dr. Fr. Quincke. Anwesend sind 8 Mitglieder des Vorstandes und 90 Vereinsmitglieder.

Zum Protokollführer wird Dr. Scharf ernannt.

Der Vorsitzende stellt fest, daß die Sitzung rechtzeitig, nämlich schon am 17. Februar, in Heft 14 angekündigt, und die Tagesordnung der Mitgliederversammlung sechs Wochen vorher, nämlich in Heft 33 vom 25. April, veröffentlicht ist.

Der Antrag der analytischen Fachgruppe (Punkt 7 der Tagesordnung) ist rechtzeitig eingegangen und fristgemäß in Heft 33 vom 25. April abgedruckt.

Punkt 1. Es wird folgendes Wahlergebnis bekanntgegeben: Es ist Wiederwahl der Herren Raschig als Arbeitgeber, Hoffmann als Arbeitnehmer und Busch als nichtgewerblicher Chemiker einstimmig beschlossen worden. Dr. Wimmer, Stettin, wurde einstimmig an Stelle des verstorbenen Dr. W. Becker, Breslau, als nichtgewerblicher Chemiker gewählt. Ferner wurden als Ersatzmänner für etwa vorzeitig ausscheidende Vorstandsmitglieder die folgenden Herren bestimmt: Prof. Dr. E. Kloeppel, Leverkusen, Dr. Fr. Hauff, Stuttgart, Dr. Ludwig Landsberg, Nürnberg, als arbeitgebende Chemiker; Dr. Hans Carstens, Leverkusen, Dr. E. Brauer, Leipzig, und Dr. Albert Friederich, Stuttgart, als arbeitnehmende Chemiker, und Prof. Dr. A. Hesse, Berlin, Prof. Dr. P. Pfeiffer, Bonn, Prof. Dr. P. Kraus, Dresden, und Prof. Dr. B. Neumann, Breslau, als nichtgewerbliche Chemiker. Die Bezirksvereine werden gebeten, Vorschläge für sinngemäße Änderungen der Satzungen zu machen.

Dr. Fritz Raschig ist erneut in das Kuratorium der Hilfskasse gewählt.

Zu Rechnungsprüfern werden Dr. Erchenbrecher, Halle a. d. Saale, und Dr. Neubauer, Taucha, wiedergewählt.

Auf Vorschlag des Vorstandes und Vorstandsrates wird Prof. Dr. Ludwig Claisen in Godesberg, „unser Vorbild in der Erforschung der Kohlenstoffverbindungen, der mit nie fehlender Sicherheit und meisterhafter experimenteller Kunst durch seine Esterkondensationen der Chemie neue Wege der Synthese wies und sich um die Lösung des Tautomerieproblems unvergängliche Verdienste erwarb“, zum Ehrenmitglied ernannt.

Sodann wird bekanntgegeben, daß Dr. Wilhelm Normann in Emmerich die Liebig-Denkmünze und Prof. Carl Neuberg in Dahlen die Emil-Fischer-Denkmünze mit dem Ertragnis der C.-Duisberg-Stiftung erhalten habe.

Punkt 2. Der Geschäftsbericht des Vorstandes wird zur Kenntnis genommen.

Punkt 3. Die Abrechnung des Vereins, der Fonds einschließlich der Hilfskasse, wird genehmigt und es wird auf Grund des Berichtes der Rechnungsprüfer und auf Vorschlag von Dr. Alexander dem Vorstand Entlastung erteilt.

Punkt 4. Der berichtigte Voranschlag für 1922 wird genehmigt und ein Teuerungszuschlag von M 80, der noch für das Jahr 1922 in diesem Sommer zur Erhebung gelangen soll, beschlossen. Der Haushaltsplan für 1923 wird gutgeheißen, und der Mitgliedsbeitrag für 1923 dementsprechend auf M 200 festgesetzt.

Die Rückvergütung an die Bezirksvereine für 1923 wird auf M 10 pro Mitglied festgesetzt.

Als Ort der Hauptversammlung 1923 wird Essen bestimmt.

Punkt 5. Der Bericht über die Entwicklung der Zeitschrift liegt gedruckt vor. Prof. Binz stellt Richtlinien auf über Behandlung von Begrüßungsartikeln und Nachrufen. Um hierin Zufälligkeiten zu vermeiden, sollen im allgemeinen derartige Ehrungen, soweit sie vom Verein ausgehen, nur zuteil werden: früheren oder augenblicklichen Inhabern von Vereinsämtern, den Ehrenmitgliedern und Inhabern der Denkmünzen des Vereins. Den Bezirksvereinen ist es freigestellt, von ihnen gezeichnete Begrüßungsartikel unter den Vereinsnachrichten, der Teuerungsverhältnisse halber ohne Bild, zu veröffentlichen.

Punkt 6. Die Berichte über die Statistik der Chemiker und Chemiestudierenden, über das Studium der Ausländer an deutschen Hochschulen, über die Stellenvermittlung, die Hinterlegungsstelle für Geheimverfahren und über die Rechtsauskunftsstelle liegen gedruckt vor und werden genehmigt.

Über die Ausländerfrage findet eine eingehende Aussprache statt. Es soll zu dem Referat Dr. Goldschmidt auf Grund der Ergebnisse dieser Aussprache ein Ergänzungsbericht in der Zeitschrift erscheinen, über den sich Prof. Binz mit dem Berichterstatter ins Benehmen setzen wird.

cand. chem. Tiedemann bittet um Unterstützung der Wirtschaftshilfe des Verbandes der Chemikerschaften. Eine solche wird ihm, soweit irgend möglich, zugesagt.

Einer Anregung von Dr. Wallis zufolge werden Vertreter des Vereins mit Vertretern des Bundes und der Chemikerschaften insbesondere die gleichmäßige Durchführung der leihweisen Überlassung von Glassachen behandeln.

Vorstand und Geschäftsführung erklären sich mit dem Wunsche des cand. chem. Tiedemann, die Stellenangebote des Zentralstellennachweises in dem Verbandsorgan der Chemikerschaften abzudrucken, einverstanden.

Punkt 7. Der Antrag der Fachgruppe für analytische Chemie, dessen Einzelheiten in der Fachgruppe erörtert werden sollen, wird genehmigt. Es wird eine ständige Kommission für analytische Fragen einzusetzen sein. Zu den der bisherigen Kommission angehörigen Herren Prof. Dr. Fresenius, Dr. Alexander und Prof. Rau wären dabei noch hinzuzuziehen Vertreter bestimmter Analysengebiete, wie Düngemitteluntersuchungen usw. Dr. Alexander erklärt in seinen Erläuterungen des Antrages die Bereitwilligkeit, in Verhandlungen mit Vertretern des Bundes angestellter Chemiker und Ingenieure einzutreten wegen Besserstellung der angestellten analytischen Chemiker, etwa in Form einer Tarifgemeinschaft.

Bei der Festsetzung des Teuerungsindexfaktors soll ein Vertreter der Hochschulen und ein Vertreter der Industrie mitwirken.

Der Vorsitzende berichtet ferner über die Bildung eines Ausschusses der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen, sowie über weiterhin beabsichtigte Ausschüsse.

Punkt 8. Über Stellung des Vereins zu anderen Verbänden sowie über Ständesfragen berichtet der Vorsitzende. Dr. Wallis gibt im Namen des Bundes seiner Befriedigung Ausdruck über das gute Verhältnis, das zwischen den beiden Verbänden nunmehr seit drei Jahren besteht.

Punkt 9. Der Bericht über den Deutschen Ausschuss für technisches Schulwesen sowie über den deutschen Ausschuss für mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht liegt gedruckt vor und wird genehmigt.

Prof. Großmann bitten den Verein, energisch weiter für die dringend notwendige bessere Berücksichtigung der chemischen Technologie an den Universitäten zu wirken.

Dir. Degener berichtet über die Entwicklung des Verlags Chemie G. m. b. H.

Die Mitgliederversammlung billigt die Absendung folgenden Telegramms:

„Prof. Claisen

Godesberg

Die heutige Mitgliederversammlung ernannte Sie in Anerkennung Ihrer für die organische Chemie so förderlichen Lebensarbeit zum Ehrenmitglied.

Verein deutscher Chemiker, Quincke.“

Dr. F. Quincke,
Vorsitzender.

Dr. F. Scharf,
Protokollführer.

4 Uhr nachmittags begannen die

Fachgruppensitzungen,

denen auch der ganze Freitag und die ersten Morgenstunden des Sonnabend vorbehalten waren. Über die in diesen Sitzungen geleistete Arbeit wird im folgenden im einzelnen berichtet. Im Hörsaal A wurde am Donnerstag und Freitag nachmittag ein Industriefilm vorgeführt, der in vorzüglichen Aufnahmen die Anlagen der Firma E. Merck in Darmstadt zeigte.

Am Donnerstag abend gemeinsames Abendessen im Hotel Atlantic, Freitagabend Geselligkeit an verschiedenen Orten nach Wahl.

Am Sonnabend, den 10. Juni, vormittags 9 Uhr, beendete eine

gemeinsame Sitzung sämtlicher Fachgruppen,

die im Hörsaal B unter Vorsitz von Dr. W. Urban stattfand, die Arbeit der Fachgruppen.

Vorträge:

Dr. Meckbach, Leverkusen: „Mottenechte Wolle mittels Eulan-Bayer“.

Ausgehend von den Beobachtungen, daß Mottenschäden an verschiedenartigen alten Wollstoffen, welche viele Jahre lang der Gefährdung durch die Tiere genau in gleichem Maße ausgesetzt waren, durchaus nicht gleichmäßig über alle Stücke verteilt waren, hat der Vortragende sich vor Jahren das Problem gestellt und seit dem Jahre 1915 in Leverkusen bearbeitet: Kann man ungefärbte, geruchlose, chemische Stoffe herstellen, die von der Wolle in kleinen Mengen aus wässrigen Lösungen aufgenommen und fest gebunden werden und ihr dauernd die Eigenschaft verleihen, daß sie von den Raupen der Motten nicht gefressen werden kann, während im übrigen alle wertvollen Eigenschaften der Wolle im vollen Betrag erhalten bleiben?

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen brachten im Sommer 1921 unter der Bezeichnung Eulan F ein Erzeugnis in den Handel, welches die vollständige Erfüllung der gestellten Aufgabe bringt und das Ergebnis über 6½ Jahre ausgedehnter, äußerst sorgfältiger chemischer, färbereitechnischer und zoologischer Studien ist.

Die Versuche wurden in der Weise vorgenommen, daß Wolle, ähnlich wie beim Färbeprozess, mit Stoffen aus sämtlichen Hauptgebieten chemischer Forschung, und zwar vorwiegend ungefärbten

Körpern, aber auch einigen Farbstoffen, behandelt und nach dem Spülen und Trocknen den Mottenraupen zum Fraß vorgesetzt wurde. Zunächst erstreckten sich die Versuche auf Körper, welchen man eine starke physiologische Wirkung zutauen konnte. Gleich bei der ersten Versuchsreihe konnte festgestellt werden, daß das alte Martiusgelb ein wirksamer Schutzstoff gegen Mottenfraß ist, wodurch sich die von alten Leuten oft aufgestellte Behauptung, grüne Wolle werde von den Motten nicht gefressen, bestätigt, und gleichzeitig der Nachweis erbracht wurde, daß das gestellte Problem lösbar ist. Verkehrt wäre es aber gewesen, weiter nach mottenechten Farbstoffen zu suchen; denn es wäre aussichtslos, neue Farbstoffe erfinden zu wollen, die in allen Farbtönen den weitgehenden und verschiedenartigen Echtheitsanforderungen der modernen Färbereitechnik genau so genügen, wie die jetzt verwendeten, die aber außerdem noch mottenecht wären. Aber auch selbst, wenn solche Farbstoffe in genügender Zahl und Qualität erfunden werden könnten, wäre die Aufgabe, mottenechte Wolle herzustellen, damit nur teilweise gelöst, gelöst nur bei satten Färbungen, denn bei ganz hellen Tönen würden die Mottenraupen von den geringen Spuren ihnen schädlicher Farbstoffe wahrscheinlich keine Notiz nehmen. Schließlich wäre die Aufgabe, weiße Wolle vor den Motten zu sichern, mit Farbstoffen natürlich nicht zu lösen.

Die überwiegende Mehrzahl der wirksamen Stoffe sind entweder ausgesprochene Säuren oder Körper sauren Charakters. Die Reaktion des ganzen Verdauungstraktes der Mottenraupen ist ausgesprochen alkalisch, wie sich leicht durch Verfütterung von mit Indikatorfarbstoffen gefärbter Wolle feststellen läßt. Von Körpern nicht sauren Charakters erweisen sich nur ganz wenige als wirksam, wie z. B. das Benzoin und das Benzil. Von anorganischen Stoffen hatten einige Metallverbindungen, besonders wolframsaure Salze und Titanverbindungen, eine gute Wirkung, während Kupfer-, Blei- und Chromverbindungen versagten. Auch alle anderen üblichen Beizmetalle gaben keine annähernd genügende Wirkung, wodurch die neuerdings auftauchende abenteuerliche Behauptung widerlegt wird, daß man mit Alaun Wolle wirksam gegen Motten schützen könne.

Auf eine Bestimmung der Körper auf der Wolle wurde generell von Anfang an verzichtet, da sich dies bei ungefärbten Körpern sehr bald als eine analytische Unmöglichkeit erwies, was bei dem sehr wenig angenehmen Charakter der Wolle in analytischer Hinsicht erklärlich ist.

Die Frage, ob ein Körper geeignet ist, hängt also davon ab, ob er sich genügend fest mit der Wolle verbinden läßt, ohne durch Spülen wieder entfernt zu werden und von der spezifischen Giftwirkung auf die Tiere. Beides wurde stets nur durch den Tierversuch festgestellt.

Ganz außerordentliche Schwierigkeiten bereitete die Deutung der Tierversuche, die sich nur durch genaues biologisches Studium der Motten erzielen ließ. Der Zoologe der Farbenfabriken, Herr Dr. Titschack, hat die Tiere, welche bisher sehr wenig genau bekannt waren, außerordentlich genau studiert und dadurch den Abschluß der Arbeiten, aus denen das Eulan hervorgegangen ist, sehr erheblich gefördert. (Der Vortragende teilte die wichtigsten Ergebnisse dieser höchstinteressanten Arbeiten an Hand von Lichtbildern mit).

Eulan F ist dafür bestimmt, daß es zur mottenechten Ausrüstung neuer Wollerzeugnisse in der Textilindustrie verwendet wird. Es ist ein in Wasser schwer lösliches weißes Pulver, welches nach Zusatz von Säure in kalten Bädern anzuwenden ist. Die Wolle wird mit einer etwa 1%igen Eulanlösung gründlich durchfeuchtet, nach einigen Stunden gespült und getrocknet.

Außer der Marke F bringt Leverkusen ganz neuerdings unter der Bezeichnung „Motten-Eulan“ ein Produkt im Kleinverkauf in den Handel, welches für die Anwendung im Haushalte geeignet ist, da es sich sehr leicht auflöst und einen Säurezusatz nicht erfordert.

Die wirtschaftliche Bedeutung des Eulan erhellt aus folgender Betrachtung:

Die jedes Jahr vom deutschen Volke aufgenommene Menge Wolle im Gewicht von etwa 100 Mill. Kilogramm hat eine Lebensdauer, die nach Jahrzehnten zu bemessen ist, und während dieser ganzen Zeit ist sie dauernd durch Mottenfraß gefährdet. Nimmt man an, daß nur 1% der Wolle im Laufe der vielen Jahre von den Motten aufgefressen wird, so schätzt man sicher zu niedrig, und doch wären das 1 Mill. Kilogramm für Deutschland, also bei einem Durchschnittspreis von 600 M. für 1 kg immerhin 600 Mill. M.

Wenn dieser Verlust, der dem deutschen Volksvermögen entsteht, lediglich durch die von den Mottenraupen wirklich aufgefressene Menge Wolle, einer Schätzung zugänglich ist, so läßt sich der durch die Tiere alljährlich wirklich angerichtete Gesamtschaden auch nicht entfernt übersehen. Denn was bedeutet der Wert der weniger als 1/10 g betragenden Menge Wolle, die von einer Mottenraupe verzehrt wird, wenn sie in einen neuen Anzug ein Loch frißt, im Vergleich zu dessen Wert! Und welche gewaltigen Wertverminderungen entstehen durch die Tiere jahraus jahrein an echten Teppichen und an Polstermöbeln! Kurz, es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der dem deutschen Volke alljährlich durch die Motten erwachsende Schaden nach Milliarden zählt, und es ist einfach ein Gebot unserer trostlosen wirtschaftlichen Lage, daß wir uns dieses Schadens erwehren.

Prof. Dr. Askenasy, Karlsruhe, zeigte in geradezu vorbildlich gelungenem Film die „Gewinnung von Brockenschwefel nach dem Frasch-Verfahren in Texas“

Sodann brachte die
zweite allgemeine Sitzung,
die von Prof. Busch geleitet wurde, folgende Vorträge:

Prof. Dr. Fr. Paneth, Berlin: „Radioelemente als Indikatoren bei chemischen Untersuchungen“.

Neben den radiologischen Forschungen im engeren Sinne wurde in den letzten Jahren eine größere Anzahl von Untersuchungen ausgeführt, die sich mit Problemen aus ganz anderen Gebieten der Chemie beschäftigten, bei denen aber Radioelemente als Hilfsmittel dienten, um Aufgaben zu lösen, die auf andere Weise nur schwer oder überhaupt nicht bewältigt werden konnten. Besonders jene Radioelemente können mit Vorteil als „Indikatoren“ in diesem Sinne verwendet werden, die mit einem stabilen Element isoton sind; als Beimengung können sie dann die Nachweisbarkeit des betreffenden Elementes außerordentlich steigern.

So erwiesen sich in der analytischen Chemie Radioelemente von großem Nutzen, um die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze, z. B. des Bleichromats, zu bestimmen und um das Phänomen des Mitreißens bei Fällungsreaktionen zu studieren und theoretisch aufzuklären. In der Elektrochemie konnte der Platzwechsel von Atomen zwischen dissoziierenden und zwischen nichtdissoziierenden Molekülen verglichen und die elektrolytische Abscheidung minimalster Stoffmengen untersucht werden. Von kolloidchemischem Interesse war es, daß man die typischen Unterschiede zwischen dem Verhalten von Molekular-dispersen und kolloiden Lösungen auch noch im Gebiet extremer Verdünnung wiederfand; die Adsorptionsforschung wurde durch ein Verfahren, die Oberfläche von Pulvern auf radioaktivem Weg zu bestimmen, bereichert. Der anorganisch-präparativen Chemie war es willkommen, daß die Existenz der neuen Gase Wismutwasserstoff und Bleiwasserstoff an den radioaktiven Isotopen dieser Elemente mit Sicherheit festgestellt wurde, weil dadurch die Methoden zu ihrer Darstellung aus dem gewöhnlichen Material gezeigt wurden. Die Technologie machte gelegentlich von radioaktiven Indikatoren Gebrauch, um die Durchlässigkeit von Stoffen zu prüfen. Unter den einschlägigen physikalischen Untersuchungen ist am bemerkenswertesten die Bestimmung der früher nur als Gedankenexperiment zugänglichen Selbstdiffusion in Metallen und Salzen.

Es ist zu hoffen, daß das neuartige wissenschaftliche Instrument, das in der Verwendung von Radioelementen als Indikatoren vorliegt, in immer steigendem Maße bei chemischen Untersuchungen verwendet werden wird.

Prof. Dr. A. Stock, Berlin-Dahlem „Der Kohlenstoff und seine Nachbarn im periodischen System“.

Früher glaubte man bekanntlich, daß in der Chemie des Kohlenstoffs noch andere Kräfte wirkten (Lebenskraft) als bei den übrigen Elementen. Unsere heutige fortgeschrittenere Erkenntnis beweist, daß der Unterschied zwischen der Chemie des Kohlenstoffs und derjenigen der übrigen Elemente kein grundsätzlicher, sondern bloß ein quantitativer ist. Wir finden die chemischen Fähigkeiten des Kohlenstoffs, nur getrennt, bei dessen Nachbarn im periodischen System wieder:

Vierwertigkeit und formal gleiche Zusammensetzung der Verbindungen beim Silicium;

Reichtum an Verbindungen und Reaktionen, Neigung zur Bildung langer „Atomketten“ beim Bor;

Neigung zur Bildung niedrigmolekularer flüchtiger Verbindungen beim Stickstoff;

Neigung zur Bildung hochmolekularer nichtflüchtiger Verbindungen beim Bor und Silicium;

Fähigkeit zur Bildung von Molekülen, welche gleichzeitig positive und negative Liganden, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten, beim Stickstoff und Silicium.

Der Kohlenstoff vereinigt diese Fähigkeiten seiner Nachbarn in höchster Symmetrie und Harmonie. Darum überragt er alle anderen Elemente an chemischen Talenten und kann die Grundlage des reichen chemischen Geschehens der organisierten Welt bilden.

Die bevorzugte Stellung des Kohlenstoffs steht auch mit den heutigen Auffassungen vom Bau der Atome in Einklang.

Prof. Dr. B. Zsigmondy, Göttingen: „Grundzüge der Strukturlehre der Kolloidchemie“.

Die spätere Kolloidforschung wird zwischen Strukturlehre, Kolloidphysik und Kolloidchemie im engeren Sinne unterscheiden. Die Grundlage der beiden letzten Gebiete bildet die auf Grund der experimentellen Forschung aufgestellte Strukturlehre.

Sie geht aus von den Primärteilchen, wie sie z. B. in den roten kolloiden Goldlösungen enthalten sind. Diese Teilchen besitzen Größen, die zwischen mikroskopischen und molekularen Dimensionen liegen. Durch Aggregation der Primärteilchen entstehen Sekundärteilchen sehr verschiedener Größe und Mannigfaltigkeit. Der Übergang von Primär- zu Sekundärteilchen ist häufig mit wesentlichen Eigenschaftsänderungen verbunden. Als solche kommen in Betracht Farbenänderungen, Viskositätsänderungen, Änderung der diffusen Zerstreuung u. a. m. Sowohl die Primär- wie die Sekundärteilchen sind in der Regel elektrisch geladen und können sich dann, trotz ihrer komplexen Zusammensetzung und Größe, ganz wie Ionen einer Elektrolytlösung verhalten. Es werden mehrere Beispiele für die Beschaffenheit der Ultramikronen in kolloiden Lösungen an wohluntersuchten Fällen gegeben.

In der, unter dem Vorsitz von Dr. Quincke stehenden **Schlußsitzung der Mitglieder**, die sich unmittelbar an die allgemeine Sitzung anschloß, wurden folgende Entschlüsse angenommen:

Antrag Patentanwalt M. Mintz-Berlin: Der Verein deutscher Chemiker schließt sich auf Vorschlag der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz dem Standpunkte des Herrn Dr. Alfred Rosenthal, Hamburg, betr. Warnungen vor Patentverletzung an, und fordert, daß eine ungerechtfertigte Warnung schadenersatzpflichtig macht. „Mit der Rechtsprechung des Reichsgerichts in dieser Frage kann sich der Verein nicht einverstanden erklären.“

Dieser Antrag wurde im Anschluß an den in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz von Rechtsanwalt Dr. Alfred Rosenthal, Hamburg, gehaltenen Vortrag (S. 315) gestellt.

Ferner nahm die Versammlung zustimmend Kenntnis von folgender Mitteilung der Fachgruppe für analytische Chemie:

In der Sitzung der Fachgruppe für analytische Chemie ist ein Antrag des Bundes angestellter Chemiker und Ingenieure eingegangen, daß die Gehälter der in analytischen Laboratorien angestellten Chemiker entsprechend der Anpassung der Analysenpreise an die Geldentwertung ebenfalls den Änderungen der Teuerung folgend geregelt werden sollen, und daß zur Durchführung dieser Maßnahme eine Tarifgemeinschaft der Laboratoriumsinhaber einerseits und der angestellten analytischen Chemiker andererseits gebildet werden möge.

Die Fachgruppe begrüßt diese Anregung und stimmt ihr im Prinzip zu und beauftragt ihren Vorstand, dieselbe in geeigneter Weise an die Inhaber der analytischen Laboratorien weiterzugeben.

Schließlich teilte der Vorsitzende noch mit, daß von Prof. Claisen (vgl. S. 296) folgendes Telegramm eingelaufen sei:

„Vorstand des Vereins deutscher Chemiker, Tagung in Hamburg.“

Hochbeglückt danke ich dem Verein für die Ernennung zum Ehrenmitglied und erblicke darin die wertvollste Anerkennung, die meinem Lebenswerk zuteil werden konnte. Habe sehr bedauert, daß leidende Gesundheit mir nicht gestattete, die Verleihung persönlich entgegenzunehmen. Mit besten Wünschen für ferneres Blühen und Gedeihen des Vereins. Ludwig Claisen“.

Darauf schloß der Vorsitzende mit einem

„Auf Wiedersehen auf und unter der Erde von Essen“!

Damit hatte die wissenschaftliche und geschäftliche Arbeit der Tagung ihren Abschluß gefunden. Am Nachmittag erfolgte auf Einladung der Hugo Stinnes A.-G. für Seeschifffahrt und Überseehandel Besichtigung eines Stinnes-Frachtdampfers.

Am Abend trafen sich die Teilnehmer in Nienstedten. Man schied in dem Bewußtsein, reichen Gewinn an wissenschaftlicher Erkenntnis und persönlichen Beziehungen mit nach Hause zu nehmen.

Einzelsitzungen der Fachgruppen.

Fachgruppe für analytische Chemie.

Sitzung am 8. Juni 1922

gemeinsam mit den dazu eingeladenen Fachgruppen. 4 Uhr nachm. 80 Teilnehmer.

Vorsitz: Prof. Dr. W. Fresenius.

Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig: „Über die Fixanalmethode und ihre Bedeutung für die chemische Analytik“.

Unter der Bezeichnung „Fixanal“ werden von der Firma de Haen bestimmte Mengen der für die Herstellung von Normallösungen erforderlichen Stoffe in zugeschmolzenen Röhren in den Handel gebracht. Die einzelnen Röhren enthalten ein Zehntel Äquivalent, so daß durch Auflösen oder Verdünnen — die Stoffe, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Kalium- und Natriumhydroxyd, die nicht im festen Zustande abgewogen werden können, werden in Gestalt einer etwa fünffach normalen Lösung abgefüllt — auf ein bestimmtes Volumen in wenigen Minuten eine Lösung von bestimmter Normalität hergestellt werden kann.

Wenn man mit Wägebütten arbeitet, kann man übrigens von der Anwendung von Meßgeräten ganz absehen. Man muß dann allerdings auf ein bestimmtes Gewicht, etwa 1000 g, verdünnen. Wenn dabei auf 1 g genau gewogen wird, würde der beim Auflösen oder Verdünnen begangene Fehler innerhalb $\frac{1}{100}$ liegen.

Der Vortr. behandelt zunächst die Frage, ob die Richtigkeit der Füllungen und damit der daraus hergestellten Lösungen innerhalb bestimmter Grenzen gewährleistet werden kann und beantwortet sie in bejahendem Sinne. An der Hand eines umfangreichen Materials, das sich auf die Prüfung einer größeren Anzahl von den fünf größten Firmen gelieferter Normallösungen bezieht, ergibt sich, daß damit ein wesentlicher Schritt in der Richtung der Sicherung der Zusammensetzung der Lösungen getan ist.

Des weiteren behandelt der Vortr. die Frage, wie dem Einfluß des Indikators Rechnung zu tragen sei. Entgegen dem Standpunkt Lunges, der die eingebürgerte Arbeitsweise befürwortet, den Indikatorfehler dadurch zu eliminieren, daß man bei Verwendung der Normallösungen denselben Indikator benutzt wie bei der Einstellung, wird an der Hand graphischer Darstellungen der Standpunkt begründet, daß es zweckmäßiger ist, den durch den Indikator und gleichzeitig damit den durch die etwa stattfindende Hydrolyse des ent-

stehenden Salzes bedingten Fehler direkt zu eliminieren, dadurch daß bei der Einstellung und bei der Verwendung der Normallösungen eine experimentell bestimmte Korrektur angebracht wird. Diese Korrektur wird ermittelt, indem man feststellt, wieviel Säure oder Base (je nach dem Indikator) zu einer Lösung des beim Titrieren entstehenden Salzes, und zwar unter denselben Bedingungen der Menge und Konzentration wie beim Titrieren, zugegeben werden muß, um den Farbton, auf den man titrieren will, hervorzubringen. Bei genaueren Titrationen wird der bei Bestimmung der Indikator-korrektur gewählte Farbton als Vorbild für die eigentlichen Titrationen benutzt. — Es wird durch Versuchsergebnisse belegt, daß man in dieser Weise auch mit sehr verdünnten (z. B. $\frac{1}{100}$ -Norm.-Lösungen sehr befriedigende Titrationen ausführen kann. Dem Einfluß des Kohlendioxyds ist beim Arbeiten mit Natriumcarbonat und Methylorange oder Dimethylaminobenzol als Indikator dadurch Rechnung zu tragen, daß die Lösung des Salzes vor Bestimmung der Indikator-korrektur mit Kohlendioxyd gesättigt wird.

An der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion beteiligen sich: E. Müller, Wilke-Dörfurt, A. Fischer, Toussaint.

Im Laufe der Diskussion wird darauf hingewiesen, daß auch die elektrometrische Methode herangezogen werden soll. Auch auf die Wichtigkeit der Indikatorenkonzentration wird hingewiesen.

Dr. Buchner spricht über die Ausarbeitung der Methode durch die Firma de Haen.

Dr. Fr. V. v. Hahn, Leipzig: „Über technische Sedimentationsanalyse“.

Während bisher zur Begutachtung des Dispersitätsgrades technischer Systeme nur die Methoden des Schüttelvolumens, der fraktionierten Filtrationen und endlich der mikroskopischen Beurteilung zur Verfügung standen, die sich alle nur in seltenen Fällen zur quantitativen Messung verwenden lassen, ist durch die Anwendung des Zwischenkellflockungsmessers (Kolloidzeitschrift Januar-Heft 1922) nach Wo. Ostwald und Fr. V. v. Hahn eine objektive quantitative Bestimmung leicht möglich. Dies wurde an verschiedenen Rußsorten, an Graphiten, an Emailmassen und an verschiedenen dispersen Ockerarten gezeigt. In allen Fällen ist eine wesentlich eindeutige, ja teilweise analytisch genaue Bestimmung des Dispersitätsgrades möglich, die wiederum eine erheblich genauere Betriebskontrolle z. B. bei Zerkleinerungsvorgängen gestattet.

An der Diskussion beteiligt sich Block.

Schluß der Sitzung 6 Uhr.

Sitzung am 9. Juni 1922, 9 Uhr vorm.

Anwesend 56 Mitglieder.

Der Vorsitzende erstattet den Geschäftsbericht, aus demselben ergibt sich, daß die Tätigkeit sich im wesentlichen auf die Vorarbeiten für den Gebührentarif beschränkt hat.

Den Kassenbericht erstattet in Vertretung von Prof. Rau, Dr. Alexander, Berlin.

Die Zahl der Mitglieder betrug im Jahre 1921 105. Am 31. Mai 1922 zählte die Fachgruppe 113 Mitglieder.

Die Einnahmen betrugen M 126,40, die Ausgaben M 78,55, so daß ein Überschuß von M 47,85 verblieb.

Auf Antrag wird dem Kassenvorstand Entlastung erteilt und Dank für seine Bemühungen ausgesprochen. Der Beitrag wird auf M 5 pro Jahr erhöht.

Wahlen: Sitzungsgemäß scheiden aus: Prof. Dr. Fresenius, Prof. Dr. Fischer, Prof. Dr. Rau und Dr. Stadlmayr, dieselben werden wiedergewählt; ebenso Dr. Alexander und Dr. Ahrens zu Rechnungsprüfern.

Der Vorsitzende legt den Korrekturabzug des vorhandenen neuen Gebührentarifs vor. In Ausführung des Beschlusses der Mitgliederversammlung soll die Feststellung der dem Preisindex angepaßten Zuschläge von einer Kommission erfolgen, deren Ernennung dem Vorstand der Fachgruppe und dem Vorstand des Gesamtvereins übertragen wird.

Dr. Alexander berichtet über einen Antrag des Bundes angestellter Chemiker und Ingenieure, betreffend die Gründung einer Tarifgemeinschaft. Nach kurzer Aussprache, an der sich die Herren Fresenius, Heinrich, Hahn, Wallis, Haupt, Brauer, Sonne und Ahrens beteiligten, wird beschlossen, daß sich die Fachgruppe prinzipiell mit der Bildung einer solchen Tarifgemeinschaft einverstanden erklärt.

Prof. Fresenius gibt Kenntnis davon, daß die Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. sich an den Verein deutscher Chemiker gewandt hat, um gemeinsam mit demselben Richtlinien für die Forderungen an die Vorbildung von beeidigten Probenehmern aufzustellen. Die Fachgruppe erklärt sich bereit, durch eine Kommission an diesen Arbeiten teilzunehmen. Die Ernennung der Kommission wird dem Vorstand übertragen.

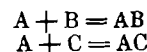
Prof. Dr. E. Müller, Dresden: „Über die elektrometrische Endpunktbestimmung“.

Es wird zunächst auseinandergesetzt, was man unter dem elektrochemischen Potential eines Vorgangs zu verstehen hat, inwiefern dasselbe geeignet ist, den Endpunkt einer Titration anzuzeigen und wie man das Potential dieses Endpunktes, das Umschlagspotential, bestimmt, um dann die verschiedenen Methoden der elektrometrischen Endpunktbestimmung zu beschreiben. Es sind vor allen Dingen drei Methoden, die Anwendung finden können.

1. Die Aufnahme der Titrationspotentialkurve;
2. die Benutzung einer Umschlagselektrode;
3. die Gegenschaltung des Umschlagspotentials.

Im letzten Falle ist der elektrometrische Indikator einfach gekennzeichnet durch Angabe einer Zahl und einer Indikatorelektrode.

Das Schergewicht der Anwendung der elektrometrischen Endpunktbestimmung liegt in der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Bestandteile. Wenn beispielsweise ein Stoff A mit zwei Stoffen B und C nach



reagiert, so zeigen die chemischen Indikatoren regelmäßig nur den Moment an, wo beide Reaktionen beendet sind, das elektrochemische Potential dagegen vielfach die Beendigung jeder einzelnen.

In einem Versuch wird gezeigt, wie man z. B. nach der Methode der Gegenschaltung des Umschlagspotentials in einer Lösung Cyan, Jod und Chlor in wenigen Minuten bestimmen kann.

Schließlich wird angegeben, welche Bestandteile einzeln oder nebeneinander elektrometrisch zurzeit mit Vorteil ermittelt werden können.

Dr. L. Fresenius, Wiesbaden: „Über die Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentrationen mit Hilfe verschiedener Indikatoren“.

Nach einer einleitenden Übersicht über die Theorie der Indikatoren, in der er auf die Arbeiten von Ostwald, Hantzsch, Bjerum, Michaelis, Sørensen, Salm, Kolthoff und Clark verweist, gibt der Vortr. sodann eine Schilderung der Verfahren, die Wasserstoffionen-Konzentrationen selbst mit Hilfe von verschiedenen Indikatoren festzustellen. Es geschieht das einerseits nach den Vorschlägen von Sørensen mit Hilfe von Puffergemischen, andererseits ohne dieselben, indem man zu stark alkalischen Lösungen verschiedene Mengen des Indikators zusetzt, und dann die zu untersuchende Flüssigkeit mit soviel einer bekannten Indikatorlösung versetzt, daß ihr Farbton mit einer der Vergleichslösungen übereinstimmt. Der erste Weg ist namentlich von Sørensen, der letztere speziell von Michaelis ausgebildet worden. Der Vortr. gibt dann auch noch an, wie man die Störungen, die durch Eigenfarbe oder Trübung der zu untersuchenden Lösung bedingt sein können, zu überwinden in der Lage ist. Er weist darauf hin, daß die Methoden bisher hauptsächlich von Physiologen ausgebildet worden sind, daß sie aber auch z. B. bei der Wasseruntersuchung und in der Balneologie, sowie bei Weinuntersuchungen von Bedeutung sind. Als Grundlage muß zunächst bei den einzelnen Indikatoren die elektrometrische Methode herangezogen werden.

Dr. F. Hahn, Frankfurt/Main: „Bestimmungen von Borat neben Carbonat“.

Bekanntlich kann der Alkaligehalt von Boraten wie von Carbonaten durch Titration mit Methylorange und Salzsäure sehr genau bestimmt werden. Dagegen macht die zuverlässige Ermittlung des Borsäuregehaltes schon in reinen Boraten Schwierigkeiten, die sich noch steigern, wenn daneben Carbonat vorhanden ist. Die Borsäure wird durch Polyhydroxylverbindungen, wie Glycerin oder Mannit, in eine wesentlich stärkere einbasische Säure verwandelt, die man mit Phenolphthalein und Natronlauge soll titrieren können. Der Umschlag ist aber bei der bisher üblichen Arbeitsweise so unscharf, daß die Ergebnisse ganz unsicher werden. Außerdem erfordert die Titration ganz gewaltige Mengen Glycerin. Es waren also folgende Fragen zu klären: Ist etwa die Glycerinborsäure so schwach, daß man sie auch mit Phenolphthalein nicht titrieren kann? Oder ist sie unbeständig, so daß nur ein Teil der Borsäure in dieser Form vorliegt; oder wieviel Glycerin ist nötig, um eine gewisse Menge Borsäure praktisch vollständig in Glycerinborsäure zu verwandeln? Die Beantwortung dieser Fragen gelingt auf sehr einfache Weise¹⁾. Borax enthält auf zwei Bor nur ein Natrium. Fügt man also zu einer Boraxlösung Glycerin, so entsteht eine Lösung, die gerade auf ein Mol Natriumglyceroborat auch ein Mol freie Glycerinborsäure enthält. Der Wasserstoffexponent einer solchen Lösung ist gleich dem Stärkeexponenten der Säure; er ist überdies von kleinen Schwankungen im Verhältnis Säure: Salz gerade an dieser Stelle sehr wenig abhängig. Die Lösung rötet Methylrot, läßt aber Methylorange fast ganz gelb. Die Säure ist also ungefähr so stark wie Essigsäure (ein wenig schwächer) und muß sich gut mit Phenolphthalein messen lassen. Versetzt man eine Boraxlösung mit Methylrot und gibt nun in kleinen Anteilen Glycerin hinzu, bis der Farbton sich nicht mehr ändert, so findet man die zur völligen Umwandlung mindestens erforderliche Menge. Sie steigt, wie nicht anders zu erwarten war, mit der Verdünnung der Lösung erheblich. Man muß also bei möglichstem Wasserausschluß mit starken Lösungen arbeiten, auch erhält man sehr gute Ergebnisse, wenn man bei reinem Borax rund 4 g, bei alkalischem Material entsprechend weniger verwendet. Die Messung mit Methylorange und Salzsäure ergibt den Alkaligehalt; eine zweite Probe löst man auf dem Wasserbad in 10 cm³ Glycerin, versetzt mit 6–7 Tropfen Phenolphthaleinlösung von 0,1% und titriert mit Natronlauge auf rosa. Der Umschlag erfolgt zu früh, weil die Glycerinborsäure in der Hitze merklich zerfallen ist. Man vertreibt nun durch kurzes Aufkochen die Kohlensäure völlig, kühlt dann ab, wobei die Rötung wieder verschwindet, und titriert nun in der Kälte fertig. Da

¹⁾ Das Gleichgewicht wurde schon früher gemessen; vgl. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 111, 151.

hierzu nur wenig Lauge erforderlich ist, macht ein geringer Carbonatgehalt nichts aus. Enthält die Substanz auf ein Bor mehr als ein Alkali, so muß man von vornherein Säure zugeben und zurücktitrieren. Der Verbrauch an Lauge oder Säure bei der Glycerintitration ist das Maß für den Überschuß an Borsäure oder Alkali in der Substanz. Glycerin enthält fast immer Ester, die beim Erwärmen mit der Lauge verseift werden; man muß es also entweder mit Phenolphthalein erwärmen und tropfenweise Lauge zusetzen, bis es rot bleibt, oder den Verbrauch von 10 cm³ ermitteln und in Abzug bringen.

An der Diskussion beteiligen sich die Herren Biltz, Wilke-Dörfurt und Böttger.

Prof. Dr. W. Fresenius, Wiesbaden: „Zur analytischen Chemie von Aluminium, Zink, Magnesium“.

Legierungen dieser Metalle haben immer größere Bedeutung gewonnen; es schien also wünschenswert, die bekannten Abscheidungs- und Trennungsvorgänge zu überprüfen und nötigenfalls neue auszuarbeiten. Von allen zur Fällung von Aluminium vorgeschlagenen Verfahren verdient das nach Chancel¹⁾ mit Thiosulfat besondere Beachtung, weil es tadellos filtrierende Niederschläge ergibt und dabei keine teuren oder schwer zugänglichen Reagenzien verwendet. Es ist aber schon mehrfach festgestellt worden, daß die Fällung allein durch Verkochen der schwefligen Säure nicht vollständig wird, man soll zum Schluß noch etwas Ammoniak zugeben. Bei der Abtrennung des Aluminiums vom Eisen ist dies jedoch nicht statthaft, da sonst Eisen mit ausfällt. Es sollte der Versuch gemacht werden, durch Nachfällen mit ganz schwachen organischen Basen, die nur dreiwertige Metalle zu fällen vermögen, die Trennung vollständig zu machen. Die von Leimbach ausgeführten Versuche ergaben, daß nach längerem Kochen mit Thiosulfat beträchtliche Mengen Aluminium selbst durch Ammoniak nicht mehr gefällt werden können; offenbar sind sie in Komplexsalz übergegangen. Durch kurzes Erwärmen mit Thiosulfat und Nachfällen mit Ammoniak (oder zur Trennung von Eisen mit Phenylhydrazin, Anilin usw.) erhält man zwar für Aluminium stimmende Werte, doch bleibt, selbst wenn sie etwas zu hoch liegen, immer noch Aluminium in Lösung (Probe nach Attack). Der letzte Teil des Niederschlages nimmt Alkali aus der Lösung mit, so daß Kompensation zweier entgegengesetzter Fehler eintritt. Das Verfahren ist also ungenau; es kann wertvoll sein, wenn es darauf ankommt, aus einer Lösung, die viel Aluminium enthält, die Hauptmenge in gut filtrierbarer Form zu entfernen. — Zur Bestimmung von Zink hat Voigt²⁾ vorgeschlagen, in ammoniumsulfathaltiger, stark ammoniakalischer Lösung Magnesium, Calcium, Aluminium usw. mit Phosphat zu fällen und aus dem Filtrat durch Verdunsten des Ammoniakzinkammoniumphosphat abzuschcheiden. Dabei bleiben, wie Herr Dorn auf festgestellt hat, regelmäßig beträchtliche Mengen Zink in Lösung. Verwendet man aber zunächst nur einen möglichst geringen Überschuß an Phosphat, versetzt dann das Filtrat mit Methylrot und nun vorsichtig mit Salzsäure, bis zum beginnenden Umschlag, und gibt man nun einen großen Überschuß von Ammoniumphosphat hinzu, so hat man gerade die für Zink vorgeschriebenen Fällungsbedingungen und erhält ausgezeichnete Ergebnisse. Fehlt Aluminium, so kann man den ersten Phosphatniederschlag in Salzsäure lösen und durch Wiederausfällen unter den üblichen Bedingungen auch das Magnesium bestimmen. — Schwierig ist die Bestimmung kleiner Magnesiummengen. Es ist schon früher³⁾ und neuerdings wieder von Wilke-Dörfurt⁴⁾ vorgeschlagen worden, das Aluminium durch Weinsäure in Lösung zu halten und das Magnesium mit Phosphat zu fällen. Das Verfahren liefert brauchbare Ergebnisse bei Anwesenheit von mindestens 5% Magnesium, sehr unsichere bei 3%, versagt völlig schon bei 1%. Es ist bisher übersehen worden, daß die Fällung des Magnesiums zwar durch Weinsäure allein nicht gestört, aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Aluminium völlig verhindert wird. Es sollte also versucht werden, das Magnesium zunächst auf über 5% anzureichern. Ausfällen der Hauptmenge Aluminium führte nur schlecht zum Ziel. Beim Erhitzen von Drehspänen der Legierungen in Chlorwasserstoff ging trotz des viel höher liegenden Siedepunktes von Magnesiumchlorid schon unterhalb 300° mit dem Aluminiumchlorid soviel Magnesium fort, daß im Rückstand überhaupt keine Phosphatfällung zu erhalten war, obwohl in ihm das Magnesium von 0,2% auf 20% hätte angereichert sein müssen⁵⁾.

Der naheliegende Gedanke, aus einer großen Menge Substanz Aluminium und Zink mit überschüssiger Natronlauge in Lösung zu halten, wurde zunächst aufgegeben, weil Wilke-Dörfurt das Verfahren als unbrauchbar hinstellt. Eine Anfrage beim Materialprüfungsamt ergab aber, daß dort gerade so gearbeitet wird. Eine Nachprüfung ergab, daß man mühelos einen Niederschlag erhält, der alles Magnesium und nur ganz wenig Aluminium enthält. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak läßt sich die Trennung leicht vervollständigen. 0,2–0,5% Magnesium lassen sich mit 10 bis 20 g Material leicht ermitteln.

An der Diskussion nehmen teil die Herren W. Fresenius, Böttger, Toussaint, Biltz, Marburg, Wilke-Dörfurt und Benzan. Schluß der Sitzung 1 Uhr.

Fachgruppe für anorganische Chemie.

Freitag, den 9. Juni 1922, 9 Uhr vorm.

Für die nächste Amtsperiode wurden neu gewählt: W. Biltz, Hannover, als Vorsitzender, Grube, Stuttgart, als Schriftführer. E. Müller, Dresden, und Gutbier, Stuttgart, schieden aus.

Nach Erstattung des Kassenberichtes wurde der Mitgliedsbeitrag auf M 10 pro Jahr festgesetzt.

Vorträge:

Dr. R. Lepsius, Berlin: „Verwendung von flüssiger Luft in der Technik, speziell als Sprengstoff (Sprengluft)“.

Professor von Linde, der gerade in diesen Tagen seinen 80. Geburtstag feiert, hat vor etwa 25 Jahren als erster die Luft verflüssigt und kurze Zeit darauf durch fraktionierte Destillation Stickstoff und Sauerstoff getrennt. Sowohl auf dem Sauerstoff als auf dem Stickstoff haben sich große Industrien aufgebaut. Der Sauerstoff spielt in der Metallindustrie, der Stickstoff in der Dünger- und Sprengstoffindustrie gerade in Deutschland eine große Rolle. Die flüssige Luft selbst hat erst wesentlich später in die Praxis Eingang gefunden und wird zu wissenschaftlichen Zwecken, zur Kühlung und zu technischen Zwecken, in der Hauptsache als Sprengstoff, verwandt, und zwar in Form eines ziemlich angereicherten flüssigen Sauerstoffs. Der Flüssigluftsprengstoff, die „Sprengluft“, beruht auf demselben Prinzip wie die festen Sprengstoffe, nämlich dem der explosionsartigen Verbrennung. Beim Schwarzpulver wurden auf mechanischem Wege Kohlenstoffträger und Sauerstoffträger miteinander in Verbindung gebracht, d. h. gemischt. Bei den modernen Sprengstoffen, speziell den Nitrosprengstoffen, wurden die beiden Komponenten auf chemischem Wege miteinander in Verbindung gebracht, d. h. nitriert.

Bei der Sprengluft werden die beiden Komponenten auf mechanischem Wege in Verbindung gebracht, d. h. der Kohlenstoffträger wird mit flüssigem Sauerstoff getränkt. Diese mechanische Verbindung ist jedoch wesentlich inniger als die des Schwarzpulvers, da man feste Substanzen trotz feinsten Mahlung und langen Mischens nur so miteinander in Verbindung bringen kann, daß sich die Oberflächen der Partikel gegenseitig berühren.

Beim Mischen von festen Substanzen mit flüssiger Luft dringt die flüssige Luft auch noch in die Poren der festen Partikel ein, so daß noch eine wesentlich innigere Mischung auf diese Weise erzielt wird.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Sprengluft und anderen Sprengstoffen ist der, daß die Sprengluft mit einem großen Überschuß an Sauerstoff (bezüglich der zur restlosen Verbrennung notwendigen Menge) arbeitet, während die anderen Sprengstoffe einen mehr oder weniger großen Überschuß an Sauerstoff haben. Infolgedessen vermeidet die Sprengluft die Bildung von Kohlenoxyden, der unangenehmsten und gefährlichsten Bestandteile der Nachschwaden. Demzufolge ist es möglich, den Sprengort sofort nach einer Sprengung zu betreten und weiter zu arbeiten, was namentlich bei Arbeiten unter Tage von großer Bedeutung ist.

Ein fernerer Vorteil des Sprengluftverfahrens beruht darauf, daß der Transport und die Lagerung von flüssiger Luft einerseits und den Kohlenstoffträgerpatronen andererseits nicht von der Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln abhängig ist, die für die übrigen Sprengstoffe gelten, da bei dem Sprengluftverfahren der eigentliche Sprengstoff erst kurz vor der Benutzung entsteht.

Bezüglich der Wirksamkeit des Sprengluftverfahrens ist hervorzuheben, daß alle Brisanzabstufungen vom weichsten Schwarzpulver bis zum stärksten Dynamit in geeigneter Wahl der Kohlenstoffträger erreicht werden können. Als Kohlenstoffträger kommen eine ganze Reihe von Substanzen in Betracht, die in dem eigentlichen Vortrag eingehender erläutert werden.

Bezüglich der Wirtschaftlichkeit ist hervorzuheben, daß genaues statistisches Material der verschiedensten Bergbauarten das Resultat ergibt, daß das Sprengluftverfahren um mindestens 30% billiger ist, unter Berücksichtigung aller damit verbundenen Kosten, einschließlich Amortisation von Luftverflüssigungsanlagen und Gefäßen für flüssige Luft.

Im Bergbau findet die flüssige Luft weiter Verwendung zum Betriebe von Atemgeräten für Rettungsapparate, wie sie auch für Höhenflüge für Flugzeuge zur Verwendung kommen.

An der Diskussion beteiligten sich Biltz, Moser, Naum, Wohl, Tafel.

Dr.-Ing. Gustav F. Hüttig, Clausthal i. H.: „Über die Säuren des Uran, Wolfram und Molybdän“.

Es wurden möglichst wasserreiche Hydrate der Trioxyde des Uran, Wolfram und Molybdän präparativ dargestellt und diese dann schrittweise in kleinen Anteilen entwässert. Dadurch, daß bei jeder abgegebenen Wassermenge die Zersetzungstemperatur bei stets gleich gehaltenem Zersetzungsdruck gemessen wurde, konnten alle stabil existierenden Hydrate und ihre Existenzgebiete lückenlos festgestellt werden. Bei dem Uran existieren die Verbindungen $\text{UO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die als „weiße Wolframsäure“ angesprochene Verbindung ist eine Adsorptionsverbindung, deren Zersetzungstemperatur mit steigender Entwässerung stetig ansteigt; bei

¹⁾ Compt. rend. 46, 987.

²⁾ Angew. Chem. 22, 2282 [1909].

³⁾ Fresenius, Quantitative Analyse I, 562 [1910]; Czochralski, Angew. Chem. 26, 501 [1913].

⁴⁾ Wissensch. Veröff. a. d. Siemens-Konzern I, 84 [1921].

⁵⁾ Vgl. auch Jander und Wendehorst, Angew. Chem. 35, 244 [1922].

gleichem Wassergehalt zeigen weiße Wolframsäuren von verschiedenem Dispersitätsgrad verschiedene Zersetzungstemperaturen; die weißen Wolframsäuren haben das Bestreben, in die gelbe Wolframsäure überzugehen. Das Zustandsdiagramm der gelben Wolframsäure läßt sich als ein doppeltes Überschneiden der Existenzgebiete einer Adhäsionsverbindung mit dem Existenzgebiete einer rein chemischen Verbindung $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ deuten. Das Molybdäntrioxyd vermag die Hydrate $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu bilden.

Vorträge am Nachmittag:

Prof. Dr. F. Henrich, Erlangen: „Zur Untersuchung und Kenntnis natürlich vorkommender Gase“.

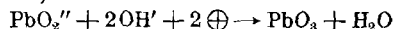
Um Beiträge über die Herkunft von frei in der Natur auftretenden Gasen zu erhalten, hat der Vortragende die Methodik der Gasanalyse passend erweitert. Es wurde besonders eine Apparatur zur sicheren Absorption von Stickstoff geschaffen und ein Geißlerrohr so abgeändert, daß man in ihm befindliche Edelgase spektralanalytisch nacheinander erkennen und ihr Spektrum immer wieder zeigen kann. Neuere Untersuchungen des Vortragenden umfassen brennbare Gase aus Tümpeln der Luisenburg bei Wunsiedel. Sie enthalten etwas Kohlensäure, viel Methan, Stickstoff und etwas Sauerstoff. Die Gase sind schwach radioaktiv. Ein biologischer Versuch ergab, daß die Gase einschließlich des Stickstoffs von Bakterien erzeugt werden. Dann fand der Vortragende in gewissen Quellen des Granitgebiets Gase, die teils frei auftreten, teils beim Einstechen in den Boden entweichen. Diese Gase bestehen aus Stickstoff und Sauerstoff und enthalten Edelgas in der Menge wie es der Luft entspricht. Sie sind Luft, die einige Prozent Sauerstoff — vermutlich durch Absorption im Wasser — verloren hat.

Derselbe Vortr. sprach: „Über ein neues Mineral, das seltene Erden als Hauptbestandteil enthält“.

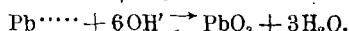
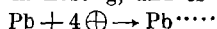
In der Diskussion zum ersten Vortrag von Henrich fragt E. Müller, Dresden, bei welcher Temperatur der Stickstoff durch Calciumcarbid glatt absorbiert wird. Der Vortr. erwidert: Bei 500–600° findet die Absorption statt.

A. Grube, Stuttgart: „Über das chemische und elektrochemische Verhalten der blei-(4)säuren Salze“.

Es werden zwei neue elektrochemische Methoden zur Darstellung der rein chemisch nur umständlich gewinnbaren Alkalisalze der Bleisäure beschrieben. Die erste Methode besteht darin, daß man die gesättigte Lösung des Plumbhydroxydes in 8–10 n Kali- oder Natronlauge der anodischen Oxydation an einer Platinelektrode unterwirft. Dabei kristallisieren schon während der Elektrolyse die reinen Plumbate aus der Lösung aus, indem nach

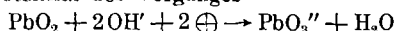


das Plumbit mit guter Stromausbeute zu Plumbat oxydiert wird. — Bei der zweiten Methode wird eine Anode aus reinem Blei in Alkalilauge von hoher Konzentration vierwertig aufgelöst, indem die mit Gleichstrom behandelte Anode gleichzeitig mit einem Wechselstrom überlagert wird. Dabei geht, unter geeigneten Versuchsbedingungen, das Blei glatt vierwertig in Lösung, und es bildet sich nach



Plumbat, das in reicher Form aus der Lösung kristallisiert.

Die so gewonnenen Alkalisalze der Bleisäure wurden benutzt, um das Oxydationspotential des Vorganges



zu messen. Aus den Messungen wurde das Normalpotential dieses Vorganges in 8,42 n-KOH berechnet zu

$$e_0 \text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO}_3 = +0,208 \text{ Volt.}$$

Mit sinkender Alkalikonzentration wird das Potential edler, in 1 n-KOH liegt sein Wert bei $E_h = +0,34$ Volt. Nach Lage des Oxydationspotentials sind die Alkaliplumbate nur schwache Oxydationsmittel, deren oxydierende Kraft etwa gleich der des gasförmigen Sauerstoffes ist, während andererseits die Plumbisalze in saurer Lösung sehr starke Oxydationsmittel sind. Aus Messungen des Potentials von Blei in Kaliumplumbatlösung wurde das Normalpotential des Bleies gegen plumbit in 8,42 n-KOH bestimmt zu

$$e_0 \text{Pb} \rightarrow \text{PbO}_3 = -0,613 \text{ Volt}$$

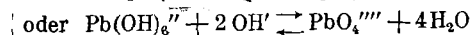
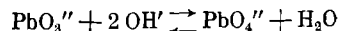
und endlich auch das Potential des Bleis gegen Kaliumplumbat in 8,42 n-KOH berechnet zu

$$e_0 \text{Pb} \rightarrow \text{PbO}_3 = -0,203 \text{ Volt.}$$

Bei der chemischen Untersuchung des Natriumplumbates der Formel $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde, im Gegensatz zu den Angaben der bisherigen Literatur, gefunden, daß dieses Salz sich ohne Zersetzung entwässern läßt. Das wasserfreie Natriummetaplumbat der Formel Na_2PbO_3 ist von gelbgrüner Farbe.

Mischt man Alkaliplumbatlösung mit Alkaliplumbatlösung, so fallen die Plumbosalze der Bleisäure aus, deren Zusammensetzung von der Alkalikonzentration der Lösungen abhängt. Lösungen, deren Alkaligehalt zwischen 2,3 bis 4,9 n liegt, scheiden die reine orangefarbene Verbindung $\text{Pb}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus, während aus Lösungen mit einem Alkaligehalt über 6,9 n leuchtend rot gefärbte Mennige Pb_3O_4 kristal-

lisiert. Die Tatsache, daß aus hochkonzentriert alkalischen Plumbit-Plumbatlösungen Mennige ausfällt, gibt den Beweis, daß diese Verbindung das Plumbosalz der Orthobleisäure ist, und daß in solchen Lösungen die Ionen der Orthobleisäure zugegen sind. Man muß also annehmen, daß in diesen Lösungen nebeneinander die Ionen der Metableisäure oder Hexahydroxyplumbosäure und jene der Orthobleisäure im Sinne der Gleichgewichte



existieren.

In der Diskussion fragt E. Müller, ob Plumbate der Hydrolyse unterliegen. Der Vortr. bejaht dies und betont, daß diese Hydrolyse vom Alter der Plumbate abhängt.

Prof. Dr. E. Müller, Dresden: „Über chrom-(3)-saures Natrium“.

Die Bestimmung der Löslichkeit von Chromhydroxyd in starken Laugen ergibt für eine gegebene Konzentration der letzteren zunächst ein Ansteigen, mit der Zeit dann ein Abfallen zu einem sich wenig ändernden Wert, der bei Anwendung höherer Temperatur wesentlich niedriger liegt. Da gemäß der Untersuchung der Bodenkörper eine Entwässerung des Hydroxydes nicht stattfindet, so muß es sich um Alterungserscheinungen handeln. Beim Chromhydroxyd sowohl wie beim Chromoxyd nimmt die gelöste Menge zunächst mit der Laugenkonzentration zu, um dann von einer bestimmten Normalität ab wieder abzunehmen. Auf den ansteigenden Ästen der Löslichkeitskurven ist der Bodenkörper in Wasser unlöslich, auf den absteigenden dagegen löslich. Es zeigt sich, daß man es im letzteren Falle mit einem Natriumsalz der Chrom-(3)-säure zu tun hat, welches sich aus den Lösungen des Hydroxydes und Oxydes in stärksten Laugen in Kristallen ausscheidet, weil hier sein Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Es wird ein Diagramm entworfen, an Hand dessen die Gleichgewichtsverhältnisse an Systemen, die sich aus Chromhydroxyd, Chromoxyd und chrom-(3)-saurem Natrium aufbauen, überblickt werden kann und aus dem hervorgeht, daß das Chrom in Laugen als Chromit gelöst ist, daß ferner Chromhydroxyd und Chromoxyd durch Laugen bestimmter Konzentration in Chromit umgewandelt werden.

In der Diskussion fragt Hüttig, Clausthal, woraus beim Kupferhydroxyd und Oxyd auf die Kontinuität geschlossen wird. Der Vortr. erklärt, daß aus Lösungen von Kupferhydroxyd in Natronlauge nach und nach immer wasserärmere Niederschläge fallen, deren Wassergehalt in gesetzmäßigen Zusammenhang steht mit der Konzentration des Kupfers in den über ihnen befindlichen Lösungen. Carstens weist darauf hin, daß Alterungserscheinungen von Chromitlösungen bei Beizprozessen eine Rolle spielen. v. Hahn fragt an, ob das Chromhydroxyd schwach oder stark getrocknet worden ist. Der Vortr. erwidert, daß das mit Ammoniak gefällte Hydroxyd über Schwefelsäure getrocknet wurde. Weiter beteiligten sich noch an der Diskussion Grube, Stuttgart, und Wöhler, Darmstadt.

Dr. R. Wintgen, Göttingen: „Peptisation anorganischer Kolloide“.

Ausgehend von den von Zsigmondy entwickelten Vorstellungen über das Wesen der Peptisation anorganischer Kolloide sucht der Vortr. an dem Beispiel alkalipeptisierter Zinnsäure aus der spezifischen Leitfähigkeit von Sol und Ultrafiltrat und aus den mit dem Sol angestellten Überführungsmessungen näheren Aufschluß über die Zusammensetzung der Mizellen zu erhalten. Hierbei wurden auch die Messungen aus einer Untersuchung von Varga²⁾ benutzt, gegen die Wo Pauli³⁾ Bedenken erhoben hatte. Die vom Vortr. gemeinsam mit Littmann⁴⁾ ausgeführten Messungen haben indessen Varga's Werte bestätigt. Untersucht wurden Sole, die auf ein Mol K_2O 25, 50, 100 und 200 Mol SnO_2 enthielten. (Sol 25, 50, 100 und 200.) Die spezifische Leitfähigkeit des mizellaren Anteils des Sols ist gleich der Differenz der spezifischen Leitfähigkeiten des Sols und des Ultrafiltrates, $\kappa_m = \kappa_s - \kappa_i$ ⁵⁾; $1000 \kappa_m = n\alpha(u+v)$.

Hierin bedeutet n die Konzentration an Mizellen in Äquivalenten gemessen, α den Dissoziationsgrad, der für die Rechnung wegen der starken Verdünnung gleich 1 gesetzt wird; u und v sind die Wanderungsgeschwindigkeiten des Kaliumions und des Mizellions. Diese letzte kann berechnet werden aus den bereits von Varga l. c. gemessenen absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten. Auf diese Weise ergibt sich n und daraus, da der Gehalt der Lösungen an Zinnsäure bekannt ist, die Äquivalentaggregation A , d. h. die auf ein Äquivalent der Mizelle entfallenden Mole $\text{SnO}_2 \cdot A = \frac{g(u+v)}{\text{SnO}_2 \cdot 1000 \kappa_m}$; $g = \text{gr SnO}_2$ im Liter.

Ist die Konzentration, in Molen gerechnet, der Zinnsäure N -mal größer als die des K_2O (Sol N), so entfällt auf ein Äquivalent der Mizelle $\frac{2A}{N}$ Äquivalente Alkali, von denen eins abdissoziiert und der

¹⁾ Die ausführliche Arbeit soll demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. erscheinen.

²⁾ Koll. Beih. 9, 1 [1919].

³⁾ Koll. Ztschr. 26, 20 [1920].

⁴⁾ Dissertation Göttingen 1920.

⁵⁾ Duclaux, C. v. 140, 1468, 1544 [1905].

Rest B eingeschlossen ist¹⁾. Für Sol 50 ergeben sich aus den Messungen von Littmann für A die Werte 162,8, 183,8, 162,1, aus denen von Varga 218,1, 166,0, Mittel 178,6. Daraus $B = 6,144$. In Anlehnung an Zsigmondys Schreibweise kann man sich dementsprechend die Zusammensetzung der Mizelle folgendermaßen versinnbildlichen:



wo n die Anzahl Ladungen des Kolloidteilchens bedeutet. Weiter gestützt wird diese Auffassung über die Struktur der Mizellen durch Überführungsversuche. Auch hier stimmen die neueren Versuche von Littmann mit den älteren Vargas gut überein. Ausgehend von der Überlegung, daß der auf die Mizelle entfallende Bruchteil durch-

gegangener Coulombs $C \frac{\frac{x_m}{x_s}}{\frac{x_m}{x_s}}$ beträgt, wenn im ganzen C Coulombs

durch das Sol gegangen sind, und daß ein Äquivalent kolloider Zinnsäure abgeschieden sein muß, wenn die kathodische Verarmung an Zinnsäuremizellionen ausgedrückt in Äquivalenten derselben vermehrt um die Verarmung der Kaliumionen im Anodenraum zusammen 1

beträgt, ergibt sich $A = \frac{k(u+v) \cdot x_s \cdot 96500}{C \cdot x_m \cdot v}$. Darin bedeutet k die

analytisch gefundene Verarmung an Zinnsäure im Kathodenraum ausgedrückt in Molen SnO_2 . Für Sol 50 ergibt sich aus Vargas Werten 172,5, aus den Werten von Littmann 193,9, Mittel 183,2, vorher aus der Leitfähigkeit 178,6. Gesamtmittel 180. Wenn Alkali innerhalb der Mizellen eingeschlossen wird, so ist zu erwarten, daß dieses von den Zinnsäuremizellionen zur Anode mitgeschleppt wird, während die zur Mizelle gehörigen Kaliumionen normalerweise zur Kathode wandern müssen. Analytisch ergab sich, umgerechnet auf 96500 Coulombs eine Zuwanderung von 0,6321 Mol KOH zur Anode. Die normale Wanderung der Kaliumionen zur Kathode ist also durch das Mitwandern des eingeschlossenen Alkalis mit den Zinnsäuremizellionen zur Anode nicht nur kompensiert, sondern sogar überkompensiert

worden. Allgemein ergibt sich $B = \frac{a(u+v) \cdot x_s \cdot 96500}{C \cdot x_m \cdot v} + \frac{u}{v} \cdot \pi \cdot \pi_a$ stellt

die für den Durchgang von C Coulombs an der Anode analytisch ermittelte Anreicherung an äquivalentem Alkali dar. Bei der Kleinheit der Effekte können die aus der Rechnung auf diese Weise sich ergebenden numerischen Werte nur der Größenordnung nach richtig sein. Für Sol 50 erhält man nach Littmanns Messungen $B = 4,082$ gegenüber 6,200 aus dem Mittelwert $A = 180$ von oben. Die Werte für die anderen Sole ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Solnummer Mol SnO_2 : Mol K_2O	A			B	eingeschlossenes Alkali %	
	aus der Leitfähigkeit	aus der Überführung	Mittel			
25	62,57	66,59	64,6	4,168	67,7	$63,6 \text{ SnO}_2; 2,084 \text{ K}_2\text{O} \quad \text{SnO}_3\text{H}^- + \text{K}^+$
50	178,6	183,2	180,0	6,200	75,3	$179,0 \text{ SnO}_2; 3,10 \text{ K}_2\text{O} \quad \text{SnO}_3\text{H}^- + \text{K}^+$
100	581,2	540,0	560,6	10,21	83,6	$559,6 \text{ SnO}_2; 5,11 \text{ K}_2\text{O} \quad \text{SnO}_3\text{H}^- + \text{K}^+$
200	—	1599	1599	15,00	88,3	$1598 \text{ SnO}_2; 7,50 \text{ K}_2\text{O} \quad \text{SnO}_3\text{H}^- + \text{K}^+$

Es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen Komplexionen und Mizellationen. Die Zusammensetzung der ersten kann sich nur sprungweise in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen ändern, die der letzten ist kontinuierlich variabel.

In der Diskussion fragt E. Müller, Dresden, an, welchen Unterschied der Vortr. zwischen Mizellen und komplexen Ionen macht. Der Vortr. erwidert, daß bei Komplexionen ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Neutralteilen und Ionen bestehe, bei Mizellen nicht. E. Müller weist darauf hin, daß man doch bei Polysulfiden nicht immer von stöchiometrischen Verhältnissen reden könnte. Zsigmondy, Göttingen, betont, daß der Unterschied hauptsächlich in der Größenordnung der an das Ion angegliederten Zahl von Molekülen bestehe.

Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

I. Sitzung am Donnerstag, den 8. Juni 1922, nachm. 4 Uhr.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 4,15 Uhr und begrüßt die erschienenen Mitglieder und die zahlreichen Gäste. Insbesondere richtet er auch Worte der Begrüßung an den im vergangenen Jahr zum Ehrenvorsitzenden der Fachgruppe ernannten Dr. Krey und bittet ihn, nach Erledigung des geschäftlichen Teils den Vorsitz zu übernehmen. — Ferner spricht der Vorsitzende dem Rektor der Universität seinen Dank für die Überlassung des Hörsaales aus.

Geschäftlicher Teil:

1. Der Jahresbericht des Vorstandes wird verlesen; aus demselben geht insbesondere hervor, daß die Mitgliederzahl der Fachgruppe von 163 am 15. 5. 1921 auf 308 Ende Mai 1922 gestiegen ist. Der Jahresbericht wird genehmigt.
2. Der Schatzmeister berichtet über die Abrechnung des abgelaufenen Jahres, wonach der Vermögensbestand zurzeit 1181,55 M beträgt. Die Ausgaben im vergangenen Geschäftsjahr sind von dem vorstehenden Vermögensbestand bereits in Abzug gebracht. Dr. Weber berichtet über die Prüfung der Rechnungslegung und beantragt die Entlastung des Schatzmeisters, welche beschlossen wird.
3. Die Entlastung des Gesamtvorstandes wird ebenfalls beschlossen.
4. Die Ausgaben der Fachgruppe haben sich seit 1. 1. 1922 wesentlich erhöht und werden sich noch weiter erhöhen, insbesondere durch die bedeutend gestiegenen und noch weiter steigenden Portoauslagen und durch die Kosten, welche infolge Neudruckes des Mitgliederverzeichnisses und der Satzungen entstanden sind. Es wird deshalb beantragt, den Jahresbeitrag für das Jahr 1923 auf 15 M festzusetzen. Diesem Antrag wird stattgegeben.

5. Aus dem Vorstand der Fachgruppe scheiden in diesem Jahr satzungsgemäß aus: Direktor Schreiber, stellvertr. Schriftführer, Dr. Bube, Schatzmeister und Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer, Beisitzer.

Auf Antrag aus der Versammlung werden die Ausscheidenden in ihre bisherigen Ämter wieder gewählt. Der Vorstand setzt sich also für das Jahr 1923 wie folgt zusammen:

Dr. L. Landsberg, Nürnberg, Vorsitzender
Prof. Dr. Edmund Graefe, Dresden, stellv. Vorsitzender
Dr. Fritz Frank, Berlin, Schriftführer
Direktor Fritz Schreiber, Essen, stellv. Schriftführer
Dr. Kurt Bube, Heidelberg, Schatzmeister
Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer, Mülheim-Ruhr, Beisitzer
Dr. Arthur Fürth, Köpsen, Beisitzer.

Vortragsteil.

Es werden folgende Vorträge gehalten:

Oberingenieur Duffing: „Über Reibungsversuche und Messung derselben unter Bezugnahme auf die Verwendung von Schmierölen“.

Vortr. führte aus, daß unser ganzes Wirtschaftsleben durch die Begriffe: Energieverteilung, Energieersparnis, beherrscht wird, daß Energievergeudung eine empfindliche Schädigung unseres Nationalvermögens bedeutet, mit dem wir heute sehr haushälterisch umgehen müssen.

Es ist notwendig, daß der Betriebsführer Einblick in die feinen inneren physikalischen Vorgänge der Schmierung erhält, um seinen Betrieb auf rationelle Basis zu stellen und ökonomisch zu arbeiten.

Redner entwickelt dann die Entstehung des Schmierfilms, die Fähigkeit desselben, die Lagerbelastung aufzunehmen und Abhängigkeit der Erscheinungen von den Eigenschaften der Öle, wie Zähigkeit und molekulares Verhalten. Es gibt zurzeit keine Theorie, die das ganze Gebiet einwandfrei beschreibt, daher sind unbedingt Versuche notwendig, die den Verhältnissen der Praxis möglichst genau angepaßt sind.

Solche Versuche werden im technischen Laboratorium der Öwerke Stern-Sonneborn A.-G. in großem Maßstabe systematisch durchgeführt an einer mit den modernsten Meßapparaten ausgestatteten Ölprüfmaschine. Durch die Arbeiten ist die Firma sowohl in der Lage, ihre Kunden auf zweckmäßige Weise zu beraten, als auch die Fabrikation den Bedürfnissen der Praxis engstens anzupassen.

Einer weiteren Aufgabe, nämlich der Forschung und Fortschritten auf dem Gebiete der Herstellung von Schmierölen und Fetten dient die Maschine ebenfalls.

Eine Anzahl von Lichtbildern und Diagrammen, insbesondere das Gesamtbild der Ossag-Ölprüfmaschine, erläutert zweckmäßig die konstruktiven Ausführungen.

V. Vieweg, Charlottenburg: „Optische Meßgeräte zur Bestimmung der Dicke der Ölschicht in Lagern unter Berücksichtigung der Anwendung auf Schmiermittel“. Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. (Nach gemeinsamen mit A. Wetthauer ausgeführten Versuchen.)

Nach einer kurzen Einführung in die Theorie der Lager- und Schmiermittelreibung wird die Bewegung (Verlagerung) einer Welle nach der Reynolds-Sommerfeldschen Theorie erörtert. Bei dem geschmierten Lager wird der Zustand der trockenen Reibung, der durch die Rauigkeit der gleitenden Flächen bedingt

ist, und im Gegensatz dazu der Zustand der reinen Flüssigkeitsreibung unterschieden. Den Übergang zwischen den beiden Zuständen bildet die halbflüssige Reibung. Die trockene Reibung ist nur beim Fressen zweier Flächen und im ersten Augenblick beim Anlaufvorgang eines Lagers vorhanden, dann tritt bei kleinen Geschwindigkeiten unter Bildung der Schmierschicht (Ölfilm) der Zustand der halbflüssigen Reibung ein, d. h. die gleitenden Flächen berühren sich noch teilweise mit ihren Zacken. Nach völliger Trennung der Flächen durch den Ölfilm, die beim Ausklippen der Zacken eintritt, schwimmt die Welle vollkommen im Schmiermittel. Entsprechend diesen verschiedenen Reibungszuständen verlagert sich der Zapfen im Lager, und zwar ergibt sich bei reiner Flüssigkeitsreibung, abgesehen von dem Heben der Welle, eine Seitenbewegung senkrecht zum Normaldruck im Sinne des Zapfenumlages. Aus der Messung der Verlagerung folgt die Dicke des Ölfilms, die eine der wichtigsten Größen des Lager- und Schmiermittelpblems ist.

Weiter wird zunächst an einem Beispiel auf die wirtschaftliche Bedeutung der Schmiermittelreibung hingewiesen. Die Verluste in einem Lager hängen im wesentlichen von der Zähigkeit des Öles ab, und es ist daher die Schmierung mit möglichst dünnflüssigem Öl anzustreben. Der Verwendung dünnflüssiger Öle ist durch die Dicke des Ölfilms und der dadurch bedingten Betriebssicherheit eine Grenze gesetzt.

In dem Maschinenlaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sind nun zwei optische Methoden ausgearbeitet worden, die in einfacher Weise die Messung der Verlagerung der Welle und damit die Bestimmung der Dicke des Ölfilms ermöglichen.

1. Methode mittels umlaufenden Rasters.

Auf der Stirnfläche der Welle eines Lagers wird ein poliertes Metallplättchen mit einem Kreuzgitter (Raster) von etwa $\frac{1}{100}$ mm Strichabstand angebracht, wodurch sich bei der Rotation der Schnittpunkt der Achse der Welle mit der Gitterebene als ein feiner Punkt ausbildet. Die Bewegung dieses Punktes wird mit einem Mikroskop mit Okularmikrometer beobachtet und gemessen. Die Verlagerung einer Welle ist in der Größenordnung von 0 bis etwa $\frac{1}{10}$ mm. Diese Methode ist nur für die Untersuchungen stationärer Vorgänge an Stirnlagern geeignet.

2. Methode mittels Beugungsstreifen.

Das zweite Verfahren ist in der Anordnung und Ausführung einfacher und ermöglicht nicht nur die Verlagerung stationärer Zustände zu bestimmen, sondern auch die Vorgänge beim Anlauf und Auslauf einer Welle im Lager photographisch festzuhalten. Das Verfahren beruht auf der Verwendung von Beugungsstreifen, die entstehen, wenn eine Welle senkrecht zur Achse mit dem parallelen Lichte eines Kollimators beleuchtet wird. Die an den Konturen der Welle entstehenden Beugungsstreifen werden ebenfalls mit einem Mikroskop mit Okularmikrometer beobachtet und gemessen. Kollimator und Mikroskop sind zu beiden Seiten der Welle angeordnet und koaxial zu einem Apparat vereinigt. Um gleichzeitig die beiden Koordinaten der Verlagerung messen zu können, verwendet man einen Apparat mit zwei senkrecht zueinander angeordneten Kollimatoren und bringt durch ein in den Strahlengang eingeschaltetes Prisma die beiden Beugungssysteme in das Gesichtsfeld des Mikroskops. Im Kollimator wird zweckmäßig eine parallel der Welle liegende Spaltblende verwendet, und mit einer Lichtquelle von großer Flächenhelligkeit beleuchtet. Der Apparat wird starr mit dem Lager verbunden.

Mittels dieses Verfahrens wurde die Verlagerung einer Welle bei verschiedenen Schmiermitteln aufgenommen, wobei sich wesentliche Unterschiede ergaben. Die Aufnahmen bestätigen qualitativ die aus der Theorie der Schmiermittelreibung sich ergebende Verlagerung.

Dieses letzte Verfahren ist besonders für eine zahlenmäßige Bewertung der Schmiermittel geeignet. Es wird angeregt, die Methoden zu diesem Zwecke weiter auszubauen, und umfassende quantitative Versuche über die Dicke der Schmiermittelschicht vorzunehmen. Die Ausführungen und Ergebnisse der beiden optischen Methoden werden durch zahlreiche Lichtbilder eingehend erläutert.

Diskussion:

Bergius fragt, ob sich aus den Messungen ergibt, daß auch bei weniger viscosen Ölen ein günstiger Filmbildungsprozeß stattfindet.

Vieweg bejaht. Die Erfolge, die mit den Versuchen erzielt wurden, werden dazu führen, für kaltgehende Lager bei nicht zu großem Druck dünnflüssige Öle zu verwenden.

Holde fragt nach den Einheiten, in denen Messungen vorgenommen werden.

Dr. H. Vogel, Hamburg: „Die Bedeutung der Temperaturabhängigkeit, der Viskosität für die Beurteilung von Ölen“.

Der Vortr. weist auf das merkwürdige Verhalten der von den Ölförkern Stern-Sonneborn A.-G. hergestellten Voltölle hin, daß diese im Lager ein geringeres Reibungsmoment zeigen als reine Mineralöle gleicher Zähigkeit. Diese Reibungsersparnis der Voltölle wurde bisher nur auf der Ölprüfmaschine studiert, und Prof. Gumbel erklärt dieses Verhalten dadurch, daß die Voltölle eine flachere Viskositätskurve haben als Mineralöle. Der Vortr. hat diese Frage physikalisch studiert. Er hat ein Viskosimeter konstruiert, mit dem man schnell die Viskositätskurve von Ölen aufnehmen kann. Ferner hat

er die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur mathematisch formuliert. Aus dem Beobachtungsmaterial, das er vorführte, geht hervor, daß in der Tat die Voltölle eine flachere Temperaturkurve der Viskosität zeigen als alle anderen Schmiermittel. Je flacher die Kurve eines Schmiermittels ist, eine desto größere Sicherheit hat man gegen das Eintreten der trockenen Reibung bei Erhöhung der Lagertemperatur und desto größer ist die Reibungsersparnis bei niedriger Lagertemperatur.

Diskussion:

Roebnitz teilt mit, daß von ihm und Seidenschnur bei analogen Versuchen gleiche Resultate gefunden worden sind. Besonders bemerkenswert bei seinen Versuchen war, daß Teerfettöl bei Temperatursteigerung sehr flache Viskositätskurven ergab. Er begrüßt dann Vogels Vorschlag, für die Beurteilung von Ölen statt der Angabe der Viskosität in Engler- oder Redwood- oder Salyboldt-Graden die absolute Zähigkeit einzuführen.

Auberg fragt an, ob sich der Apparat auch für die Untersuchung der Zähflüssigkeit von Steinkohlenteer eignet.

Vogel verneint, der Apparat muß für Flüssigkeiten, die eine undurchsichtige Schicht hinterlassen, noch vervollkommen werden, was demnächst geschehen soll.

II. Sitzung am Freitag, den 9. Juni 1922, vorm. 9 Uhr.

Eröffnung der Sitzung um 9 Uhr.

Es werden folgende Vorträge gehalten:

Dr. R. Koetschau, Hamburg: „Über Erdölazonide“.

Die zuerst von Molinari und Fenaroli (1908) untersuchte Einwirkung von Ozon auf Erdöl wurde auf amerikanische Mineralöle ausgedehnt, wobei die bisherigen Beobachtungen über die schon bei Zimmertemperatur leicht zersetzlichen Erdölazonide im allgemeinen bestätigt werden konnten. In dreifacher Hinsicht wäre eine Verwertung dieser Stoffe der Ozonreaktion denkbar. Einmal käme die technische Verwertung der Ozonide selbst in Frage, z. B. indem man sie an Stelle der Cumaronharze für die Lackfarbenfabrikation verwendet. Sodann könnte die Einführung des Ozons für die Raffination von Mineralöledestillaten ins Auge gefaßt werden. Endlich ist die Bedeutung der Erdölazonide für die Analyse zu berücksichtigen, sowohl für die Konstitutionsaufklärung, als auch für die technische Bewertung von Mineralölen.

Das Ozonid eines amerikanischen Spindelöles erwies sich als dimer; entgegen den Beobachtungen Molinaris verringerte sich das Molekulargewicht durch spontane Zersetzung der festen oder in Benzol gelösten Substanz, anscheinend unter dem Einfluß des Schwefelgehaltes der Öle.

Die Kurven der Ozonaufnahme zeigen einen aufwärts sehr steilen Verlauf. Die maximale Gewichtszunahme liegt zwischen 16 und 17%; nach der Aufnahme von etwa 8% wurde der Verlauf der Kurven wesentlich flacher, um schließlich eine Umknickung zu erfahren. Bei sehr langer Ozonisierung wirkt das Ozon auf die Ozonide ein, welche heller werden, Zersetzungserscheinungen aufweisen und sich teilweise im Öle lösen. Außer den im Mineralöl unlöslichen Ozoniden werden auch lösliche Oxydationsprodukte gebildet, die ebenfalls noch Ozonidcharakter haben („Ozonide zweiter Ordnung“). Die verschiedenen Kurven zeigen je nach der „Reinheit“ der Öle typischen Verlauf; gegenüber der sehr steilen Kurve des Braunkohlengasöles (Jodzahl 60) werden die Kurven der amerikanischen Spindelöle (Jodzahl 4–14) immer flacher, bis sie schließlich bei den hochraffinierten Vaselinölen einen linearen Verlauf nehmen. Diese „Weißöle“ zeigen keine Ozonidabscheidung, dagegen eine merkwürdige Erhöhung der Viskosität, was namentlich bei einem russischen Öl beobachtet wurde.

Die analytische Verwertung der Ozonzahlen (Molinari) kann im allgemeinen nicht empfohlen werden, da diese in weiten Grenzen schwanken. Dasselbe gilt von etwaigen Ozonidzahlen, die man durch Niederschlagsmessung bestimmen kann. Dagegen läßt sich eine Spaltungszahl einführen, welche für gewisse Betriebskontrollen von Wert ist, z. B. für die Untersuchung von laufend im Betriebe hergestellten Transformatorölen. Die Ausführung geschieht entweder durch Bestimmung der Säurezahl von einer halben Stunde mit Wasser gekochtem, ozonisiertem Öl, oder durch die Bestimmung der Kisslingschen Teerzahl. Die Schnelligkeit der Ozonwirkung ist hierbei von Vorteil, denn man braucht bei Anwendung von höchstens $\frac{1}{2}$ der Ölgewichtsmenge (50 g) nur eine Stunde Ozonisationsdauer, d. h. $\frac{1}{10}$ der für die Teerzahlbestimmung nötigen Zeit und nur etwa 6 l Bombensauerstoff an Stelle von 420 l. Man erhält um das Vier- und Fünffache höhere Teerzahlen, als nach der alten Methode. Bei diesen Spaltungszahlen ist aber stets die dazugehörige Ozonzahl mit zu berücksichtigen, da die Zeitangabe allein nicht genügt, um die Gewichtszunahme zu kontrollieren.

Die benutzte Apparatur war eine von Siemens & Halske bezogene Laboratoriumsanlage, welche 3–4prozentiges Ozon lieferte und sich sehr gut bewährt hat. Der stündliche Sauerstoffdurchgang (meist 6 l) konnte mittels „Rotamesser“ oder kapillarem Strömungsmesser konstant gehalten werden. Das Ozon scheint neuerdings durch die Einführung von Hochfrequenzströmen billiger zu werden.

Diskussion:

Pfaff weist darauf hin, daß anscheinend zwischen den Kurven der Ozonisierung und denen der Jodzahl Zusammenhänge bestehen und regt an, die Zusammenhänge zu verfolgen.

Koetschau unterstützt diese Anregung.

Holdt wünscht eine Aufklärung über die Verhältnisse bei den sogenannten Weißölen. Koetschau gibt diese.

Direktor Steinert, Hamburg: „*Neue Verfahren zur Torfverwertung und Torfveredelung*“.

In den deutschen Torfmooren steckt eine Energiemenge, die ausreichen würde, 100 Jahre lang etwa 15% des gesamten deutschen Energieverbrauches zu decken. Bei unserer Kohlenknappheit darf ein solcher Schatz nicht unverwertet liegen gelassen werden. Durch die Tatsache, daß nach der bisher üblichen Art der Sodenherstellung der Torf nur als sogenannter minderwertiger Brennstoff unter erheblichen Kosten zu gewinnen ist, werden der Nutzbarmachung dieser Energiemengen große Schwierigkeiten in den Weg gelegt. Der Torf verträgt in der bisherigen Form keine Frachten, wenn er mit der Kohle und Braunkohle konkurrieren soll. Daraus ergibt sich zwingend die Notwendigkeit einer Veredelung des Torfes.

Unter einer Veredelung des Torfes versteht man die Brikettierung und die Verkokung unter Gewinnung der Nebenprodukte. Torfbriketts enthalten 12–15% Wasser, während der Sodentorf 25–30% hat. Das bedeutet, daß man in einem 10t-Waggon bei Verladung von Briketts 1,2–2,6t Wasser weniger zu transportieren hat. Der Heizwert des Briketts ist um 20–30% höher als beim Sodentorf. Noch günstiger wird das Verhältnis, wenn man die Gebrauchswerte, das sind die Heizwerte bezogen auf das gleiche Volumen, in Betracht zieht. Man erhält hier Wertsteigerungen bis zu 100% (spez. Gewicht des Sodentorfes im Mittel 0,8, des Torfbriketts 1,2). Die Form ist handlich und vollkommen gleichmäßig, so daß die Briketts gestapelt werden können. Dadurch wird es möglich, stets das Ladegewicht der Waggonen auszunutzen, was beim Sodentorf nicht immer der Fall ist. Es ergibt sich also, daß das Torfbrikett als veredeltes Produkt anzusehen ist und größere Konkurrenzkraft besitzt. Die Frage der Torfbrikettierung wurde seit mehr als 70 Jahren zu lösen versucht. Die technische Durchführbarkeit erwies sich als durchaus möglich, jedoch zwang die mangelnde Wirtschaftlichkeit stets zur Einstellung der Arbeiten. Die Ursache ist darin zu suchen, daß man den künstlichen Trocknungsprozeß, der zur Herstellung des Brikettiergutes notwendig ist, nicht wirtschaftlich genug durchzuführen verstand. Die Torfveredelung ist in der Hauptsache ein wärmewirtschaftliches Problem. Die kritische Lage des Brennstoffmarktes, sowie die erhöhten Kohlenpreise brachten nach dem Kriege die Torfbrikettierung erneut auf die Tagesordnung und ließen eine ganze Reihe von Torfbrikettierungsverfahren bekannt werden. Diejenigen, welche den Rohrtorf mit 85% Wasser direkt der künstlichen Trocknung zuführen wollen, die in den meisten Fällen eine Nachahmung des Trocknungsverfahrens der Braunkohle darstellt, also auf Verwendung der dort üblichen Dampftrockner hinausläuft, scheiden sofort als nicht konkurrenzfähig aus, da der Unterfeuerungsbedarf infolge der ungeheuren zu verdampfenden Wassermengen größer ist als die erzielte Produktion. Andere Verfahren gehen von einem auf irgendeine Weise gewonnenen Halbtrockengut aus, um dann die gleiche Dampftrocknung einsetzen zu lassen. Diese Verfahren können nur dann konkurrenzfähig sein, wenn es gelingt, ein billiges, nicht mit großen Trocknungskosten belastetes Halbtrockengut mit weniger als 40% Wassergehalt zu erzeugen, da die Dampftrockner absolut genommen einen zu geringen Wirkungsgrad für die Trocknung von Torf haben. Die Gewinnung eines billigen Halbtrockengutes mit so geringem Feuchtigkeitsgehalt hängt in der Hauptsache von gutem Wetter ab, ein Nachteil, der die dauernde wirtschaftliche Erzeugung von Torfbriketts in Frage stellen kann. Interessant erscheint vielleicht noch das Verfahren des schwedischen Ingenieurs Müller, der mit Hilfe von aus menschlichen Fäkalien gezüchteten Bakterien die Kolloide im Torf zerstört und eine weitergehende Verkohlung der Torfmasse unter Bildung eines Gases mit 50% Methan und 50% Kohlensäure und Verlust von 30% Torfsubstanz erreichen will. Die gewonnene Masse soll sich äußerst schnell auf dem Trocknenfeld oder auf künstlichem Wege auf 8–10% Wassergehalt heruntertrocknen lassen, um dann brikettiert zu werden. Dies Verfahren scheint zwar durchführbar zu sein, doch wirtschaftlich scheitert es an den ungeheuren Apparaturen, die zum Auffangen der entstehenden Gasmengen notwendig sind. Andere Wege schlägt das Steinertsche Verfahren ein, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es von einem auf dem Trocknenfeld gewonnenen Halbtrockengut mit 45–55% Wasser ausgeht. Ferner ist es dadurch gekennzeichnet, daß bei der künstlichen Trocknung das Trockengut in direkte Berührung mit dem Wärmeträger gebracht wird. Wärmeträger sind die Feuergase eines Gaswirbelbrenners und überhitzter Wasserdampf von atm. Spannung, der dadurch gewonnen wird, daß er ohne Zwischenschaltung eines wärmeübertragenden Mediums durch die heiße Flamme geblasen wird. Der überhitzte Wasserdampf dient gewissermaßen zur Aufschließung des Torfes, der infolge der kolloidalen Bindung des Wassers und der kapillaren Wirkung der Torfsubstanz der Trocknung großen Widerstand entgegensetzt. Der Wärmeverbrauch stellt sich ungefähr um 40–50% günstiger als bei den Abdampftrocknern. Das dritte Kennzeichen des Steinertschen Verfahrens ist die Vergasung des Unterfeuerungsbedarfes in einem Generator mit Urteergewinnung. Ein weiteres Kennzeichen besteht in der Verwendung von Brikettpressen, die mit $\frac{1}{4}$ des Druckes wie die Braunkohlenbrikettpressen arbeiten, dabei aber ein Produkt ergeben, welches fester ist als die Braunkohlenbriketts. Der benötigte Kraftbedarf beträgt etwa die Hälfte

desjenigen der Hochdruckpressen. Das Steinertsche Verfahren verspricht unter allen Umständen eine gute Wirtschaftlichkeit.

Die zweite Art der Veredelung ist die Torfverkokung. Torfkoks ist ein wertvolles Brennmaterial, das praktisch fast schwefelfrei, und, wenn aus gutem Hochmoortorf gewonnen, sehr aschearm ist. Er läßt sich als Ersatz für die teure Holzkohle im Hüttenbetriebe, in Kupferschmieden, Schweißereien usw. verwenden. Im Vergleich zum Steinkohlenkoks ist das spez. Gewicht des gut versinterten Torfkokes fast das gleiche. Infolge seines hohen Wertes verträgt der Torfkoks unbedingt die Frachtkosten vom Gesteungsorte zu den Industriegebieten, wo er am meisten Verwendung finden kann. Bei dem geringen Gehalt des Torfes an fixem Kohlenstoff, welcher nur eine Koksabbeute von 30–35% ermöglicht, ist bei Torfverkokungsverfahren eine weitgehende Ausbeutung an Nebenprodukten zu verlangen, wenn sie wirtschaftlich arbeiten sollen. Gewinnbare Nebenprodukte sind Teer, Ammoniak, Essigsäure und Methylalkohol. Die größte Bedeutung hat die Teer- und Ammoniakgewinnung. Der Teer soll in seiner wertvollsten Form, d. h. möglichst unzersetzt als Urteer gewonnen werden. Die erzielbare Ausbeute ist um so größer, je weniger der Teer zersetzt wird. Die meisten Hochmoortorfe haben einen Teergehalt von 10–13%, bezogen auf lufttrockenes Material, wovon sich in Schachtöfen mit Innenbeheizung bis zu 80% gewinnen lassen. Bei Untersuchung eines Niedermoores wurden bis zu 27% Teer gefunden. Untersuchungen des Torfteeres ergaben: 15% Paraffin, 15% viskose Öle, 12% nichtviskose Öle und 41% Phenole. Hieraus läßt sich der Wert des Torfteeres erkennen. Der Torf enthält 1,5–3% Stickstoff, also bedeutend mehr als Steinkohle. Bei Zusatz von Wasserdampf, der das Ammoniak schützend einhüllt, läßt sich eine Ausbeute von 40–54% des gesamten Stickstoffes erzielen.

Die Torfverkokungsverfahren reichen noch viel weiter zurück als die Brikettierungsversuche, und es ist interessant, den Weg von der Meilerverkokung über die einzelnen Schachtöfen- und Retortensysteme zum heutigen Stand zu beobachten. Hervorgehoben sollen nur werden die Verfahren von Ziegler, Bamme und Wieland. Die beiden ersteren brachten technische Fortschritte, scheiterten aber an ihrer Unwirtschaftlichkeit. Die Wielandsche Anlage befindet sich seit Jahren in Betrieb. Zu tadeln daran ist, daß infolge weitgehender Zersetzung nur 2–3% stark vercrackten Teeres gewonnen werden und die Verkokung zu rigoros vorgenommen wird, so daß das feste Gefüge der aufgegebenen Torfsoden durch den plötzlich sich entwickelnden Wasserdampf gesprengt wird und sich ein zu lockerer Koks ergibt.

Das Steinertsche Verkokungsverfahren hat sich von außen beheizten Retorten oder Kammern abgewandt und benutzt einen Schachtöfen mit Innenbeheizung, bei dem also die Wärme nicht durch Strahlung und Leitung, sondern durch heiße Gase an das zuerst zu entschwelende und dann zu verkokende Material herangebracht wird. Durch Benutzung von hochüberhitztem Wasserdampf (bis zur Zersetzungstemperatur) und Führung des zu entschwelenden Gutes im Gegenstrom zum Wärmeträger wird die Destillation sehr schonend vorgenommen, so daß der Teer als Urteer anfällt. Es wurden Teerausbeuten von 9–10% erzielt. Die Vertrocknung geschieht in ähnlicher Weise wie bei dem Steinertschen Brikettierungsverfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß sie nicht in einer Trockentrommel, sondern in der oberen Zone des Verkokungssofens vor sich geht. Sie ist so schonend, daß die Soden nicht zersprengt und gelockert werden. Deshalb ergibt sich bei Verwendung eines gut gesinterten Maschinentorfes ein fester Koks. Es ist möglich, Halbkoks oder auch vollständig ausgegarten Koks zu erzeugen. In letzterem Falle ist es möglich, Ammoniak in der oben angegebenen Weise und Menge zu gewinnen. Die Torfverkokung und anschließend die Verarbeitung der Nebenprodukte ist ein Gebiet, auf welchem noch ausdauernde Arbeit nötig ist und sich voraussichtlich noch schöne Erfolge erzielen lassen.

Diskussion:

Fürth fragt den Votr. nach den wirtschaftlichen Verhältnissen bei dem Verfahren von Steinert und dem Madruckverfahren.

Steinert schildert die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Verfahren.

Theiler bemerkt, daß die Madruckbriketts etwa 50% Wasser haben. Er fragt ferner an, ob die Steinertbriketts mit Bindemittel hergestellt sind, und aus welchem Material der Verkokungsschachtöfen hergestellt ist.

Steinert verneint die erste Frage und teilt mit, daß die Schachtöfen mit zweierlei Material ausgemauert sind.

Geh.-Rat Prof. Dr. Franz Fischer, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr: „*Über die neuere Entwicklung der Urteergewinnung und die weitere Verarbeitung der Urteere*“.

Vortragender gibt zunächst einen Überblick über die verschiedenen Methoden der Urteergewinnung aus Steinkohle und Braunkohle und zeigt mit Hilfe von Lichtbildern die zurzeit bestehenden und im Bau begriffenen industriellen Anlagen. Es handelt sich um drei prinzipiell verschiedene Wege, Drehofenanlagen, ferner Gaserzeuger und Feuerungsanlagen, welche für Urteergewinnung eingerichtet sind. Er bespricht die Verarbeitung der Urteere durch Destillation, ein neues physikalisches Verfahren zur Trennung der Kohlenwasserstoffe von den Phenolen und die Umwandlung der Phenole in Benzol und

Toluol. Es wird in Zukunft möglich sein, nicht nur wie bisher, Benzol aus Steinkohle und Benzin aus Braunkohle zu gewinnen, sondern auch außerdem Benzin aus Steinkohle und Benzol aus Braunkohle.

Diskussion:

Weber fragt an, was sich aus dem Schwefel bildet, ob etwa Schwefelwasserstoff. Fischer bejaht dies.

Sander fragt mit Bezug auf die mitgeteilte Ausbeute von 50%, was mit dem Rest der Phenole geschieht.

Fischer teilt mit, daß Methan gebildet wird, daß aber die Kresole schon 25% Wasser enthalten, daß aber bei Verwendung von reinem o-Kresol 100% Ausbeute erhalten worden sind.

Auerbach erkundigt sich nach den Unterschieden zwischen dem Braunkohlen- und dem Erdölbenzin.

Glud teilt mit, daß das Kohlenbenzin mehr ungesättigte Verbindungen enthält und daher bessere Reinigung erfordert.

Mallison fragt an, ob sich aus den 70fach verdünnten Generatorgasen Benzin mit aktiver Kohle gewinnen läßt.

Fischer beantwortet dies dahin, daß dies zwar möglich ist, aber zu große Apparate erfordern würde, die eine Rentabilität in Frage stellen.

Arnemann macht Mitteilungen über ein neues Verfahren zur Verschmelzung von Kohle, das schonender mit der Kohle umgeht und daher einen Teer mit viel Paraffin, etwa 40%, und nahezu kein Benzin und einen harten Koks liefert.

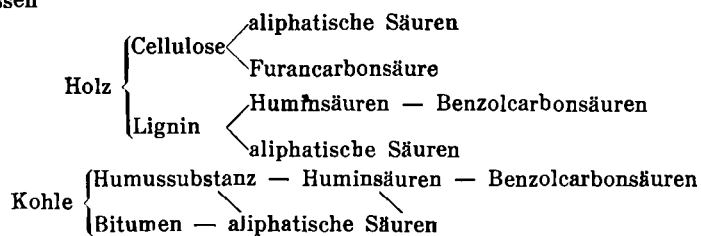
Müller fragt nach den gebildeten Methanmengen.

Fischer antwortet, daß dies nicht quantitativ bestimmt worden ist.

Berger fragt an, ob das gebildete Benzol frei von Schwefelkohlenstoff ist, was Fischer bejaht.

H. Schrader, Mülheim-Ruhr: „Über die chemische Behandlung fester Brennstoffe unter Druck“.

Oxydation mit Luftsauerstoff und Reduktion mit Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Formiat sind die Wege, auf denen man bisher versucht hat, durch chemische Behandlung unter Druck die festen Brennstoffe in hochwertigere Produkte überzuführen. Die Druckoxydation verläuft bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen, soweit bisher bekannt, nur in einer Richtung (nämlich z. B. Paraffin — wasserunlösliche Fettsäuren — wasserlösliche Fettsäuren), bei aromatischen Kohlenwasserstoffen dagegen je nach der Natur der betreffenden Verbindungen in verschiedener Weise. Es kann stattfinden: 1. Oxydation von Seitenketten, 2. Oxydation von Ringen, 3. Oxydation zu Chinon. Über die Leichtigkeit, mit der die verschiedenen Verbindungen der Druckoxydation unterliegen, läßt sich ganz allgemein sagen, daß dieselbe der Entzündungstemperatur parallel geht. Komplizierter als die Druckoxydation der Kohlenwasserstoffe verläuft die der Phenole. Neben dem oxydativen Abbau geht dabei nämlich eine Kondensation zu höher molekularen Stoffen einher. Noch mannigfaltiger sind naturgemäß die Vorgänge, die sich bei der Druckoxydation des Holzes und der Kohlen abspielen. Man kann dieselben folgendermaßen zusammenfassen



Auffallenderweise wurden beim Lignin nicht nur etwa ein oder zwei für den Bau desselben charakteristische Benzolcarbonsäuren gefunden, sondern nahezu die ganze Reihe derselben. Ihre Entstehung durch glatte Oxydation des Lignins ist nicht anzunehmen. Eine Erklärung liefert die phenolische Natur des Lignins, infolge deren zunächst Kondensationsprodukte auftreten, aus deren Abbau dann die verschiedenen Benzolcarbonsäuren resultieren. Das entsprechende gilt für den Abbau des aus dem Lignin entstandenen Humusanteils der Kohlen.

Die öligen Hydrierungsprodukte der Kohlen, die man durch Druckoxydation mit Kohlenoxyd und Wasser erhält, sind noch sauerstoffhaltig. Sie dürften im wesentlichen aus hydrierten Phenolen bestehen, denn einerseits bilden sie sich im wesentlichen aus dem Humusanteil der Kohlen, der phenolischen Charakter hat, und andererseits lassen sich höhere Phenole durch die entsprechende Druckbehandlung in alkalilösliche, sauerstoffhaltige Öle überführen.

Der Humusanteil der Kohle spielt also sowohl bei der Druckoxydation als auch bei der Hydrierung der Kohle eine besondere Rolle, indem derselbe im ersteren Falle die Stammsubstanz der Benzolcarbonsäuren, im letzteren im wesentlichen den ölliefernden Stoff darstellt.

Dr. Paul Damm, Mitarbeiter am schlesischen Kohlenforschungsinstitut in Breslau: „Über Öle aus oberschlesischer Steinkohle“.

Von den zahlreichen Lösungsmitteln, mit denen man bisher Steinkohlen behandelte, zeichnen sich Pyridin, Chinolin und Phenol durch eine besonders große Löslichkeit aus. Die Ansicht der meisten Autoren, daß diese Flüssigkeiten nicht nur lösend, sondern auch chemisch verändernd auf die Kohlen einwirken, wird, wenigstens für das

Pyridin, vom Vortragenden nicht geteilt. 500 kg oberschlesische Steinkohlen der Rybniker Gewerkschaft wurden im Breslauer Kohlenforschungsinstitut in einem eigens für diese Zwecke gebauten Apparate mit einem Pyridinbasengemisch zunächst kalt, dann heiß extrahiert. Temperaturen von über 100° wurden während des gesamten Extraktionsprozesses vermieden, um Zersetzungen auf alle Fälle zu verhindern. In Berührung mit dem Lösungsmittel dehnte sich die Kohle auf das Mehrfache ihres ursprünglichen Volumens aus und verlor völlig ihr festes Gefüge. Der vom Basengemisch befreite Extrakt stellte ein lockeres braunes Pulver dar, die Ausbeute betrug etwa 10% der Kohlensubstanz. Die weitere Zerlegung des Pyridinextraktes geschah mit kaltem Äther, dabei wurden etwa 23% des Pyridinextraktes gelöst. Durch Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure wurden organische Säuren, Phenole und Basen abgetrennt. Über die Phenole und Säuren der Steinkohlen hat Prof. Dr. Hofmann bereits früher berichtet. Zwei Säuren und ein Phenol wurden aus dem vorliegenden Gemenge der sauren Anteile der Steinkohlen mit Sicherheit herausgeholt. Die nach der Entfernung der sauren und basischen Stoffe zurückbleibenden Neutralöle bestehen fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen. In ihrer Gesamtheit haben sie große Ähnlichkeit mit dem russischen Erdöl und mit den Neutralölen des Urteers. Sie wurden durch die Destillation unter vermindertem Druck in vier 50%-Fraktionen, die von 100–300° siedeten, zerlegt. Die erste und zweite Fraktion waren flüssig, Fraktion III war mit Kristallen durchsetzt, Fraktion IV hatte harzartigen Charakter, und der Destillationsrückstand bildete ein hartes, glänzendes, schwarzes Pech. Die bei 2 mm bis 200° siedenden Öle wurden nach dem Edleuanverfahren in gesättigte und ungesättigte Verbindungen zerlegt, während die höher siedenden Öle zunächst durch Areton von den festen Bestandteilen befreit wurden. Durch zahlreiche Destillationen wurden die gesättigten und ungesättigten Verbindungen und die festen Kohlenwasserstoffe in einzelne Fraktionen zerlegt. Die gesättigten Öle gehören der Reihe $C_{12}H_{22}$ an, es liegen also wahrscheinlich Naphthene vor, und zwar durchhydrierte und substituierte Abkömmlinge des Naphthalins, Anthrazens usw. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, unter denen sich Pikratbildner befinden, sind anscheinend teilweise hydrierte Derivate derselben aromatischen Verbindungen. Die festen Anteile, die durch Aceton abgeschieden wurden, sind Paraffine mit 21–27 Kohlenstoffatomen.

Die geringen zur Verfügung stehenden Materialmengen ließen eine genaue Konstitutionsbestimmung bisher nicht zu.

Dr.-Ing. Max Moeller, Berlin-Siemensstadt: „Technische Gasanalyse auf elektrischem Wege“.

Neben den chemischen Methoden der technischen Gasanalyse gibt es auch eine ganze Reihe von Möglichkeiten, um auf physikalischem Wege Gaszusammensetzungen festzustellen. Die letztgenannten Methoden haben besondere Wichtigkeit, wenn sich in dem Gasgemisch eine Komponente durch ihre physikalischen Eigenschaften besonders auszeichnet, wie z. B. die Kohlensäure in den Rauchgasen, der Wasserstoff im Generatorgas usw. Unter den physikalischen Eigenschaften, welche hierfür in Frage kommen, seien besonders die Dichte, die innere Reibung und das Wärmeleitvermögen genannt. Letzteres ist neuerdings von Siemens & Halske zur Herstellung von Betriebsinstrumenten für gasanalytische Zwecke benutzt worden. Unter Wärmeleitvermögen versteht man im Gegensatz zu Strahlung und Konvektion diejenige Form der Wärmeübertragung durch das Gas, bei welcher der Energieaustausch von Molekül zu Molekül erfolgt. Sie ist unabhängig vom Druck und hat, wenn man Luft = 100 setzt, für nachstehende technische wichtige Gase folgende Werte:

Wasserstoff	700	Stickstoff	100
Kohlensäure	59	Sauerstoff	101
Kohlenoxyd	96	Schwellige Säure	34

Man kann also z. B. die Kohlensäure in den Rauchgasen sehr gut nach dieser Methode messen, da die übrigen Bestandteile des Gases ein unter sich ungefähr gleiches und von demjenigen der CO_2 um 40% abweichendes Wärmeleitvermögen haben. Die Messung des Wärmeleitvermögens geschieht bei diesen Apparaten in sehr einfacher Weise. In zwei zylindrische Bohrungen eines Metallklotzes ist je ein dünner Platindraht axial ausgespannt; dieser wird elektrisch auf eine geringe Übertemperatur, etwa 100° C, erhitzt. Die eine der Bohrungen ist abgeschlossen und mit Luft gefüllt, durch die andere streicht in langsamem Strom z. B. das Rauchgas, wenn es sich um einen Apparat zur Bestimmung der CO_2 handelt. Infolge schlechteren Wärmeleitvermögens der Kohlensäure wird der vom Rauchgas umspülte Draht heißer als der andere, was elektrisch gleichbedeutend ist mit einer Vergrößerung seines Widerstandes. Diesen mißt man in sehr ähnlicher Weise wie bei den Widerstands-Thermometern schon lange üblich, in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung und gewinnt damit alle Vorteile der elektrischen Meßmethode: beliebige Fernübertragung, große Anzeigeeinstrumente am Heizerstand, Registrierung im Zimmer des Betriebsleiters, event. gleichzeitig mit Abgastemperatur usw. auf einem Diagramm. Die Apparate sind außerordentlich einfach und zuverlässig; es ist nur notwendig, den Draht mit einer konstanten Stromstärke zu erhitzen und das Rauchgas in irgendeiner Form (durch Wasserstrahlpumpe, Schornsteinzug, Ventilator) vorbeizuleiten. Apparate werden vorgeführt für CO_2 im Rauchgas und für H_2 im Generatorgas und Gichtgas. Weitere Apparate für andere Zwecke sind in Vorbereitung. Die Meßmethode verdient wegen ihrer Ein-

fachheit und Eleganz weiteste Verbreitung; sie ist ausführbar mit Gasmenngen von 2–3 ccm, event. noch weniger. Auch für wissenschaftliche Zwecke ist sie daher sehr gut benutzbar.

Diskussion:

Landsberg fragt an, ob der Apparat auch zur Bestimmung von Schlagwettern in Kohlengruben zu verwenden ist.

Möller weist auf die Empfindlichkeit des Apparates hin, der zurzeit eine Verwendung in der Grube ausschließt.

Fürth erwähnt einen vor längerer Zeit in England gebauten Apparat von Levy, der auf dem Prinzip der Widerstandsveränderung beruht. Er bedauert ferner, daß der Apparat zur fortlaufenden Stickstoffbestimmung im Leuchtgas nicht verwendbar ist.

Eine aus der Versammlung gestellte Anfrage über die Genauigkeit des Apparates beantwortet Möller dahin, daß 0,01% H_2 bestimmbar sind.

Schrader fragt, ob man mit dem Apparat Methan und seine Homologen bestimmen und so auch das mittlere Molekulargewicht der Methankohlenwasserstoffe feststellen kann. Möller verneint dies.

Weiter wird gefragt, ob man Sauerstoff im Wasserstoff und Wasserstoff im Sauerstoff bestimmen kann.

Fester will wissen, ob man Blausäure in Luft bestimmen kann. Möller erwidert, daß die Empfindlichkeit des Apparates nicht ausreicht.

III. Sitzung am Freitag, den 9. Juni 1922, nachm. 2,30 Uhr.

Eröffnung der Sitzung um 2,30 Uhr.

Es gelangen folgende Themen zum Vortrag:

Dr. Kurt Bube, Heidelberg: „*Verarbeitung von Braunkohlenteer*“.

Als Gründe für die Schwierigkeiten, Braunkohlengeneratorteer nach den bisher üblichen Verfahren aufzuarbeiten, werden die einzelnen störenden Momente, Wassergehalt des Teeres, hoher und wechselnder Kreosotgehalt, der Asphaltgehalt, Wechsel in Paraffingehalt und die Schwierigkeiten, gutes Handelsparaffin herzustellen, aufgeführt.

Die Entfernung des Kreosotgehalts erfordert große Mengen Chemikalien und führt bei sehr unreinen Teeren zu ungünstiger Zerlegung in kreosotreichen und kreosotarmen Anteil. Das Alkoholverfahren kann an letzterer Tatsache nichts ändern. Der Versuch, die Verbraucher an ungereinigte Treiböle zu gewöhnen, mußte aufgegeben werden. Ein Verarbeitungsweg, der sich an die Mängel des Generatortees nicht stößt, würde der Entwicklung der Ölerzeugung aus Kohle förderlich sein. Es sind, im wesentlichen nach den in der Ztschr. f. angew. Chem. Heft 53, 1921 von Dr. Bergius beschriebenen Methoden, ein sehr minderwertiger und ein zweiter Braunkohlengeneratorteer mittlerer Qualität nach dem Berginverfahren diskontinuierlich und kontinuierlich bei etwa 450° unter einem Wasserstoff-Anfangsdruck von 50 Atmosphären bearbeitet worden. Dabei ist im ersten Arbeitsgang eine Aufspaltung nach $\frac{1}{3}$ Motorbetriebsstoff, $\frac{1}{3}$ Öl zwischen 210–300° siedend und $\frac{1}{3}$ Rückstände erzielt worden. Die erneute Behandlung der Rückstände ergab wiederum die gleiche Aufspaltung, so daß sich die Zerlegung praktisch ohne Anfall von Rückstand (Heizöl) durchführen läßt. Die bei Zimmertemperatur starren Ausgangsstoffe erscheinen nach der Behandlung als dünnflüssige Öle. Die Raffination zu farblosem Motorbetriebsstoff oder schwach gefärbten zwischen 210 und 300° siedenden Ölen, die demonstriert werden, verlangt geringe Mengen Natronlauge und Schwefelsäure, die in sehr günstigem Verhältnis zu dem bei der Reinigung der Rohstoffe nötigen Mengen stehen. Auch die bei der Chemikalienbehandlung entfernten Verunreinigungen sind erneuter Berginisierung zugänglich, so daß sich die Reinigungskosten auf den Chemikalienbedarf und die Kosten erneuter Berginisierung beschränken. Eine Entwertung durch Erzeugung minderwertiger Endprodukte ist nicht in Rechnung zu stellen. Die Wirkung der Druckwärmebehandlung mit Wasserstoff kennzeichnet sich nicht nur im Chemikalienverbrauch der Erzeugnisse, sondern auch in der beträchtlichen, dem Sauerstoffgehalt der Rohstoffe entsprechenden Wasserbildung bei der Reaktion.

Die Versuche waren auf Auffindung günstiger Reaktionsbedingungen für den besonderen Fall des Braunkohlengeneratortees gerichtet. Der Braunkohlenschwelteer steht zwischen Generatorteer und Erdölprodukten, von denen derzeit monatlich 500 t durch einen Apparat technischer Abmessungen, bei Tagesdurchsätzen von 10–40 t je nach Arbeitszeit laufen. Schwelteer wird sich entsprechend verhalten. Nachdem Generatorteer im 5 l-Apparat und im 70 l-Apparat, in diesem bei einer Tagesleistung von 1000 kg, besondere erschwerende Verhältnisse nicht auswies, wird seine Berginisierung demnächst auch in technischem Ausmaß durchgeführt werden.

Dr.-Ing. Hans Tropsch, Mülheim-Ruhr: „*Über die Zusammensetzung des Montanwachses*“.

Vortr. hat in Gemeinschaft mit Dr. A. Kreutzer die sauren Bestandteile des Rohmontanwachses aus mitteldeutscher Braunkohle, von denen man bisher annahm, daß sie nur aus freier und veresterter Montansäure bestehen, eingehender untersucht und nachgewiesen, daß im Montanwachs außer der Montansäure, deren Formel zu $C_{29}H_{58}O_2$ sichergestellt wurde, noch andere ihr sehr ähnliche Säuren vorhanden sind.

Die aus Riebeckischem Rohmontanwachs isolierten Säuren wurden mit Methylalkohol verestert und die Methylester einer viermaligen fraktionierten Destillation bei 5 mm Druck unterworfen.

Aus der von 265–267,5° siedenden Esterfraktion wurde nach dem Verseifen eine Säure vom Äquivalentgewicht 409,2 erhalten, von der durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat kleinere Mengen von Säuren mit niedrigeren und höheren Äquivalentgewichten abgetrennt werden konnten. Die Hauptmenge der Säure besaß jedoch das Äquivalentgewicht 410,8 und erwies sich bei der nochmaligen fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat als vollkommen einheitlich. Es liegt hier somit eine Säure $C_{27}H_{54}O_2$ mit dem berechneten Äquivalentgewicht 410,43 vor, für die der Name Carbocerinsäure vorgeschlagen wird. Die Säure schmilzt bei 82° und kristallisiert aus Essigester in zu Büscheln vereinigten Nadelchen.

Aus der von 277,5–280° bei 5 mm Druck siedenden Esterfraktion wurde nach dem Verseifen eine Säure isoliert, deren Äquivalentgewicht (430,4) zwischen dem der Säuren $C_{28}H_{56}O_2$ und $C_{29}H_{58}O_2$ lag. Durch dreimalige fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat konnte dieses Säuregemisch in die Säure $C_{29}H_{58}O_2$ (Äquivalentgewicht ber. 438,46, gef. 439,0) und die Säure $C_{27}H_{54}O_2$ (Äquivalentgewicht 410,43) getrennt werden. Eine Säure $C_{28}H_{56}O_2$ ist somit im Montanwachs nicht vorhanden, so daß der Montansäure die Formel $C_{29}H_{58}O_2$ zukommen muß. Diese Säure kristallisiert aus Essigester wie die Carbocerinsäure in zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die von 86 bis 86,5° schmelzen. Für die Montansäure wurde früher oft ein auf die Formel $C_{29}H_{58}O_2$ stimmendes Äquivalentgewicht und ein Schmelzpunkt von 84° gefunden, was sich nun zwanglos durch das gleichzeitige Vorhandensein der Carbocerinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ erklären läßt, die von der ihr so ähnlichen Montansäure nur sehr schwer abzutrennen ist. Ein Versuch zeigte, daß ein Gemisch von gleichen Teilen reiner Carbocerinsäure und Montansäure, dessen Kristallisationsvermögen gegenüber dem der reinen Säuren stark vermindert ist, einen Schmelzpunkt von 84° besitzt. Außer Carbocerinsäure und Montansäure wurden im Montanwachs geringe Mengen einer bei 78° schmelzenden Säure $C_{25}H_{50}O_2$ aufgefunden; außerdem sind wahrscheinlich auch Säuren mit höherem Äquivalentgewicht, als der Montansäure zukommt, vorhanden.

Diskussion:

Pfaff macht verschiedene Einwände geltend. Die Verseifung im Autoklaven erscheint nicht einwandfrei. Die Kalilauge war sehr stark (25–28%ig). Die Temperatur war bei dem Druck von 10 Atm. sicher höher als die gemessene von 165°. Die Reaktion von Hell kann eingetreten sein, und die Alkohole, die bei der Verseifung entstanden sind, können zur Säure oxydiert worden sein. Selbst wenn die Verseifungsmethode einwandfrei wäre, so müßten von der Säure C_{27} etwa gleiche Mengen im Montanwachs enthalten sein wie von der Säure C_{29} , was auf Grund der Versuche von Pfaff absolut nicht zutrifft. Wenn niedrige Säuren im Montanwachs noch enthalten sind, kann ihre Menge nur sehr klein sein. Ferner bedarf die Bestimmung des Molekulargewichts einer sorgfältigen Nachprüfung. Direkte Titration ergibt nach Pfaffs eigenen Versuchen zu hohe Werte durch Bildung der Äthylester beim Lösen in Alkohol nach Holde. Verseifung mit überschüssiger Lauge und Zurücktittieren mit Säure ergibt meist Werte, die um 5–10 Einheiten niedriger liegen als die der direkten Titration. Die Bestimmung des Mol.-Gew. aus der Verseifungszahl der beständigeren Ester erscheint sicherer, da die freie Säure ziemlich unbeständig ist.

Tropsch: Die Verseifung im Autoklaven ging ohne Zersetzung vor sich, da nach der Reaktion kein Druck vorhanden war. Die Säuren wurden in der nach der Verseifungszahl zu erwartenden Ausbeute erhalten. Ein Versuch unter gleichen Bedingungen mit reinem Melisoylalkohol ergab keine Säurebildung. Die Temperaturmessung war sehr genau und wurde kontrolliert, die Druckmessung ergab, des Instrumentes wegen, das verwendet wurde, nur ungefähre Werte. Nach seinen Versuchen sind Carbocerinsäure und Montansäure in ungefähr gleichen Mengen im Montanwachs, während sich von der Säure $C_{26}H_{50}O_2$ nur geringe Mengen finden. Die Bestimmung des Äquivalentgewichts wurde in neutralisiertem oder eben alkalischem Alkohol vorgenommen und es wurden scharfe, immer gut übereinstimmende Werte erhalten. Einem um 14 Einheiten höheren Äquivalentgewicht mußte die Bildung von ungefähr 3% Estern entsprechen, was nicht anzunehmen ist. Bei den niederen Temperaturen, bei denen gearbeitet wurde, kann auch eine Zersetzung der Fettsäuren nicht eintreten sein.

Bahr fragt nach der Formel der Cerotinsäure.

Pfaff gibt hierüber Auskunft.

Dr. Eichwald, Hamburg: „*Die Wirkung von Glimmentladungen auf freie Fettsäuren und ihre Glyceride*“.

Diskussion:

Ruhemann. Die Arbeit erinnert an die Polymerisation ungesättigter Säuren im Licht. Er hält es für wichtig, zur weiteren Klärung Versuche mit ähnlichen Stoffen vorzunehmen, z. B. Zimtsäure, die bei Licht ja bekanntlich polymerisiert, ebenfalls Glimmentladungen auszusetzen, um Analogien festzustellen.

Eichwald teilt mit, daß er bereits früher mit Zimtsäure gearbeitet hat, die Versuche dann aber abgebrochen und für überholt gehalten hat, als er bei seinen Versuchen mit Ölsäure Stearinsäure erhielt. Er gedenkt, Versuche mit Zimtsäure jetzt wieder aufzunehmen, um auf diesem Wege zur Hydrozimtsäure zu gelangen.

Landsberg fragt an, ob das mitgeteilte Verfahren mit den bekannten Fetthärtungsverfahren in Wettbewerb treten kann.

Eichwald verneint, für die technische Fetthärtung kommt das Verfahren nicht in Frage, da in der Stickstoffatmosphäre eine Härtung durch die eintretende Polymerisation nur bis zu einem bestimmten Grade stattfindet.

Vogel teilt hierzu mit, daß de Hemptinne ein Patent genommen hat auf die Härtung von Ölsäure durch Glimmentladungen mit Wasserstoff, er erhielt aber nur Ausbeuten an Stearinsäure bis zu 20%, da sich durch die eintretende Polymerisation immer unerwünschte Nebenprodukte (hochmolekulare, zu Schmierzwecken wohl geeignete Produkte) bildeten.

S. Ruhemann, Charlottenburg: „Beiträge zur wissenschaftlichen Aufklärung des Braunkohlenteers“.

Der Vortrag bringt einen Bericht über die im Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Charlottenburg im Gange befindlichen Arbeiten, welche die möglichst weitgehende Trennung der Inhaltsstoffe des Braunkohlenteers zum Gegenstand haben. Eine kurze Mitteilung über die wesentlichen Ergebnisse dieser Forschungen, die bislang gezeitigt wurden, ist vor einigen Monaten in den Berichten der Deutschen chem. Ges. Bd. 44, S. 2565, veröffentlicht worden. Seitdem sind diese Arbeiten fortgeführt und die mit Wasserdampf von 100° nicht flüchtigen Anteile des Teers in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Besonders ist man gegenwärtig damit beschäftigt, die im Neutralöle enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht, wie früher, durch Zerstörung mittels Salpetersäure zu entfernen, sondern sie in der Form von Additionsprodukten, unter anderm mit Quecksilbersalzen, abzutrennen. Soweit die darauf hinielenenden Versuche reichen, eignet sich für diesen Zweck das Quecksilberacetat (Balbiano) nicht so gut, wohl aber das entsprechende Chlorid, das K. A. Hofmann u. Sand für ihre Arbeiten über Quecksilberverbindungen aus reinen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Erfolg angewendet haben. Das gleichartige Verfahren ist auch für Erdöle bereits angewendet und bietet weitgehende neuartige Möglichkeiten zur Einsichtnahme in die Zusammensetzung dieser Stoffe (Reinigung und Zerlegung).

Diskussion:

Schnell weist darauf hin, daß der Teer von Schott u. Gen., Jena, der als ein Mittelding zwischen Generator- und Urteer anzusprechen ist, einer der besten in Deutschland ist und sich für die mitgeteilten Versuche als Ausgangsmaterial vorzüglich eignen würde.

Tausz fragt an, warum Ruhemann Quecksilberacetat als ungeeignet für die Trennung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ansieht. Tausz hat damit gute Erfolge gehabt, er weist auf seine Veröffentlichung in der Chemiker-Ztg. hin, in der er ungesättigte Verbindungen hinsichtlich ihrer Reaktion mit Quecksilberacetat in vier Gruppen eingeteilt hat.

Ruhemann fragt Tausz, ob er seine Untersuchungen mit reinen Substanzen oder mit Gemischen, wie sie in den Teerölen vorliegen, gemacht hat.

Tausz teilt mit, daß er zuerst mit reinen Produkten gearbeitet hat und dann zu Gemischen übergegangen ist.

Glud fragt an, ob die Carbonsäureesterermethode geeignet ist, um Phenole quantitativ in Braunkohlenurteeren zu bestimmen.

Ruhemann teilt mit, daß er keine Versuche in quantitativer Richtung angestellt hat.

Dr. F. Frank, Berlin, „Über die Erhebungen, betreffend Ausdehnung des Begriffs „Mineralöl“ und Beschlüßfassung darüber“.

Vortr. referiert im Anschluß an seinen vorjährigen Bericht (Ztschr. f. angew. Chem. 34, 497 [1921]) über die Umfragen, die in Fachkreisen gehalten worden sind, um den bestehenden Gebrauch für die Begriffsdefinition festzulegen. Die Ergebnisse der Rundfrage gehen daraufhin hinaus, daß ein Teil der befragten Stellen wünscht, daß die Begriffsbestimmung „Mineralöl“ auf Erdöl beschränkt wird, während ein anderer Teil alle Kohlenwasserstoffe, die der destruktiven Destillation der aus dem Mineralreich stammenden Rohstoffe ihre Herkunft verdanken, als Mineralöle zu bezeichnen wünscht. Eine Anzahl von rein sachlichen Stellungnahmen geht eindeutig dahin, daß die im Anfang gegebene Begriffsumgrenzung die richtige ist und daß sie nur noch schärfer und sachlicher gefaßt werden müsse.

Da für diese Anschauung die Mehrheit der befragten Stellen ist, und da auch die gesamte zugängliche Literatur eindeutig die Definition bestätigt, so wird folgende Begriffsumgrenzung zur Festlegung vorgeschlagen, wobei ausdrücklich und wiederholt darauf hingewiesen wird, daß es sich nicht um eine Ausdehnung oder künstliche Auslegung des Begriffes „Mineralöl“ handelt, sondern um eine Kennzeichnung des bestehenden, handelsüblichen und technisch und wissenschaftlich literarisch festgestellten Begriffes:

Vorschlag zur Resolution: über die Kennzeichnung des Begriffes „Mineralöl“.

Unter dem Begriff „Mineralöl“ werden im allgemeinen Handelsgebrauch, ebenso wie in der wissenschaftlichen und technischen Literatur, allgemein diejenigen öltartigen Stoffe verstanden, die im Gegensatz zu tierischen und pflanzlichen Fettstoffen nicht verseifbar sind. Chemisch sind die Kohlenwasserstoffe¹⁾ vorwiegend aliphatischer

¹⁾ Diese Körperklasse ist dadurch im allgemeinen zu kennzeichnen, daß sie in 90%igem Alkohol wenig oder nicht löslich ist.

und naphthenischer, aber nicht aromatischer Natur. Sie entstammen dem Mineralreich, in dem sie fertig vorgebildet als Erdöle vorkommen oder aus dem sie durch destruktive Destillation der darin enthaltenen bituminösen Substanzen gebildet werden.

Steinkohlenteeröle, die vorwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen, gehören nicht zu den Mineralölen. Sie bilden eine für sich bewertbare und verwertbare Gruppe von Stoffen²⁾.

Die vorgeschlagene Resolution war schon vorher an die Mitglieder der Fachgruppe und besondere Interessenten verteilt worden und gelangte nach eingehender Diskussion zur Annahme.

J. Bronn, Charlottenburg: „Methan in Stahlflaschen“.

In der Zwischenzeit zwischen der vorjährigen und dieser Tagung unseres Vereins ist eine Anlage zur Gewinnung von Methan in Stahlflaschen in Betrieb genommen, die die erste ihrer Art sein dürfte. Das in den üblichen Stahlflaschen unter Druck von 150 Atm. stehende Methan³⁾ wird vermittels der bekannten Reduzierventile, wie sie das Drägerwerk in Lübeck liefert, entnommen. Wenn es darauf ankommt, Gas unter stets gleichbleibendem Drucke den Brennern zuzuführen, so kann man den Druckregler von Pintsch benutzen. Die Bauart der beiden Hilfsvorrichtungen wird erläutert.

Wie der Vortr. zeigt, kann in den meisten Gasbrennern das Methan ohne weiteres verwendet werden. Nur bei wenigen der Brenner neigt die Flamme zum Abreißen, was auf die geringe Verbrennungsgeschwindigkeit des Methans und die Nichtbrennbarkeit des zu stark mit Luft verdünnten Methans zurückzuführen ist. Wie der Vortr. an einer Reihe von Bunsenbrennern zeigt, lassen sich die Schwierigkeiten durch Aufsetzen von Hülisen oder Röhrchen auf die Brennermündung vollständig beheben und außerordentlich starke Heizwirkungen erzielen. Besonders demonstrativ war die Vorführung eines Intensiv-Steinbrenners, bei dem die Methanflammen an ihren Außenseiten abreißen, an den Innenseiten sich aber gegenseitig gegen das Abreißen schützten. Vorführung von mit Methan betriebener Preßgasbeleuchtung und von Lötkolbenbrennern mit atm. Verbrennungsluft, sowie von Methan-Sauerstoffflammen zum Schweißen von Kupfer, Messing und Aluminium.

Methan eignet sich zum Schweißen dieser Metalle besonders gut, weil wegen seines sehr hohen Heizwertes — 9200 W.E./cbm — seine Sauerstoffflamme „milder, weicher“ als die der übrigen Schweißgase ist. Auch zum autogenen Schneiden von Eisen beginnt man Methan zu verwenden. Vorführung eines mit Methan beheizten Brenners für die Setzmaschine der Firma Typograph, um die Zeitungsdruckereien bei Störungen in der Gasversorgung betriebsfähig zu erhalten. Verschiedene Wege, um das mitunter auftretende Einfrieren der Reduzierventile zu verhüten.

Das Methan ist fast völlig frei von Kohlenoxyd, also Selbstmordkandidaten werden davor gewarnt.

Will man Methan für die chemische Weiterverarbeitung in Methylchlorid, Methylalkohol und Formaldehyd verwenden, so empfiehlt es sich, die Verarbeitung am Orte der Methangewinnung vorzunehmen, um die Kosten für den Flaschentransport und für das Komprimieren zu sparen.

Die Gewinnung des Methans geschieht auf einer der Kokereien der deutschverbliebenen Rombacher Hüttenwerke nach Vorschlägen des Vortr., und die neue Industrie stellt eine Weiterausbildung der Nebenproduktengewinnung aus den Koksofengasen dar, indem diese der Einwirkung sehr tiefer Temperaturen unterworfen werden.

Bei einem der Haltepunkte dieser Einwirkung erhält man das Methan.

Referat Begriff „Mineralöl“: Die vorgeschlagene Resolution war schon vorher an die Mitglieder der Fachgruppe und besondere Interessenten verteilt worden und gelangte nach dem Referat und nach eingehender Diskussion zur Annahme.

Diskussion:

Rußig fragt an, wie das verwandte Methan hergestellt wurde. Bronn kann sich auf nähere Mitteilungen der Zeit wegen nicht einlassen, verweist aber auf die von Richter, Hamburg, erschienene Broschüre über Metallbearbeitung.

Fachgruppe für chem.-technologischen Unterricht.

Sitzung am Freitag, den 9. Juni, nachm. 3,15 Uhr.

Vorsitzender Prof. Dr. B. Rassow.

Anwesend 36 Mitglieder und Gäste.

Prof. Rassow erstattet einen Bericht über die Arbeiten der Fachgruppe im vergangenen Jahr und weist auf die Publikationen über die Ausgestaltung des chemisch-technologischen Unterrichts hin, die von seiten der Herren Binz, Wichelhaus u. a. m. besonders in der Ztschr. f. angew. Chem. erschienen sind.

Der Vors. gedenkt mit ehrenden Worten des verstorbenen früheren Vorstandsmitgliedes Prof. Knoevenagel, Heidelberg. Er teilt mit, daß der Altvorsitzende der Fachgruppe, Geh. Rat Wichelhaus, zu seinem Bedauern verhindert ist, an der heutigen Sitzung teilzunehmen.

²⁾ Steinkohlenteeröle können bei entsprechender Bearbeitung mineralölgleich sein (T. T. Öle), ebenso wie andererseits auch wirklich mineralische Öle in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können. Das älteste, aus der Patentliteratur gekennzeichnete technische Beispiel ist das Patent Meffert D.R.P. 99254 (Aromatisierung von Mineralölen und Verarbeitung schwerer Öle durch Hitze). Auch der Ölgasprozeß gehört hierhin.

³⁾ Methan wird geliefert von Fritz Hamm, G. m. b. H., Düsseldorf.

Der Kassenbericht liegt vor und wird genehmigt. Es wird beschlossen, als Fachgruppenbeitrag im laufenden Jahr M 10 von jedem Mitglied zu erheben.

Die satzungsgemäß ausscheidenden Herren Rassow, Kötzt, Precht und Bernthsen werden wiedergewählt und Dir. Dr. Quincke als Beisitzer neu hinzugewählt.

Der Vorsitzende teilt mit, daß für Zwecke von technologischen Exkursionen jährlich M 3000 als Erträge des Reisefonds der Jubiläumsstiftung vom Vorstande des Hauptvereins zur Verfügung gestellt werden. Durch eine Rundfrage bei den philosophischen oder naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universitäten ist festgestellt worden, daß fast an allen Universitäten technologische Vorlesungen mit Exkursionen gehalten werden, daß nur an sehr wenigen Universitäten Zuschüsse von Seiten der Unterrichtsverwaltungen gewährt werden und daß die Fakultäten sich bereit erklärt haben, die Auszahlung der Gelder an den betreffenden Dozenten zu bewirken und diesen zu veranlassen, einen kurzen Bericht über die Verwendung der Gelder zu erstatten. Es wird daraufhin beschlossen, in erster Linie die Universitäten zu berücksichtigen, die keinerlei Zuschüsse bekommen. Bei der daraufhin stattfindenden Verlosung ergibt sich, daß im laufenden Jahre die Universitäten Bonn, Köln, Kiel und Marburg je M 750 als Zuschuß für technologische Exkursionen für Chemiestudierende zugewiesen bekommen sollen.

Dr. H. Kessler, Köln, berichtet über den „Stand des Unterrichts in der chemischen Technologie an den deutschen Universitäten“ (s. Ztschr. f. angew. Chem. 35, 137). In der dort aufgeführten Tabelle ist noch nachzutragen, daß Prof. Biedermann ebenfalls an der Universität Berlin Vorlesungen über chemische Technologie gehalten hat, ebenso Prof. Heller an der Universität Leipzig. An der Universität Frankfurt wird in der Naturwissenschaftlichen Fakultät Technologie gelesen von Prof. Fester und Dr. Speyer, ferner in der Volkswirtschaftlichen Fakultät angewandte Bakteriologie und Warenkunde durch Prof. Becker.

Es findet eine lebhafte Aussprache statt, an der die Herren Großmann, Askenasy, Feist, Busch, Duisberg, Fester und Rassow teilnehmen. Die Fachgruppe befürwortet den Ausbau der chemischen Technologie an den Universitäten und beauftragt die Herren Kessler und Kötzt mit der Ausarbeitung einer Denkschrift, die den Kultusministerien der verschiedenen Bundesstaaten überreicht werden soll.

Da Prof. Berl. Darmstadt, nicht zugegen ist, berichtet Prof. Dr. B. Rassow über die „neuen Vorschläge bezüglich der Reform des technologischen Unterrichtes“, die von Prof. Dr. Agde in Cöthen gemacht und der Fachgruppe zur Beurteilung zugewiesen sind. Zu diesen Vorschlägen sind schriftliche Äußerungen der Herren Geheimrat Prof. Dr. Bernthsen, Prof. Kötzt, Direktor Dr. Claasen und Direktor Dr. Quincke eingegangen. Wenn auch manche Vorschläge von Agde beachtenswert sind, so kommt die Fachgruppe doch im Anschluß an die bei dem vorhergehenden Punkt der Tagesordnung geäußerten Meinungen zu der Ansicht, daß die weitgehende Spezialisierung, die in den Vorschlägen von Professor Agde gefordert wird, nicht in der Richtung einer guten wissenschaftlichen Durchführung der Chemiker liegen würde. Auch würde die Einrichtung besonderer Vorlesungen über die allgemeinen chemischen Arbeitsmethoden den Chemikern das Eindringen in die einschlägigen Verhältnisse kaum erleichtern, sondern es dürfte vorzuziehen sein, die allgemein technologischen Fragen gelegentlich der Besprechung der einzelnen Apparate im Gang der Vorlesung zu erörtern. Somit kann die Fachgruppe die Durchführung der Vorschläge von Prof. Agde nicht befürworten.

Prof. Dr. A. Kötzt, Göttingen, berichtet über „Neuerungen bezüglich der chemischen Technologie als Prüfungsfach“ im Doktorexamen, die in Göttingen eingeführt werden sollen. Die Herren Brand, Feist und Busch berichten über die Art und Weise, wie an ihren Hochschulen das Examen in Chemie und Technologie gehandhabt wird. Es wird beschlossen, von sämtlichen deutschen Universitäten die Studienpläne für Chemie, die Prüfungsordnungen für das Doktorexamen und die Bestimmungen über die Begutachtungen der Doktorarbeiten einzuholen und das Ergebnis einer Zusammenstellung dieses Materials in der Zeitschrift für angewandte Chemie zu veröffentlichen. Die Herren Kötzt und Kessler werden mit der Berichterstattung beauftragt.

Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig, berichtet über „die technisch-wissenschaftliche Lehrmittelzentrale und ihre Ziele zur Beschaffung von Hilfsmitteln des Vortrages“ (Tafeln, Lichtbilder, Textblätter, Konstruktionsvorlagen). Dr.-Ing. Lasche gibt noch eine Reihe von Erläuterungen über die Arbeitsweise der „T. W. L.“ und erklärt die Bereitschaft dieses Instituts, auch für den chemisch-technologischen Unterricht Hilfsmittel zu beschaffen und den Vertretern des Faches sowie durch sie auch dem Studierenden zugänglich zu machen. Prof. Pöschel weist darauf hin, daß an der Handelshochschule zu Mannheim eine große Sammlung von derartigem Material besteht und erklärt sich bereit, dieses Material mit der „T. W. L.“ auszutauschen.

Die Fachgruppe nimmt mit großem Dank davon Kenntnis, daß durch die „T. W. L.“ und indirekt auch durch die Handelshochschule in Mannheim sonst sehr schwer zu beschaffendes und gegenwärtig immer kostspieliger werdendes Unterrichtsmaterial bereitgestellt werden

wird und beauftragt Prof. Dr. Großmann, mit Dr.-Ing. Lasche die Vorarbeiten auf dem Gebiete der chemischen Technologie zu treffen

Fachgruppe für chemisches Apparatewesen.

Sitzung am Freitag, den 9. Juni, vorm. 9 Uhr.

Geschäftlicher Teil.

Vortragsteil: Prof. Dr.-Ing. Francke: „Über die Schmidtsche Heißdampfmaschine und ihre Verwendung in der chemischen Industrie.“

Dr. Winckel, Firma Benno Schilde, Maschinenbau A.-G., Hersfeld-Berlin: „Über die Bedeutung des Zerstäubungstrocknungsverfahrens für die chemische Industrie“.

Vortr. betont nach einer Einleitung zunächst kurz die wirtschaftlichen Vorteile des Trocknens wasserhaltiger Körper, insbesondere von Flüssigkeiten und Lösungen, ging dann über auf die Unterschiede zwischen den bisherigen Verfahren, Flüssigkeiten einzutrocknen, und den modernen Zerstäubungstrocknungsverfahren. Diese Vorteile kennzeichnen sich wie folgt:

1. Die natürlichen Charaktereigenschaften der einzutrocknenden Körper werden nicht verändert; die chemische Eigenart wird weitestgehend geschont.

2. Die Überführung aus dem flüssigen in den festen Zustand geht momentan vor sich. Das Trockengut wird nicht längere Zeit der Wärme, somit etwaiger Fermentation, ausgesetzt. Hiermit im Zusammenhang steht.

3. Aufrechterhaltung der kolloiden Eigenschaften der Körper, Verhinderung des Ranzigwerdens von Fetten, Verhinderung des Ausscheidens von Phlobaphenen aus Gerbstoffen und sonstigen Extrakten und Tinkturen, Verhinderung des Ausscheidens unlöslicher Sedimente aus Eiweißlösungen, gewissen Salzlösungen usw., Verhinderung der Entwicklung von Bakterien und Gärungserregern, die sich bei langsamer Eindampfung von Flüssigkeiten leicht einstellen. Aus dem Grunde sind die so hergestellten Trockenprodukte in ihrem ursprünglichen Lösungsmittel wieder leicht auflösbar und stellen alsdann eine Lösung von gleichen Eigenschaften, wie die ursprüngliche Flüssigkeit, dar.

4. Die hergestellten Trockenextrakte stellen Vollextrakte dar, aus denen die flüssigen Extrakte in genauen, stets gleichmäßigen Verdünnungen hergestellt werden, wodurch man stets eine gleichmäßige Dosierung der Lösung herbeiführt. So kann man eine Gerbstofflösung bei Auflösung fester Gerbstoffextrakte in Wasser stets gleichmäßig und von gleichem Standort herstellen, was im Vergleich zu flüssigen Gerbstoffextrakten, die durch Eindampfen erhalten sind und in denen eine Reihe von Ausscheidungen oder Umsetzungen stattgefunden hat, nicht der Fall ist.

5. Das Vermahlen des fertigen Trockenextraktes ist unnötig; das Produkt liegt in feinsten flaumiger Verteilung vor.

Zu diesen speziellen Vorzügen kommen noch einige allgemeine Vorteile zwischen der Aufbewahrung flüssiger oder extraktförmiger Körper und Lösungen und dem trocknen Extrakt: geringerer Raum, geringere Verfrachtungsspesen, geringes Gewicht des Verpackungsmaterials und Verbilligung desselben, Konservierung des Materials und Unmöglichkeit des Verderbens und Schwindens durch Gärung, Fermentation usw.

Nach diesen mehr allgemeinen Mitteilungen ging Dr. Winckel über auf die Spezialapparate, welche bisher bekannt wurden, die jedoch fast ausschließlich durch die Patentliteratur veröffentlicht sind. Hier handelt es sich um die Verfahren Robert Staaf, Neel, Trufoud, Bevenot, Eichholz, Langhin, Meister, die verschiedenen Patente der Krausegesellschaft bzw. der Metallbank sowie endlich die Patente Müller-Töpfer, Karl Ebers und Stutzke. Sämtliche Patente der zuletzt genannten Erfinder hat die Benno Schilde A.-G. erworben und zu einem Universalzerstäubungstrockner kombiniert. An der Hand einer großen Zahl Lichtbilder erläutert der Vortragende in übersichtlicher Weise die Entwicklung der ganzen Zerstäubungstrocknungswissenschaft und erklärt die einzelnen Patente, ihre Vorteile und Nachteile und geht dann schließlich insbesondere auf das Kombinationsverfahren Benno Schilde ein. Von den verschiedenen Patenten (Müller-Töpfer, Ebers, Stutzke) sind die wertvollsten Einzelheiten herausgenommen und im Schilde-System vereinigt worden. Dabei ist nicht ein Einheits-typ für alle Flüssigkeiten gewählt, sondern es soll gerade durch die Möglichkeit verschiedenartiger Kombinationen die weitere Möglichkeit gegeben werden, jeweils die zu errichtenden Anlagen den verschiedenartigsten zu trocknenden Flüssigkeiten sowie den Eigenarten des Betriebes anzupassen. Erfahrungsgemäß läßt sich Milch besser nach dem einen System zerstäuben und die Trockenmilch nach dem anderen System sammeln, als wie Gerbstoffextrakt, welcher anders zerstäubt werden muß, oder Hefe oder Seifenlauge, welche einen anderen Trocknungsraum erheischt. Die Möglichkeit der Anpassung an Material und Betrieb ist also bei dem Schilde-Verfahren in weitestem Sinne gegeben. Hinzu kommt, daß die Apparate in kleinsten Typen ausgeführt werden können und ihr Herstellungspreis verhältnismäßig gering ist. Im Anschluß an die Vorführung der Lichtbilder wurden noch verschiedene, nach dem Schilde-Verfahren getrocknete Produkte demonstriert.

Dr. Löwenstein, Göttingen: „*Verbesserungen an Feinwagen*“.

Die analytischen Wagen für Chemiker sind in der jüngsten Vergangenheit mit verschiedenen neuartigen Verbesserungen ausgestattet worden, durch die einerseits ihre Empfindlichkeit und Genauigkeit, andererseits ihre praktische Handhabung nicht unwesentlich gewonnen hat.

So wurde z. B. die Art und Weise der Reiterverschiebung vorteilhaft geändert. Jeder Praktiker weiß, daß sowohl das Abheben wie auch das Aufsetzen der Reitergewichte oft pendelnde Schwingungen, seitliche Aufschlagdifferenzen und infolgedessen ungenaue Wägungsergebnisse zur Folge hatte.

Bei der neuen Einrichtung ist die sonst übliche Öse oberhalb des Reiterbügels in Wegfall gekommen und dadurch das Obergewicht desselben beseitigt, das Gesamtgewicht vielmehr nach unten verlegt. Ferner ist der Haken zum Abheben doppelt ausgebildet und faßt den Reiter an zwei Stellen, so daß er nicht seitlich verdreht werden kann. Der Reiter hat oben an der einen Seite eine Kerbe, in der er vom Haken genau gefaßt wird; an der andern Seite befindet sich ein Steg, der Differenzen im Abhebungshaken ausgleicht. Somit wird es möglich, den Reiter genau in derselben Lage von Kerbe zu Kerbe weiter zu setzen, wobei er gegen seitliche Verschiebungen gesichert ist, was absolut richtige Wägungen ergibt.

Bei Benutzung chemischer Feinwagen machte sich weiter ein störender Übelstand bemerkbar, hervorgerufen durch einseitige Erwärmung und dadurch bewirkte Längsausdehnung der Wagebalkenschenkel, was schon bei der gewöhnlichen Handtierung und bei Bestrahlung durch Lampen eintrat. Durch exakte Versuche wurde festgestellt, daß es unbedingt nötig ist, den Wagebalken vollständig mit einem die Wärmestrahlung bindenden Kasten aus Metall zu umschließen, der nur an der Vorder- und Hinterseite durchsichtige Scheiben besitzt. Das Verschieben der Reiter wird in der bekannten Weise von außen vorgenommen, um aber jede Störung fernzuhalten, ist der Haken durch zwei Schieber geführt, die sich rechtwinklig kreuzweis zueinander bewegen und sich beim Manipulieren mit dem Haken in jeder Lage leicht einstellen, ohne dessen Bewegung irgendwie zu behindern. Auch die Öffnungen, durch welche die Gehänge für die Schalen sowie die Zungen hindurchgehen, sind mit Schutzkappen aus gut leitendem Metall versehen, so daß die Temperaturausgleichung in der gewünschten Weise sicher erfolgt.

Eine andere Verbesserung, die sich im Gebrauch bereits bestens bewährt hat, besteht darin, daß die Berichtigung des Achsenabstandes durch einen neu geschaffenen Achsenenträger erfolgt, der einstellbar ist und durch welchen alle bisher störend auftretenden Reibungen, Quetschungen usw. vollständig vermieden werden. Der verstellbare Achsenenträger sitzt auf einem Querbolzen des Wagebalkens und ist mit 6 Stellschrauben ausgerüstet, die sternförmig angeordnet sind. Durch eine kleine Kugel, die zwischen einer Abflachung des Querbolzens und einer gleichfalls mit flacher Endfläche versehenen Schraube liegt, wird bewirkt, daß selbst bei großer seitlicher Verschwenkung des Achsenenträgers keine Verstellung der Höhenlage eintritt.

Ferner sei noch auf eine Arretierungsvorrichtung für Balkenwagen mit kreisbogenförmig oder gerade geführtem Balkenträger hingewiesen.

Die bisherigen Anordnungen wurden sämtlich durch Schubstangen betätigt, welche Führungen nötig haben, die meist in der Säule selbst liegen. Tritt nun durch Abnutzung infolge längeren Gebrauchs eine Lockerung dieser Schubstange ein, so wird sie seitlich gegen ihre Führungsbahn gedrückt, was die gleichmäßige Bewegung der Arretierungsvorrichtung stört. Balken und Gehänge werden nicht mehr ganz gleichmäßig auf beiden Seiten gehoben; dann aber zeigt die Wage einen irreführenden verkehrten Zeigerausschlag und macht außerdem ungewöhnlich große Schwingungen. Diese Nachteile werden durch die neue Konstruktion gänzlich beseitigt. Die Schubstange wird ohne das sonst oben daran befestigte Querstück ausgeführt, dafür werden an der Säule selbst zwei Trägerarme angebracht. Letzteren wird eine gelenkartige Bewegung gegeben dadurch, daß die beiden Träger durch die Schubstange immer nur an einem Punkte angegriffen und so unbedingt ganz gleichmäßig bewegt werden, somit also von den früher möglichen störenden Einflüssen unabhängig sind.

Die neuen Wagen werden sowohl mit Kreisbogenarretierung wie auch mit geradegeführter nach diesem Prinzip gebaut und zeigen in beiden Ausführungen dieselben großen Vorzüge.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Feinwagen mit hoher Empfindlichkeit und sehr langsamer Schwingung durch eine sinnreiche Einrichtung leicht und bequem in Schnellwagen umgewandelt werden können. Dies geschieht durch ein mit Abhebevorrichtung versehenes Zusatzgewicht, das auf haarscharfe Schneiden, Spitzen oder dergl. gesetzt wird und in seiner Gleichgewichtslage durch beiderseitige Verschiebungsgewichte berichtigt werden kann. Das Zusatzgewicht hat an beiden Seiten nach unten Verlängerungen, die mit Gewindebolzen versehen sind, auf denen sich Laufmuttern vertikal verstellen lassen. Hierdurch wird die gewünschte Empfindlichkeit leicht und schnell erreicht. Durch beiderseits am Zusatzgewicht angeordnete Laufmuttern, die horizontal beweglich sind, läßt sich die Gleichgewichtslage einstellen. Durch Kombination beider Laufmutterpaare wird erreicht, daß sich Balken und Zusatzkörper beide in genauer Gleichgewichtslage befinden; beim Auflegen des Zusatzgewichts wird dann schiefer Druck, also auch die kleinste Fehlerquelle unbedingt vermieden.

Dr. E. Löwenstein, Göttingen: „*Hochtemperaturöfen*“.

Die Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten G. m. b. H., welcher die altbewährten und bekannten Göttinger Firmen der Feinmechanik, Optik und Elektrotechnik angehören, hat einen verbesserten elektrischen Ofen für Temperaturen bis 2500° und darüber konstruiert, welchem wohl gerade die Chemiker ein weitgehendes Interesse entgegenbringen dürften. Der Ofen entspricht im allgemeinen dem Prinzip, nach welchem die bekannten Schmelzeinrichtungen nach Nernst-Tammann gebaut sind. — Ein Regulierwiderstand, der in den primären Stromkreis eines Einphasen-Wechselstrom-Transformators geschaltet ist, gestattet die Regulierung und Einstellung der primären Spannung und Intensität und damit auch der Temperaturen in den feinsten Grenzen.

Die Sekundärwicklung des Transformators ist in zwei Hälften geteilt, welche bei Verwendung von Öfen mit längerem Heizrohr in Serie, und von Öfen mit kürzerem weiteren Rohr parallel geschaltet werden können. Die ganze Apparatur ist sehr kompakt gehalten. In einem perforierten Kasten befindet sich der Transformator; auf dem Kasten ist der eigentliche Ofen kippbar angeordnet; Schalter, Sicherungen, Widerstände und Meßinstrumente sind versenkt eingebaut. Letztere können auf Wunsch auch auf der oberen Platte montiert werden, eventuell auch auf kleinen Stativen oder Säulen. Trägt die Säule dann noch das Meßinstrument für das Strahlungs-pyrometer, so ist man mit einem Blick über den Stromverbrauch, die Spannung und die erzielte Temperatur unterrichtet.

Der Ofen ruht in zwei Lagerböcken, welche gleichzeitig als Stromzuführung dienen. Um das eigentliche Heizrohr wird ein Schutzrohr montiert. Der ganze Ofen wird von einem isolierenden Mantel, der oben und unten von Mantelschellen umschlossen wird, umgeben. Auf die außenliegende Asbestumkleidung folgt ein Chamottemantel, dann eine dicke Schicht feingepulverter, frisch geglüheter Holzkohle, die besonders die Wärmeausstrahlung verhindert und schließlich noch das Kohleschutzrohr. Um Heizrohre von verschiedenen Durchmessern in den Öfen benutzen zu können, werden zu jedem Ofen passende Konusringe mitgeliefert. Der Ofen ist kippbar eingerichtet, so daß er in jeder Lage benutzt und die Schmelze ausgegossen werden kann, nachdem die beiderseits angebrachten Handräder fest angezogen sind. Der Strom, welcher durch die Lagerböcke und die Verbindungsbrücken den Heizbacken zugeführt wird, fließt an der einen Seite des Heizrohres hinein und an der gegenüberliegenden Seite auf dem gleichen Wege zu der Sekundärwicklung des Transformators zurück. Damit nicht Kurzschluß eintritt, ist an den gegenüberliegenden Verbindungsstellen je eine Isolierplatte angebracht. — Die kupfernen Heizbacken sind innen hohl und besitzen Öffnungen, durch welche man Kühlwasser fließen lassen kann.

Die Vorteile dieser Art Öfen bestehen:

1. in der leichten Auswechselbarkeit der Kohlerohre verschiedener Durchmesser und Formen;
2. in der größeren Lebensdauer der Öfen, da Übergangswiderstände so gut wie gar nicht auftreten und jeglicher Abbrand durch die kühlende Wirkung der Kupferbacken vermieden wird;
3. in dem kalten Zustande der Backen, wodurch der Raum über dem Ofen frei von heißen Gasen und strahlender Wärme bleibt;
4. in der Kippbarkeit und leichten Auswechselbarkeit der Öfen, so daß mehrere Öfen an ein und dieselbe Einrichtung angeschlossen werden können.

Je nach Größe und Durchmesser der Rohre lassen sich in der Ofentype für 3 KW.-Temperaturen bis 2000°, in der Type für 5 KW. solche bis 2500° und in den Öfen für größere Leistungen bis 3000° erreichen. Ein Hauptvorteil liegt darin, daß die Öfen sehr schnell auf die Maximaltemperatur kommen, diese sehr genau eingestellt und lange konstant gehalten werden kann und der Stromverbrauch dabei sehr gering ist.

Ing. Liese: „*Messen, Regeln, Mischen und Trennen von Luft und Gasen*“.

Das Messen von Luft und Gasen oder das Regeln derselben auf eine bestimmte Menge geschieht am besten durch Übertragung der Drucke vor und hinter der Meßöffnung auf eine verschiebbare Expansionswand, welche zum Messen den Meßkörper in direktem Verhältnis zu der Durchgangsmenge verstellt oder zum Regeln bei festgelegter Meßöffnung ein Drosselorgan derartig verstellt, daß die Drucke vor und hinter der Meßöffnung konstant bleiben.

Solches ist dem Vortragenden patentiert worden, und zwar die Verwendung von verschiedenen Expansionswänden, z. B. Tauchglocke, Scheibe, Kolben, Membrane und zuletzt Doppelwasserspiegel.

Der Doppelwasserspiegel ist am empfindlichsten und hat eine besondere Verwendung gefunden zum Mischen und Trennen zweier oder mehrerer Gase. Man bedient sich zweier oder mehrerer Apparate. Der in einer Stauscheibe einer Gasleitung entstandene Spannungsabfall wird von den ablaufenden Wässern durch selbsttätiges Umstellen oder Überläufe eines um eine Welle laufenden Apparates bis auf Teile von Millimetern genau gemessen.

Bei der Drehung des einen Apparates werden die andern Apparate im gleichen Verhältnis verstellt. In je einem dieser Apparate erhalten die über dem Wasserspiegel vorhandenen Hohlräume die Drucke vor und hinter der Stauscheibe der entsprechenden Gasleitung.

Die von den Apparaten ablaufenden Wässer verstellen bei gleicher Neigung sämtlicher Apparate, die in den betreffenden Gasleitungen eingebauten Drosselorgane derartig, daß vor und hinter sämtlichen Stauscheiben derselbe Spannungsabfall vorherrscht.

Ist das Verhältnis der Mischung oder Trennung der Gase ein dauernd gleiches, dann wählt man am besten die Durchgangsöffnungen der Stauscheiben dementsprechend.

Handelt es sich darum, wechselnde Mischungen zu bekommen, dann werden durch einfache Hebelübertragung die Neigungswinkel der Apparate nach Bedarf verstellt.

Eine erfolgreiche Anwendung ist die Luftregelung für Dampfkesselfeuerungen. Dies ist das einzige bekannte Verfahren, das den wechselnden Rostwiderständen Rechnung trägt. Es ermöglicht bei geringem Luftüberschuß hohe Temperaturen im Feuerherd zu erzielen, so daß die für die Verbrennung von CO nötige Temperatur von 650° leicht erreicht wird. Außerdem haben die Rauchgase keine höhere Geschwindigkeit, als die Entzündungsgeschwindigkeit des CO beträgt. Man arbeitet bei dieser Luftregelung mit 15% CO₂ in den Abgasen und es ist restlose Verbrennung gesichert.

Oberingenieur Nies hat bei einem Zweiflammrohrkessel ohne Überhitzer und ohne Economiser einen Nutzeffekt von 79,1%⁰ und 80,2% festgestellt, wobei zeitweilig die Leistung über 34,6 kg/m² stieg.

Dr. Sauer, Kiel: „*Atemschutzgeräte in der chemischen Industrie*“.

Obering. Münzer, Hamburg: „*Über Feuerungskontrolle mit dem Duplex-Mono*“.

Vortr. zeigte an Hand von Lichtbildern die Ausnutzung eines Brennstoffes im Dampfkessel, wenn er mit verschiedenen Luftüberschuß verbrannt wird und zeigte, wie die Verluste rasch zunehmen, sobald unvollkommene Verbrennung auftritt. Die bisher üblichen Verfahren zur Untersuchung der Güte der Verbrennung bezogen sich durchweg nur auf die Feststellung von Luftüberschuß.

Im Duplex-Mono, welchen die Firma Maishak, Hamburg, herstellt, beschrieb der Vortr. einen Apparat, welcher außer dem Luftüberschuß bei der Verbrennung auch deren Vollkommenheit dauernd feststellt und so gestattet, für die bestmögliche Ausnutzung der Kohle bei ihrer Verbrennung Sorge zu tragen.

Reg.-Baurat Hempel, Hanomag-Hannover: „*Feuerlose Lokomotiven*“.

Überall da, wo unbedingte Feuersicherheit gefordert wird, und wo ein Rangierbetrieb auf kurze Zeit beschränkt ist, da ist die feuerlose Lokomotive am Platze.

Ausgehend von dem Bedürfnis, den früheren Pferdebahnbetrieb in einen solchen mit mechanischem Antrieb umzuwandeln, kam der Amerikaner Dr. E. Lamm auf den Gedanken, einen Behälter mit Heißwasser zu füllen und durch Zuführung von Dampf in dem Wasser Wärme aufzuspeichern.

Da das Wasser bei sinkendem Druck die Wärme in Gestalt von Dampf wieder abgibt, so war hier eine billige Betriebsquelle entstanden.

Da bekanntlich niedrigere Drucke mehr Wärme aufspeichern als höhere, so kommt es auf besonders hohe Dampfdrucke gar nicht an, falls nicht etwa hohe Leistungen verlangt werden, sondern die Größe des Behälters ist maßgebend für die Menge der aufgespeicherten Arbeit. Durchschnittlich ist der Dampfverbrauch für 1 P.S. etwa 26 kg mit Einrechnung der Verluste durch Ausstrahlung usw.

Die Arbeitsweise selbst gleicht der einer gefeuerten Lokomotive, von welcher sich die feuerlose Lokomotive nur durch den Kessel unterscheidet. Untergestell und Triebwerk sind in gleicher Weise ausgebildet, nur daß die Zylinder größer gehalten werden müssen, weil mit niedrigen Drucken noch Arbeit geleistet werden muß. Der Kessel muß durch gute Isolierung vor Ausstrahlung geschützt werden, um Dampfverluste zu vermeiden.

Vor der ersten Inbetriebnahme wird der Kessel etwa zwei Drittel mit Wasser gefüllt und dann an einer Füllanlage durch Schlauch und Füllventil mit der stationären Kesselanlage solange verbunden, bis der Druck im Kessel den der stationären Kesselanlage erreicht hat. Dann ist die Lokomotive fahrbereit. Eine Füllung dauert je nach der Größe des Kessels etwa 10–30 Minuten.

Da die Bedienung sehr leicht und einfach ist, kann eine Hilfskraft dazu verwendet werden. Der Betrieb selbst stellt sich ökonomischer als bei einer gefeuerten Lokomotive, da der erforderliche Dampf in einer viel wirtschaftlicher arbeitenden feststehenden Kesselanlage erzeugt und zu Zeiten entnommen wird, wo die Anlage unter Druck sein muß, ohne aber den Dampf selbst ausnützen zu können; z. B. vor Beginn der Arbeitszeit und während der Arbeitspause. Gegenüber anderen Betriebsarten, wie elektrischen oder Motorlokomotiven sind die Vorteile der geringen Betriebs- und Unterhaltungskosten so groß, daß sich die Anschaffung einer feuerlosen Lokomotive schon in kurzer Zeit bezahlt macht.

Dr. Sauer, Kiel: „*Atemschutzgeräte in der chemischen Industrie*“.

Mit der Ausbreitung der Kenntnis chemischer Verbindungen steigt dauernd die Verwendung derjenigen Art von Stoffen, die bei ihrer industriellen Bearbeitung eine Gefahr für den Menschen darstellen. Von besonderer Wichtigkeit sind solche chemische Stoffe, die einen mehr oder weniger schädigenden Einfluß auf die Atemtätigkeit des

Menschen ausüben. Der Vortrag soll eine Übersicht über die Forderungen, die an Atemschutzeinrichtungen zu stellen sind, und über den Stand des heutigen Atemschutzgeräteaues geben. Die erste Forderung, die an jede Schutzvorrichtung zu stellen ist, besteht darin, daß sie sich dem physiologischen Atmungsvorgang des Menschen genau anpaßt. Es muß stets dafür gesorgt werden, daß einerseits eine ausreichende Menge Sauerstoff in der Einatemluft vorhanden ist, und andererseits die ausgeatmete Kohlensäure, deren Menge von der Arbeitsleistung abhängig ist, nicht schaden kann. Die Atemschutzeinrichtungen lassen sich einteilen in solche, die bei der normalen Arbeit mit irgendwelchen chemischen Stoffen während der ganzen Dauer der Arbeitszeit Verwendung finden sollen, und solche Einrichtungen, die zur Rettung Verunglückter oder zur Beseitigung von Betriebsstörungen für kürzere Gebrauchsdauer benutzt werden können. Bei der ersten Art handelt es sich in der Hauptsache um fest eingebaute Einrichtungen, die von besonderen Preßluftleitungen gespeist werden, oder auch um einfache Schutzmasken gegen Staub oder Dämpfe, bei denen das in der Maske enthaltene Filter nicht zu oft erneuert werden muß. Die zweite Art von Schutzeinrichtungen umfaßt eine große Anzahl den verschiedensten Zwecken angepaßter Einrichtungen, die durchweg tragbar sind. Diese Einrichtungen dürfen den Träger nicht bei der Arbeit behindern und müssen ihm eine genügende Bewegungsfreiheit sichern. Die einfachsten Vorrichtungen dieser Art sind Atemschützer, die gegen Staub, Rauch, Dämpfe und auch gegen Gase verschiedenster Art verwendbar sind und unter dem Namen Gasmasken allgemein bekannt sind. Sie besitzen Filter zur Absorption des für die Atemtätigkeit des Menschen schädlichen Mediums. Gegen Staub und Dämpfe vieler Art genügt meistens als Filter ein Wattebausch oder ein Schwamm, der zur Verbesserung seiner Wirkung je nach Art der zu absorbierenden Stoffe mit einer leicht alkalisch oder sauer reagierenden Flüssigkeit getränkt werden kann. Eine besonders gute und vielseitige Wirkung gewährt die aus den Erfahrungen des Krieges hervorgegangene Heeres-Gasmaske, die heute für den Gebrauch gegen die verschiedensten Stoffe ausgerüstet werden kann. Die Anwendung ist überall da Einschränkungen unterworfen, wo entweder in der umgebenden Luft zu wenig Sauerstoff vorhanden ist, oder das schädliche Medium in zu hoher Konzentration auftritt, so daß das Filter sehr schnell verbraucht wird. Bemerkenswert ist, daß gegen das außerordentlich häufig auftretende Kohlenoxyd zurzeit ein wirksames, praktisch brauchbares Filter noch nicht vorhanden ist. Besondere Vorsicht bei der Verwendung der Gasmasken ist geboten, wenn sich das zu absorbierende Gas nicht durch charakteristischen Geruch oder Geschmack auszeichnet, wie z. B. bei Blausäure und Kohlenoxyd. In solchem Falle müssen Schutzeinrichtungen benutzt werden, die den Träger vollkommen von der umgebenden verseuchten Außenluft abschließen. Ist größere Bewegungsfreiheit nicht erforderlich, so genügen Atemschutzgeräte, bei denen Frischluft oder Sauerstoff durch einen Schlauch zugeführt werden. Wird vollständige Bewegungsfreiheit verlangt, so benutzt man unabhängige, freitragbare Geräte. Es sind eine große Anzahl auf dem Markt, die je nach den örtlichen Umständen mit Preßluft, mit komprimiertem Sauerstoff oder auch mit flüssiger Luft gespeist werden. Für Gebrauchsdauer bis zu einer halben Stunde ist es möglich, ohne besondere Einrichtung zur Vernichtung der ausgeatmeten Kohlensäure auszukommen. Für größere Gebrauchsdauer sind Regenerationseinrichtungen in Form von mit Ätzalkalien gefüllten Patronen erforderlich. Derartige werden mit bis zu dreistündiger Gebrauchsdauer bei einem Apparatgewicht bis zu 18 kg hergestellt. Auf die allgemeinen Konstruktionsprinzipien derartiger Apparate wird kurz eingegangen. Schließlich wird betont, daß die Erfahrung zeigt, daß Atemschutzeinrichtungen in der chemischen Industrie noch viel zu wenig Verwendung finden. Im Interesse der Gesundheit der in chemischen Laboratorien und Betrieben Arbeitenden ist eine viel umfangreichere Verwendung ein unbedingtes Erfordernis.

Dr. Siegens, München: „*Über das Krause-Trocknungsverfahren*“.

Die Trocknung dient meistens als Konservierungsmittel oder Weg zur Verminderung von Fracht- und Verpackungsspesen. Beispiel hierfür: die Milchversorgung von Frankfurt a.M. mit Milchpulver aus Schleswig.

Die Trockner werden eingeteilt in: Apparate, die mit erwärmten Gasen trocknen (Lufttrockner) und solche, die mit festen Kontaktheizflächen arbeiten (Kontakttrockner). Lufttrockner sind nicht so wirtschaftlich im Wärmeverbrauch, jedoch schonender für das Trockengut als die Kontakttrockner. In ersteren kann das Gut, solange es feucht ist, nie höhere Temperaturen annehmen als bei voller Sättigung dem Wärmewert der es umspülenden Luft entspricht.

Wichtig für die Trocknung ist die Trocknungszeit. Je länger dieselbe, um so größer der Apparat und um so größer die Gefahr, daß das Material Schaden erleidet. Zur Erzielung kurzer Trocknungszeit ist möglichst große Verdampfungsoberfläche notwendig. Im Krause-Apparat ist die Trocknungszeit sehr gering (Bruchteil einer Sekunde gegenüber 24 Stunden beim Tunneltrockner). Er besteht aus einer Zerstäuberscheibe, welche mit großer Tourenzahl rotiert und durch ein kompliziertes Spiel der gegeneinander wirkenden Kohäsions-, Adhäsions- und zentrifugalen Kräfte die Flüssigkeit zu einem feinen Nebel zerstäubt, welcher mit heißer Luft in Berührung kommt und momentan trocknet.

Der Zerstäubungsgrad wurde durch mikroskopische Messungen und Berechnungen zwischen 5–30 μ gefunden. 1 kg Leimbrühe erhält bei einem Zerstäubungsgrade von 20 μ eine Gesamtoberfläche von 300 qm gegenüber 0,15 qm im Tunnelrockner.

Da der einzelne Nebeltropfen auf einem Weg von 1–2,5 m, welchen er mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 80 m/Sek. durchläuft, getrocknet wird, beträgt die Trocknungszeit im Krause-Apparat etwa $\frac{1}{100}$ – $\frac{1}{20}$ Sekunde. Die Temperatur des noch feuchten Trockengutes in einem Krause-Apparat, der nur mit wenig feuchter Luft arbeitet, beträgt 11–37°.

Der Apparat eignet sich besonders für die Trocknung wärmeempfindlicher Körper, z. B. solcher, die leicht hydrolysieren, wie Cerchlorid, das ohne Zugabe von fremden Stoffen, ohne Oxychloridbildung getrocknet werden kann.

Aus kolloidalen Lösungen können die festen Bestandteile in wieder löslicher Form erhalten werden. Die Glykoside der pharmazeutisch wirksamen Pflanzenextrakte können ohne Schädigung getrocknet werden. Z. B. der wässrige Digitaliskaltextrakt. Die Enzyme der Milch und des Blutes werden bei der Trocknung weitestgehend wirksam erhalten.

Es besteht Hoffnung, daß auch die Vitamine bei der Trocknung nicht zerstört werden. Leicht oxydable Körper, wie Ferrosalze und Indigweiß können ohne nennenswerte Oxydation getrocknet werden. Auch die Gerbstoffextrakte können ohne Änderung des Verhältnisses zwischen gerbenden Stoffen, unlöslichen und löslichen nichtgerbenden Stoffen in Pulverform überführt werden.

Der Krause-Apparat eignet sich auch für die Trocknung von Massenprodukten. Es wird am Beispiel der Gelatine und des Leims erklärt, wie viele Arbeitskräfte durch ihn erspart werden können.

Mit Vorteil werden im Krause-Apparat gemischte Lösungen getrocknet, welche dabei Entmischung nur innerhalb des mikroskopisch kleinen Einzelkornes erleiden; z. B. Mineralwässer und Herstellung von ballistisch wertvollem Ammonpulver aus Kohle und Ammonnitrat.

Der Krause-Apparat ist auch eine gute Zerkleinerungsmaschine für Substanzen, welche bei normaler Temperatur fest und bei erhöhter flüssig sind. In flüssigen Zustände werden sie zerstäubt und einem Strom kalter Luft ausgesetzt; z. B. Seifenpulver.

G. Braam, Hamburg: „Bleichen früher, jetzt und in der Zukunft“.

Bleichen, im allgemeinen ist es eigentlich nichts anderes als die teilweise Vernichtung von Farbstoffen, und richtig Bleichen ist die vollkommene Vernichtung derselben.

Die älteste Methode ist das Bleichen auf dem Rasen, wobei die Sonnenstrahlen und der Sauerstoff aus der Luft den Bleichprozeß vollziehen. Diese Methode wurde ausschließlich bis ins 18. Jahrhundert angewandt, und da die Neuankunft von Wäschestücken und der Verbrauch derselben verhältnismäßig klein waren, kam man mit dieser Methode sehr gut aus, und sie wird bis jetzt als die beste gehalten. Dieses Verfahren erfordert viel Zeit, da sich der Bleichprozeß nur langsam vollzog. Außerdem mußte man viel Platz und Arbeitskraft zur Verfügung haben. Diese Methode wird jetzt noch vereinzelt auf dem Lande angewandt, wo man noch über Rasen verfügen kann.

Zunahme der Bevölkerung, was gleichzeitig eine größere Neuanfertigung von Wäsche zur Folge hatte, war die Ursache, daß die chemische Wissenschaft sich mit dem Bleichprozeß zu beschäftigen anfang. Eine kurze Zeit versuchte man mit Schwefelsäure auszukommen, doch wurde sie nach der Entdeckung des Chlors im Jahre 1774 verdrängt.

Da dieses Chlor, welches in Gasform erschien, ohne weiteres nicht zum Bleichen zu gebrauchen war, suchten die Chemiker nach einem Mittel, das Chlorgas mit Substanzen zu binden, woraus dasselbe leicht wieder freigesetzt werden konnte, um es dann, vom Wasser in gewissen Grenzen absorbiert, zu Bleichzwecken zu verwenden.

Berthollet war es, welcher die erste Bleichflüssigkeit herstellte, indem dieser Chlor in Kalilauge leitete, während Tennant im Jahre 1798 Kalkbrei dazu verwandte. Ein Jahr später stellte Tennant fest, daß auch Kalkhydrat Chlorgas absorbieren konnte, wodurch die heute noch sehr entwickelte Chlorkalkindustrie entstand.

Ogbleich Chlorkalklösungen gute Bleichresultate aufwiesen, mußte man bald feststellen, daß Chlorkalk die Faser sehr stark angriff, so daß die Stoffe rasch vernichtet wurden. Es wurde festgestellt, daß nicht das Chlor, sondern der Kalk die Faser angriff. Deshalb mußte man Vorkehrungen treffen, die Chlorkalklösungen besser zu filtrieren. Trotz größerer Filteranlagen erreichte man nicht, daß alle Kalkteile zurückblieben, so daß hiermit das Übel nicht behoben war. Ferner ist zu erwähnen, daß bei der Bereitung von Chlorkalklösungen das Chlor nicht ganz frei kommt; mindestens 15% des Chlors gehen hierdurch verloren. Welche Mengen Kalk und wieviel Arbeitskraft, Emballage und Transportmaterial werden benötigt zur Herstellung von Chlorkalk? Welche Schwierigkeiten bietet der Kalk als Abfallprodukt den Bleichereien? Manchmal wissen diese gar nicht wohin damit und werfen den Kalk einfach in die in der Umgebung befindlichen Kanäle, welche den Tieren als Trinkwasser dienen sollen.

Aus dem Vorstehenden wird es klar, da die Bleichereien die Schwierigkeiten des Chlorkalks zu genau kennen, daß die chemische und technische Wissenschaft danach strebten, ein Bleichwasser, welches unabhängig vom Kalk sein mußte, herzustellen. Es dauerte dann auch nicht lange, daß die elektrolytischen Einrichtungen den Bleichereien zum Selbsterstellen von Bleichwasser angeboten

wurden. Auch diese Einrichtungen, die sehr kostbar in der Anschaffung und im Betriebe sind, befriedigten nicht vollkommen. Öfters kommt es vor, wenn diese Einrichtungen von gewöhnlichen Arbeitern bedient werden müssen, daß ein falsches Resultat erreicht wird. Nach Prüfung des Bleichwassers stellt sich dann heraus, daß dasselbe keine Bleichkraft besitzt, sondern nur Salzwasser ist.

Als während des Krieges überhaupt keine richtigen Bleichmittel zu erhalten waren, behielten sich die größeren Betriebe damit, daß sie selbst aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas herstellten. Dieses Chlorgas wurde in eine schwache Lösung von Natronlauge geleitet, wodurch das sog. Eau de Javelle entstand. Obgleich die Herstellung von diesem Bleichwasser viel Mühe und Geld kostete und sehr nachteilig für die Gesundheit der mit der Herstellung beschäftigten Arbeiterschaft war, erreichte man doch den Vorteil, daß die mit dieser Flüssigkeit gebleichten Stoffe eine bedeutend längere Lebensdauer hatten.

Ozon-Anlagen betreffend muß bemerkt werden, daß solche vor allen Dingen sehr kostbar sind und nur für wirklich große Betriebe in Frage kommen können, wo Geld keine Rolle spielt und die sich eine studierte Kraft leisten können. Theoretisch mag es ebenso gut sein wie elektrolytische Anlagen, die Praxis wird aber andere Resultate aufweisen. Die bleichende Wirkung ist genau so wie bei Chlorgas. Chlorgas erzeugt doch ebenfalls durch den Sauerstoff aus der Luft Ozon, welches die bleichende Kraft ausübt.

All diese Bedenken, welche sich gegen die bis jetzt angewandten Methoden erheben, haben mich, da ich selbst Bleichindustrieller bin, überzeugt, daß das einfachste und billigste Bleichverfahren nur bei Verwendung von einem Bleichwasser, hergestellt aus Wasser, vermisch mit flüssigem Chlorgas, zu erreichen ist. Dieser Gedanke hat mich auf die Idee gebracht, eine Maschine zu konstruieren, mit welcher man ein solches Bleichwasser von vorher genau bestimmter Konzentration und ohne jeglichen Gasverlust erzeugen kann. Dies ist mir voll und ganz gelungen und auf der Ausstellung ist die Maschine ausgestellt. Jeder Betrieb ist nun in der Lage, das benötigte Chlorwasser selbst, je nach Bedarf, ohne Mühe in einigen Minuten sofort gebrauchsfertig herzustellen, welches absolut frei ist von schädlichen Bestandteilen. Das erzeugte Bleichwasser stellt sich sehr billig, ebenso die Maschine, welche sich durch die erzielten Ersparnisse bald amortisiert.

Der Apparat kann, je nach der Temperatur des Wassers, die nachfolgenden Konzentrationen erreichen:

bei 0° Celsius	13,8 g p. Liter,
„ 10° „	9,6 „ „
„ 15° „	8,1 „ „
„ 20° „	5,4 „ „

also immer genügend, um alle Stoffe zu bleichen. Nach diesem System, welches in den meisten Staaten patentiert ist, stelle ich mir das Bleichen in der Zukunft vor.

Busse, Berlin: „Moderne Verpackungsmaschinen, eine neue Misch- und Knetmaschine“.

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Sitzung vom Freitag, 9. Juni 1922, 8 $\frac{1}{2}$ Uhr vorm.

Vorsitzender Geh. R.-Rat Lehne eröffnete die Sitzung, begrüßt die Anwesenden und berichtet über den Stand der Mitglieder der Fachgruppe. Im Jahre 1921 bis 1922 starben zwei Mitglieder, Prof. Dr. Knoevenagel und Kommerzienrat Dorn, deren der Vorsitzende gedenkt. Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von den Sitzen. Neu eingetreten sind 17 Mitglieder, so daß die Zahl jetzt 168 beträgt. Es folgt Bericht des Kassenvorstands Dr. Buch. Dir. Korteß und Dr. Buch treten für eine Erhöhung des Beitrages ein; durch Abstimmung wird der Beitrag auf M 5 festgelegt. Sitzungsgemäß sind der Vorsitzende und I. Schriftführer neu zu wählen. Dr. Buch schlägt vor: den Vorstand so zu belassen; es erhebt sich kein Widerspruch. Vorsitzender dankt zugleich auch im Namen des ersten Schriftführers Prof. Kraus. Als Kassenrevisoren werden Dr. König und Dr. Elöd gewählt. Der Vorsitzende bittet die Mitglieder, mehr wie bisher durch Anregungen und Mitteilungen den Vorstand zu unterstützen, damit die Sitzungen der Jahresversammlung immer mehr durch Besprechung neuer zeitgemäßer Fragen beschäftigt werden.

Geb. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Lehne, Karlsruhe: „Kunstseide und Stapelfaser“.

Ein geschichtlicher Überblick über die Einführung der verschiedenen Arten von Kunstseide bietet Gelegenheit, deren Herstellung und Eigenschaften kurz zu kennzeichnen. Die Erfindertätigkeit ist seit der Einführung der Chardonnet'schen Nitroseite (1889 D. R. P. 38368), des Glanzstoffs, der Pauly- oder Kupferseite (1897 D. R. P. 98642), der Viscoseseide aus dem Xanthogensäureester der Cellulose bis in die neueste Zeit eine ungemein rege gewesen. Trotz des erheblichen Mangels der Kunstseiden, in feuchtem Zustande wenig haltbar zu sein, eroberte sich die Kunstseide und die daraus gesponnene Stapelfaser ein von Tag zu Tag wachsendes Absatzgebiet. Dies beweist unter anderem die Gründung neuer sehr kapitalkräftiger Kunstseide- und Wollersatzfabriken in den letzten Jahren und die Tatsache, daß Deutschland trotzdem seinen eigenen Bedarf nicht decken, sondern erhebliche Mengen Kunstseide einführen muß. Der Produktionsmenge nach steht

jetzt ganz an der Spitze die Viscoseseide, auch Glanzstoff wird in bedeutenden Mengen fabriziert, Chardonneseide dagegen, wenigstens in Deutschland, nur noch in unbedeutenden Mengen.

Die Apparatur zur Herstellung der Kunstseide ist an sich in den Bahnen geblieben, die ihr bereits Chardonneseide zugewiesen hat. Zu den wichtigsten Verbesserungen auf diesem Gebiete gehört die Einführung der Platindüsen an Stelle der Glasdüsen und der rotierende Düsenkopf (Patente Strehlenert 1891 D.R.P. 96208, 101844 u. 102573). Um den Übelstand zu beseitigen, daß das ausgepreßte oder ausgezogene Seidenfädchen zwischen dem Preßmundstück und der Bobine, auf die das Fädchen aufläuft, öfter abreißt und mittels zeitraubender Handarbeit auf die Bobine aufgelegt werden muß, läßt Strehlenert den Düsenkopf rotieren. Dadurch werden solche Ausreißer, einzelne abgerissene Fädchen von benachbarten Fädchen aufgefangen, so daß ein fortlaufender ökonomischer Betrieb sichergestellt ist. R. Hörnberg führte statt der Düsen mit kreisrundem, solche mit geschlitztem oder wellenförmigem Querschnitt ein und gewinnt so Kunstseidenfäden, die infolge der Beeinflussung der Lichtbrechung den daraus hergestellten Geweben einen eigenartigen Glanz verleihen. Seine gläsernen Düsen stellt Hörnberg her, indem er sehr feine Metalldrähte durch Walzen eine gewünschte Form gibt, sie in erweichte Glasmasse einbettet und nach dem Erstarren des Glases das Metall mit Säure herauslöst. H. Schülke in Hannover hat neuerdings statt der teuren Platindüsen solche aus Bakelit empfohlen. Bakelit, das durch Kondensation von Phenol und Formaldehyd gewonnene Kunstharz, ist in bestimmten Marken für Präzisionsinstrumente ausgezeichnet und besitzt Vorzüge vor dem besten Hartgummi. Webster, ein auch in Deutschland durch seine vorzüglichen elektrotechnischen Instrumente bekannter New-Yorker hat, wie er dem Vortragenden mündlich mitgeteilt hat, die Vorzüge des Bakelits bei der Herstellung feinsten Schraubengewinde vor Hartgummi sehr gerühmt.

Die Gewinnung feinstfädiger gleichmäßiger Kunstseide hängt ab von der Art der Düsen, von der richtigen Ausführung des Streckspinnverfahrens und von der Beschaffenheit des Fällbades, in dem die Fädchen erstarren. Das Strecken der Fädchen findet, wie H. Ost einwandfrei nachgewiesen hat, bereits in den Düsen statt. Das Strecken des plastischen Fädchens ist bereits im ersten Chardonneseide-Patent gekennzeichnet, doch ist die Ausbildung des Streckspinnverfahrens zu seiner heutigen Vollkommenheit E. Thiele zu verdanken.

Dem Fällbade wurde zunächst nicht die nötige Beachtung geschenkt. Geringfügige Änderungen des Fällbades ändern aber die Beschaffenheit des Kunstseidenfädchens ganz erheblich: Max Müller (D.R.P. 18794, auf die Vereinigten Glanzstofffabriken Elberfeld übertragen) hat nachgewiesen, daß ein besonders geeignetes Fällbad für Viscoseseide erhalten wird aus 40 kg Natriumsulfat, 60 Liter Wasser und 7 kg Schwefelsäure 66° Bé. Mit Schwefelsäure ohne Zusatz von Natriumsulfat werden nicht Fädchen mit glatter Oberfläche erhalten, sondern solche, die unter dem Mikroskop wie mit feinen Schuppen besetzt erscheinen. Welche Bedeutung der geeigneten Zusammensetzung des Fällbades beigemessen wird, geht schon daraus hervor, daß beispielsweise der sehr erfolgreiche Erfinder Prof. Dr. Bronnert vor kurzem zehn Schweizer Patente Nr. 94413—94422, veröffentlicht am 1. Mai 1922, erhalten hat, von denen der größere Teil die Anwendung besonderer Fällbäder unter Zusatz von benzolsulfosaurem Natrium oder von Oxy-carbonsäuren wie Milchsäure usw. unter Schutz stellt.

Die bisher veröffentlichten Angaben über die Festigkeit der Kunstseiden in trockenem oder feuchtem Zustande schwanken in weiten Grenzen. Silbermann gab unter Zugrundelegung gleicher Titer folgende Zahlen für die Festigkeit trockener Maulbeerseide 38, für Tussah 48, für Chardonneseide 17. Strehlenert hat bei einer Festigkeit der nassen Maulbeerseide von 46,7, die des nassen Glanzstoffs mit nur 3,2, die Festigkeit der nassen Nitroseide mit nur 1,7 ermittelt. Die heute wesentlich verbesserten Kunstseiden dürften weit günstigere Zahlen liefern. Immerhin bleibt der geringe Zusammenhalt der feuchten Kunstseiden ihr Hauptmangel. Inwieweit die Acetatseide, der unter anderem von Otto N. Witt eine führende Rolle zugeteilt wurde, diesem Mangel wirklich abhilft und ob sie nach ihren sonstigen Eigenschaften und nach Herstellungspreis der Viscoseseide oder den Glanzstoff zu ersetzen vermag, wird die Zukunft lehren. Die Bemühungen Eschalliers, durch sog. Sthenosage, Behandlung mit Formaldehyd und Säure oder Tonerdesalzen (1906 D.R.P. 197965) die Festigkeit der Kunstseide zu erhöhen, hatten keinen nennenswerten Erfolg. Ob das kostspielige Verfahren E. W. Friedrichs, durch Zusatz wasserbindender Mittel, wie Alkohol, zum Fällbad oder Behandlung der fertigen Fäden mit Alkoholdämpfen technische Bedeutung erlangt hat, ist nicht bekannt geworden.

Für Gespinste, Wirk- und Webwaren, die nasse Behandlung auszuhalten müssen, erhöht man entsprechend die Haltbarkeit durch gemeinsames Verspinnen der Stapelfaser mit Zusätzen von Wolle, Wollartige, mattglänzende Gespinste werden seit einiger Zeit von verschiedenen Fabriken, so Vistra wolle von der Köln-Rottweil A.-G., Lanofil von H. Schülke u. a. in den Handel gebracht.

Das Färben der verschiedenen Kunstseiden, die im wesentlichen aus Hydratcellulose bestehen, geschieht mit allen für Baumwolle geeigneten Farbstoffen, unter Benutzung derselben Verfahren. Doch muß dabei stärkeres Erhitzen der Bäder, vor allem intensive mechanische Behandlung sorgfältig vermieden werden. Die Stränge werden nicht umgezogen, sondern in langer Flotte hin- und herbewegt.

Durch die Freundlichkeit verschiedener Firmen ist der Vortragende imstande, viele ungefärbte und gefärbte Proben von den verschiedenen Kunstseiden und Woll- oder Schappeersatzgespinsten vorzulegen.

Die Firma Martin Holken in Barmen hat außer sehr schönen Muster gefärbter Gewebe und Trikotware ein Bild Hindenburgs zur Verfügung gestellt, welches durch seine sehr gleichmäßige feine Schattierung die Gleichmäßigkeit der Nölkenseide beweist. Das Bild ist in der Bandwirkerschule in Ronsdorf hergestellt unter Aufsicht ihres Direktors Rutenkolk. Herr Kerteß, der Direktor der Fabrik Leop. Cassella & Co. hat in dankenswerter Weise eine sehr reichhaltige Sammlung von den verschiedenen ungefärbten und gefärbten Kunstseiden und Mischgarnen daraus für den Vortrag beigegeben. Einige Musterkarten der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. und der Badischen Anilin- und Sodafabriken zeigen die Anwendung der Farbstoffe dieser Fabriken zum Färben von Kunstseide oder Stapelfaser.

Einige schöne Viscosefärbungen sind in der Färberei von Durst & Krey in Graßlitz hergestellt.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Kerteß, Stadlinger, Heß, Obermüller, Herzog, König, Elöd, Waentig, Schülke, Kaempff und der Vortragende.

Dr. Kämpf, Premnitz, führt aus:

Praktische Erfahrungen aus Versuchen mit Vistra geben dem von Dr. Obermüller geäußerten Pessimismus nicht recht. Die absoluten und spezifischen Festigkeiten trocken und naß sind bei Vistra solche, daß dem Waschen von Wäschestücken oder Teppichen aus Vistra etwa in der Art wie man Wolle wäscht, nichts im Wege steht. Eigene praktische Versuche beweisen dies. Diese Ergebnisse erklären sich aus den höheren Festigkeitszahlen bei Vistra, die mit etwa 2 g je Danier trocken und etwa 0,8 g je Danier naß für einen mittleren Titer von 3—4 Daniern in der Einzelfaser sich in bemerkenswerter Weise von vielen anderen Kunstfasern unterscheiden. Die Vistra ist aus ungereifter Viscose gesponnen.

Handelschemiker Dr. Stadlinger, Chemnitz berichtet über seine Erfahrungen mit Nitro-Kunstseide der Kunstseidenfabrik Schwetzingen i. Baden. Nach seinen Beobachtungen handelt es sich hier um ein hervorragendes deutsches Erzeugnis, dem u. a. milder Glanz, große Weichheit, hohe Egalität des Titers und vorzügliche Aufnahmefähigkeit für Diaminfarben zukommt. Von wesentlicher Bedeutung ist die Abwesenheit labiler Schwefelsäure — Celluloseester, so daß dem Fabrikate eine vorzügliche Lagerbeständigkeit, außerdem eine außerordentliche Stabilität in erhöhter Temperatur, so z. B. bei 135° innewohnt. Letzterer Umstand läßt diese Kunstseide besonders zur Herstellung von negativen Ätzspitzen geeignet erscheinen. Der Erzeuger sei es gelungen, die Alkoholregenerierungsfrage in glücklicher Weise zu lösen, so daß das Nitro-Kunstseide-Verfahren den anderen Verfahren gegenüber durchaus konkurrenzfähig geworden wäre.

Im weiteren Verlaufe der Aussprache berichtet Dr. Stadlinger über das *Vorkommen minderwertiger Kunstseidenarten im Handel*. Namentlich seien vielfach Kunstseiden mit außerordentlich hohen Abweichungen von Solltiter im Verkehr, was für die Kunstseide verarbeitende Industrie bei den heutigen hohen Kunstseidepreisen unter Umständen zu erheblichen Verlusten an Ausbeute in Fertigfabrikaten führen könne. Bei Zivilprozessen sei es außerordentlich schwer für den Sachverständigen, ein einseitiges Gutachten darüber zu erstatten, ob das zulässige Maß an Abweichungen bei der strittigen Ware überschritten wäre. Es fehle an festen Normen über die mittlere Sollbeschaffenheit der einzelnen Kunstseidetypen, so z. B. über die höchstzulässigen Titterschwankungen nach oben und unten vom Solltiter. Vereinbarungen der führenden Kunstseideindustrie in Zusammenarbeit mit Wissenschaft und Handel seien daher wünschenswert.

Dr. E. Schülke meint:

Es kommt darauf an, die spezifische Festigkeit zu erhöhen. Die Äußerungen des Herrn Dr. Elöd, betr. Röntgenstrahlen usw. veranlassen mich, die Überzeugung auszusprechen, daß darauf hingearbeitet werden muß, den Titer der Einzelfaser in den Kunstfäden herabzusetzen, da damit die spezifische Festigkeit erhöht wird, insbesondere auch die Festigkeitsverminderung durch Nässe verringert wird, vgl. hierzu die neuen Brommertseiden.

Dr.-Ing. Egon Elöd, Karlsruhe/Baden, „*Physikalisch-chemische Beiträge zu den Beizvorgängen*“.

Nach kurzer Übersicht der älteren Anschauungen über Beizvorgänge wurden die neueren von Heermann und speziell die über Seidenbeschwerung von Fichter und Müller vertretenen auseinandergesetzt. Die Heermannsche sogenannte ionetische Beiztheorie kann mit den experimentellen Befunden nicht in Einklang gebracht werden. Da sowohl das Faserkolloid wie die in Betracht kommenden Metallhydroxyde (oder basischen Salze) amphoteren Charakter haben und sowohl in alkalischen wie in sauren Lösungen stets einander gleiche Ladungen besitzen, so kann ein Festhalten des Beizmittels nicht durch Ladungsaustausch erfolgen. Es ist überhaupt nicht möglich, mit bereits kolloidalen Lösungen, selbst mit den höchstdispersen Solen, z. B. mit solchen der Zinnsäure nach Zsigmondy, eine Beizwirkung zu erreichen. Das Beizmittel muß vielmehr kristalloid gelöst in die Faser eindiffundieren.

Der von Fichter und Müller geführte Nachweis, auf Grund dessen die Seide und das Zinntetrachlorid eine Molekülverbindung eingehen würden, beruht auf einem experimentellen Versehen. Fichter

und Müller haben wohl die mit benzolischer SnCl_4 -Lösung getränkte Seide mit wasserfreiem Benzol ausgewaschen, aber die Luftfeuchtigkeit nicht ausgeschlossen. Arbeitet man dagegen in geschlossener Apparatur, vermeidet man also jede Möglichkeit zur Bildung des im Benzol unlöslichen Zinnchlorid-Pentahydrates, so geht, wie Vortragender zeigen konnte, alles SnCl_4 wieder aus der Faser heraus. Auch widerspricht die Auffassung von Fichter und Müller der Gleichgewichtslehre, denn nach dieser sollte, wenn eine Molekülverbindung entstehen würde, die Seidenbeschwerung bei hochkonzentrierten SnCl_4 -Lösungen höhere Renditen geben, in Widerspruch zu den Befunden von Heermann.

Die eigenen Untersuchungen des Vortragenden gehen von der Überlegung aus, daß die in Betracht gezogenen tierischen Faserstoffe gegen Säuren nicht indifferent sind, sondern unter Einwirkung dieser einem allmählichen hydrolytischen Abbau unterliegen. Die hierbei entstandenen Polypeptide und Aminosäuren begünstigen ihrerseits die Hydrolyse des eindiffundierten Beizmittels, dessen basischer Bestandteil innerhalb der Faser kolloid ausfällt. Experimentell ließ sich dies mit Hilfe einer besonderen Apparatur dadurch nachweisen, daß z. B. sorgfältig von Sericin befreite Seide (reines Fibroin) eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verdünnter Säure bewirkt, die titrimetrische Analyse der Lösungen aber ein Verschwinden von Ionen (infolge Absorption) in dem entsprechenden Maße nicht erkennen läßt. Diese Beobachtung findet ihre Erklärung in der Bildung von Polypeptid- (oder Aminosäure)-Kationen, die wohl im elektrischen Potentialgefälle eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen als die freien H-Ionen, also die Abnahme der Leitfähigkeit bedingen, sich dagegen wie freie Säuren acidimetrisch titrieren lassen.

Bei der Seidenbeschwerung bildet der geschilderte Vorgang nur einen Bruchteil des gesamten Beschwerungsvorganges; der größte Teil der Zinnsäure wird im Verlaufe der durch das Waschen erfolgten weiteren Hydrolyse der SnCl_4 -Lösung in der Faser abgelagert. Der nicht hydrolysierte Anteil des Beizmittels wird natürlich wieder ausgewaschen.

An der Diskussion beteiligten sich Obermüller, Waentig, Gerngroß und der Vortragende.

Prof. Dr. A. König, Karlsruhe, berichtet darauf „Über Polymethin-Farbstoffe“. An der Diskussion beteiligten sich Lehne, Mehner und der Vortragende.

Zum Schluß gelangen zum Vortrag:

Prof. Dr. O. Gerngroß und v. Müller, Berlin-Grünwald. „Einfluß des Formaldehyds auf die Anfärbbarkeit tierischer Fasern durch saure und basische Farbstoffe, ein Beitrag zur Theorie der Färbung“.

Es ist nicht daran zu zweifeln, daß beim Prozeß der Färbung die sogenannten „dispersoidchemischen“ Einflüsse (Teilchengröße, Flockung) eine Rolle spielen können. Hier soll jedoch von einem Fall berichtet werden, nämlich der Farbstoffaufnahme durch Formaldehyd gegerbter und ungegerbter tierischer Haut, welche äußerlich betrachtet einen klassischen Adsorptionsvorgang darstellt, aber dennoch von rein chemischen Erscheinungen beherrscht wird.

Die Frage, welchen Einfluß die Formaldehydvorbehandlung tierischer Fasern auf die nachträgliche Färbung ausübt, war bisher nicht geklärt. Es herrschte jedoch die Ansicht vor, daß der Formaldehyd die Anfärbbarkeit herabsetze, wobei im allgemeinen eine Unterscheidung zwischen sauren und basischen Farbstoffen nicht gemacht wurde. Da jedoch meistens Wolle bei diesen Beobachtungen als Objekt der Färbung verwendet wurde, dürfte es sich vorwiegend um saure Wollfarbstoffe gehandelt haben.

Beim Studium der Formaldehydgerbung tierischer Haut stellte der Vortr. im Anschluß an eine ältere Beobachtung E. Stiasnys fest, daß der Formaldehyd die Adsorptionskraft von Hauptpulver für Säuren vermindert, für Alkalien erhöht. Es ist dies ein Beweis dafür, daß der Einfluß der Formaldehydgerbung die auf Adsorptionskraft der Haut nicht durch physikalische Einflüsse wie mechanische Umhüllung der Fasern mit resistenten Formaldehydpolymeren oder Verminderung ihrer Quellsicherheit und Oberflächenentwicklung verursacht ist. Dann wenn dies der Fall wäre, müßte die Adsorptionsfähigkeit der tierischen Haut ganz im allgemeinen sowohl gegen Säuren wie Basen vermindert sein. Es liegt aber nahe, die spezifische Einstellung der Aufnahme-fähigkeit für Säuren und Basen durch eine spezifisch chemische Veränderung des amphoteren Eiweißkolloides zu erklären: Der Formaldehyd blockiert basische Gruppen des Proteins und erhöht damit seinen sauren Charakter.

Die Versuche wurden nun auf saure und basische Farbstoffe ausgedehnt und zwar kamen sowohl molekular dispers — wie typisch kolloidlösliche zur Anwendung. Es wurde stets die Adsorption gleicher Mengen Hauttrockensubstanz bei Zimmertemperatur in einem bestimmten Volumen Farbstofflösung nach der Einstellung des Gleichgewichtes untersucht. Um den nicht genügend zu beachtenden Fehler auszuschalten, welcher bei derartigen Adsorptionsversuchen mit sauren und basischen Farbstoffen dadurch leicht entstehen kann, daß die Reaktion des Mediums bei den Vergleichsproben nicht genau dieselbe ist, wurde in einigen Fällen in einem stark verdünnten Phosphorpuffer von $\text{pH} = 7,2$ gearbeitet. Die Farbstoffaufnahme wurde sowohl durch kolorimetrische Bestimmung der Konzentrationsänderung der Flotte nach der Adsorption wie auch durch Beobachtung der Anfärbung des Adsorbens

nach dem Auswaschen bestimmt. Untersucht wurden Pikrinsäure, Biebricher Scharlach (K.), Naphthaminschwarz R. F. (K.), Brillantschwarz B (B. A. S. F.), Methylenblau 2B krist. extr. D (Agfa), Echtmarineblau G. M. (K.), Neutralrot extra (C.). In allen Fällen verhielten sich die Farbstoffe wie die ionogenen Säuren und Alkalien; die sauren wurden von dem Formalinlederpulver viel schwächer, die basischen viel stärker adsorbiert als von dem ungegerbten Hauptpulver.

Merkwürdigerweise ergaben Adsorptionsversuche mit formalin-behandelter Wolle nicht das gleiche klare Resultat. Ein kolloidgelöster und ein echt gelöster saurer Farbstoff — Brillantschwarz B (B. A. S. F.) und Brillanterocein 3B (Bayer) — zeigten in einem Acetatpuffer bei $\text{pH} = 4,65$ in der Hitze ausgefärbt bei formalingegebter und nicht gegerbter Wolle keinen Unterschied. Dagegen folgten die basischen Farbstoffe Echtmarineblau G. M. (K.) und Methylenblau in einem Phosphatpuffer bei $\text{pH} = 7,2$ bei Zimmertemperatur sehr gut der beim Hauptpulver festgestellten Gesetzmäßigkeit; sie wurden von der mit Formalin behandelten Wolle viel stärker aufgenommen als von gewöhnlicher Wolle. Es wird notwendig sein, diese Versuche bei Seide und Wolle auf breiterer Grundlage fortzusetzen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Elöd und der Vortragende.

Schluß 1 Uhr.

Fachgruppe für Chemie der Erd-, Mineral- und Pigmentfarben.

Sitzung im Hörsal E der Universität am Donnerstag, den 8. Juni 1922, 4 Uhr nachmittags.

Vors.: Prof. Dr. B. Rassow. Anwesend: 26 Mitglieder und Gäste. Der Vorsitzende begrüßt die anwesenden Mitglieder und als Gast Herrn Dr. Kurtze.

Es wird beschlossen, die Fachgruppe neu zu begründen.

In den Vorstand werden gewählt die Herren Dr. Bopp, Dr. Kayser Dr. Kühne, Dr. Gademann, Bergmann.

Die Herren erhalten den Auftrag, sich selbst zu konstituieren und nach Bedarf bis zu 4 Beisitzer zuzuwählen.

Der Vorstand wird beauftragt, Satzungen zu entwerfen und auf dem satzungsgemäßen Weg zur Anerkennung durch den Hauptverein zu bringen. Als Beitrag sollen in dem ersten Jahre M 50 erhoben werden, um einen Fonds für die Arbeiten der Fachgruppe zu schaffen.

Dr. Bopp berichtet über die Genfer Konferenz des internationalen Arbeitsausschusses, insbesondere über den chemischen und hygienischen Teil von Punkt 6 der Tagesordnung, Verbot von Bleifarben betreffend.

Dazu nehmen das Wort die Herren Kayser, Sacher, Berger, Rassow, Eitz, Müller.

Sodann spricht J. F. Sacher, Düsseldorf, über „Oberflächen-schutz der Farben“.

Dazu nehmen das Wort die Herren Bopp, Eitz, Sacher.

Fachgruppe für Fettchemie.

Donnerstag, den 8. Juni 1922, nachm. 3 Uhr, im Hörsal G.

Vorsitzender Dr. Normann. Der stellvertretende Vorsitzende erstattete den Jahresbericht und gedachte hierbei des schmerzlichen Verlustes, den die junge Fachgruppe durch den Tod ihres Vorsitzenden, Dr. W. Fahrion, erlitten hat. Der Kassierer legte den Rechnungsbericht vor und erhielt Entlastung. Als Beitrag für die Fachgruppe wird M 5 wie seither festgesetzt. Hierauf fand die Annahme der Satzungen statt und die Neuwahl des Vorstandes. Es wurden gewählt: Dr. Normann, Vors., Dr. Stadlinger, stellvertr. Vors., Prof. Dr. Bauer, Schriftf., Dr. Franck, stellvertr. Schriftf., Dr. Schmiedel, Kassierer und drei Beisitzer. Ferner wurde die Tätigkeit der Analysenkommission der Fettforschungszentrale besprochen und auf Grund der Diskussion beschlossen, den Vorstand der Fachgruppe zu beauftragen, Erhebungen zu veranstalten, über die Festlegung der in der Fettchemie gebräuchlichen technischen Bezeichnungen.)

Prof. Dr. D. Holde, Berlin: „Zur Jodzählbestimmung ungesättigter Verbindungen“ (in Gemeinschaft mit Ida Tacke, C. Wilke und P. Werner †).

Unter den von der Wissenschaftlichen Zentrale für Öl- und Fettforschung, E. V., aufgenommenen Arbeiten befindet sich auch als eine der wichtigsten die Prüfung der Frage, ob es nicht zu empfehlen sei, den verschiedenen staatlichen und privaten Untersuchungslaboratorien sowie den sich mit fettsynthetischen Arbeiten und verwandten Aufgaben beschäftigenden Fachkollegen angesichts der außerordentlich verschiedenen, zum Teil zu abweichenden Ergebnissen führenden Jodzählbestimmungsmethoden, eine einheitliche Methode vorzuschlagen.

Mehrfachjährige Beschäftigung des Verf. und seiner Schüler mit dieser Frage ergaben, daß für die analytische Prüfung von normalkonstituierten natürlichen Fetten, auch von einzelnen normalkonstituierten ungesättigten Fettsäuren und deren Derivaten, die schon vor 21 Jahren vorgeschlagene, leider nicht allgemeiner beachtet gewesene Hanus-Methode¹⁾, bei der Monobromid in Eisessig als Halogenüberträger benutzt wird, wegen der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung, der Haltbarkeit des Reagens und der guten Übereinstimmung, der Ergebnisse mit der Theorie und den Ergebnissen der Hübl'schen Originalmethode am meisten für den gedachten Zweck zu empfehlen

¹⁾ Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. 4, 913 [1901].

sci. Die Methode wurde vor vier Jahren von Bohrisch und Kürschner³⁾ besonders warm an der Hand von zahlreichen Vergleichsversuchen an natürlichen reinen Fetten empfohlen, während die Winklersche Bromadditionsmethode als zu unsicher erkannt wurde. Letztere Erfahrung mußten wir auch an reinen Individuen bestätigen.

Da das Hanus-Reagens wie alle Jodüberträger nebst dem als Hilfsreagens benutzten Jodkalium und Chloroform oder Tetra recht teuer ist, wird man dahin streben müssen, die Jodzähl in Zukunft durch eine andere, billiger auszuführende quantitative Reaktion zu ersetzen, bei der Nebenwirkungen, abgesehen von der Einwirkung auf die ungesättigte Gruppe, zu vermeiden sind. In Betracht kommen gemäßigte Oxydations- oder Anlagerungsreaktionen.

Phytosterin und Cholesterin sind noch nicht nach Hanus geprüft worden; sie verhalten sich, nach Hübl behandelt, recht verschieden, indem ersteres, je nach Zeitdauer der Einwirkung und Überschuß, recht wechselnde, Cholesterin aber ziemlich konstante, aber noch merklich oberhalb der Theorie liegende Jodzahlen ergab. Nach Waller lagen die Zahlen bei Cholesterin, wie früher Marcusson³⁾ zeigte, weit unterhalb der Theorie, so daß dieses Reagens scheinbar infolge seines Gehalts an Salzsäure weit träger als Halogen anlagert. Dagegen lieferte die Wijsse Chlorjodlösung nach P. Werner bei gleichem Überschuß an Halogen und gleicher Zeitdauer der Einwirkung bei Cholesterin und dem isomeren Phytosterin zwar Jodzahlen in der doppelten Höhe der Theorie, aber untereinander in bemerkenswerter Weise übereinstimmend.

Die hier angeregten Fragen sollen weiter verfolgt werden.

Freitag, den 9. Juni 1922, vorm. 9 Uhr.

Prof. Dr. K. H. Bauer, Stuttgart: „Über das Perillaöl“.

Der Vortr. hat gemeinsam mit R. Hardegg das Perillaöl einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Das Perillaöl ist das fette Öl, das aus dem Samen der Labiate *Perilla ocyroides* gewonnen wird und in China und Japan zur Herstellung von Firnissen dient. Vor allen Dingen hat dieses Öl theoretisch ein besonderes Interesse, weil es von allen Ölen dasjenige ist, das die höchste Jodzahl besitzt, also auch gleichzeitig den höchsten Gehalt an ungesättigten Fettsäuren haben dürfte. Die bisherigen Untersuchungen des Perillaöls erstreckten sich auf die Ermittlung der Kennzahlen. Es wurden bis jetzt gefunden:

Spez. Gewicht 0,9305, 15°; 0,9306, 20°; 0,9180, 15°. Brechungs- zahl: 1,4753, 40°; 1,48249, 15°; V. Z. 190, 189,6, 188,6; J. Z. 196,3 (Hübl); 196,1 (Hübl); 206,1, 181,7 (Hübl); S. Z. 14,7; Neutralisationszahl: 199,1; 193; Hexabromidzahl: 54,1, 64,12, 51,15.

Zu den vorliegenden Versuchen wurde ein Öl verwendet, bei welchem folgende Kennzahlen ermittelt wurden:

Spez. Gew.: 0,9280, 20°; Brechungs- zahl: 1,4830, 20°; V. Z.: 187,4; J. Z.: 204,3 (Hanus); Hexabromidzahl: 50,8.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich zuerst auf die Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit Hilfe des Bleiacetat- verfahrens. Hierbei wurde gefunden, daß die Fettsäure des Perillaöls zu 12% aus gesättigten Fettsäuren und zu 88% aus ungesättigten Fettsäuren bestehen. Bei den gesättigten Fettsäuren wurde eine weitere Trennung mit Hilfe der Magnesiumsalze versucht und dabei in eindeutiger Weise Palmitinsäure gefunden. Eine Fraktion, welche auch nach wiederholtem Umkristallisieren den konstanten Schmelz- p. 55,5–56,5 zeigte, dürfte trotzdem wohl als Gemisch von Palmitinsäure mit geringen Mengen einer höher schmelzenden Säure anzusehen sein.

Die ungesättigten Fettsäuren wurden nach der Methode von Hazura mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert. Der Mangan- schlamm wurde durch Einleitung von schwefliger Säure in Lösung gebracht und die hierbei sich abscheidenden Oxyfettsäuren nach der von Heiduschka und Luft angegebenen Methode mit Petroläther, Äther und Wasser extrahiert. Es hat sich gezeigt, daß man hierbei noch eine weitere Fraktion extrahieren kann, welche eine Tetraoxystearin- säure enthält, wenn man den bei der Ätherextraktion erhaltenen Rückstand vorsichtig und kurze Zeit mit Alkohol im Soxhletapparat auszog. Diese Säure zeigte den Schmelz- p. 135–140° und wurde auf Grund der Analyse als Tetraoxystearinsäure ermittelt.

Bei der Aufarbeitung der mit Auskochen von Wasser erhaltenen Oxyfettsäuren konnte durch verschiedenartige Fraktionierung die Linusinsäure vom Schmelz- p. 203–205° erhalten werden, welche auch Hazura und Rollet bei der Oxydation der Linolinsäure neben Isolinsä- säure gefunden haben, außerdem wurden eine ganze Reihe von Frak- tionen erhalten, welche keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigten, sondern zwischen 130 und 185° schmolzen. Es lag natürlich nahe, hier ein Gemisch von Hexaoxy- und Tetraoxystearinsäuren anzusehen. Die Elementaranalysen zahlreicher dieser Fraktionen gaben aber fast durchweg Werte, welche genau auf Hexaoxystearinsäure stimmten. Es liegt also hier ein ähnlicher Fall vor, wie ihn Heiduschka bei der Tetraoxystearinsäure beobachtet hat, die er bei der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren des Oenantheraöls erhalten hat. Es wurde nun weiter nach Mitteln und Wegen gesucht, dieses Gemisch von isomeren Hexaoxystearinsäuren, das sich durch Kristallisation nicht trennen ließ, zu zerlegen. Hierzu wurden ihre Methylester

verwendet. Die Veresterung geht verhältnismäßig glatt; aber die erhaltenen Ester zeigten ebenfalls keinen konstanten Schmelzpunkt und konnten auch durch Umkristallisieren aus Methylalkohol nicht getrennt werden.

Es wurde aber beobachtet, daß dieses Estergemisch sich in Essig- ester nur teilweise löste, so daß eine Trennung auf diese Weise unter Umständen möglich sein konnte. Die Trennung wurde dann mit Essigester im Soxhletapparat ausgeführt und der hierbei erhaltene lösliche Anteil verseift. Auf diese Weise konnte eine Hexaoxystearin- säure erhalten werden, welche den Schmelz- p. 165° zeigte. Der in Essigester unlösliche Teil lieferte aber beim Verseifen ein Produkt, das nach seinem ganzen Verhalten als ein Gemisch anzusehen ist, dessen Analysenwerte aber wieder auf Hexaoxystearinsäure stimmten.

In dem Filtrat von den bei der Oxydation erhaltenen unlöslichen Oxyfettsäuren konnte durch Eindampfen und häufiges Umkristalli- sieren die schon bekannte Isolinsäure vom Schmelz- p. 173–175° erhalten werden.

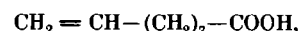
Berücksichtigt man, daß bei der Bildung der Hexaoxystearinsäuren durch Oxydation der Linolensäure 64 optisch Isomere entstehen können, welche in 32 Racemformen auftreten können, so könnte man ja wohl annehmen, daß ein Gemisch von Hexaoxystearinsäuren vor- liegt, das aus einem Gemenge solcher Racemformen besteht. Dabei ist aber auffallend, daß man bis jetzt bei der Oxydation der Linolen- säure des Leinöls nur Linusinsäure und Isolinsäure gefunden hat, und bei der Oxydation des Oenantheraöls nur Iso- und γ -Linusinsäure, während bei der Oxydation des Perillaöls neben einem Gemisch von Hexaoxystearinsäuren isoliert werden konnten Linusinsäure, Iso- linusinsäure und eine Hexaoxystearinsäure vom Schmelz- p. 165°. Außerdem wurde auch noch in dem Alkoholextrakt die schon er- wähnte Tetraoxystearinsäure vom Schmelz- p. 135–140° gefunden. Da- gegen konnte nicht isoliert werden die bei der Oxydation der Linol- säure entstehende Sativinsäure und die durch Oxydation der Ölsäure entstehende Dioxystearinsäure.

Ob man es bei der Linolensäure des Perillaöls mit einer oder mehreren isomeren Linolensäuren zu tun hat, für deren Vorkommen ja auch die Untersuchungen von Erdmann und Bredford über die Hexabromide der Linolensäuren sprechen, dürften weitere Unter- suchungen, die der Vortr. in Aussicht stellt, vielleicht Aufklärung bringen.

Bei der quantitativen Aufarbeitung der Oxydationsprodukte betrug der alkoholische Auszug, der die Tetraoxystearinsäure enthält, 10% der Wasserextrakt, der die Hexaoxystearinsäuren einschließlich der Linusinsäure enthält, 55,5% der zur Oxydation verwendeten un- gesättigten Säuren. Nach diesen Untersuchungen dürften die Fett- säuren des Perillaöls in der Hauptsache aus einem Gemisch von Palmitinsäure mit einer Linolsäure und vielleicht mehreren geo- metrisch isomeren Linolensäuren bestehen.

Dr. A. d. Grün, Aussig, nach Versuchen mit Th. Wirth: „*9,11-Decylen- säure, eine bisher unbekannte Säure des Butterfettes*“.

Verschiedene Anzeichen sprachen dafür, daß das Butterfett Olefin- säuren von niedrigerem Molekulargewicht, als bisher in Fetten auf- gefunden wurden, enthält. Der Nachweis und die Isolierung dieser Verbindungen ist wegen ihrer relativ geringen Menge — nach vor- läufiger Feststellung nur Hundertelprozente — ziemlich schwierig. Nach Ausarbeitung einer neuen Methode zur Trennung gesättigter und ungesättigter Säuren gelang es jedoch, eine ungesättigte Säure mit nur zehn Kohlenstoffatomen zu isolieren. Die Bestimmung der Kon- stitution ergab, daß diese Verbindung im Gegensatz zu allen bisher in natürlichen Fetten aufgefundenen Säuren eine endständige Doppel- bindung enthält. Die Spaltung mittels Ozon gibt Ameisensäure und Azelainsäure, folglich liegt eine Verbindung von folgender Struktur- formel vor:



die als 9,11-Decylenensäure oder Decen-(1)-säure-(10) zu bezeichnen ist. Von Verbindungen des gleichen Typus ist die 11-Undecylenensäure bekannt, die aber nicht in natürlichen Fetten vorkommt, sondern nur durch destruktive Destillation der Ricinolsäure oder ihrer Ester erhalten wurde. Die Decylenensäure zeigt ähnliches Verhalten wie das höhere Homologe, insbesondere gibt sie auch ein Lakton, aus dem eine unbeständige, sich spontan laktonisierende Oxyssäure erhalten werden kann. Die Decylenensäure und ihre Homologen, deren Anwesen- heit in bestimmten Fetten zu vermuten ist, scheinen biochemisch eine gewisse Rolle zu spielen.

Es gelang auch, die 9,11-Decylenensäure sowohl von der Sebacinsäure als auch von der Undecylenensäure ausgehend, synthetisch darzustellen.

Dr. H. Wolff, Berlin: „Über die Lackchemie und ihre Be- ziehungen zur Kolloidchemie“.

Die Chemie der Lacke ist ein noch recht wenig erforschtes Gebiet. Die Ursachen liegen in zwei Richtungen. Einmal sind die Teildisziplinen noch ungenügend und zum Teil noch sehr wenig be- arbeitet, dann aber ist auch der wissenschaftliche Geist noch keines- wegs überall in die Lackindustrie eingedrungen. Noch ist die Er- kenntnis vereinzelt, daß wissenschaftliche Arbeit vielleicht nicht unmittelbar, aber im Laufe der Zeit sicherer zum Ziele führen muß als reine Empirie. Was die Unerforschtheit der Teilprobleme an- betrifft, so steht die Harzchemie an erster Stelle. Nur von wenigen

³⁾ Apoth. Ztg. 1918, Nr. 46/51.

³⁾ Mitteil. a. d. Staatl. Materialpr.-Amt 25, 128 [1907].

Harzen sind erst, und auch da nur vereinzelte, chemisch einfach gebaute, Bestandteile sicher erkannt. Trotz der allerdings mehr in die Weite als in die Tiefe gehenden umfangreichen wertvollen Untersuchungen von Tschirch u. a. sind gerade die für die Lackindustrie wichtigsten Harze, die Kopale und die Vorgänge beim Schmelzen fast noch mehr unekannte Größen. Auch die Konstitution des wichtigsten Harzes, des Kolophoniums, ist noch keineswegs restlos aufgeklärt.

Es ist auch nicht zu erwarten, daß die dringend nötige chemische Aufhellung der Komponenten der Lacke allein die eigentlichen Lackprobleme lösen wird. An dem langsamen Fortschritt der Lackchemie war zweifellos eines mit Schuld: Die Vernachlässigung kolloidchemischer Betrachtungen. Für das Kolophonium hat allerdings schon seiner Zeit Paul die Kolloidchemie zur Erklärung herangezogen.

Für die Öle hat wohl Vortr. zuerst bei der Diskussion des Holzölproblems, später für die fast unerklärlichen Erscheinungen, die gelegentlich bei der Standölbereitung aus Leinöl auftreten: (Gelatinieren, ohne daß die Kennzahlen anormal wären und ähnlich) deutlich ausgesprochen, daß die Prozesse so verlaufen, daß ein Umwandlungsprodukt (Polymersationsprodukt) entsteht, das sich im unveränderten Teil des Öles kolloidal löst. Ebenso sind zweifellos manche Verdickungen (das sog. „Stocken“) von Öl- und Lackfarben nicht auf eine chemische Veränderung der Farbe zurückzuführen, die einzige früher übliche Erklärung, sondern auf Dispersionsänderungen in dem System, in dem die Farbkörper die Rolle von Suspensionskolloiden spielen. Die rein chemische Erklärung läßt ja völlig im Stich, wenn es sich um praktisch völlig „inerte“ Farbkörper, wie gewisse Ocker, handelt.

Auch die Trübung von Firnissen (wie auch von Lacken) läßt sich am ungezwungensten erklären, wenn man nicht an den rein chemischen Problemen haftet. Allerdings sind gerade die Umsetzungen bei dem Firnis- und Lackkochen, die wahrscheinlich als primärer Vorgang eine große Rolle spielen, noch allzuwenig erforscht. Wie leicht solche Umsetzungen stattfinden, hat Vortr. unlängst mit Dr. Dorn an einem Beispiel von Firnistrübung durch Ausscheidung von stearinsäurem Blei nachgewiesen, ebenso die kolloide Beschaffenheit des Leinöls durch ultramikroskopische Betrachtung.

Wertvolle Beiträge hat in allerjüngster Zeit Schlick geliefert, der die Rolle des Leinöls als „Schuttkolloid“ für gewisse Farbkörper nachwies und, neben vielen anderen wertvollen Beobachtungen auch solche machte, die die Struktur der so wichtigen „geschmolzenen Resinate“ betreffen. Der kolloidchemische Charakter dieser Verbindungen und Vorgänge wurde durch Ultrafiltration und kapillarchemische Untersuchung sichergestellt.

Wie selbst die scheinbar einfachsten Vorgänge in Wirklichkeit verwickelte Probleme darstellen, dafür bieten Beobachtungen des Vortr. den Beweis, nämlich an der Verdunstung des Lösungsmittels aus Lacken. Besonders an Gemischen von Lösungsmitteln konnte durch Viskositätsmessungen der kolloidchemische Charakter wahrscheinlich gemacht werden. Nur so läßt sich die Tatsache erklären, wie ein ohne chemische Reaktion völlig entfernbare Bestandteil einen erheblichen Einfluß auf die nach seiner Entfernung zurückbleibenden Stoffe ausüben kann.

Eine systematische Weiterentwicklung der Lackchemie und damit eng verbunden, auch der Lackindustrie, kann nur erfolgen, wenn die Probleme sowohl rein chemisch, wie vom Standpunkte des Kolloidforschers wissenschaftliche Klärung erfahren.

Dipl.-Ing. R. Ockel, Bonn: „Die Ölindustrie Japans und der Mandschurei“.

Die Sojabohne beherrscht 56% des Exporthandels der Mandschurei. In Dairen werden täglich 6000 t Bohnen verarbeitet und etwa 600 t Öl daraus gewonnen. In Wakamatsu, Japan, werden täglich 100 t Bohnen extrahiert, aus denen monatlich 400 t Öl gewonnen werden. In Dairen werden täglich 10 t Öl gehärtet, doch arbeitet diese Anlage unrentabel. Weit aus das meiste Öl wird durch Pressen gewonnen, wobei man 9% Ausbeute aus den Bohnen erzielt; der Preßkuchen sowie der Extraktionsrückstand dienen vorwiegend als Dünger und nur in geringer Menge als Viehfutter für die nur für die weißen Ausländer gehaltene Rindviehzucht, da der Japaner weder Milch verwendet noch Fleisch ißt, sondern nur von Reis, Fisch, Gemüse, Früchten und Seetang lebt. Fett, Öl und Butter ißt er nie! Wohl aber dreimal täglich Sojabohnen in irgendeiner Form: morgens als Suppe, die von aus Bohnen hergestelltem Miso gemacht ist; ferner Bohnensauce, die aus Salz und Bohnen besteht und die der Japaner statt Salz, das er direkt fast nie benutzt, zum Würzen der Speisen gebraucht; endlich als Chiang, einer aus Bohnen hergestellten Speise, die auch der Chinese viel ißt. Ferner aß ich ein aus Bohnen hergestelltes Gericht, das dem englischen, aus Milch und Eiern hergestellten Custard, Eierkäse, sehr ähnlich sieht und schmeckt, in Suppe. Man braucht also nur die Bohnen so reinlich zu behandeln, wie die Kakaobohnen, um in den Preßkuchen ein für die menschliche Ernährung sehr wertvolles Nahrungsmittel zu erhalten: da diese 45% Eiweiß enthalten, also zweieinhalbmal so viel als Fleisch. Der Vorteil wurde auch von den Japanern eingesehen, und Winston Churchill, der englische Minister, hat ja auch die Sojabohne Ende Oktober 1921, kurz nachdem ich dies getan, als Rettung für das hungernde Europa empfohlen. Die Japaner wollen aber nur dann von Neuanlagen zum Pressen der Bohnen, Raffinieren und Härten des Öles, Seifenherstellung etwas wissen, wenn sich deutsche Firmen der gleichen Branche

verpflichten, ihre Betriebsleiter gegen entsprechendes Gehalt und Anteil am Reingewinn nach Japan oder der Mandschurei zu senden und nach einigen Jahren gegen andere mit neuen Erfahrungen auszutauschen sowie gegebenenfalls gegen entsprechende Verkaufsprovision auch den Verkauf der Produkte der neuen Werke in Europa zu übernehmen.

Fachgruppe für Gärungschemie.

Donnerstag, den 8. Juni 1922, 4 Uhr nachmittags im Physikalischen Staatsinstitut gemeinsam mit den Fachgruppen für medizinisch-pharmazeutische Chemie, organische Chemie, Photochemie und Photographie unter Vorsitz von Prof. Dr. Lüers, München.

Prof. Dr. H. Freundlich, Berlin-Dahlem: „Die Bedeutung der Kolloidchemie für das Gärungsgewerbe“.

Daß die Kolloidchemie für das Gärungsgewerbe von Bedeutung ist, hat verschiedene Gründe: Einmal ist die Hefe ein lebendes Gebilde, und alle Lebensvorgänge spielen sich in kolloiden Medien ab. Dann sind viele Erzeugnisse des Gärungsgewerbes, insbesondere das Bier, kolloide Lösungen. Es wird das Wesen des kolloiden Zustandes erörtert und namentlich die außerordentlich große Grenzflächenentwicklung betont, die ihn auszeichnet. Eine Folge der großen Grenzflächenentwicklung ist, daß sich lockere chemische Bindungen, die sogenannte Adsorption, in starkem Maße geltend machen. Die verschiedenen Arten der Adsorption werden kurz betrachtet. Dann werden einige besondere Fälle näher besprochen, so die Eigenschaften der im Bier kolloid gelösten Stoffe, namentlich der Einfluß, den sie auf die Schaumbildung und -beständigkeit haben, ferner Adsorptionserscheinungen an der Hefe u. a. m.

An der sich anschließenden Diskussion beteiligten sich die Herren Schaal, Czapecck, Freundlich, Wohl und Lüers.

Sitzung vom Freitag, den 9. Juni 1922, 9 Uhr vormittags.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. Lüers, München, begrüßt die Anwesenden und hebt hervor, daß, entgegen den früheren Jahren, in denen sich die Fachgruppe nur mit der Erledigung interner Angelegenheiten befaßte, diesmal auch Vorträge in das Programm aufgenommen wurden.

Nachdem Prof. Heiduschka, Dresden, den Vorsitz übernommen, sprach

Prof. Dr. Heinrich Lüers, München: „Über die Kinetik der Hitzegerinnung von Proteinen“.

Die Hitzegerinnung der Proteine verläuft in zwei voneinander trennbaren Phasen: Die erste, primäre, ist die rein chemische, die Denaturierung, die auf einer Reaktion des Eiweißmoleküls mit Wasser beruht, die zweite ist die physikalische, nämlich die Koagulation der durch die Denaturierung in den suspensoiden Zustand übergegangenen Proteinteilchen. Wählt man die Bedingungen für den Verlauf der zweiten Phase günstig, insbesondere in bezug auf die Wasserstoffionenkonzentration und ihre Konstanz während der Koagulation, den Elektrolytgehalt und die mechanische Bewegung der Flüssigkeit, so gelingt es mit Hilfe der physikalischen Phase, die chemische Phase der Hitzegerinnung messend zu verfolgen, wie dies in ähnlicher Weise bereits Chick und Martin taten. Am Leucosin, einem pflanzlichen Protein, konnte der Vortragende gemeinsam mit M. Landauer an am Universitätslabor. für angew. Chemie und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München ausgeführten Untersuchungen auf dem Wege gewichtsanalytischer Eiweißkonzentrationsbestimmungen nachweisen, daß die chemische Phase der Gerinnung als Reaktion erster Ordnung verläuft. Sie wird besonders empfindlich von der Temperatur beeinflusst. Als Temperaturkoeffizient $\frac{k_{64}}{k_{43}}$

ergab sich der außergewöhnlich hohe Wert 48, für die Arrheniussche Konstante μ 83500. Durch diese außerordentlich große Temperaturempfindlichkeit der Hitzegerinnung erklärt sich das scheinbare Auftreten eines Koagulations-„Punktes“.

In der Diskussion hob Prof. Heiduschka als besonders interessant die Feststellung hervor, daß die isoelektrischen Punkte bei den Proteinen der drei verschiedenen Gruppen aus dem Tier- und Pflanzenreich und den Pilzen übereinstimmen, es scheinen also die großen Verschiedenheiten in den biologischen Eigenschaften nicht auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften zurückzuführen zu sein. Die Frage von Dr. Keil, Berlin, welche Bedeutung die Feststellung für die Praxis und für das Würzekochen haben, beantwortet Prof. Lüers dahin, daß zu einer vollkommenen Koagulation der Proteine eine optimale Wasserstoffionenkonzentration erforderlich ist.

Prof. Dr. O. Meindl, Weihenstephan: „Über die Verwendung von Hopfenextrakt im Braugewerbe“.

Der Vorschlag, den so leicht der Verderbnis unterliegenden Naturhopfen im frischen Zustande zu extrahieren und den gewonnenen Extrakt zur Bierbereitung zu verwenden, hat gewiß viel Bestechendes und verspricht mancherlei Vorteile zu bieten. Die seit fast 120 Jahren periodisch immer wieder durchgeführten Versuche mit Hopfenextrakten verschiedenster Herkunft, die alle ohne Ausnahme jehtgeschlagen haben und bald wieder aufgegeben wurden, berechtigen zu einer abwartenden Skepsis, und jeder, der mit der Hopfenchemie auch nur oberflächlich vertraut ist, wird sich die Frage vorlegen, ob

das Problem der Hopfenextraktion jemals Aussicht auf eine befriedigende Lösung gewährt.

Nach der allgemein geltenden Anschauung der Hopfenchemie sind die für den Brauprozess wertvollsten Bestandteile des Hopfens die sogenannten „Weichharze“ oder „Bitterstoffe“, während das „Hartharz“ als für die Bierbereitung wertlos angesehen wird. Die Weichharze sind aber äußerst empfindliche Körper, die sehr leicht, besonders bei höheren Temperaturen, sich in das Hartharz verwandeln. Selbst bei sorgfältigster und sachgemäßester Herstellung von Hopfenextrakt geht ein erheblicher Teil des im Hopfen enthaltenen Weichharzes zugrunde, so daß der resultierende Hopfenextrakt wertloser ist als der Naturhopfen, aus dem er gewonnen wurde. Das Extraktionsverfahren der Horst Company, die in der letzten Zeit alle Anstrengungen macht, um ihre Erzeugnisse in die deutsche Brauindustrie einzuführen, ist zu sehr darauf eingestellt, das für den Hopfenextraktfabrikanten wertvolle Nebenprodukt, das Hopfenöl, zu gewinnen und nimmt viel zu wenig Rücksicht auf die Schonung der für den Brauer wichtigen Weichharze, so daß, wie übereinstimmende Untersuchungen ergeben haben, ein Extrakt resultiert, der sowohl in qualitativer wie auch in quantitativer Hinsicht nicht jenen Anforderungen entspricht, die der Brauer billigerweise an ihn zu stellen berechtigt ist. Versuchsude haben das abfällige Urteil, das auf Grund von analytischen Daten gefällt wurde, vollinhaltlich bestätigt. Es läßt sich zwar bei Verwendung entsprechend großer Extraktmengen ein Bier von befriedigender Qualität herstellen, von einer Ersparnis kann aber absolut keine Rede sein, im Gegenteil stellte sich heraus, daß die Brauereien besser tun, ihren Naturhopfen zu verbrauchen, als sich den Hopfen extrahieren zu lassen, denn die enormen Extraktionskosten schließen jede Wirtschaftlichkeit für den Brauer aus. Man kann nur hoffen, daß der Extrakt der Horst Company das Schicksal seiner vielen Vorgänger baldigst teilt und von der Bildfläche verschwindet.

Es folgte eine sehr lebhaft diskutierte Diskussion, in der sich die Herren Neumann, Lüers, Bettges und Keil gegen das Verfahren von Baron v. Horst aussprachen, während Horst in längeren Ausführungen seine Ansichten zu verteidigen suchte.

Als 3. Punkt der Tagesordnung folgte eine Aussprache über die Beratungen der Analysenkommissionen für Gerstenextrakt- und Pechanalyse.

Prof. Lüers gab einen Überblick über die allgemeinen Richtlinien für die Vereinheitlichung der Gerstenextraktanalyse; es soll durch die Vereinheitlichung der Gerstenextraktanalyse nicht die von Haase eingeführte Gerstenbonitierung beseitigt werden, sie soll vielmehr nach der kaufmännisch-wirtschaftlichen Seite hin erweitert werden. An der sehr regen Aussprache beteiligten sich die Herren Bettges, Neumann, Meindl und Lüers, und auf Grund der Aussprache wurde beschlossen, eine Analysenunterkommission zum Ausbau der Gerstenextraktanalyse einzusetzen. Als Vorsitzender dieser Kommission wird Dr. Neumann, Berlin (V. L. B.) bestimmt, Mitglieder der Kommission sind: Prof. Meindl, Weihenstephan, Dr. Hoffmann-Allendorf, Schönebeck a. E. und Dr. Eckardt, München (Pschorrbrau).

Sodann berichtete Prof. Lüers über die Arbeiten der Kommission für die Vereinheitlichung der Pechanalyse, für welche im Vorjahre von Dr. Keil Richtlinien aufgestellt worden waren. Auf Grund eingehender Versuche schlug Prof. Lüers sowohl für die Bestimmung des Schmelzpunktes wie für die Ausführung der Geschmacksprobe bestimmte Vorschriften vor, welche nach einer Aussprache, an der sich die Herren Meindl, Lüers, Keil, Rücker und Musch beteiligten, zum Beschluß erhoben wurden. Für die Ausführung der Viskositätsbestimmung wurde vereinbart, bei der Temperatur von 170° C. zu verbleiben.

Dr. Keil gab dann noch die Anregung, für den Bezug der Brandschen Kolorimetergläser, welche sich mit der Zeit verändern, einen Stichzeitpunkt festzusetzen. Hierzu wurde als am geeignetsten der Monat August gewählt.

Schluß der Sitzung 12,45 Uhr.

Fachgruppe für den gewerblichen Rechtsschutz.

Freitag, den 9. Juni 1922 im Hörsaal E.

Geschäftliches.

Der Vorsitzende Dr. Fertig, Leverkusen eröffnet die Sitzung. Die Schriftführer Patentanwalt Dr. Ephraim, Berlin und Dr. Hübner, Höchst, die statutengemäß ausscheiden, werden wiedergewählt. Auf Wunsch des Vorstandes des Vereins wird ein Ausschuss für allgemeinen Rechtsschutz gewählt, bestehend aus den Herren Dr. Fertig, Leverkusen, Patentanwalt M. Mintz, Berlin und Dr. Hübner, Höchst a. M. Kassenbericht wird erstattet.

Vorträge.

Rechtsanwalt und Privatdozent Dr. Martin Wassermann, Hamburg: „*Warenzeichen als Werbemittel*“.

Lediglich vom rechtswissenschaftlichen Standpunkt betrachtet, dient das Warenzeichen dazu, die Waren eines Erzeugers oder Händlers von den Waren anderer Herkunft zu unterscheiden. Nur mit Rücksicht auf diese seine Bestimmung als Kennzeichen gibt es in Deutschland und allen anderen Staaten gesetzliche Bestimmungen zum Schutze der Warenzeichen (Handels-Fabrikmarken).

Dabei werden heute Wortmarken, Bildmarken, und aus Worten und Bildern zusammengesetzte Zeichen grundsätzlich gleich behandelt; das Gesetz will den Inhaber eines solchen Zeichens gegen Nachahmungen schützen; und ebenso wie vor dem Gesetz alle Menschen gleichberechtigt sind, kümmert sich das Gesetz nicht darum, ob es sich bei der Nachahmung um bekannte oder unbekannte, neue oder alte, wertvolle oder wertlose, ansprechende oder nichtssagende Marken handelt. Das ist theoretisch zweifellos richtig, aber in der Praxis haben die Dinge in neuerer Zeit eine andere Wendung genommen. Gewiß dient auch heute das Zeichen in erster Linie als Kennzeichen des Ursprungs der Ware; es wird nach wie vor auf der Ware, ihrer Umhüllung und Verpackung angebracht; gelangt also in Verbindung mit der Ware in die Hände des Verbrauchers. Heute gibt es keine Ware, die nur von einem Erzeuger hergestellt, oder von einem Händler vertrieben wird. Überall findet ein Wettlauf zwischen den Fabrikanten und Händlern um die Gunst des Publikums statt; und um diese Gunst zu gewinnen, ist es nötig, die Verbraucher auf die Ware aufmerksam zu machen; die Ware einzuführen. Ein noch so gutes Erzeugnis findet keinen Abnehmerkreis, wenn es im Verborgenen blüht; wenn die Menschheit von seinem Vorhandensein nichts erfährt. Der Fabrikant muß seine Ware ankündigen, das Publikum einladen, im Bedarfsfalle sein Erzeugnis zu kaufen; er muß die Vorzüge seiner Ware bekannt machen, und das Publikum davon zu überzeugen suchen, daß es durch den Bezug gerade seiner Ware Vorteile hat (Güte, Haltbarkeit, Billigkeit usw.). Da sich nun Warenzeichen in der Regel dem Gedächtnis leichter einprägen, als langatmige Firmen; da Warenzeichen einen weiter reichenden gesetzlichen Schutz genießen als Namen und Firmen, deren es häufig gleichlautende an verschiedenen Plätzen gibt; so bedient sich der Fabrikant gern seiner Warenzeichen bei dieser Werbetätigkeit. Er preist nicht seine Firma an, sondern wirbt unmittelbar für die Ware. Er macht Reklame für seine Marke (Aspirin, Odol, Pebeco, Lysol, Salamander, Salem Aleikum); er hämmert diese Zeichen durch häufige Darstellung dem Gedächtnis ein und bringt auf diese Weise die Verbraucher dahin, seine Marke in den Läden zu fordern.

Damit hat das Warenzeichen eine ganz neue Bestimmung erhalten; es dient nicht mehr nur als Unterscheidungsmittel, sondern zugleich als Werbemittel; diesen Zweck erfüllen aber bei weitem nicht alle Zeichen, die den Vorschriften des Gesetzes genügen. Als Werbemittel eignen sich nur Zeichen, denen eine Werbekraft innewohnt, deren Äußeres dem Auge und Ohr wohlgefällig ist, die dem Käufer schmeicheln, ihn zum Bezuge der Ware verführen. Bei der Wahl solcher Marken wird deshalb der Erzeuger einen ähnlichen Maßstab anlegen müssen wie bei der Auswahl der Angestellten, die den Verkehr zwischen ihm und dem Publikum vermitteln, mit deren Hilfe er den Absatz seiner Ware zu steigern sucht. Diese psychologische Seite des Markenwesens verdient die größte Beachtung derjenigen Kreise, die Erzeugnisse bestimmter Art und Güte unter einem Warenzeichen einzuführen beabsichtigen.

Dr. Alfred Rosenthal, Hamburg: „*Die Warnung vor Patentverletzungen*“.

Eine erhebliche praktische Bedeutung kommt der Frage zu, inwieweit der Patentinhaber, der Warnungen vor Verletzung seines Patents erläßt, auf Schadenersatz in Anspruch genommen werden kann, weil seine Warnung sich als ungerechtfertigt herausgestellt habe. Schadenersatz wird nach dem Gesetz demjenigen zubilligt, gegen den eine unwahre kreditgefährdende Behauptung verbreitet worden ist. Voraussetzung der Schadenersatzverpflichtung ist, daß entweder die Verbreitung schuldhaft (§ 824 BGB.) oder „zu Zwecken des Wettbewerbes“ (§ 14 WettbG.) geschah.

In den Gerichtsurteilen, die sich mit den Warnungen vor Patentverletzung befassen, wird fast durchweg in erster Linie die Frage geprüft, ob die Warnung vor Patentverletzung sich nach ihrer Wortfassung als eine kreditgefährdende Behauptung tatsächlicher Art darstellt oder als ein „reines Werturteil“. (Letzteres unterfällt weder dem § 824 BGB., noch dem § 14 WettbG., da es auf seine Richtigkeit nicht nachgeprüft werden und demgemäß eine unrichtige Behauptung nicht bedeuten kann.) Die Untersuchung, inwieweit eine Warnung vor Patentverletzung ein reines Werturteil darstellt, wird erst praktisch, wenn zuvor geprüft ist, ob die Warnung „zu Zwecken des Wettbewerbes“ (§ 14 WettbG.) oder schuldhaft (§ 824 BGB.) „erlassen worden ist. Liegt weder ein Wettbewerbszweck noch ein Verschulden vor, dann ist eine Schadenersatzverpflichtung des warnenden Patentinhabers überhaupt nicht gegeben. (Nur zur Unterlassung kann er verurteilt werden, nämlich dann, wenn seine Warnung objektiv unrichtige Behauptungen enthält, die eine widerrechtliche Störung fremder Gewerbebetriebe bedeuten. Die drohende Unterlassungsklage ist für den warnenden Patentinhaber ein Übel, mit dem er rechnen muß, das ihn aber nicht allzuschwer trifft. Schlimmstenfalls muß er die Warnung unterlassen und die Prozeßkosten bezahlen; dafür hat er andererseits eine Klärung der Sachlage erreicht.)

Eine Schadenersatzverpflichtung kann den warnenden Patentinhaber unter Umständen in schwerste Bedrängnis bringen. Hier muß die Rechtsprechung ein Einsehen haben und einer weitherzigen Auffassung Raum geben. Insbesondere ist zu bedenken, daß der Patentverletzer nur bei grober Fahrlässigkeit haftet, und daß der Patentinhaber nach der Gerichtspraxis den Nachweis grober Fahrlässigkeit nur führen kann, wenn er vorher gewarnt hat. Man würde

also den Patentinhaber in eine unerträgliche Lage bringen, wenn man die Frage seiner Schadenersatzverpflichtung schematisch, d. h. ohne den Blick auf die wirtschaftlichen Zusammenhänge zu richten, behandeln wollte.

1. „Zu Zwecken des Wettbewerbes“ (im Sinne des § 14 WettbG.) ist eine Warnung nur dann erlassen, wenn sie entweder nach ihrer Wortfassung oder nach der Art ihrer Verbreitung über den Warnungszweck hinausgeht, etwa indem eine reklamehafte Anpreisung des in Frage stehenden Gegenstandes den vornehmlichen Zweck der Kundgebung bildet, hinter den der Warnungszweck zurücktritt. Erscheint eine Warnung nach den allgemeinen geschäftlichen Erfahrungstatsachen oder nach den besonderen Umständen des Einzelfalls angebracht, dann kann nicht festgestellt werden, daß sie auch nur nebenher einen Wettbewerbszweck verfolgt. Mit anderen Worten: Der Wettbewerbszweck muß für das in Frage stehende Tun bestimmend sein. Das Gesamtbild des Falls ist der Prüfung zugrunde zu legen. Jede Warnung vor Patentverletzung dient unvermeidbar nebenher auch dem Wettbewerbe. Nicht also ist, wie das Reichsgericht zuweilen angenommen hat, das Tatbestandsmerkmal „zu Zwecken des Wettbewerbes“ schon dann erfüllt, wenn nur nebenher ein Wettbewerbszweck verfolgt worden ist. Ich habe dies näher dargelegt in meinem Kommentar zum Wettbewerbsgesetz, 5. Auflage, § 1, Note 7.

2. Verschulden (gemäß § 824 BGB.) ist nur dann festzustellen, wenn der Patentinhaber beim Erlaß seiner Warnungen die gebotene Sorgfalt versäumt hat. Ist er also gewissenhaft vorgegangen, dann kann er selbst dann nicht auf Schadenersatz in Anspruch genommen werden, wenn seine Warnung sich später als ungerechtfertigt herausstellen sollte. Allerdings muß er die Warnung widerrufen, sobald er sich von dem Mangel ihrer Berechtigung überzeugt hat.

3. Die Frage, ob die Warnung vor Patentverletzungen eine Behauptung tatsächlicher Art darstellt, wird nach alledem nur selten praktisch: Der Patentinhaber hat es in der Hand, seine Warnung so zu fassen, daß sie weder den Wettbewerbszweck aufweist, noch schuldhaft ist. Allerdings bemerke ich, daß ich mit dieser Rechtsanschauung allein stehe und insbesondere Isay in der Frage des „reinen Werturteils“ den Angelpunkt der Materie erblickt. In seinem Kommentar zum Patentgesetz Seite 263 erklärt Isay, die Rechtsprechung des Reichsgerichts gehe jetzt einheitlich dahin, daß die Behauptung einer Patentverletzung nur dann die Behauptung einer unrichtigen Tatsache ist, wenn entweder der Behauptende gar kein Patent besitzt oder eine Eingriffshandlung gar nicht vorgenommen worden ist. Aber aus den höchststrichterlichen Urteilen in ihrer Gesamtheit läßt sich keineswegs der oben beschriebene Standpunkt folgern. Würde das Reichsgericht einen solchen Standpunkt einnehmen, dann müßte er bald wieder aufgegeben werden, weil die allgemeinen Bestimmungen über kreditgefährdende Äußerungen nicht durchbrochen werden dürfen, nur um den Patentinhaber — einseitig, unter Bedrängung der durch die Warnungen zu unrecht Betroffenen — zu schützen.

Dieser Vortrag veranlaßte Patentanwalt M. Mintz, Berlin, zu dem Vorschlag, folgenden Antrag der Hauptversammlung in der Schlußsitzung vorzulegen:

„Der Verein deutscher Chemiker schließt sich auf Vorschlag der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz dem Standpunkt des Herrn Rechtsanwalts Dr. Alfred Rosenthal, Hamburg, betreffend Warnungen vor Patentverletzungen an und fordert, daß eine ungerechtfertigte Warnung schadenersatzpflichtig macht.“ Mit der Rechtsprechung des Reichsgerichts kann sich der Verein nicht einverstanden erklären.

Patentanwalt Dr. Julius Ephraim, Berlin: „Über den Begriff des neuen Stoffes nach deutschem Patentrecht“.

Um in Patentverletzungsklagen den Beweis der Benutzung des patentierten Verfahrens zu erleichtern, bestimmt das deutsche (§ 35) und österreichische Patentgesetz, daß, falls das patentierte Verfahren einen neuen Stoff liefert, bis zum Beweise des Gegenteils jeder gleichartige Stoff nach dem patentierten Verfahren hergestellt gelten soll. Entsprechend dem Sinne der Beweisvermutung begründet jede Abweichung vom bekannten Stoffe, gleichgültig ob sie von Vorteil oder Nachteil ist, die Neuheit. Es ist mit Recht eine Abweichung im Schmelzpunkte als genügend angesehen worden, um die Beweisvermutung wegen der Neuheit des Stoffes anzuwenden. Auch technische Eigentümlichkeiten, wie große Haltbarkeit u. dgl. können zur Begründung der Neuheit benutzt werden. Liefert das Verfahren ein bekanntes Endprodukt, bildet sich aber im Verlaufe des patentierten Herstellungsverfahrens ein neues Zwischenprodukt, so kann dieses zur Anwendung der Beweisvermutung dienen, ohne daß darüber entschieden zu werden braucht, ob die Herstellung des Zwischenproduktes unabhängig von der Bildung des Endproduktes durch das Patent geschützt ist. An und für sich bekannte Stoffe erhalten durch einen neuen Verwendungszweck Neuheit, sobald die Entstehung einer neuen Ware angenommen werden muß. Diese Entscheidungen ergeben sich aus dem Sinne der Beweisvermutung. Um die Auslegung der Gesetzesbestimmung vor Zweifeln sicherzustellen, empfiehlt sich eine klarere Fassung dieser Punkte. Aus dem Gesetze ist auch nicht eindeutig abzuleiten, welche Umstände die Neuheit ausschließen sollen. Auch diese Frage ist im Gesetze klarzustellen.

Patentanwalt Dr. W. Karsten, Berlin: „Die Dauer der Patentverlängerung“.

Die Anschauungen über die Dauer der verlängerten Patente sind geteilt. Einigkeit herrscht darüber, daß die Verlängerungszeit nicht einfach an den ursprünglichen Ablaufstag anschließt, wenn auch dieser vor dem 31. 7. 1919 liegt. Dagegen ist es fraglich, ob die Verlängerungszeit vom 1. 8. 1919 rechnet (Ansicht des Vortr.) oder vom Tage der Zustellung des Verlängerungsbeschlusses. (Seligsohn).

Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Hamburg, den 9. Juni 1922, 2,15 Uhr nachmittags. Vors. Dr. B. Beckmann, Berlin.

Vorträge:

G. Wesenberg, Elberfeld: „Die serologische Krebsdiagnose“.

Werden fremde Eiweißkörper dem Tiere durch den Magendarmkanal („enteral“) oder unter Umgehung dieses („parenteral“) zugeführt, so werden sie so weit abgebaut, bis die Bruchstücke entweder für den Körperaufbau wieder benutzt oder aber ausgeschieden werden können. Zu diesem Abbau bildet der Körper Fermente, die Abderhalden als „Abwehrfermente“ bezeichnete. In der Schwangerschaft z. B. entstehen spezifische Abwehrfermente, die nur auf Plazentazellen abbauend wirken. Auf dem Nachweis der dabei entstehenden Peptone, u. a. Eiweißabbauprodukte, beruht die „Abderhaldensche Reaktion“. Ganz entsprechend verursachen die Krebsgeschwülste die Entstehung von Abwehrfermenten, die spezifisch gegen die Krebszellen eingestellt sind, welche Tatsache auch der Vortragende in vielen Fällen bestätigen kann. Da der erkrankte Körper nun bald in der Bildung dieser Schutzstoffe versagt, versucht Abderhalden deren passive Zufuhr durch Einspritzung von Serum, das durch geeignete Vorbehandlung von Tieren mit besonders vorbereiteten Krebszellen gewonnen wird. Die mit Serum, das die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, auf Anregung von Abderhalden seit 1916 herstellen, erzielten Heilerfolge befriedigten nur zum Teil. Dagegen scheint diesem Serum insofern eine besondere Bedeutung zuzukommen, als es bei Karzinomkranken eine eigenartige Hautreaktion hervorruft, die in einer kapillären Blutung in den obersten Schichten der Haut besteht. Diese Erscheinung hat zuerst O. Boyksen zur Erkennung der Krebserkrankung ausgewertet, indem er kleine Mengen des „Krebsserums“ dem Patienten in die oberste Hautschicht „intracutan“ einspritzte; diese Beobachtung ist von verschiedenen Seiten bestätigt worden.

Absolut zuverlässig ist diese „Abderhalden-Boyksensche Kutanreaktion“ vorläufig noch nicht, jedoch steht zu erwarten, daß es bald gelingen wird, durch Abänderung in der Herstellung noch zu einem brauchbaren Diagnostikum zu gelangen.

Die Farbenfabriken beschränkten sich vorläufig darauf, zwei Arten von Seren den Kliniken zur Verfügung zu stellen — im Handel sind die Sera überhaupt noch nicht — die eine nach einer Vorbehandlung mit verschiedenen Formen des Karzinoms des Magendarmkanals, die andere mit denen des weiblichen Genitalapparates — in beiden Fällen handelt es sich jetzt um Pferdesera. Der Vortragende schloß mit den Worten: „Sollten die Versuche mit dem „Krebsdiagnostikum“ die Kenntnis von dem Wesen des Karzinoms auch nur etwas weiter bringen und, wie zu erwarten steht, später namentlich auch die Frühdiagnose, die bei dieser fürchterlichen Krankheit von größter Bedeutung ist, mit Sicherheit ermöglichen, so würden die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. darin allein den schönsten Lohn für ihre Arbeit und Aufwendung erblicken.“

Prof. Dr. L. Lautenschläger, Höchst/Main: „Die physiologische Wirkung verschiedener Phenole am Wurm“.

Die Untersuchungen Böhm's über den Molekülbau der zur Filixsäuregruppe gehörenden Stoffe haben ergeben, daß diese nach dem Typus des Diphenyl- und Triphenylmethans konstituierte Derivate des Phloroglucins und seiner Homologen sind, welche ketonartig gebundene Buttersäure- oder Isobuttersäurereste haben. Wenn es auch bisher noch nicht gelang, diese Verbindungen selbst auf synthetischem Wege darzustellen, so liegen doch aus neueren Zeiten Versuche vor, ähnliche Körper mit Phenolcharakter als Antihelminthica herzustellen. Besonders sind es die Arbeiten von Karrer, welcher nach der Keton-synthese von Hösch verschiedene wirksame Phenone der Phloroglucin- und Resorcinreihe darstellte (Helvet. chim. Akt. 2, 466; 4, 992). Es war von Interesse, die Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung in der Reihe dieser Phenone festzustellen; einmal wurde der Wirkungsmechanismus der ein- und mehrwertigen Phenole studiert; ferner wurde die veränderte Wirkung dieser verschiedenen Phenole durch Überführung in die Phenone (durch Eintritt von Acylgruppen in den Phenolkern) festgestellt.

Prüft man verschiedene Phenole am isolierten Ringmuskel des Wurmes oder Blutegels bei gleicher Konzentration in Froschring, so ergeben sich verschiedene Wirkungsbilder. Carbonsäure und ebenso die zweiwertigen Phenole verursachen am Wurmringmuskel Erregung und Tonuszunahme; die Kurve gleicht vollkommen der des Santonins oder verschiedener Laktone. Das Wirkungsbild wird nicht geändert, wenn man Äther dieser Phenole (Phenetol, Guajacol) oder andere im Kern substituierte Phenole (Thymol, Carvacrol, Kresole) wählt; ebenso verhalten sich auch die aromatischen Alkohole.

Geht man aber in die Reihe der dreiwertigen Phenole, so ist der Wirkungsmechanismus am Wurmringmuskel geändert. Hier zeigt sich das

Bild der Filixsäurewirkung; das Muskelstück macht nur träge Bewegungen, die Erregungszuckungen erfolgen langsam, die Tonuszunahme bleibt oft ganz aus oder ist nur gering. Das Kurvenbild, welches eine solche Giftwirkung demonstriert, ist deutlich von dem der ein- und zweiwertigen Phenole abzugrenzen. Die Reversibilität der Vergiftung tritt in allen Fällen ein, doch scheint die der mehrwertigen Phenole etwas langsamer zu sein als die des Phenols und seiner Abkömmlinge.

Am ganzen Wurm ist bei ein- und mehrwertigen Phenolen kein Unterschied zu erkennen. Die Toxizität all dieser Körper ist jedoch erheblich geringer gegenüber Filixsäure und den Phenonen. Abgesehen von der Carbonsäure und den Kresolen, welche durch Ätzwirkung rascher töten, sind die mehrwertigen Phenole, auch wenn sie in relativ konzentrierter Lösung angewendet werden, von geringer Wirkung. Die Tiere überleben mehrere Stunden.

Die parasitotrope Wirkung wird bedeutend erhöht, wenn in das Phenolmolekül eine Acylgruppe eintritt. Die Giftwirkung dieser Phenone steigt, wenn man in der homologen Reihe der Säureradikale aufsteigt; die Acetophenone wirken noch relativ schwach, während die Butyl-, Isobutyl- und Isocaprylverbindungen in sehr geringen Mengen wurmtötend sind. Steigt man in der homologen Reihe noch weiter auf, so nimmt die Giftwirkung wieder ab. Der Wirkungsmechanismus dieser Phenone am isolierten Ringmuskel des Wurmes hängt ab von dem Phenolcharakter. Die ein- und zweiwertigen Phenone zeigen die typischen Wirkungsbilder der Laktone; die Phenone der dreiwertigen Phenole zeigen das Wirkungsbild der Filixsäure. Bezüglich der Giftwirkung sind die Phenone der Resorcin- und Phloroglucinreihe die wirksamsten Körper, während die Phenone der Brenzkatechin- und Hydrochinonreihe schwächer wirken. Am schwächsten wirken die Phenone des Phenols. Die einfachen Ketone besitzen ebenfalls eine wurmtötende Wirkung. Sie wird aber erheblich verstärkt durch Eintritt von Oxygruppen in den Kern; so ist das p-Oxyacetophenon etwa 20 mal wirksamer als Acetophenon. Durch Oximieren der Ketogruppe läßt sich die Wirkung fast völlig aufheben. Gegenüber den Filixkörpern, deren Wirksamkeit mit verstärkter Konzentration zunimmt, nehmen die Phenone an Giftwirkung ab, wenn man in den Kern der Phenole Substituenten einführt. Die Methyl-Isobutyl- oder Isoamylphenone, Amylbutyrophenone sind erheblich unwirksamer als die Derivate ohne Kernsubstituenten. Auch die Überführung der freien Phenone in Äther oder Ester bedingt eine Abschwächung der wurmtreibenden Wirkung. Durch Eintritt von Oxygruppen in die Acylradikale nimmt die parasitotrope Wirkung ab. Die Oxyacetophenone sind schwächer wirksam als die entsprechenden Acetophenone.

Von weiterem Interesse war, ob durch Kombination der als wirksam erkannten Gruppen im Santonin einerseits (Laktongruppe) und in der Filixsäure andererseits (Phenol- und Acylgruppe) die parasitotrope Wirkung sich vertiefen läßt. Substituiert man die Methylenwasserstoffe in den Laktongruppen der einfachen Phthalide oder Mekonine durch Acylgruppen oder Phenolgruppen mit freien oder verätherten Oxygruppen, so wird die Laktonwirkung nicht verstärkt, sondern abgeschwächt. Durch Einführung von Acylresten in den Benzolkern der Phthalide oder Mekonine, wird die Wirkung ebenfalls nicht erhöht; ebenso läßt sich durch Überführung des Cumarins in Di- oder Trioxycumarine die Giftwirkung auf den Wurm nicht erhöhen.

Dr. J. Meßner, Darmstadt: „Die therapeutische Anwendung der Kieselsäure und ihrer Salze“.

Die Kieselsäure, an und für sich ein uraltes Medikament, hat in neuester Zeit wieder an Interesse gewonnen, nachdem sich die Pharmakologen H. Schulz und R. Kobert für ihre therapeutische Anwendung ausgesprochen haben. Schon die Pflanzenphysiologie läßt erkennen, daß die Kieselsäure im Haushalte der organisierten Welt keine nebensächliche Rolle spielt, wissen wir ja, daß sie bei einer großen Zahl von Pflanzen, wie den Gräsern und Schachtelhalmen, ein wichtiges mechanisches Moment darstellt, indem sie diesen Pflanzen Elastizität und Widerstandskraft verleiht. Gleichen Zwecken dient sie nach den Forschungen Unnas in der menschlichen Haut. Sie dürfte aber nicht nur in der Haut, sondern auch in allen menschlichen Organen und Körperteilen vorhanden sein, namentlich im Bindegewebe. Diese Tatsache bedingt einen Kieselsäurestoffwechsel im menschlichen Organismus, der sehr wahrscheinlich im Pankreas sein Zentrum hat. Er kann an der Ausscheidung von Kieselsäure im Harn leicht nachgewiesen werden und durch Einverleibung von Silikaten bis zu einem gewissen Grade gesteigert werden. Verliert der Organismus seine Kieselsäurebindungsvermögen oder, was schließlich auf dasselbe herauskommt, ist die Ausscheidung durch die Nieren und die Dickdarmschleimhaut größer als die Neuablagerung in den einzelnen Organen, hat somit der Kieselsäurestoffwechsel eine Störung erlitten, so verlieren die Organe, wie z. B. die Lunge, ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber den durch Infektionen gesetzten Schädigungen. Durch Darreichung geeigneter Kieselsäurepräparate kann hier Abhilfe geschaffen werden, indem mit ihnen den lädierten Organen Stoffe zugeführt werden, welche eine Vernarbung fördern und eine heilsame Leukozytose verursachen. Das trifft in erster Linie bei Lungentuberkulose zu. Wichtige Indikationen der Kieselsäuretherapie sind ferner Arteriosklerose, Stenokardie und verwandte Zustände sowie Hautkrankheiten, wie z. B. Pemphigus und Pruritus senilis. Weniger Bedeutung dürfte die Kieselsäureanwendung bei Bronchialasthma, Diabetes, Gicht und Karzinom haben. — Für die Anwendung der

Kieselsäure in der Therapie ist es nicht etwa ganz gleichgültig, in welcher Form man sie verabreicht, man wird vielmehr der Wahl des Präparates besondere Aufmerksamkeit und Sorgfalt zuwenden müssen. In Frage kommen nur lösliche und deshalb leicht resorbierbare Präparate, also echte Lösungen von Kieselsäure. Das physiologische Silikat und somit das Kieselsäurepräparat der Wahl dürfte das chemisch reine Natriumsilikat sein; es eignet sich für die perorale und für die parenterale Anwendung, namentlich für die intravenöse Applikation. Innerlich gibt man es am besten in kohlensäurehaltigem Wasser, um die etwa schädliche Alkaliwirkung auszuschalten. In jüngster Zeit versucht man auch die leicht verseifbaren Ester der Kieselsäure, wie die Orthokieselsäureester des Glykols, Glycerins, Guajakols (Guasil) und namentlich den Orthokieselsäuretetraglykolester (Silistren). In Betracht kommen für die perorale Anwendung noch die kieselsäurehaltigen Tees, wie Equisetum, Polygonum und Galeopsis. — Bei dem geringen Kieselsäurebedürfnis des Organismus dürften im allgemeinen kleine Dosen bei fortgesetzter Darreichung genügen, daß mit hohen Dosen ein besonderer Effekt ausgelöst werden könnte, erscheint zum mindesten fraglich. — Die innerliche Anwendung der Kieselsäure kommt zunächst für die Behandlung der Lungentuberkulose in Betracht, die intravenöse für Arteriosklerose und Pruritus. — Die Aussichten der Kieselsäuretherapie können im großen und ganzen als günstig bezeichnet werden, man muß nur berücksichtigen, daß sie kaum als eine spezifische, sondern nur als eine andere Behandlungsmethoden unterstützende Maßnahme angesehen werden darf. Deshalb darf man die Erwartungen nicht zu hoch schrauben, man darf aber auch nicht, wie Schulz sagt, mit der Kieselsäure gegen alles und noch einiges zu Felde ziehen, d. h. man darf den Indikationskreis nicht ins Ungemessene ausdehnen. — Bei der Einführung neuer Kieselsäurepräparate wäre es wünschenswert, wenn man auch der physiologischen und pharmakologischen Prüfung besondere Beachtung schenken würde, da die Physiologie und Pharmakologie der Kieselsäure eines weiteren Ausbaues bedarf, wenn wir einen tieferen und klareren Einblick in ihre pharmakodynamische Wirkung gewinnen wollen.

Nach den Vorträgen wird in die geschäftliche Tagesordnung eingetreten.

Erster Vors., Dr. B. Beckmann, verliest den Jahresbericht; der stellvertretende Schriftführer Dr. O. Kaßner verliest den Kassenbericht über das Jahr 1921/22.

Dem Kassierer, Dr. Flimm, Darmstadt, wird auf Antrag von Dr. Beckmann Entlastung erteilt.

Es wurde ein Sonderausschuß für Bearbeitung von Spezialfragen gewählt, und zwar die Herren Dr. Beckmann, Dr. Hörlein und Dr. Meßner.

Aus dem Vorstande scheiden in diesem Jahre satzungsgemäß aus die Herren:

Beckmann, Flimm, Kassierer, Ammelburg, Eichengrün. Die Herren werden auf Antrag wieder gewählt.

Der Beitrag auf Lebenszeit wird auf M. 50.— festgesetzt.

Außerdem hat die Fachgruppe am 8. Juni 1922, 4 Uhr nachmittags auf Einladung der Fachgruppe für Gärungschemie dem Vortrage von Dr. Freundlich, Berlin-Dahlem über die Bedeutung der Kolloidchemie für das Gärungsgewerbe beigewohnt.

Der Sitzung wohnten etwa 50 Mitglieder bei.

Fachgruppe für organische Chemie.

Freitag, 9 Uhr vorm., im Hörsaal C der Universität. Vors.: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Anschütz, Bonn.

Vorträge:

Prof. Dr. R. Scholl, Dresden: „Innerkomplexe Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff“.

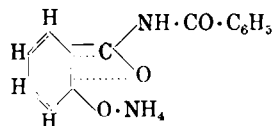
Geh. Rat Prof. Dr. R. Anschütz, Bonn: „Über O-Acylsalicylsäureamide und ihre Umwandlung in N-Acylsalicylimide“.

Der Vortr. fand, daß das von Schulerud aus Salicylamid mit heißem Chlorwasserstoff zuerst dargestellte Disalicylimid bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Chloroformlösung von α -Disalicylid und von β -Disalicylid in Form seiner kanariengelben Ammoniumverbindung erhalten wird. Da das α -Disalicylid unzweifelhaft der dem Laktid entsprechende cyclische Doppelster der Salicylsäure ist, so müßte aus ihm als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Ammoniak das Amid der Salicylsalicylsäure oder das o-Diplosalamid entstehen. Es gelang dem Vortr. im Verein mit seinem Assistenten, Herrn Karl Riepenkröger, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen sich das Salicylsalicylsäureamid sowohl aus α -Disalicylid als aus Salicylsalicylsäurechlorid bildet. Er stellte fest, daß das Salicylsalicylsäureamid sowohl beim Erhitzen für sich, als beim Behandeln seiner Chloroformlösung mit Ammoniakgas in das isomere Disalicylimid übergeht, das sich mit Ammoniak zu einer kanariengelben Ammoniumverbindung vereinigt.

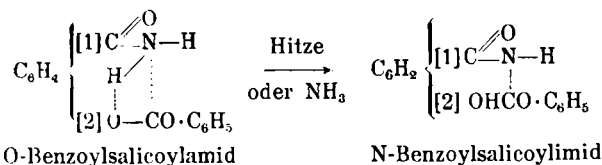
Der Vortr. entwickelte die Gründe für die Annahme, daß in den gelben Ammoniumverbindungen der N-Acylsalicylimide das Ammoniak sich an das Phenolhydroxyl und nicht an das Imidyl angelagert hat. Denn das N-Benzoylsalicylimidsilber gibt mit Jodmethyl das N-Benzoyl-O-methylsalicylimid.

Die gelbe Farbe der Ammoniumsalze sucht der Vortr. dadurch zu erklären, daß er ihnen unter Annahme von Nebenbindungen eine

Formel zuschreibt, die sich auf das o-Methylenchinon zurückführen läßt, die er als Krypto-o-methylenchinonformel bezeichnet und für N-Benzoylsalicylimidammonium folgendermaßen schreibt:



Die kaleidoskopartigen nitromolekulare Atomverschiebung der O-Acylsalicylsäureamide in die isomere N-Acylsalicylimide — von O-Benzoylsalicylsäureamid in N-Benzoylsalicylimid — erklärt der Vortr. unter Hinweis auf seine vor jetzt 18 Jahren mitgeteilten Betrachtungen: „Über die Valenzverteilung im Molekül“ auf den durch Hitze oder durch Ammoniak erfolgenden Übergang von Nebenbindungen in Hauptbindungen, was er durch folgende Formeln veranschaulicht:



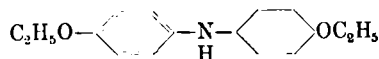
mit eingezeichneten Hauptbindungen.

An der Diskussion über diesen Vortrag nahmen teil die Herren: A. Wohl, Danzig und R. Scholl, Dresden.

Prof. Dr. J. v. Braun, Frankfurt a. M.: „Beobachtungen über Hydrierung mit Nickel und Wasserstoff im Gebiete von Anilin-, Carbazol- und Chinolinderivaten“.

Die von G. Schroeter weiter ausgebaute Reduktionsmethode von Ipatiew ermöglicht insbesondere bei stickstoffhaltigen Substanzen Erfolge zu erzielen, die weder beim Arbeiten nach Sabatier und Senderous noch mit Hilfe von Platin oder Palladium erzielt werden können.

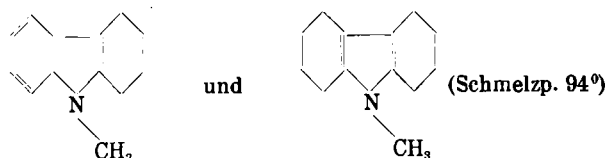
a) Bei sauerstoffhaltigen Anilinderivaten, die nach den zwei letztgenannten Methoden in sauerstofffreie Hydrobasen verwandelt werden, kann, wenn man mit Nickel und Wasserstoff im Rührautoklaven arbeitet, der Austritt von Sauerstoff vermieden werden. Genauere, beim Phenetidin ausgeführte Versuche zeigten, daß dabei als Hauptprodukt ein Gemisch von zwei einander sehr ähnlichen Substanzen $C_{16}H_{23}O_2N$ (Schmelzp. 78° und 38°) entsteht, die der Formel



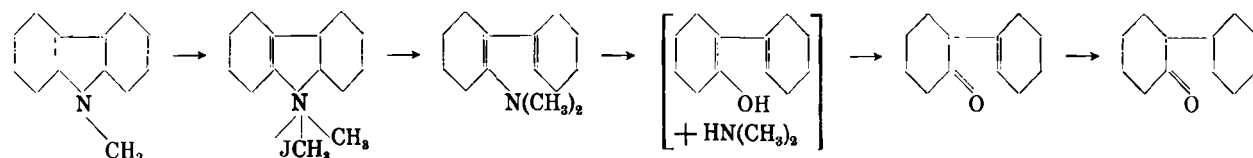
entsprechen und im Verhältnis von cis- und trans-Isomerie zueinander stehen. Durch Hydrolyse kann nacheinander die aliphatische und aromatische C_2H_5O -Gruppe durch OH ersetzt werden, so daß man zu interessanten neuen sauerstoffhaltigen Abkömmlingen kommt, durch erschöpfende Methylierung und Spaltung gelangt man zum Gemisch von Dimethylphenetidin C_2H_5O und Tetrahydrophenetol

OC_2H_5 , woraus sich die Konstitution ergibt. — Andere Anilinderivate (z. B. ortho- und para-Anisidin) verhalten sich Vorversuchen zufolge ähnlich.

b) Carbazol widersteht auch in reinsten Form der Hydrierung mit Nickel und Wasserstoff, dagegen werden seine N-Alkylderivate leicht angegriffen, und zwar bleibt im Gegensatz zu früheren Versuchen von Padoa, der aus Carbazol in geringer Menge α - β -Diäthylindol erhalten haben will, die cyclische Struktur der Seitenringe erhalten: man erhält einerseits Tetra-, andererseits Okto-hydro-Carbazolderivate, z. B.

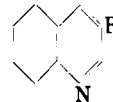


von denen die letzteren in ihrem Gesamtverhalten ganz den alkylierten Pyrrolen gleichen. Wie diese nehmen sie bei weiterer Reduktion nur 2H auf unter Bildung von pyrrolinähnlichen Verbindungen, die wie die monocyclischen Pyrrole nicht weiter reduzierbar sind und die Doppelbindung in α - β -Stellung zum Stickstoff enthalten. Dies ergibt sich aus der Reaktionsfolge:



und zwar aus der beim dritten Glied leicht erfolgenden Hydrolyse, die nur bei einer zum N benachbarten Stellung der Doppelbindung möglich erscheint. Auch für die in ihrer Konstitution noch umstrittenen Pyrrole kann hieraus der analoge Bau gefolgert werden.

c) Während Chinolin und seine Derivate mit allen bisher angewandten Methoden nur so reduziert werden, daß entweder der N-haltige Ring oder außerdem noch der N-freie Ring Wasserstoff aufnehmen, führt die H_2 -Zufuhr bei Gegenwart von Nickel dazu, daß stets auch nur der N-freie Ring tetrahydriert wird. Der Umfang dieser Reduktion ist im allgemeinen gering, erlangt aber einen höheren Betrag (bis zu 33%) bei β -substituierten Chinolinen, aus denen so leicht Basen vom Typus



gewonnen werden können. Man kann auf diesem Wege sehr glatt zu neuartigen Tetrahydrochinolinen gelangen, die als Iso-Tetrahydrochinoline bezeichnet werden mögen und als Basen vom Pyridintypus gelten müssen. Sie bieten deshalb besonderes Interesse, weil nach neueren, im Frankfurter Institut zurzeit im Gang befindlichen Versuchen es den Anschein hat, als seien Vertreter dieser Isotetrahydrochinoline auch im Urteer enthalten.

In der Diskussion weist A. Skita, Kiel, darauf hin, daß es sich bei den Oxyderivaten der Cyclohexylamine wesentlich um Transmodifikationen handeln dürfte, entstanden durch die Reduktion der Aniline in neutralen Medien.

Prof. Dr. H. Franzen, Karlsruhe: „Über Crassulaceenäpfelsäure“.

Außer den beiden aus der Theorie ableitbaren optisch-aktiven Äpfelsäuren soll nach den Untersuchungen von Adolf Mayer, von Ernst Schmidt und von J. H. Abersson eine dritte optisch-aktive Form, die sogenannte Crassulaceenäpfelsäure, existieren, welche sich von den anderen wesentlich durch die mangelnde Kristallisationsfähigkeit der freien Säure selbst und ihres sauren Kalk- und Ammonsalzes unterscheidet. Wenn es eine dritte optisch-aktive Form der Äpfelsäure wirklich gibt, so muß logischerweise die Annahme der freien Drehbarkeit der einfach gebundenen Kohlenstoffatome fallen gelassen und die Stereochemie, welche sich bisher als sichere Führerin erwiesen hat, auf andere Grundlagen gestellt werden.

Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes wurde die Frage nach der Existenz der Crassulaceenäpfelsäure gemeinsam mit Herrn Dipl.-Ing. Rudolf Ostertag aufgenommen, um sie in dem einen oder anderen Sinne zu entscheiden. Als Ausgangsmaterial diente Echeveria secunda glauca, eine Pflanze, welche schon früher zur Darstellung von Crassulaceenäpfelsäure benutzt wurde. Aus dem Preßsaft dieser Pflanze konnte tatsächlich eine Säure von den Eigenschaften der Crassulaceenäpfelsäure erhalten werden. Da sich bei der Durchsicht der früheren Arbeiten jedoch der Verdacht erhoben hatte, daß die abweichenden Eigenschaften der Crassulaceenäpfelsäure durch Verunreinigungen bedingt sein könnten, wurde die Säure auf ihre Einheitlichkeit geprüft und hierfür die Ester-Hydrazidmethode, welche sich schon bei der Untersuchung anderer Pflanzensäuren gut bewährt hatte, angewandt. Größere Mengen Crassulaceenäpfelsäure wurden verestert und der Ester der gebrochenen Destillation unterworfen; hierbei zeigte sich, daß der Ester keineswegs bei einer Temperatur übergang. Der größte Teil zeigte allerdings den Siedepunkt des Äpfelsäurediäthylesters von 128–129° 11 mm, jedoch waren geringe Mengen niedriger siedende und recht erhebliche Mengen höher siedender Anteile, S. P. 176–180° 11 mm, vorhanden. Aus dem Verhalten der Ester aus Crassulaceenäpfelsäure bei der gebrochenen Destillation ergibt sich also ohne weiteres, daß die Säure nicht einheitlich ist.

Um die Natur der neben dem Äpfelsäurediäthylester vorhandenen anderen Ester zu ermitteln, wurden die einzelnen Fraktionen in ihre Hydrazide, bzw. deren Benzylidenverbindungen umgewandelt. Es zeigte sich, daß neben Äpfelsäureester kleine Mengen Bernsteinsäureester und kleine Mengen Zitronensäureester vorhanden waren. Die höchste Fraktion vom Siedepunkt 176–178° 11 mm lieferte in sehr guter Ausbeute Äpfelsäurediäthylhydrazid; Äpfelsäureester liegt in dieser Fraktion sicher nicht vor, jedoch konnte gezeigt werden, daß der Ester entweder Malyläpfelsäureester oder dessen Anhydrid ist. Dieser Körper kann nun nicht während der Darstellung der Crassulaceenäpfelsäure durch Extraktion ihrer wässrigen Lösung mit Äther entstanden sein, denn das Eindampfen der ätherisch-wässrigen Extrakte wurde immer bei einer 60° nicht übersteigenden Außentemperatur im Vakuum vorgenommen, also bei einer Temperatur, bei der eine Anhydrierung der Äpfelsäure noch nicht eintritt; trotzdem wurden immer Sirupe erhalten, während in gleicher Weise aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen Äpfelsäure, beim Eindampfen der ätherisch-wässrigen Extrakte sofort kristallinische Rückstände lieferte. Wurde

Äpfelsäure in gleicher Weise wie aus Echeveria aus Vogelbeeren abgeschieden, dann blieben beim Eindampfen der ätherisch-wässrigen Extrakte in allen Fällen immer feste kristalline Rückstände von annähernd reiner Äpfelsäure zurück und niemals Sirupe. Malyläpfelsäure oder ihr Anhydrid ist also von vornherein in Echeveria vorhanden. Durch die Beimischung von Äpfelsäureanhydriden werden auch die abweichenden Eigenschaften der Crassulaceenäpfelsäure bedingt; setzt man einer wässrigen Lösung von reiner Äpfelsäure geringe Mengen von Äpfelsäureanhydriden, wie sie leicht durch Erhitzen von Äpfelsäure auf höhere Temperatur erhalten werden können, hinzu und dunstet nun im Vakuumexsikkator ein, so erhält man einen nicht kristallisierenden Sirup von den Eigenschaften der Crassulaceenäpfelsäure. Die Säure läßt sich also auf künstlichem Wege leicht gewinnen.

Durch die Untersuchung ist sichergestellt, daß es eine besondere Crassulaceenäpfelsäure nicht gibt, und damit ist eine der Grundlagen der Stereochemie, die freie Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome, wieder ohne Ausnahme gültig.

Diskussion Anschütz.

Prof. Dr. Fr. Feist, Kiel: „Einwirkung von Brom auf Methylal“. (Nach Versuchen von Anton Cmentek.)

Über Reaktionsprodukte aus Brom und Methylal ist bisher in der Literatur nichts verzeichnet. Dagegen hat De Sonay und dann auch Descudé Chlor auf Methylal wirken lassen und dabei Verbindungen erhalten, die letzterer als Monochlormethylal $\text{CHCl}(\text{OCH}_3)_2$ und Dichlormethylal $\text{CCl}_2(\text{OCH}_3)_2$, ersterer als Chlormethyläther des Formaldehyds $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$ ansah. Letzterer Ansicht schlossen sich Litterscheid und Thimme an, welche das Dichlorprodukt — neben viel Chlormethyläther $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und Dichlormethyläther $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und etwas Dichlortetraoxymethylen $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$ — bei der Behandlung von Formaldehyd oder Trioxymethylen mit Salzsäuregas erhielten. Sie identifizierten ihr „Dichlortrioxymethylen“ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mit dem Sonays Produkt, indem sie zeigten, daß aus beiden identische Additionsprodukte mit tertiären Basen (Trimethylamin, Pyridin) entstehen, deren Gold- oder Platinsalze charakterisiert und analysiert wurden. Sowohl Mono- als Dichlormethylal (Siedep. 95° bzw. 127°) siedeten wesentlich höher als Methylal (Siedep. 41°). Dies entspricht vielfachen Beobachtungen, daß der Eintritt von Halogen in eine Verbindung deren Siedepunkt erhöht, namentlich wenn es in endständiger (a-)Stellung, weniger wenn es mittelständig gebunden ist.

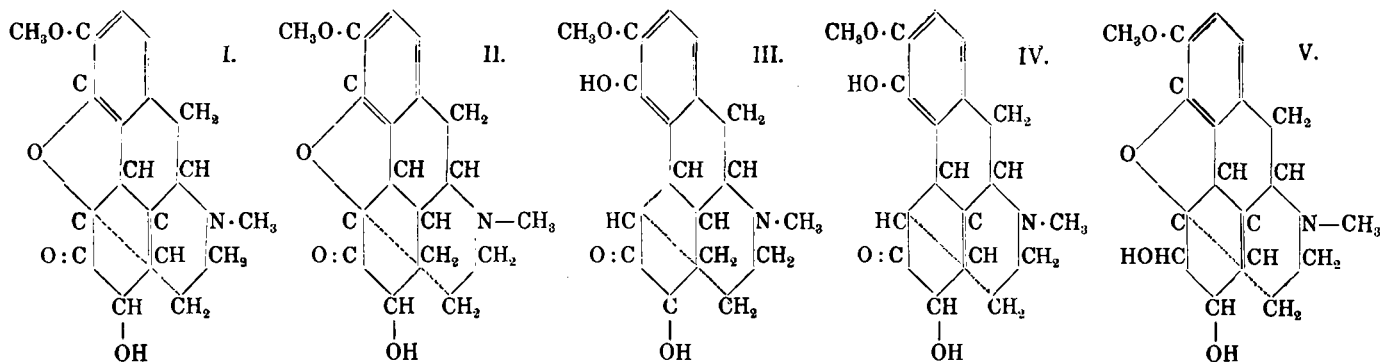
Entstehen bei der jetzt studierten Einwirkung von Brom auf Methylal analog die Verbindungen $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{CH}_2\text{Br}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Br}$, so waren für diese ebenfalls höhere Siedetemperaturen, wenn auch tiefere als bei den Chlorverbindungen, zu erwarten. In der Tat entstehen bei der Reaktion hochsiedende Fraktionen, die aber nicht von überschüssigem Brom trennbar waren und daher vorerst nicht weiter untersucht wurden. Interessant war aber, daß beträchtliche Mengen unter 20° siedende Produkte entstanden, welche durch ein besonders ausgearbeitetes Destillationsverfahren frei von Brom erhalten wurden und neben Brommethyl (Siedep. $4,5^\circ$) eine bei $14,5-15^\circ$ siedende, wasserhelle Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ enthielten. Es lag somit ein Dibromderivat des

Methylals vor, das aber seines tiefen Siedepunktes wegen nicht als Dibromtrioxymethylen zu betrachten ist. Vielmehr ist diese farblose, stechend riechende, selbst im zugeschmolzenen Glasgefäß sich alsbald unter Gelbfärbung (Bromabscheidung) zersetzende Verbindung das bisher unbekannte, echte Dibrommethylal $\text{CBr}_2(\text{OCH}_3)_2$, also der Dimethyläther des Kohlenoxybromid(hydrats) $\text{CBr}_2(\text{OH})_2$. Sicherlich wird auch dieses Dibrommethylal bei der Beweglichkeit seiner Bromatome quaternäre Ammonbasen und deren Platin- und Goldsalze zu bilden imstande sein. Da aber zur Zeit dieser Untersuchung Edelmetallsalze so gut wie nicht beschaffbar waren und die schwierige Handtierung dieses so leicht vergasenden Stoffes bei der Herstellung, Reinigung, Analyse und bei sonstigen Umsetzungen dem Materialverbrauch eine Grenze setzte, so unterblieben Versuche nach dieser Richtung. Von besonderem Interesse und für die Konstitution beweisend ist aber, daß dieser Dimethyläther außerordentlich leicht verseifbar ist und selbst bei Eiskälte bei der Umsetzung mit Wasser, Anilin, β -Naphtholnatrium, Natracetessigester, Natriummalonester, zimtsaurem Natrium diese Verbindungen methyliert, während Brommethyl unter diesen Bedingungen so gut wie nicht als Methylierungsmittel fungiert. Das bei diesen Umsetzungen intermediär entstehende Hydrat $\text{CBr}_2(\text{OH})_2$ oder dessen Natriumverbindung $\text{CBr}_2(\text{ONa})_2$ zerfällt sofort in 2HBr (oder NaBr) und CO_2 , welches regelmäßig gemessen wurde. Die Umsetzung beim Schütteln mit Wasser verläuft also im Sinne der Gleichung: $\text{CBr}_2(\text{O}-\text{CH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{HBr} + \text{CO}_2$; analog die mit Anilin: $\text{CBr}_2(\text{O}-\text{CH}_3)_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3 + \text{NBr} + \text{CO}_2$, sowie diejenige mit Natriummalonester: $\text{CBr}_2(\text{O}-\text{CH}_3)_2 + 2\text{Na}\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaBr} + \text{CO}_2$. Freie Zimtsäure wird nicht, ihr Natriumsalz aber in den Methylester verwandelt.

Diskussion Wohl.

Privatdozent Dr. E. Speyer, Frankfurt a. M.: „Studien in der Oxykodeinreihe“.

Martin Freund und Edmund Speyer fanden, daß das Opiumalkaloid Thebain von der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung in Oxykodein übergeht, dem Formel I zugeschrieben werden kann. Dieses Oxykodein lieferte je nach Wahl des Reduktionsmittels die verschiedensten Reduktionsprodukte. Bei Anwendung der katalytischen Reduktion wurde die von Knorr in Stellung 8,14 angenommene Doppelbindung abgesättigt; es entstand das Dihydrooxykodeinon (Formel II), dessen Chlorhydrat unter dem Namen „Eukodal“ als Narkotikum Verwendung findet. Wurde das Dihydrooxykodeinon mit Natriumamalgam reduziert, so erfolgte eine Sprengung der Sauerstoffbrücke unter Bildung einer Phenolbase, welche als Dihydrooxythebainon bezeichnet wurde und welcher Formel III zukommt. Freund und Speyer stellten ferner fest, daß bei der Reduktion von Oxykodeinon mit Stannochlorid und Salzsäure unter Druck die Bildung einer phenolischen Base erfolgte, die sich vom Dihydrooxythebainon um den Mindergehalt von 1 Mol. Wasserstoff unterschied und dementsprechend die Bezeichnung Oxythebainon (Formel IV) erhielt. Schließlich gelang es, durch Reduktion des Oxykodeinons mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung eine Base zu isolieren, welche sich von der Ausgangssubstanz in der Weise unterschied, daß die Ketogruppe zur sekundären Alkoholgruppe reduziert worden war. Dieses Reduktionsprodukt erhielt die Bezeichnung 7-Oxykodein, es kommt ihm Formel V zu.

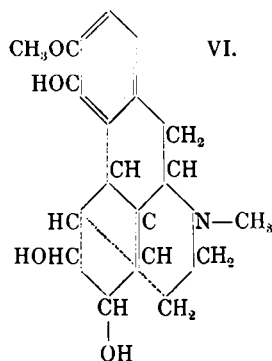


Die Bildung von Oxythebainon und von 7-Oxykodein vollzog sich niemals glatt; es entstanden vielmehr neben ganz geringen Mengen dieser Verbindungen in der Hauptsache schmierige Produkte, aus welchen keine kristallinen Verbindungen isoliert werden konnten. Der Vortragende hat nunmehr in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Selig und Herrn cand. chem. M. Heil die Reduktion des Oxykodeinons zum 7-Oxykodein unter Abänderung der seitherigen Versuchsbedingungen näher studiert.

An Stelle von Zinkstaub wurde verkupfelter Zinkstaub und anstatt der Essigsäure 85%ige Ameisensäure verwendet. Die Reduktion vollzog sich bei 0° . Das Ende derselben war in dem Farbumschlag der anfangs braungefärbten Lösung in hellgelb zu erkennen. Nach dem Abfiltrieren des Zinkstaubs wurde die ameisen-saure Lösung mit Brom-

kalium versetzt und das abgeschiedene Bromzinkdoppelsalz von der Mutterlauge getrennt. Aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von Ammoniak das 7-Oxykodein in einer Ausbeute von etwa 35% aus. Beim Zersetzen des Bromzinkdoppelsalzes mit Ammoniak ließ sich eine zweite Base in einer Ausbeute von etwa 30% isolieren, deren Analysenwerte auf die Bruttoformel $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ stimmten. Die neue Base, die sich durch gute Salzbildung auszeichnete, war in wässriger Natronlauge nur wenig löslich; sie löste sich dagegen leicht in alkoholischer Natronlauge auf und schied sich auf Zusatz von Ammoniumchlorid unverändert wieder ab. Mit Phenylhydrazin oder Hydroxylaminchlorhydrat trat keine Kondensation ein, ein Beweis für die Abwesenheit der Ketogruppe. Aus diesen Beobachtungen ließ sich der Schluß ziehen, daß die neue Base Phenolcharakter besitzt und daß die ursprünglich vor-

handene Ketogruppe zur sekundären Alkoholgruppe reduziert worden war. Der neuen Base dürfte die Bezeichnung „Oxythebainol“ und die Konstitution VI zukommen.



Das gleiche Oxythebainol bildete sich auch — allerdings in sehr schlechter Ausbeute — bei der elektrolytischen Reduktion einer schwefelsauren Lösung des Oxykodeinons an präparierten Bleielektroden. Ein weiterer Beweis für den Phenolcharakter der Base wurde in der Bildung eines Monobenzoylsters von der Zusammensetzung $C_{25}H_{27}NO_5$ und in der Bildung eines Oxythebainolmethylätherjodmethylats von der Formel $C_{20}H_{25}NO_4J$ erbracht. Die letztere Verbindung wurde dem Abbau nach Hofmann unterworfen. Derselbe führte zum des-N-Methyloxythebainolmethyläther von der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_4CH_3$, für welchen Formel VII oder Formel VIII in Betracht kommen.

Die des-Base addierte wiederum 1 Mol. Jodmethyl unter Bildung eines Jodmethylats von der Zusammensetzung $C_{20}H_{27}NO_4CH_3J$ das beim Erhitzen mit Alkali unter Trimethylaminbildung in ein stickstofffreies Phenanthrenderivat von der Bruttoformel $C_{18}H_{20}O_4$ (IX) zerfiel.

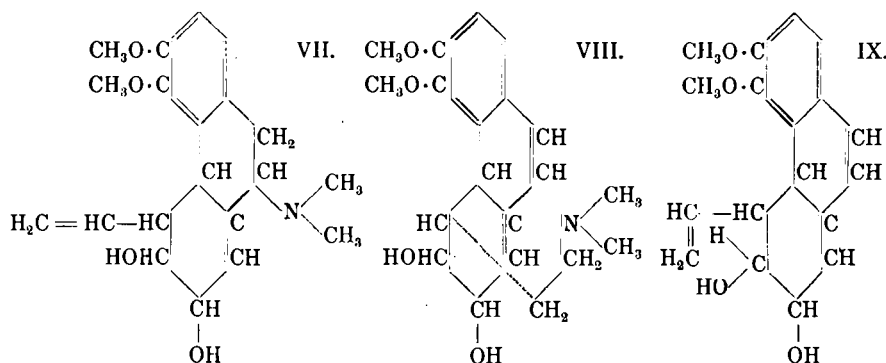
Die Einwirkung von Brom auf Oxythebainol führte zu einem Monobromderivat, bei welchem das Brom offenbar in den Benzolkern des Moleküls gewandert ist, und aus welchem durch Reduktion das Brom unter Rückbildung der Ausgangssubstanz leicht entfernt werden konnte. Zur Charakteristik des Oxythebainols wurden mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd ein Oxythebainol-N-oxyd von der Zusammensetzung $C_{18}H_{23}NO_5$ und ein bei der Reduktion des Oxykodeinons mit Zinkstaub in ameisensaurer Lösung neben 7-Oxykodein sich bildender Oxythebainolameisensäureester von der Zusammensetzung $C_{19}H_{23}NO_5$ näher untersucht.

Freund und Speyer beobachteten bei der Reduktion des Oxykodeinons mit Stannochlorid in salzsaurer Lösung unter Druck die Bildung von Oxythebainon (Formel IV). Die Ausbeute ließ aber stets zu wünschen übrig. Wir fanden nun, daß sich die Ausbeute wesentlich erhöhen läßt, wenn man ohne Druck arbeitet. Das erhaltene Oxythebainon war im Gegensatz zu den Angaben von Freund und Speyer kristallisiert. Zur näheren Charakteristik dieser Verbindung wurde ein Jodmethylat $C_{18}H_{21}NO_4CH_3J$, eine Monoacetylverbindung $C_{20}H_{23}NO_5$ und ein Monoacetyl-Oxythebainonoxim $C_{20}H_{24}N_2O_5$ hergestellt. Bei der katalytischen Reduktion des Oxythebainons mit Palladiumwasserstoff wurden quantitativ 1 Mol. Wasserstoff an die Doppelbindung in Stellung 8,14 aufgenommen, unter Bildung des gleichen Dihydrooxythebainons (Formel III), welches Freund und Speyer aus dem Dihydrooxykodeinon durch Reduktion mit Natriumamalgam erhielten.

Es bestand nunmehr die Absicht, die im Oxythebainon vorhandene Ketogruppe zur sekundären Alkoholgruppe zu reduzieren, wobei das gleiche Oxythebainol hätte entstehen müssen, welches durch Reduktion des Oxykodeinons in ameisensaurer Lösung mit verkupferten Zinkstaub neben 7-Oxykodein entstanden war. Es stellte sich jedoch heraus, daß alle angewandten Reduktionsmittel nach dieser Richtung wirkungslos blieben. Infolgedessen wurde der Versuch unternommen, das Oxythebainon über sein Oxim zum entsprechenden Amin zu reduzieren, um dieses dann durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung in den Alkohol zu verwandeln. Aber auch diese Methode führte nicht zum Ziel; sie scheiterte an der außerordentlichen Beständigkeit der Oximgruppe im Molekül. Wir versuchten daher die Reduktion mit Hilfe von Palladiumwasserstoff zu bewerkstelligen. In der Tat wurden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen, aber nicht unter Bildung einer NH_2 -Gruppe, sondern unter Entstehung von Dihydrooxythebainon (Formel III). Es war also unter Abspaltung von Ammoniak die Ketogruppe zurückgebildet worden unter gleichzeitiger Absättigung der in Stellung 8,14 befindlichen Doppelbindung.

Dieses eigenartige Verhalten der Oximgruppe gegen Palladiumwasserstoff veranlaßte uns, diese Reaktion auch auf das Oxykodeinonoxim und auf das Dihydrooxykodeinonoxim auszudehnen. Die Untersuchung ergab, daß bei der Reduktion des Oxykodeinonoxims in saurer Lösung 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen werden unter Absättigung der Doppelbindung in Stellung 8,14 und unter Ammoniakabspaltung, wobei die Bildung von Dihydrooxykodeinon erfolgte. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung wurde außerdem noch unter Aufnahme eines dritten Moleküls Wasserstoff die Sauerstoffbrücke gesprengt,

was die Bildung von Dihydrooxythebainon zur Folge hatte. Im Gegensatz hierzu trat bei der Behandlung des Dihydrooxykodeinonoxims mit Palladiumwasserstoff keinerlei Reaktion ein. Das gleiche Ergebnis wurde bei der katalytischen Reduktion des Benzylidenacetoxims



und des Dibenzylidenacetoxims mit Palladiumwasserstoff erzielt, wobei unter Ammoniakabspaltung die Bildung von Benzylacetone oder von Dibenzylacetone erfolgte, während sich das Dibenzylacetoneoxim in seinem Verhalten gegen Palladiumwasserstoff dem Dihydrooxykodeinonoxim analog verhielt. Es scheint somit die in der Nachbarschaft zur Oximgruppe befindliche aliphatische Doppelbindung die Oximgruppe wesentlich zu beeinflussen, ein Umstand, der eigentlich dafür spricht, daß die von Knorr im Morphin oder im Kodeinmolekül angenommene aliphatische Doppelbindung zu Recht besteht.

An der Diskussion beteiligte sich Hörlein.

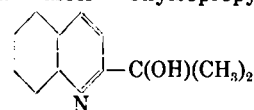
Prof. Dr. H. Scheibler, Berlin-Lichterfelde: „Über die Verwendung tertiärer Äthynylcarbinole zu Synthesen“.

Durch Einwirkung von Acetylen auf Natriumaceton entsteht nach einem Verfahren der Farbwerke vorm. F. Beyer & Co. 3-Methylbutin-(1)ol(2) $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C \equiv CH$ (D.R.P. 12 o, 280226, 286920). Ferner wurde noch ein Nebenprodukt der Reaktion, das 2,5-Dimethylhexin(3)-diol(2,5) $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C \equiv C \cdot C(OH)CH_3$, aufgefunden. Diese beiden tertiären Alkohole der Acetylenreihe dienen als Ausgangsmaterialien zu verschiedenen Synthesen.

Durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser durch Überleiten der Dämpfe von Methylbutinol über Magnesiumsulfat bei 250° gelangt man zum Isopropenylacetylen $CH_2 : C(CH_3) \cdot C \equiv CH$ (Farbenfabr. D.R.P. 12 o, 290558). Dieser Kohlenwasserstoff mit reaktionsfähiger Methingruppe liefert bei Behandlung mit Äthylmagnesiumbromid eine Magnesiumverbindung, die mit Carbonylverbindungen umgesetzt werden kann und z. B. mit Isobutyraldehyd den sekundären Alkohol $CH_2 : C(CH_3) \cdot C \equiv C \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ liefert.

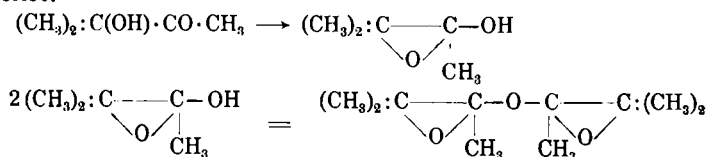
Ferner kann an die dreifache Bindung des Methylbutinols 1 Mol. Wasser angelagert werden. Je nach der Wahl des diese Anlagerung bewirkenden Katalysators gelangt man aber zu verschiedenen Körpern, nämlich bei Verwendung von Quecksilbersalzen in saurer Lösung zum Methoxyisopropylketon $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, bei Verwendung von Schwefelsäure allein zum Methylisopropenylketon $CH_2 : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ oder dessen Polymerisationsprodukten. Als Zwischenprodukt tritt hierbei Isopropenylacetylen auf.

Das bereits auf andere Weise erhaltene (Diels, Johlin B. 44, 405) nun aber leicht zugänglich gewordene Methoxyisopropylketon bildet in alkalischer Lösung in normaler Weise Derivate, die auf das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe (Acetylverbindung) und Carbonylgruppe (Oxim, Semicarbazon) schließen lassen. Ferner ist das in Nachbarschaft zur CO-Gruppe befindliche Methyl reaktionsfähig und gibt zur Bildung von Kondensationsprodukten mit aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfural) Veranlassung. Z. B. entsteht mit Benzaldehyd Benzalmethoxyisopropylketon $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Mit o-Aminobenzaldehyd wird unter Ringschluß und Austritt von 1 Mol. Wasser α -Oxyisopropylchinolin



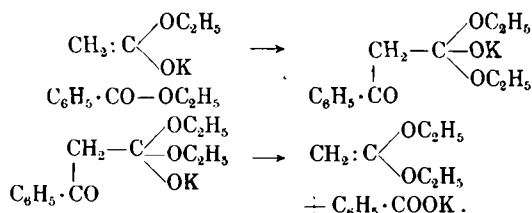
gebildet.

Bei Gegenwart von sauren Agentien (z. B. von Phosphorsäureanhydrid) geht das in Petroläther gelöste Methoxyisopropylketon schon bei Zimmertemperatur in ein Anhydrid von kampherartigem Geruch über. Aus seinem chemischen Verhalten (keine OH- oder CO-Gruppe nachweisbar, keine Doppelbindung) und dem Brechungsvermögen (drei Äthersauerstoffatome) ergibt sich, daß das Anhydrid sich von einer tautomeren Acetalform des Methoxyisopropylketons ableitet:

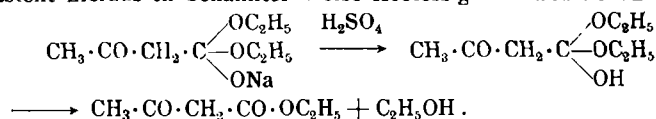


Es wurde nun ein bisher nicht beobachtetes Nebenprodukt bei der Kondensation von Essigester mit Natrium aufgefunden: das Ketenacetal (Vinylidenglycoldiäthyläther) $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, eine bei 77,5–78° siedende, leicht flüchtige Flüssigkeit von schwachem ätherartigem Geruch und stark ungesättigtem Charakter. Das Ketenacetal ist immer bei der üblichen Arbeitsweise im Vorlauf neben dem im Überschuß vorhandenen Essigester enthalten, ferner kann es neben Natriumacetat zum Hauptprodukt der Reaktion werden, 1. wenn das Reaktionsgemisch zu lange erhitzt wird, 2. wenn das vom überschüssigen Essigester befreite Reaktionsprodukt mit Wasser kurze Zeit erwärmt wird.

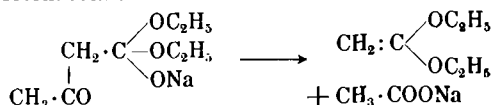
Eine Erklärung dieses Reaktionsverlaufes gibt die Umsetzung von Kaliumessigester (H. Scheibler und Voss B. 53, 388) mit Benzoesäureester in ätherischer Lösung. Hierbei scheidet sich Kaliumbenzoat ab, während aus der Lösung das Ketenacetal isoliert werden konnte. Folgende Gleichung wird für den Verlauf der Reaktion aufgestellt:



In entsprechender Weise wird in Übereinstimmung mit Michael angenommen, daß das primäre Reaktionsprodukt von Natrium auf Essigester aus Natriumessigester $\text{CH}_3:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ONa})$ besteht, das dann mit überschüssigem Essigester als Endprodukt der Kondensation den Körper $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{ONa}$ liefert. Mit verdünnten Säuren entsteht hieraus in bekannter Weise Acetessigester und Alkohol:



Durch spontane Zersetzung bei längerem Erwärmen mit überschüssigem Essigester oder beim Eintragen des vom Essigester befreiten Produktes in Wasser erfolgt dagegen die Aufspaltung in Natriumacetat und Ketenacetal:



Nebenher entstehen auch noch als Spaltprodukte Alkohol und Aceton, von denen das Ketenacetal durch Behandlung mit Chlorcalcium oder mit Natriumbisulfid getrennt werden kann.

Außer durch die Analyse wurde der exakte Nachweis der Reinheit des isolierten Ketenacetals durch die Bestimmung des Brechungsvermögens erbracht. Die ermittelten Molekularrefraktionen für drei verschiedene Lichtarten stimmen überein mit dem Wert, der sich für einen Körper der angegebenen Konstitution berechnen läßt.

Den Vorsitz der Fachgruppe übernahm A. Wohl, Danzig.

Privatdozent Dr. K. G. Jonas, Breslau: „Zur Konstitution der Abietinsäuren“.

Die bisherigen Konstitutionsformeln der Abietinsäuren $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ gehen von der Annahme aus, daß diesen Harzsäuren das Kohlenstoffskelett des Retens zugrunde liegt. Diese Anschauung steht jedoch nach den Untersuchungen des Vortr. mit den tatsächlichen Verhältnissen in Widerspruch, wengleich der Übergang der zurzeit noch nicht näher charakterisierbaren tri- oder tetracyclischen Ringsysteme der Abietinsäuren in den Typus des Retens oder hydrierter Retenabkömmlinge verhältnismäßig leicht vonstatten geht. Der Vortr. hat zur Klärung der Frage hydrierte Phenanthrene und Retene dargestellt — durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol erhielt er z. B. die flüssigen Hexahydrokörper — und ihre physikalischen Konstanten mit dem Ergebnis bestimmt, daß die den Abietinsäuren zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ mit Rücksicht auf ihre abweichenden physikalischen Eigenschaften unmöglich zur Retenreihe gehören können. Die Kohlenwasserstoffe wurden nach der Wolffschen Methode aus den Semikarbazonen der entsprechenden Harzaldehyde, der Abietinalde, durch Erhitzen mit Natriummethylat in der Bombe dargestellt, die aus den Abietinsäuren über die Methylester und die zugehörigen Alkohole, die Abietinole, gewonnen wurden. Der Vortr. konnte in Gemeinschaft mit G. Locker feststellen, daß die nach dem Verfahren von Tschirch¹⁾ oder Seidel²⁾ aus frischem Balsamharz der deutschen Weißkiefer (*pinus silvestris*) isolierte α -Abietinsäure bei der Veresterung mit Dimethylsulfat oder über das Silbersalz mit Jodmethyl zwei durch Minderdruckdestillation trennbare Methylester lieferte, die bei der glatt verlaufenden Verseifung zwei verschiedene α -Abietinsäuren ergaben, während die β - und γ -Abietinsäuren sowohl bei der Veresterung unter diesen Bedingungen als auch mit methylalkoholischer Salzsäure einheitliche tricyclische Ester lieferten. Beim Verestern der α -Abietinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure ent-

stand ebenfalls ein einheitlicher, von den oben erwähnten jedoch verschiedener Methylester, der aber beim Verseifen eine dritte α -Abietinsäure lieferte, die als Invertierungsprodukt sowohl der ursprünglichen α -Säure als auch ihrer beiden über die Methylester getrennten Komponenten aufzufassen ist. Unter dem Einfluß der Salzsäure entstand also hier eine einfach ungesättigte, tetracyclische α -Abietinsäure, während Wienhaus³⁾ der Ansicht ist, daß die Koniferenharzsäuren durch Behandeln mit Mineralsäuren in eine doppelt ungesättigte Säure übergehen, für die er die gemeinsame Bezeichnung Sylvinsäure vorschlägt. Alle mit Mineralsäuren abgeschiedenen Koniferenharzsäuren enthalten nach Wienhaus zwei Doppelbindungen, die mit indifferenten Mitteln gewonnenen dagegen nur eine. Der Vortr. hat schon auf der vorjährigen Hauptversammlung in der Diskussion zum Vortrage des Herrn Wienhaus betont, daß ihm die Unterscheidung der Harzsäuren nach der Zahl der vorhandenen ein oder zwei Doppelbindungen in Abietin- und Sylvinsäuren nicht zweckmäßig erscheint, weil gerade bei derartigen mehrkernigen Körpern der Nachweis der Doppelbindungen schwierig und unsicher ist. Auch die hydrierten Retene sind z. B. gegen Permanganat vollkommen beständig und mit Platin und Wasserstoff nur unvollständig hydrierbar, obwohl sie zweifelloso Doppelbindungen enthalten. Gegen die von Wienhaus vorgeschlagene Nomenklatur spricht auch die Tatsache, daß die von ihm erwähnte Pinabietinsäure Aschans⁴⁾ nur eine doppelte Bindung enthält, obwohl sie mit Hilfe von Mineralsäure aus einem bei der alkalischen Holzaufschliebung gewonnenen technischen Produkt, dem sogenannten Tallolja-Öl, also nicht mit indifferenten Mitteln, wie Wienhaus annimmt, abgeschieden wurde. Bei dieser Gewinnungsart der Pinabietinsäure erscheint die ihr von Wirtanen⁵⁾ zugeschriebene Formel abgesehen von anderen Gründen auch deshalb kaum möglich, weil der von ihm angenommene Dreiring bei Konjugation zu einer Doppelbindung nach allen Erfahrungen der Terpenchemie bei der Behandlung mit Mineralsäuren gesprengt werden müßte. Die Abietinsäuren dürften ein Ringsystem enthalten, das möglicherweise mit dem Fichtelit in Beziehungen steht, der seinen Konstanten nach keinesfalls als Perhydroreten aufzufassen ist. Die Abietinsäuren sind aller Wahrscheinlichkeit nach in Übereinstimmung mit den schon von Bruhn⁶⁾ und Grün⁷⁾ vertretenen Ansichten als Kondensations- und Oxydationsprodukte der Terpene, vor allem des Pinens und Nozinens, die als ständige Bestandteile des Harzbalsams der Weißkiefer⁸⁾ auftreten, aufzufassen. Diese Anschauung wird durch die Tatsache wesentlich gestützt, daß es dem Vortr. gelang, aus dem Harzbalsam neben diesen beiden Terpenen und den Abietinsäuren Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ und $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, also Diterpenole oder Diterpene, und ebenso einen Harzalkohol $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ und einen Harzaldehyd $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ zu isolieren, sämtlich Körper, die Zwischenprodukte der Harzsäurebildung aus den Terpenen darstellen. An Hand der experimentellen Untersuchungen müssen die bisherigen Konstitutionsformeln der Abietinsäuren als unrichtig und ihre Aufstellung als verfrüht bezeichnet werden.

An der Diskussion nahmen teil die Herren C. Harries, Berlin; Wienhaus, Göttingen.

C. Harries führte aus: Eine Untersuchung meiner früheren Mitarbeiter Dr. Hagedorn und Dr. W. Frank, die ich schon früher erwähnt habe und die eine Zeit lang verloren schien, hat gezeigt, daß sich die Abietinsäure in ein Ozonid umwandeln läßt. Bei der sehr schwierig erfolgenden Spaltung erhält man nach W. Frank zwei Säuren, von denen die A-Säure eine einbasische Ketosäure ist, deren Titration auf die Formel C_{15} stimmt.

Ferner habe ich mit W. Nagel kürzlich gezeigt, daß die Aleuritinsäure durch kalte Verseifung zu 30% aus dem unlöslichen Harzanteil des Schellacks gewonnen werden kann. Es blieb die andere Komponente aufzuklären übrig. Dies ist bereits teilweise gelungen. Man erhält eine schön kristallisierende Dioxycarbonsäure, welche bei 204° schmilzt und die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ besitzt. Wir nennen sie Schellolsäure. Sie ist eine optisch-aktive Harzsäure. Es scheinen gewisse Beziehungen zwischen den beiden Säuren verschiedener Herkunft zu bestehen, welche einen chemischen Zusammenhang dieser Harzsäuren wahrscheinlich machen.

Im Anschluß hieran wurde in der Diskussion von Harries-Jonas-Wienhaus einmütig festgestellt, daß die alte Vorstellung, Harzsäuren ließen sich nicht verestern, fallen gelassen werden muß.

Dr. H. Kindler, Hamburg: Über die Darstellung von Aminen aus Amidinen und über den Mechanismus dieser Reduktionen“.

Vortr. berichtet über die erzielten Resultate bei einem vergleichenden Studium über das Verhalten der Amide und besonders der Thioamide bei der Reduktion.

Bei der Reduktion primärer Amide entstehen, ähnlich wie bei der Reduktion von Nitrilen, nicht nur primäre Amine, sondern bemerkenswerterweise auch sekundäre und tertiäre. Die Bildung dieser sekundären und tertiären Amine geht über intermediär entstehende

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 34, 256 [1921].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 424, 117 [1921].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 424, 150 [1921].

⁶⁾ Chem. Ztg. 1900, 1105.

⁷⁾ Ztschr. f. d. deutsche Öl- u. Fettindustrie 41, 49 [1921].

⁸⁾ Vgl. auch Henrich, Angew. Chem. 34, 363 [1921].

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1903, 495.

²⁾ Dissert. Heidelberg 1913.

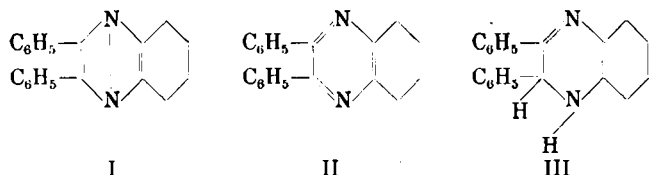
Aldimine hinweg, welche mit Wasser bekanntlich leicht in Ammoniak und Aldehyd zerfallen; die so auftretenden Aldehyde setzen sich ihrerseits mit bereits entstandener primärer oder sekundärer Base zu Kondensationsprodukten um, die bei der Anlagerung von Wasserstoff in sekundäre oder tertiäre Amine übergehen.

Die Reduktion von mono- und dialkylierten Thioamiden führt zu dem Ergebnis: Je mehr Alkylgruppen ein Amid enthält, um so schwerer geht die Reduktion vor sich. Bei der Reduktion der Monoalkylamide treten Schiffsche Basen als Zwischenprodukte auf. Die monoalkylierten Thioamide können zum Teil mit recht gutem Erfolg in neutraler Lösung mit Aluminium-Amalgam oder in bestimmten Fällen auch durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung zu Aminen reduziert werden. Bei den dialkylierten Thioamiden bewährt sich diese elektrolytische Reduktion in hervorragendem Maße; so z. B. läßt sich das dem Hordenin zugrunde liegende Diamin in fast quantitativer Ausbeute aus dem leicht zugänglichen p-Nitro-N-dimethylphenylacetamid über das Thioamid hinweg bereiten.

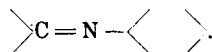
An der Diskussion nahm A. Wohl teil.

Privatdozent Dr. Schönberg, Berlin: „Die Konstitution der Chinoxaline“.

Es wird untersucht, ob dem farblosen Diphenylchinoxalin, welches durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Benzil entsteht, die Konstitution I oder II zukommt.



Chemische Methoden sind zur Entscheidung der Frage ungeeignet, da durch jeden chemischen Eingriff eine Umlagerung von I in II oder umgekehrt erfolgen kann. — Durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Benzoin entsteht in glatter Reaktion das tiefgelbe Dihydrodiphenylchinoxalin (III), welche Verbindung man sich auch aus II durch Anlagerung von zwei Atomen H an eine Doppelbindung entstanden denken kann. Da es nicht wahrscheinlich ist, daß durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an eine Doppelbindung — ohne sonstige konstitutionelle Änderung, also nur durch Hydrierung — aus einer farblosen eine farbige Verbindung entsteht, so wird angenommen, daß das Diphenyldihydrochinoxalin (III) und das Chinoxalin aus Benzin und o-Phenylendiamin tiefgreifend konstitutionell verschieden sind, und letztgenannter Verbindung die Formel I zugesprochen, die schon Hinsberg in Erwägung gezogen hatte. Die farblose Verbindung I besitzt keinen Chromophor — dies erklärt ihre Farblosigkeit —, dagegen erklärt sich die tiefgelbe Farbe der Verbindung III durch die chromophore Atomgruppe



Schluß 5,45 Uhr.

Fachgruppe für Photochemie.

Freitag, 9. Juni 1922, nachm. im Hörsaal I.

Vorträge:

Prof. Dr. E. Lehmann, Berlin: „Über Silber- und Halogenbestimmungen in photographischen Präparaten“.

Vortragender berichtete über Versuche, die dem Analytiker fernliegenden und daher wenig durchgearbeiteten Methoden zur Analyse photographischer Präparate in einer für die Praxis brauchbaren Weise auszubauen. Die Hauptschwierigkeiten liegen in der Isolierung der reinen Halogensilbergemische aus den Bindemitteln und in der Trennung der Schichten von den Schichtträgern, deren Möglichkeiten behandelt wurden. Statt der gebräuchlichen Anwendung zu konzentrierter Salpetersäure, die Jodsilber angreift, sind Gemische von Essigsäure mit höchstens 4% Salpetersäure zu verwenden.

Ein früher vom Vortragenden angegebenes Verfahren zur Silberbestimmung auf Papieren hat sich auch nach neueren Versuchen mit kleinen Modifikationen bewährt. Es ist auch für Platten brauchbar, wenn die Schicht abgezogen wird; bei ihnen kann ebenfalls das Halogensilber in Cyankalium gelöst und nach Liebig titriert werden.

Der üblichen Jodbestimmung nach Fresenius ist der qualitative Nachweis durch Kochen mit Salpetersäure, der quantitative nach Baubigny mit Chromschwefelsäure vorzuziehen. Chlor neben Jodsilber ist qualitativ und quantitativ durch Lösen in Ammoniak bestimmbar. Zur Bestimmung von Chlor neben Brom und gegebenenfalls Jod in aus Plattenschichten rein dargestellten Halogensilbergemischen kann mit alkalischer Hydroxylaminsulfatlösung reduziert und in der so gewonnenen Lösung der Halogenalkalien die Trennung durch partielle Oxydation in bekannter Weise vorgenommen werden. Bei nur zwei Halogenen erfolgt nur die Bestimmung des zurückbleibenden und daneben eine Silberbestimmung. Bei Papieren findet die Reduktion in der gleichen Weise, aber in der Schicht selbst statt; die entstehenden Halogenalkalien lassen sich leicht quantitativ auswachen und die Lösung entsprechend weiter verarbeiten.

Die indirekten Methoden, bei denen das Verhältnis der Halogene aus der Gesamthalogensilbermenge und dem Silbergehalt berechnet

wird, erwiesen sich als stets recht ungenau und nur in Einzelfällen, bei Chlor-Bromsilbergemischen aus annähernd gleichen Teilen als einigermaßen brauchbar.

K. Kieser, Beuel a. Rh.: „Die Bestimmung des Silbergehaltes photographischer Papiere, Platten und Filme und die Bedeutung des Silbergehaltes für die Qualität“.

Eine für die Betriebskontrolle verwendbare Methode von allgemeiner Anwendungsfähigkeit, die sich auch schon seit Jahren in mehreren Betrieben bestens bewährt hat, besteht in der Ausfrierung des lichtempfindlichen Materials mit einer 15%igen, neutralen Natriumthiosulfatlösung. Man fällt das Silber als Silbersulfid mittels einer alkalischen Natriumsulfidlösung, erwärmt die Fällung auf dem Wasserbad zwecks besseren Absetzens des Silbersulfids, filtriert und wäscht kurz auf einem Saugfilter. Filter samt Niederschlag kocht man im Erlenmeyerkolben mit wenigen Kubikzentimetern starker Salpetersäure, zur Lösung des Sulfids, verdünnt gehörig mit Wasser und titriert nach Volhard. Die Resultate sind recht genau und die Methode ist bei gehöriger Einarbeitung und passender, einfacher Apparatur eine sehr rasche. Ein Vorteil derselben ist, daß das Ausgangsmaterial im gleichen Zustand erhalten bleibt, wie es sonst im fertigen Negativ oder Positiv vorliegt. Neuerdings wird empfohlen, die Methode so abzuändern, daß man nicht mit Natriumsulfid, sondern mit Natriumhydrosulfid fällt; irgendein Vorteil ist von dieser Abänderung nicht zu erwarten. Eine zweckmäßig angelegte, laufende Untersuchung des Silbergehaltes kann im Betrieb zu überraschenden Ersparnissen führen und fördert insbesondere die Gleichförmigkeit der Erzeugnisse außerordentlich. Es ist üblich, das Ergebnis in Gramm-Silbernitrat pro Quadratmeter anzugeben, unabhängig davon, welches Silbersalz im lichtempfindlichen Material vorliegt.

Die Angabe, daß die Qualität eines Photopapiers, einer Platte oder eines Films in Abhängigkeit von der Größe des Silbergehaltes stehe, ist in der heute oft üblichen strengen Auslegung sicher nicht richtig! Man kann gute Kunstlichtpapiere (sog. Gaslichtpapiere) schon mit einem Silbergehalt von 1,5 g/qm herstellen, andere erfordern zur vollen Entfaltung ihrer Qualität die dreifache Menge. Bei photographischen Platten variiert die Silbermenge zwischen 10 und 20 g für das Quadratmeter. Es ist bezeichnend, daß die wahrscheinlich zurzeit beste Trockenplatte, die Seedplatte der Kodak Co., mit dem vorgenannten, niedrigsten Wert der Silbermenge auskommt! Bei Röntgenplatten findet man oft Werte, welche 20 g Silber (als Silbernitrat berechnet) für das Quadratmeter noch übersteigen; der neue Agfa-Röntgenfilm enthält, trotzdem er beiderseitig begossen ist, noch keine 12 g Silber in beiden Schichten; dabei übertrifft er an Brillanz und Deckungsvermögen manche Fabrikate, welche fast die doppelte Silbermenge enthalten, bei weitem! Je feiner das Korn des reduzierten Silbers ist, und je gleichmäßiger es in der Schicht verteilt ist, um so besser ist bei gleicher absoluter Menge sein Deckungsvermögen. Für jede Emulsionsart gibt es ein bestimmtes, allerdings mehr oder weniger breites Optimum des Silbergehaltes, bei dessen Überschreitung sich keinerlei Vorteile, sondern sogar Nachteile ergeben.

Diskussion.

Tappen: Der Silbergehalt der Emulsion hat nichts mit der Qualität zu tun. Der Typ der Emulsion ist festgelegt durch die Herstellung der Emulsion und wird durch den Silbergehalt des fertigen Produktes (Platte, Film oder Papier) nicht beeinflusst.

Lehmann: Macht auf den hohen Unterschied in dem Silbergehalt der Platten einerseits und dem der Papiere andererseits aufmerksam. Der Papieruntergrund spielt bezüglich des Auftrages eine große Rolle.

Kieser: Jedes Fabrikat hat ein Optimum bezüglich des Silbergehaltes, das beim Auftrag nicht über- und nicht unterschritten werden darf, ohne die Qualität nachteilig zu beeinflussen. Bei Papieren kommt die Schwierigkeit des gleichmäßigen Auftrages hinzu. Hier wird das Optimum meist absichtlich ein wenig überschritten. Bei Platten liegt der Fall einfacher.

Tappen, Kieser, Lehmann: nehmen noch eingehend zu der Störung Stellung, die die Lösemethode mit Thiosulfat durch Gegenwart von Eisen erfährt.

Zusammenkunft der Gaswerkschemiker.

Das Gasinstitut Karlsruhe hat, einem in Stuttgart gefaßten Beschlusse entsprechend, auch in Hamburg gelegentlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker die Chemiker der Gaswerke zur Aussprache über aktuelle Fragen und Aufgaben des engeren Fachgebietes zusammenberufen. An den Besprechungen am 8. und 9. 6. von 4—7 Uhr nahmen 29 Herren teil, mithin die Mehrzahl der Chemiker der Gaswerke. Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. Karl Bunte wurden in freier Aussprache jeweils nach kurzem, richtunggebenden einleitenden Bericht des Vorsitzenden folgende Gegenstände behandelt: 1. Verbesserung der Koksbeschaffenheit. Kann sie erreicht werden durch Belieferung mit geeigneteren Sorten und Ausschaltung der als völlig ungeeignet erkannten, durch Besserung im Aschegehalt, durch Mischung von verschiedenen Kohlen und Zusatz von Magerungsmitteln zu stark treibenden Kohlen, durch geeignete Leitung des Entgasungsvorganges? 2. Steinkohlenwassergas. Über eine Doppelgasanlage auf Gaswerk Chemnitz konnte Günstiges berichtet werden. Abnahmeversuche durch das Gasinstitut stehen bevor. 3. Gewinnung und Verwertung der Verbrennungsrückstände. Auf die

Schlackenwasch- und Sortierverfahren wurde hingewiesen, die Schlackensteinfabrikation kurz gestreift. Es wurde mitgeteilt, daß die Inbetriebsetzung des Regenerativschachtofens System Didier bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik die Erwartungen erfüllt. 4. Messung von Gasen und Dämpfen: Die Meßmethoden sind durch Litinsky in einem Buch gesammelt; es wird beschlossen, Herrn Litinsky über praktische Erfahrungen mit den einzelnen Methoden zu unterrichten, damit das empfehlenswerte Buch auch nach der praktischen Seite noch weiter ausgebaut werden kann. Über die Methoden der Dampfdosierung durch Blenden berichtete Geipert. 5. Raschigringe haben sich bewährt, ihre Anwendung scheitert aber zum Teil an dem gegenüber Holzrorden zu hohen Preis bei Neuanlagen. Porzellan-Raschigringe stellen sich günstiger als Blechringe, schon durch größere Haltbarkeit. 6. Ammoniakverwertung ohne Schwefelsäure. Das Gipsverfahren und Chlorammoniumverfahren werden besprochen, ebenso die Wirtschaftlichkeit der Wasserverarbeitung ohne Kalkzusatz und die Verwendung des Gaswassers zu Düngezwecken, über welche zahlreiche gute Erfahrungen bekannt gegeben wurden. 7. Auswaschung des H_2S mit Soda: Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Verfahrens von Koppers-Seaboard wurden im einzelnen besprochen. Das Verfahren verzichtet in der amerikanischen Ausführung auf die Gewinnung des Schwefels. 8. Benzolwäsche. Die Besprechungen beschäftigten sich eingehend mit folgenden Fragen: Wascheffekt, Qualität des Waschöls, für welches die bisher bewährten Normen angesichts neu auftretender „analysenfester“ Sorten nicht ausreichend erscheinen, Verbleib des Naphthalins, Kresol bietet keinen Vorteil, Schwefelverbindungen, Waschung des Motorrohbenzols, Bewährung als Motorbetriebsstoff, Untersuchungsmethoden. 9. Behälteranstrichfarben. Über Bewährung einzelner Farben und über Untersuchungsmethoden wurde berichtet. 10. Innenrostung von Rohrleitungen. Die in Stuttgart geäußerten Ansichten können im allgemeinen bestätigt werden. Der Sauerstoffgehalt des Gases ist tunlichst zu vermeiden. 11. Gasverwendung unter erhöhtem Druck soll Gegenstand eingehender Besprechung auf der nächstjährigen Versammlung sein. Erfahrungen werden bis dahin gesammelt.

Die Gaschemikerversammlung wählt einen engeren Ausschuß, der als Sonderkommission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern tätig sein und den Arbeiten einen vereinsamtlichen Charakter geben soll.

Der

Verein deutscher Chemikerinnen

hielt seine diesjährige ordentliche Mitgliederversammlung am Freitag, den 9. 6. um 2 Uhr in der Universität Hamburg ab.

Nach der Erstattung des Jahresberichtes durch die Vorsitzende Dr. T. Masling, wurde der Antrag auf Satzungsänderung (s. Angew. Chem. 35, 72, 1922) vertreten und einstimmig genehmigt. Dr. Cl. Plohn wurde als stellvertr. Vorsitzende, Dr. G. Lasch als stellvertr. Schriftführerin für die Zeit 1923–26 wiedergewählt. Als Zeitpunkt für die nächste ordentliche Mitgliederversammlung wurde der letzte Sonnabend im Oktober des Jahres 1923 festgesetzt. Ort der Versammlung Berlin. An Stelle der auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker nunmehr fortfallenden ordentlichen Mitgliederversammlung soll ein zwangloses Zusammentreffen bei den offiziellen Veranstaltungen des Hauptvereins stattfinden.

Es wurde weiterhin beschlossen, in Zukunft am 1. Sonnabend jeden Monats ein geselliges Beisammensein in Berlin zu veranstalten, die Bekanntmachung dieser Sitzungen soll in der Zeitschrift im Sitzungskalender veröffentlicht werden.

Der Sonderbeitrag wurde für das Jahr 1923 auf 10 M festgesetzt. Schluß der Sitzung 3,20 Uhr.

Die Sondernveranstaltung für die Damen.

Hierüber berichtet eine Teilnehmerin (I. D.):

In Hamburg an der Wasserkante kommt man, wie es heißt, mit Regenschirm und Gummischuhen zur Welt. Der Hamburger Damenausschuß hat aber das Unmögliche möglich gemacht, für die diesjährige Hauptversammlung von Anfang bis zu Ende der Tagung strahlenden Sonnenschein zu bestellen. Nur am letzten Tage hat der Himmel einige Abschiedstränen geweint.

Die ungeheuer große Zahl von Damen auf der diesjährigen Hauptversammlung bewies, daß die zweitgrößte Stadt Deutschlands eine große Anziehungskraft besitzt. Sehr viele kamen zum erstenmal nach Hamburg. Daß ihnen die Stadt in unvergeßlich schöner Erinnerung bleiben wird, ist vor allen Dingen dem Hamburger Damenausschuß zu danken.

Das Damenprogramm in diesem Jahr war ganz besonders vielseitig, und ich glaube, gar mancher Herr hat bedauert, daß er nicht auch mitmachen konnte. Die Tagung wurde für die Damen mit der Besichtigung der Schokoladenfabrik Bahrenfeld und der Großwäscherei eingeleitet.

Der Donnerstagsmorgen war für die Sehenswürdigkeiten der engeren Stadt Hamburg vorgesehen. Die Besichtigungen wurden von Prof. Dr. Lauffer durch einen Vortrag über die Geschichte Hamburgs eingeleitet. Prof. Thilenius führte durch das Museum für Völkerkunde, Prof. Pauly zeigte die Kunsthalle, und eine andere Gruppe ging zum Hamburger Rathaus mit seinen riesigen, prachtvoll ausgestatteten Sälen und warf zuletzt noch unter der Führung Dr. Leukfelds einen Blick in die Börse.

Der Donnerstagnachmittag war für eine Alsterfahrt nach dem Uhlenhorster Fährhaus vorgesehen.

Freitag fand ein Ausflug nach Friedrichsruh statt. Mit Ehrfurcht sahen die Besucherinnen den schönen Park und das Arbeits- und Sterbezimmer des Fürsten Bismarck. Ein reizender Spaziergang führte die Damen durch den Wald nach Aumühle zum Mittagmahl im Gasthaus Waldesruh.

Der Sonnabend brachte vormittags die Vorführung von Dr. Meckbach über „Mottenechte Wolle mittels Eulan-Bayer“ und nach dem Mittagessen im Zoologischen Garten eine herrliche Hafenrundfahrt. Zu ganz besonderem Dank sind wir aber der Ehrenvorsitzenden des Damenausschusses, Frau Geheimrat Aufschläger, verpflichtet, da sie es uns ermöglicht hat, den großen Ozeandampfer Hammonia zu besichtigen. Am Abend nahmen die Damen an der Schlußveranstaltung in Nienstedten teil. Man schied mit dem Gefühl des Dankes für die erfolgreiche Mühewaltung des Ausschusses.

Neue Bücher.

Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.) Von A. Einstein. 13. Aufl. 1921. (Sammlung Vieweg, Heft 38). Preis M 10 + Teuerungszuschlag.

Mit dem vorliegenden Bändchen wendet sich der Schöpfer der Relativitätstheorie an alle diejenigen, „die sich vom allgemein wissenschaftlichen Standpunkt für die Theorie interessieren, ohne den mathematischen Apparat der theoretischen Physik zu beherrschen“. Die erste Auflage stammt aus dem Jahre 1917 und wurde von Einstein bereits 1916 geschrieben, also bereits im Jahre der Veröffentlichung der allgemeinen Relativitätstheorie. Daß Einstein mit dieser populären Darstellung einen glücklichen Griff getan hat, beweist die Zahl der Auflagen, die in den wenigen Jahren seitdem nötig wurde. Die gegenwärtige dreizehnte wird von dem 56.–60. Tausend gebildet, eine von einer wissenschaftlichen Broschüre wohl nicht so leicht erreichte Zahl. Wenn wir uns fragen, worauf diese riesige Auflage zurückzuführen ist, so ist der Grund hierfür wohl in erster Linie der weitverbreitete Wunsch, aus dem Mund des Meisters die neue Lehre kennenzulernen, von der die ganze Welt spricht. Die Erfüllung dieses Wunsches für ein breiteres, jedoch logisch geschultes Publikum nach Möglichkeit zu verwirklichen, ist der Zweck des Büchleins, von dem Einstein in der Vorrede selbst sagt, daß er sich darin die größte Mühe gegeben hat, die Hauptgedanken möglichst deutlich und einfach vorzubringen. Dies ist ihm sicher auch weitgehend gelungen. Ob allerdings manches andere — vor allem im Abschnitt über die allgemeine Theorie — darüber Hinausgehende und auch Vorgebrachte in dem gedachten Leserkreis das erwartete Verständnis finden wird, sei dahingestellt. Die Anforderungen an die Leser sind gegen Ende des Buches gegenüber dem Anfang doch sehr gesteigert. Allerdings wäre hier eine Änderung wohl nur durch Erhöhung des Umfangs zu erkaufen, während andererseits vielleicht durch organische Einarbeitung der später entstandenen Anhänge in den Haupttext etwas Platz gewonnen werden könnte.

Alles in allem sei das Büchlein jedem, der außer dem Interesse auch eine gewisse Portion Energie zum Durchhalten mitbringt, wärmstens empfohlen. Sein Hauptvorzug liegt gegenüber vielen andern neben der Strenge darin, daß es über die Schwierigkeiten nicht hinwegtäuscht, sondern sich ehrlich bemüht, sie dem Leser bewältigen zu helfen.

L. Schiller. [BB. 245.]

Elektrochemie wässriger Lösungen. Von Fritz Foerster. (Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von G. Bredig, Band I.) 3., vermehrte und verbesserte Auflage; XX und 900 Seiten mit 185 Abbildungen im Text. Leipzig 1922. Verlag von Joh. Ambrosius Barth. Preis geh. M 200, geb. M 250

Während die zweite Auflage des Foersterschen Buches ein volles Jahrzehnt nach der ersten erschien, war die zweite schon nach sechs Jahren vergriffen; nun liegt die dritte vor in gleicher Ausstattung wie die früheren, gegen die zweite um rund 100 Seiten vermehrt. Das Buch ist längst jedem unentbehrlich geworden, der für die Wissenschaft oder die Technik elektrochemische Aufgaben zu bearbeiten hat; vereinigt es doch in seltener Weise streng wissenschaftliche Darstellung mit reifer technischer Erfahrung. Es ist mit der gleichen Gründlichkeit und Sorgfalt geschrieben, die alle Arbeiten des Verf. auszeichnen; an Klarheit und Übersichtlichkeit hat es in den Neubearbeitungen noch gewonnen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, daß die Forschungen der letzten Jahre überall berücksichtigt sind; besonders die Abschnitte über elektrolitische Dissoziation, elektrische Leitfähigkeit, Elektroosmose und das anodische Verhalten der Legierungen haben tiefgreifende Veränderungen erfahren. Zu den Arbeiten von Ghosh über die Theorie der Elektrolytlösungen hat der Verf. noch nicht Stellung genommen, vermutlich, weil hier erst eine weitere Klärung und Festigung abgewartet werden soll. Bleiben doch für hinreichend verdünnte Lösungen die Folgerungen der alten Theorie bestehen und auch für konzentrierte Lösungen sind die Abweichungen nicht groß (vgl. hierzu Nerast, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Auflage, 1921, S. 612–615).

Das Buch wird gewiß, wie es der Verf. wünscht, zu seinem Teile helfen, auch in den jungen Fachgenossen die treue Hingabe an die Wissenschaft zu stärken. Und es wird dazu beitragen, das trotz allem hohe Ansehen deutscher Wissenschaft in der Welt zu bewahren und zu fördern.

A. Sieverts. [BB. 16.]