

Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte.

Hundertjahrfeier, Leipzig, vom 17.–24. Sept. 1922¹⁾.

Allgemeiner Bericht.

Die Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte ist in den 100 Jahren ihres Bestehens wohl niemals unter solch ungünstigen äußeren Umständen zusammengekommen wie in diesem Jahre, aber dennoch waren 7305 Teilnehmer aus Deutschland und 1388 aus dem Ausland erschienen, im ganzen also 8693, davon 7137 Herren und 1556 Damen. Die Besucher verteilen sich wie folgt:

Herren: Damen:		Herren: Damen:	
Leipzig	1557 513	Baltikum	36 5
Deutschland (übr.)	4344 866	Polen	42 5
Danzig	21 4	Russland	29 3
Deutsch-Osterreich	825 50	Spanien und Portugal	6 —
Schweiz	86 21	Italien	13 2
Tschechoslow. St.	356 51	Jugoslawien	32 6
Ungarn	55 10	Bulgarien	19 1
Frankreich	2 —	Rumänien	12 1
Belgien	1 —	Griechenland	6 1
Niederlande	49 8	Türkei	1 —
Gross-Britannien	— —	Asien einschl. Japan	61 1
und Irland	9 —	Japan allein	55 1
Dänemark	10 1	Afrika	4 —
Norwegen	8 1	Ver. Staaten	24 3
Schweden	24 2	Australien	1 —
Finnland	4 1		

Es wurden im ganzen 960 Vorträge gehalten. Diese rege Beteiligung ist ein Zeichen der ungebrochenen Stärke des deutschen wissenschaftlichen Geistes.

Am Abend des Sonntags (17. Sept.) begrüßte Oberbürgermeister Rothe die Versammlung im Neuen Rathaus, worauf der 1. Vorsitzende, Geheimrat Prof. Dr. Planck, den Dank der Gesellschaft aussprach.

Am Montag (18. Sept.) fand in der Alberthalle die Eröffnungssitzung statt. Der 1. Geschäftsführer, Prof. Dr. Strümpell, gab einen Überblick über die Geschichte der Gesellschaft, welche am 18. Sept. 1822 in Leipzig gegründet worden ist. Lorenz Oken gab die Anregung dazu, indem er darauf hinwies, daß Alexander v. Humboldt, als er 1805 von Südamerika zurückkehrte, sich nach Paris begeben mußte, um dort die Ergebnisse seiner Forschungen auszuarbeiten. In Deutschland fehlte der dazu nötige Resonanzboden; ihn schuf man darum durch den Zusammenschluß der naturwissenschaftlichen und medizinischen Kräfte. Es folgten die Begrüßungsansprachen von Ministerpräsident Buck, Minister Fleißner, Oberregierungsrat Taute (für den Reichsminister des Innern), Staatssekretär Becker, Oberbürgermeister Rothe, Geh.-Rat Heinze (für die Universität), Prof. Runge (für die deutschen wissenschaftlichen Gesellschaften), Dr. Dippe (Deutscher Ärztevereinsbund), Prof. Becke (für Deutsch-Osterreich), Prof. Schloffer, Prag, Prof. Hagenbach, Basel, Prof. Siegrist, Bern, Sven Hedin und Svante Arrhenius, Stockholm, Prof. Goldschmidt, Christiania, Prof. Bokay, Budapest, Prof. Rassow verlas Glückwünsche aus dem Ausland und der in Heidelberg befindlichen Straßburger wissenschaftlichen Gesellschaft. Es folgte eine Ansprache von Geheimrat Prof. Dr. Planck, in welcher ausgeführt wurde, daß der Betrieb der reinen Wissenschaft auch in einer schwer belasteten Zeit, wie der jetzigen, eine Lebensnotwendigkeit des Volkes sei. Alsdann begann die Tagesordnung der 1. allgemeinen Sitzung. Es sprachen: v. Laue, Berlin, und Schlick, Kiel, über „Die Relativitätstheorie“; am Nachmittage Bier, Berlin, über „Regenerationen, insbesondere beim Menschen“ und Lexer, Freiburg i. B., über „Transplantation und Plastik“.

Am Dienstag, den 19. Sept., sprachen in der 2. allgemeinen Sitzung in der Alberthalle: Johannsen, Kopenhagen, über „Hundert Jahre der Vererbungsforschung“; Meisenheimer, Leipzig, über „Äußere Erscheinungsform und Vererbung“; Lenz, München, über „Die Vererbungslehre beim Menschen“. Nachmittags fand in dem Saal des Städtischen Kaufhauses eine gemeinsame Sitzung der „Naturwissenschaftlichen Hauptgruppe“ und der „Medizinischen Hauptgruppe“ statt. Zunächst sprach von Kries, Freiburg: „Zum Gedächtnis Karl Ludwigs“; dann Wolfgang Ostwald, Leipzig: „Über Kolloide und Ionen“; Höber, Kiel, gab in seinem Vortrag über „Die Wirkungen der Ionen an physiologischen Grenzflächen“ ein Bild von den Theorien der physiologischen Wirkungen der Ionen. Die letzten drei Jahrzehnte haben im Anschluß an die Begründung der elektrolytischen Dissoziationstheorie durch Arrhenius, nach der die Salze nicht als solche in ihren Lösungen vorhanden sind, sondern als elektrisch geladene Teilchen, die Ionen, das große Gebiet der physiologischen Wirkungen der Salze erst so recht erschlossen. Wir wissen heute, daß kein Organ unseres Körpers, auch kein Tier, keine Pflanze und kein Mikroorganismus normal reagiert, wenn nicht die Ionen in der

Umgebung der Zellen in der richtigen Mischung vorhanden sind; wie das Herz anomal schlägt, wenn es von einer Spur zu viel an Kaliumion oder von einer Spur zu viel Calciumion umspült wird, so gehen unter den gleichen Umständen die Blutkörperchen einem beschleunigten Untergang entgegen, oder nimmt das Wachstum der Pflanzen einen abnormen Verlauf. Die Ionen als Träger elektrischer Ladungen sind aber auch das wirksame bei der Reizung lebender Wesen durch den elektrischen Strom, und ihre Bewegung ist die Ursache für die seltsamen elektrischen Ströme, welche alle lebenden Wesen selbst zu produzieren vermögen, und welche den äußeren Ausdruck des Erregtseins darstellen. Es ist nun unerläßliche Vorbedingung für das Verständnis der Grundfragen der Lebenserscheinungen, die Natur der Ionenwirkungen erklären zu können. Mit der Darlegung der darauf gerichteten Bemühungen beschäftigte sich der Vortragende.

Voranzustellen ist, daß merkwürdigerweise die Ionen gar nicht in die lebenden Zellen einzudringen brauchen, um ihre Wirkungen zu entfalten, daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Ionen mit der Oberfläche der Zellen, mit der „physiologischen Grenzfläche“ in Reaktion treten. Der Vortr. behandelte von dieser Grundvorstellung aus drei Gruppen von Erscheinungen: Erstens die Tatsache, daß die Zellen selber Träger elektrischer Ladungen sind, und daß diese Ladungen mit den Ladungen der Ionen in Wechselwirkung treten; daraus resultieren unter anderem Ladungsänderungen, welche Verklumpung, „Agglutination“ der Zellen zur Folge haben können, wie z. B. bei dem heute viel studierten Phänomen der Blutkörperchen-Agglutination während der Schwangerschaft. Zweitens ergaben sich aus der Wechselwirkung der Salzionen und der Zellgrenzflächen die bioelektrischen Ströme, welche vorher als Ausdruck des Erregungszustandes erwähnt wurden. Man kann in einem Modell die Substanz der Zellgrenzflächen durch organische Öle ersetzen und durch Berührung der Ölgrenzflächen mit verschiedenen Salzen die elektrophysiologischen Erscheinungen weitgehend nachahmen. Drittens bewirkt eine Änderung in der Zusammensetzung der normalen Ionenmischung an der Oberfläche der Zellen, daß diese Oberfläche, von deren Eigenschaften die Ernährung der Zelle ebenso wie ihr Ausscheidungsvermögen abhängt, anders durchlässig wird, so daß der normale Stoffaustausch zwischen Zellinnerem und Zellumgebung gestört wird. Die Physiologie erfährt also durch Studien in der von dem Vortr. gekennzeichneten Richtung eine Aufklärung über Grundphänomene des Lebensprozesses, ohne deren Verständnis schließlich auch ein planvolles ärztliches Handeln nicht denkbar ist. Deshalb ist es heute eine Hauptaufgabe der Physiologie, der Erforschung der Zellphysiologie die großartigen Ergebnisse der physikalischen Chemie nutzbar zu machen, nachdem die früheren Jahrzehnte die Organphysiologie zur Entwicklung gebracht haben.

Spiro, Basel, sprach über „Die Wirkung der Ionen auf die Zellen und Gewebe“. Unter Hinweis auf die geschichtliche Entwicklung zeigt Vortr. zunächst, daß nach Aufstellung der Elektrolytheorie eine Reihe neuer Elektrolyte im Organismus nachgewiesen wurde, aber auch ein häufigeres Vorkommen schon vorher bekannter festgestellt wurde. Die Wichtigkeit der Arrheniusschen Theorie ließ sich auch am Tierversuch in sehr einfacher Weise zeigen. Von den im Organismus hauptsächlich vorkommenden Stoffen ist in den letzten Jahren eigentlich von allen eine ausgesprochene Wirkung festgestellt worden, derartig, daß jeder dieser Elektrolyte im Organismus eine spezielle Rolle zu spielen scheint. Ganz besondere Aufmerksamkeit ist den zwar nur in kleiner Menge vorkommenden Ionen des Wassers zuteil geworden, die aber von stark erkennbarer Bedeutung sind. Neben den organischen Elektrolyten spielen aber auch die Kolloidelektrolyte eine hervorragende Rolle. Man hat die Wirkung der Ionen als Synergismen und Antagonismen aufgefaßt, Vorstellungen, an denen grundsätzlich Kritik geübt werden muß. Der Organismus besitzt Regulationsvorrichtungen, um die Verteilung und Ausscheidung der Elektrolyte zu regeln. Er besitzt aber ferner das Vermögen, die Ionen teilweise in komplexe Körper überzuführen und sie damit auszuschalten. Praktisch wichtig ist die Lehre von dem Zusammenwirken der Ionen, von dem sogenannten Gleichgewicht der Ionen geworden für die Herstellung von Nährlösungen, Nährböden usw., aber auch dadurch, daß sich eine Brücke zur Klinik herstellen ließ, indem die Bedingungen pharmakologischer Wirkungen damit einer exakteren Analyse zugänglich wurden. Die rein physikalisch-chemische Vorstellung reicht zwar nicht aus, um das Problem der Spezifität zu lösen, sie muß aber allen Annahmen über reversible pharmakologische Wirkungen zugrunde gelegt werden.

„Über das neue Trypanosomenheilmittel ‚Bayer 205‘ und seine Bedeutung für die chemotherapeutische Forschung“ berichtete dann Martin Mayer vom Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten, Hamburg. „Bayer 205“ ist ein in den Laboratorien der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Leverkusen bei Köln, aufgefundenes Mittel. Es stellt eine kompliziert zusammengesetzte orga-

¹⁾ Unser Bericht erscheint verspätet, weil wir uns bemühten, ihn möglichst vollständig, systematisch angeordnet und abgeschlossen zu bringen.

nische Verbindung dar, die weder Quecksilber noch Arsen, noch Antimon oder sonstige therapeutisch wirksame anorganische Stoffe enthält und gehört zu einer neuen Gruppe von Heilmitteln, die zahllose Variationsmöglichkeiten gestattet und damit die Hoffnung auf weitere Erfolge bietet. Die auf Dr. Heymanns Anregung aufgefundenen Heilmittelgruppe ist in langwieriger Arbeit von Dr. Kothe, Dressel und Ossenbeck chemisch und von Herrn Röhl chemotherapeutisch durchgeprüft worden.

Die ganze moderne Chemotherapie — verknüpft mit dem Namen Paul Ehrlichs — nahm ihren Ausgang von Trypanosomenkrankheiten, bei deren akuten Infektionen von kleinen Versuchstieren sich mit feinst messbarer Genauigkeit auch die geringste Wirkung auf die Parasiten registrieren läßt. Abgesehen von der Wichtigkeit dieser Erregergruppe selbst haben sich bei ihr wirksam befundene Körper oder ihnen chemisch verwandte bei nahestehenden oder auch ganz anderen Krankheits-erregern gleichfalls wirksam gezeigt, z. B. Salvarsan und Brechweinstein.

Unter allen bekannten chemotherapeutischen Typen nimmt „Bayer 205“, über dessen Zusammensetzung noch nichts Näheres mitgeteilt wird, eine ganz besondere Stellung ein. Verfasser konnte es seit 4 Jahren, zum Teil gemeinsam mit Zeiß und Menk, im Laboratorium an allen bekannten Trypanosomenarten erproben:

I. Ergebnisse der Laboratoriumsversuche.

An Hunderten von Laboratoriumstieren wurde festgestellt, daß „Bayer 205“ bei der experimentellen Infektion mit *Trypanosoma brucei* (Nagana- oder Tsetsekrankheit), *equinum* (Mal de Caderas), *equiperdum* (Dourine- oder Beschälseuche), *gambiense* und *rhodesiense* (menschliche Schlafkrankheit) allen anderen Trypanosomenheilmitteln überlegen ist, indem es noch gelingt, auf der Höhe der Infektion, kurz vor dem zu erwartenden Tode, die Tiere zu heilen.

Der chemotherapeutische Index, d. h. das Verhältnis der heilenden Dosis zur toxischen Dosis, ist ein überaus günstiger, er liegt bei Mäusen etwa bei 1 : 150, d. h. die toxische Dosis ist 150 mal größer als die kleinste Heildosis. Bei größeren Tieren verschiebt sich das Verhältnis etwas, ist aber noch immer unvergleichlich günstig.

Wir fanden, daß das Mittel überaus langsam ausgeschieden wird und bei Mäusen, Meerschweinchen, Kaninchen, Hunden und Ziegen, aber auch bei Menschen noch längere Zeit in wirksamer Form im Körper vorhanden ist.

Der Versuch des Nachweises, in welchen Organen das Mittel aufgefunden ist, führte (M. Mayer und Zeiß) dazu, zu zeigen, daß es hauptsächlich im Blute selbst in wirksamer Form kreist. Sie konnten nämlich zeigen, daß kleine Dosen Serum vorbehandelter Tiere imstande sind, bei trypanosomenkranken Mäusen gleichfalls heilend zu wirken, und zwar oft noch, wenn sie erst mehrere Wochen nach der Behandlung entnommen waren. Das Serum von zu therapeutischen Zwecken behandelten Menschen verhielt sich ebenso. In gemeinsamen Versuchen mit Giemsa und Haberkann konnte gezeigt werden, daß „Bayer 205“ dabei an die Eiweißkörper, und zwar insbesondere an die Serumalbumine gebunden ist.

Das Mittel wird auch in wirksamer Form im Urin (M. Mayer und Menk) und in der Milch (M. Mayer) ausgeschieden. Mengen von 1,5 ccm des auf etwa ein Fünftel eingedickten Urins von behandelten Menschen und Tieren (Hunde) konnten noch nach geraumer Zeit beim Menschen bis zum letzten geprüften Termin von 12 Tagen nach der letzten Injektion, beim Hunde bis zum 9. Tage, im Heilversuch trypanosomenkranke Mäuse therapeutisch beeinflussen. Der Übergang in die Milch wurde durch Fütterung von Mäusen mit der Milch einer vorbehandelten Ziege bewiesen.

Das Mittel zeigt sich wirksam bei den verschiedensten Arten der Einverleibung, nämlich subkutan, intravenös, intraperitoneal, intralumbal und bei oraler Einverleibung.

Es gelang durch prophylaktische Fütterung, Hunde und Ziegen gegen spätere Trypanosomeninfektionen zu schützen; auch dabei wurde der Übergang des Mittels in Serum und Milch nachgewiesen.

Nebenwirkungen: Das Mittel kann in großen Dosen scheinbar leicht hämorrhagisch und hämolytisch wirken, vor allem aber beeinflusst es die Nieren, und bei Tieren und Menschen ist Albuminurie als Folge beobachtet. Bei letzteren bisher aber stets, auch wenn sie stark war, in gutartiger, vorübergehender Form. Ganz besonders empfindlich scheinen Pferde zu sein, bei denen Fieber und dermatitische Erscheinungen beobachtet sind. Bei ihnen ist daher Vorsicht am Platze, und vor allem innere Behandlung zu versuchen.

II. Ergebnisse in der Praxis.

Im Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten konnten bereits zwei Schlafkranke (Mählens und Menk; M. Mayer und Menk), die auf Atoxyl und Antimon nicht mehr reagierten, darunter ein Schwerkranker der bösartigen Form *Trypanosoma rhodesiense* mit nur 3,5 bzw. 4 g Gehalt werden. Eine leichte Albuminurie war bei beiden vorübergehender Natur; sie befinden sich bereits wieder in Afrika in Schlafkrankheitsgegenden. Bei Dourine der Pferde sind in Deutschland eine Reihe guter Erfolge erzielt (Mießner und Berge; Pfeiler und andere), obwohl die Empfindlichkeit dieser Tiere die Erfolge zum Teil beeinträchtigt. Über andere tierische Trypanosomenkrankheiten liegen auch bereits günstige Meldungen vor, so über Surra von Baermann in Indien (Arch. f. Schiffs- und Tropenhygiene), und von Migone und Osuna sind ganz hervorragende Ergebnisse bei der Mal de Caderas in Südamerika gewonnen worden.

„Bayer 205“ ist somit einzigartig durch sein chemotherapeutisches Verhalten im Körper und von größtem wissenschaftlichem Interesse

für die Forschung. Für die praktische Bekämpfung der Trypanosomenkrankheiten dürfte es von noch gar nicht übersehbarer wissenschaftlicher Bedeutung für viele tropische Gebiete werden.

In der letzten allgemeinen Sitzung am Mittwoch, den 20. Sept., vormittags in der Alberthalle sprachen: Walter, Halle, über „*Fortschritt und Rückschritt im Laufe der Erdgeschichte*“; Hellmann, Berlin, über „*Deutschlands Klima*“; Sven Hedin, Stockholm, über „*Das Hochland von Tibet und seine Bewohner*“.

Der 2. Geschäftsführer Geh.-Rat Prof. Dr. Wiener schloß die allgemeinen Sitzungen mit Worten des Dankes, in denen er sagte, im Gegensatz zu Spengler halte er die Deutschen für ein junges Volk, das, freilich noch nicht alle Kinderkrankheiten überstanden habe. Aber wir hätten die Zwietracht der Stämme und des Glaubens überwunden, jetzt sei es unsere Aufgabe, die Zwietracht der Berufsklassen zu überwinden. — Als Ort der nächsten Versammlung (1924) wurde Innsbruck gewählt. —

Die technisch-wissenschaftlichen Vereine Leipzigs veranstalteten am Mittwoch, den 20. Sept., abends, im großen Festsaal des Zentraltheaters eine Sondersitzung, in der technische Filme aus Leipzig und Umgegend, die von der Industrie-Film-Gesellschaft zur Verfügung gestellt waren, vorgeführt wurden.

Von den geselligen Veranstaltungen sei besonders der anregende Abend des Donnerstag erwähnt, an welchem sich die Chemiker der Gastlichkeit des Bezirksvereins Leipzig des Vereins deutscher Chemiker im Logenhaus unter Vorsitz von Prof. Rassow erfreuen durften.

Ein Ausstellungsausschuß unter Vorsitz von Karl Sudhoff hatte folgende Schaustellungen eingerichtet:

Die Ausstellung „Industrie und Wissenschaft“ in der Nähe des Völkerschlachtdenkmals, die auf einer Reihe von Gebieten Vortreffliches bot.

Die Ausstellung biologischer Graphik für Medizin und Naturwissenschaft in ihrer Entwicklung durch die Jahrhunderte bis zur Gegenwart im Bugra-Meßpalast.

Die historische Ausstellung, ein Rückblick auf die Entwicklung der Naturforscherversammlungen von 1822—1920 im stadsgeschichtlichen Museum.

Abteilungssitzungen der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

Die Gesellschaft ist in 30 Abteilungen gegliedert. Im folgenden werden die Autorreferate aus den chemischen Abteilungen wiedergegeben. Aus den Vorträgen aus anderen Disziplinen sind diejenigen aufgenommen worden, die mittelbar für den Chemiker von Belang sind.

Abteilung 4a: Chemie.

H. v. Euler, Stockholm: „*Ergebnisse und Ziele der allgemeinen Enzymchemie*“.

Vortr. behandelt besonders die Kinetik der Enzymreaktionen, auf welche sich bis jetzt alle Beobachtungen und Messungen an Enzymen stützen müssen. Er betont einleitend die außerordentliche Bedeutung, welche eine gründliche chemisch präparative Vorbereitung, die Reinigung und Anreicherung von Material auch für kinetische Enzymuntersuchungen besitzt.

Um zunächst Anhaltspunkte über die absolute Konzentration eines Enzyms zu gewinnen, hat Vortr. eine direkte Methode benutzt, nämlich die Messung derjenigen Mengen von Schwermetallsalzen, welche an einer definierten Menge Enzym einen gewissen Grad von Inaktivierung hervorrufen. Physikalisch-chemische Untersuchungen haben darauf hingewiesen, daß es sich hier um reversible Bindungen des Metalls und dessen Entionisierung handelt. An einem speziellen Enzym, der Saccharase, ist es Euler und Josephson nach weitgehender Anreicherung gelungen, eine Silberverbindung zu fällen. Chemische Analyse und elektrometrische Messungen gestatten in diesem Falle eine angenäherte Beziehung zwischen absoluter Wirksamkeit und absolutem Enzymgehalt aufzustellen.

Ausgehend von diesem Ergebnis wird an einem Beispiel, der Inversion des Rohrzuckers, die Wirkungsweise des spezifischen Enzyms mit derjenigen einer katalysierenden Säure verglichen. Die hier sich ergebende weitgehende Übereinstimmung kann im wesentlichen für alle gelösten Enzyme angenommen werden und erstreckt sich auch auf die Gleichgewichte und Umkehrungen, somit auf die enzymatischen Synthesen.

Weniger vollständig aufgeklärt sind die bei der Wirkung gebundener Enzyme auftretenden Grenzflächenreaktionen. Auch Katalysen in den Zellen und Geweben sind als Wirkungen gebundener Enzyme zu behandeln; die frühere Unterscheidung zwischen Plasmareaktionen und Enzymreaktionen ist aufzugeben.

Im zweiten Teil des Vortrags werden Ziele besprochen, welche sich aus den neuen Ergebnissen und Methoden der Enzymchemie für die Physiologie ergeben. Besonders wird betont, daß zunächst im Gebiet der Mikrobiologie das Problem der Anpassung und Variabilität nun exakt angegriffen werden kann, und über Art und Bedingung des zeitlichen Verlaufes von Anpassung und Enzymbildung werden Resultate aus dem Stockholmer Laboratorium mitgeteilt.

H. Wieland, Freiburg i. B.: „*Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*“.

Die biologischen Oxydationsvorgänge werden von dem Gesichtspunkte aus behandelt, daß nicht Sauerstoff in das Molekül der

zu oxydierenden Substanz hineingetragen, sondern diesem Wasserstoff entzogen wird. Die Rolle des Sauerstoffs als Wasserstoffakzeptor können viele andere Stoffe übernehmen, die gebundenen, aber durch dehydrierende Fermente aktiv gemachten Wasserstoff anzulagern vermögen. Durch diese Betrachtung, die in zahlreichen Beispielen experimentell bewiesen ist, werden in den Bereich der Oxydationsvorgänge zahlreiche andere Reaktionen eingeschaltet. So alle Hydrierungen (Reduktionen), die Disproportionierung der Aldehyde, die bei der Gärung eine Rolle spielt, ferner die Funktion der Katalasen, die als Hilfsfermente der Atmung betrachtet werden, die Peroxydasewirkung und andere. Es besteht die Möglichkeit, daß sich alle Reaktionen in der Zelle, abgesehen von denen der Synthese, auf die durch Fermente bewirkte Verschiebung von Wasserstoff und von Wasser zurückführen lassen.

C. Neuberg, Berlin-Dahlem: „*Ergebnisse der neueren Gärungsforschung*“.

Das Jahr 1922 ist eine Jubiläumszeit nicht nur für die Naturforscherversammlung, sondern auch für das Gebiet der Gärungserscheinungen. Gerade 100 Jahre sind vergangen, seitdem Döbereiner die nachmals sowohl für die reine Chemie als für die Technik und Biologie bedeutungsvoll gewordene Beziehung zwischen Alkohol und Acetaldehyd aufgefunden, und Avogadro die richtige Formel des Weingeistes entdeckt hat. 50 Jahre sind vergangen, seitdem Wislicenus festgestellt hat, daß die Kohlenhydrate die Quelle der Muskelkraft und aller energetischen Leistungen sind. Somit bildet die Frage nach dem Umsatz der Zuckerarten in der Natur ein Zentralproblem der Biochemie. Um in den Mechanismus der Erscheinungen einzudringen, sind Versuche an Mikroorganismen am aussichtsreichsten, da es sich hier vielfach um Zellen von höchster Anpassungsfähigkeit auch an künstliche, experimentell geschaffene Bedingungen handelt, und weil in ihrem Stoffwechsel Verbindungen auftreten, die gewissermaßen von Natur aus Zwischenprodukte sind. Am besten lassen sich die einschlägigen Verhältnisse bei der alkoholischen Gärung verfolgen. In 100 jähriger Arbeit, die besonders an die Namen Gay Lussac, Liebig, Pasteur sowie Buchner anknüpft, waren die qualitativen und quantitativen Verhältnisse bei der Gärung geklärt. Über den eigentlichen Chemismus des Gärungsvorganges war jedoch nichts ergründet. Die neue Gärungsforschung setzt mit der Beobachtung Neubergs vom Jahre 1910 ein, daß die Brenztraubensäure von Hefe genau so glatt und leicht vergoren wird, wie Zucker. Die Hefe enthält ein besonderes Ferment für diese Spaltung der Brenztraubensäure, die Carboxylase. Dieselbe begleitet überall die gewöhnliche Zymase. Die Entdeckung der Brenztraubensäuregärung ermöglichte Neuberg und Mitarbeitern im Jahre 1913 die Aufstellung eines neuen Gärungsschemas, das in den folgenden Jahren in allen wesentlichen Punkten bestätigt wurde. Die Grundidee ist, daß abwechselnd Oxydationen und Reduktionen am Zuckermolekül stattfinden. 1916 fanden Neuberg, Färber und Reinfurth ein Verfahren, eine solche intermediäre Oxydationsstufe, nämlich den Acetaldehyd, abzufangen, und zwar mit Hilfe neutraler schweflig-saurer Salze. Die seitdem vielbenutzte Methode erhielt den Namen „Abfangverfahren“. Als reduktive Gegenwertleistung erfolgt eine äquivalente Bildung von Glycerin. Damit war es möglich, außer der altbekannten alkoholischen Zuckerspaltung eine neue Gärungsform, die zweite, zu verwirklichen, bei der der Zucker nicht mehr Weingeist und Kohlensäure, sondern statt dessen Acetaldehyd, Glycerin und Kohlendioxyd liefert. Wendet man zum Eingriff in den Gärungsvorgang Alkalien an, so erzielt man nach Neuberg eine dritte Vergärungsform, bei der der Zucker in Essigsäure, Glycerin, Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Die von der Theorie geforderte intermediäre Entstehung von Brenztraubensäure konnte schließlich ebenfalls bewiesen werden. Ebenso wurden neue Methoden erdacht, das Zwischenprodukt Acetaldehyd zu fixieren. Auch bei zahlreichen Gärungen, die durch Bakterien und mannigfache von der Hefe verschiedene Pilze herbeigeführt werden, wird Acetaldehyd mit Hilfe des Abfangverfahrens ans Tageslicht gezogen. Die Buttersäuregärung, die in der Natur eine so große Rolle spielt, führt gleichfalls über die Stufe der Brenztraubensäure und des Acetaldehyds. Bei der Gärung spielen sich aber nicht nur abbauende, sondern auch synthetische Vorgänge ab. Die Buttersäurebildung selbst ist ein solcher Prozeß, der sich als vierte Vergärungsmöglichkeit darstellt; und eine weitere als fünfte Vergärungsart zu bezeichnende fanden Neuberg und Hirsch durch die Entdeckung des Fermentes Carboligase. Dieses findet sich gleichfalls in Hefen und ist befähigt, den bei der Gärung intermediär entstehenden Acetaldehyd an zugesetzte fremde Aldehyde zu Produkten mit längeren Kohlenstoffketten zu binden, wodurch zum erstenmal die fermentative Erzeugung fettähnlicher Körper verwirklicht wurde. Bei zahlreichen Vorgängen des Zuckerabbaues beschreibt die Natur denselben Weg. Die Hauptstraße führt zum Acetaldehyd oder zur Brenztraubensäure. Von diesem Knotenpunkt ab beginnen die Abzweigungen. Einige Wege senken sich in das Gebiet vollkommenen Abbaues, andere führen in Pladkehren zu Verbindungen mit verlängerten Kohlenstoffketten zurück.

K. Freudenberg und F. Aranus, Freiburg i. B.: „*Umwandlungen der Diacetonoglucose*“.

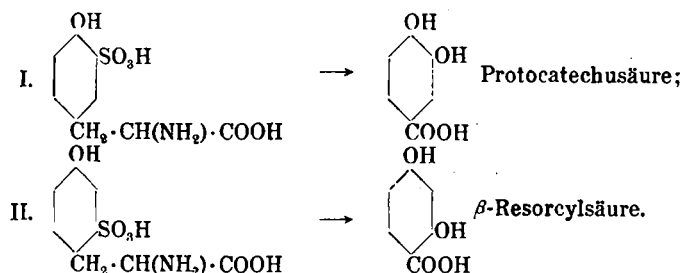
Der Toluolsulfosäureester der Diacetonoglucose reagiert mit Hydrazin in zwei Richtungen: Der Hauptsache nach entsteht die

Diacetonverbindung einer Glucose, in der ein Hydroxyl durch Hydrazin ersetzt ist. Als Nebenprodukt bildet sich durch Austritt von Toluolsulfosäure die Diacetonverbindung einer Glucose, die ein H_2O verloren hat und eine Doppelverbindung enthält. Dieses ungesättigte Produkt läßt sich zur Diacetonverbindung einer Glucosesose (Desoxyglucose) hydrieren. Durch Oxydation der Diacetonhydrazinoglucose entsteht gleichfalls eine Diacetonoglucosesose, die von der durch Hydrierung gewonnenen verschieden und ebenso wenig wie diese ein Abkömmling der von M. Bergmann aus Glucal gewonnenen Glucose-2-desose ist.

Der Umstand, daß bei diesen Umsetzungen die Carbonylgruppe der Glucose unbeteiligt ist, unterscheidet diese Reaktionsfolge grundsätzlich von den Umsetzungen, die zum Glucal und seinen Umwandlungsprodukten geführt haben.

F. v. Konek, Budapest¹⁾: „*Über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure*“.

Unter den Antiluetis oder Verbindungen mit spirochätentötenden Eigenschaften haben in den letzten Jahren auch die Quecksilberderivate des Tyrosins eine gewisse Bedeutung erlangt. Mit dem Problem beschäftigt, das unter der geschützten Bezeichnung Merlusan empfohlene basische Quecksilbertyrosinat in wasserlösliche Form zu bringen, untersuchte ich unter anderem auch die Sulfurierungsprodukte eines linksdrehenden Tyrosins tierischen Ursprungs und dessen Salze. Behandelt man Tyrosin oder p-Oxyphenylalanin mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, so bildet sich fast ausschließlich nur eine, in der Literatur längst bekannte Monosulfosäure. Obwohl es nach den allgemeinen Substitutionsregeln der aromatischen Chemie von Anfang an mehr als wahrscheinlich schien, daß der Schwefelsäurerest auch im Tyrosin als einer p-Oxydverbindung die Orthostellung zum Hydroxyl gegenüber der zum Alaninrest bevorzugen würde, ist diese Analogieschlußfolgerung experimentell noch nicht bewiesen worden. Es ist mir gelungen, diese Unsicherheit durch die Kalischmelze der Tyrosinmonosulfosäure und genaue Untersuchung der hierbei entstandenen Produkte zu beseitigen. Der Wiener Forscher v. Barth war der erste, der in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts Tyrosin als solches mit Kali verschmolz, und als einziges Reaktionsprodukt, unter oxydativer Abtrennung der Alaninseitenkette, die Bildung von p-Oxybenzoesäure feststellte. Überträgt man nun diese Reaktion auf die Monosulfosäure des Tyrosins, so muß infolge des regelrechten Ersatzes der Sulfogruppe durch Hydroxyl — je nach deren relativer Stellung im Benzolkern — entweder ein Pyrocatechin- oder ein Resorcinderivat entstehen.



Das Experiment hat eindeutig im Sinne von Formel I entschieden: indem das reine tyrosinsulfosaure Barium, resp. das aus ihm durch doppelten Umsatz mit Glaubersalz bereitete Natriumsalz, beim Verschmelzen mit festem Kali oder Natron in der Silberschale, Zersetzen der Schmelze mit Säure und Extrahieren mit Äther ausschließlich reine, kristallisierte Protocatechusäure lieferte, welche mit Eisenchlorid die für Orthodioxybenzole charakteristische smaragdgrüne Färbung, und mit Säure anderen Ursprungs — aus reinem Protocatechualdehyd mit Silberoxyd bereitet — keine Schmelzpunktdropension gab, und deren Zusammensetzung schließlich auch noch durch titrimetrische und Elementaranalyse bestätigt wurde. Aus diesen experimentellen Befunden folgt, daß sich der Schwefelsäurerest in der Monosulfosäure des Tyrosins ausschließlich in Ortho- und nicht in Metastellung zum Hydroxyl befindet, und daß diese längst bekannte Verbindung somit die Konstitution I besitzt, nachdem sie in der Kalischmelze ausschließlich nur Protocatechusäure liefert, und die an ihrer intensiven violetten Eisenchloridreaktion leicht kenntliche, stellungsisomere Resorcylicsäure selbst in Spuren nicht gebildet wird. Die diesbezüglichen Versuche hat Herr cand. chem. Franz Gruzl ausgeführt.

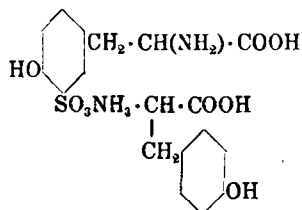
F. v. Konek, Budapest¹⁾: „*Über eine eigenartige Verkettung von Arynaminosäuren mit ihresgleichen und mit aliphatischen Aminosäuren*“.

Im Laufe meiner Studien über die Tyrosinsulfosäure, ihre Derivate, Salze und Umwandlungsprodukte machte ich unter anderem die Beobachtung, daß eine wässrige Lösung der freien Säure imstande ist, bei Siedehitze eine ganz beträchtliche Menge an freiem

¹⁾ Mitteil. aus dem I. u. III. Chem. Inst. d. Universität u. dem Organ. technol. Laborat. der Chem. Zentr.-Versuchsstation zu Budapest. — Der Akademie der Wissenschaften, Budapest, vorgelegt in der Sitzung vom 22. 5. 1922.

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften (Budapest) vorgelegt in der Sitzung vom 22. 5. 1922.

Tyrosin aufzunehmen, während letzteres in siedendem Wasser allein so gut wie unlöslich ist. Quantitative Versuche überzeugten mich des weiteren, daß ein Molekulargewicht Sulfosäure befähigt ist, bis zu einem Molekulargewicht Tyrosin zu lösen. Ein Teil des Reaktionsproduktes scheidet sich aus den Lösungen beim Abkühlen in kristalliner Form ab, während der andere durch Vakuumkonzentration gewonnen werden kann. Freie Tyrosinsulfosäure löst aber auch andere Aminosäuren; vorläufig untersuchte ich ihr Verhalten gegenüber Glycin und Asparaginsäure mit demselben Resultate wie gegen Tyrosin. Obwohl die so erhaltenen neuen Produkte noch nicht genügend charakterisiert und vollständig analysiert sind, so kann ich doch bereits jetzt mit ziemlicher Sicherheit behaupten, daß es sich in diesem Falle nur um eine ähnliche Salzbindung handeln kann, wie man sie auch in den freien Aminosäuren selbst und hauptsächlich in den Betainen anzunehmen pflegt, so zwar, daß der Sulfosäurerest der Tyrosinmonosulfosäure mit der Aminogruppe eines Tyrosinmoleküls eine ammoniumsulfatzähnliche Bindung eingeht, und den so entstehenden Produkten würde die folgende Konstitution beizulegen sein: „Tyrosinsulfosaures Tyrosin“. Es handelt sich also in diesem



Falle um eine neue, durch die Sulfogruppe vermittelte Bindungsart aromatischer Aminosäuren, wobei der eine der Komponenten nicht bloß der aromatischen, sondern auch der aliphatischen oder heterocyclischen Reihe der Aminosäuren angehören kann. Die verhältnismäßig leichte Bildung dieser „heteronuclearen Sulfobetaine“ verdient schließlich auch theoretische Beachtung, nachdem sie als Beweis gelten kann für die stärkere Acidität der Sulfogruppe gegenüber der Carboxylgruppe. Während es durch Kochen von Tyrosin in wässriger Lösung nicht möglich ist, die Carboxylgruppe eines Tyrosinmoleküls mit der Aminogruppe eines anderen in salzartige Bindung zu bringen, also quasi ein „tyrosinsaures Tyrosin“ darzustellen, gelingt dies nach meinen Beobachtungen mit Leichtigkeit im Falle der Tyrosinsulfosäure³⁾.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche und Charakteristik der erhaltenen neuen Verbindungen soll in einer späteren Mitteilung erfolgen.

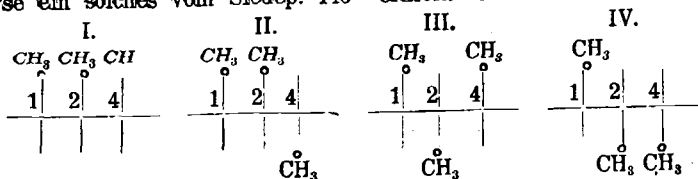
Diskussion. Herr Waser, Zürich: Anfrage, ob Hg-Derivate des Sulfotyrosins dargestellt wurden, und welche physiologische Wirksamkeit dieselben besitzen. Herr Schrauth führt aus, daß das Hg in der beschriebenen Tyrosinverbindung komplex an Kohlenstoff gebunden angenommen werden muß, daß die physiologische Wirkung im Organismus durch die besprochene Sulfurierung in der Regel nicht leidet, die Desinfektionskraft, wenn sie vorhanden war, aber völlig aufgehoben wird.

A. Skita, Kiel: „Über die Stereochemie der Polymethylene“.

Die Konfigurationsbestimmung der Polymethylene war bis vor kurzem mit Sicherheit nur durch chemische Reaktionen der Substituenten zu ermitteln, wie dies zuerst Baeyer bei der Anhydridbildung der hydrierten Phthalsäuren gezeigt hat. In der Unzahl der Fälle, in denen eine chemische Reaktion der Substituenten ausgeschlossen war, blieb man auf unsichere Wahrscheinlichkeitsschlüsse angewiesen, die sich z. B. auf die oft labilere cis-Form oder auf die oft höheren Schmelzpunkte der trans-Form gründeten. Infolge dieser Unsicherheit geriet die Entwicklung der Konfigurationsbestimmung ins Stocken und zahlreiche Forscher, unter andern Wallach, Baeyer und Beckmann, zögerten in der Folge, deutliche Anzeichen, wie z. B. Siedepunktdifferenzen bei hydrocyclischen Stoffen auf Stereoisomerie zurückzuführen.

Ich habe nun in letzter Zeit oft Gesetzmäßigkeiten beobachtet, nach welchem die Substituenten ungesättigter cyclischer Verbindungen je nach der Art der Absättigung der Doppelbindungen mit Wasserstoff in bestimmte relative Stellungen des gesättigten Stoffes treten, Beobachtungen, durch welche in der Folge eine Konfigurationsbestimmung auch für solche Fälle möglich wurde, in welchen die Substituenten miteinander nicht in Reaktion treten können.

I. Bei den Kohlenwasserstoffen war der interessanteste Fall der des Pseudocumols, wobei A. u. W. bei der Sabatierschen Hydrierung ein Hexahydrid vom Siedep. 140° und ich bei der Platinkatalyse ein solches vom Siedep. 146° erhielt. Da letzteres sich noch



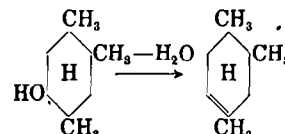
³⁾ Vgl. hierzu die neuesten Anschauungen über Betaine von P. Pfeiffer, Ber. 55, 1762 ff. [1922].

durch größere Dichte und Brechungsindex, sowie kleinere Molrefraktion auszeichnet, so war nach der A. u. W. schen Regel letzterem eine cis- und ersterem eine trans-Konfiguration zu erteilen. Betrachten wir nun die vier theoretischen Konfigurationsmöglichkeiten der Hexahydro-Pseudocumole, so sehen wir, daß uns bei den meisten eine Unterscheidungsmöglichkeit nach cis und trans noch fehlt.

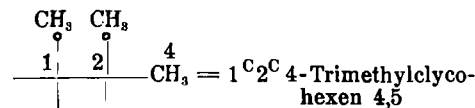
Um diese Grundlagen zu bekommen, habe ich gemeinsam mit A. Schneck die drei Xylole — hergestellt aus den Xylidinen — in die Hexahydride umgewandelt und neben den drei bereits bekannten Dimethyl-Cyclohexanen noch drei höher siedende erhalten, die sich nach ihren physikalischen Konstanten als cis-Formen erwiesen. Das konstante Verhältnis der Eisenlohrschen E-Werte zeigte die Reinheit der isolierten Individuen an.

$$\frac{E_{\text{cis } 1,2}}{E_{\text{trans } 1,2}} = 0,87, \quad \frac{E_{\text{cis } 1,3}}{E_{\text{trans } 1,3}} = 0,87, \quad \frac{E_{\text{cis } 1,4}}{E_{\text{trans } 1,4}} = 0,87.$$

Es zeigte sich nun, daß die Werte für Dichte und Berechnungsindex bei dem cis-1,2-Dimethylcyclohexan bedeutend größere sind, wie bei dem 1,3- und 1,4-substituierten, so daß man auch bei den mehrfach substituierten Hexamethylenen, die einen größeren Wert in Dichte und Berechnungsindex zeigen, die Substituenten in strukturell angenäherter Stellung annehmen muß. Wir haben also bei den Hexahydro-Pseudocumolen mit den cis-ständigen Methylgruppen in 1 und 2 die cis-Formen (I und II), die übrigen (III und IV) als trans-Formen zu betrachten. Zur genauen Konfigurationsermittlung diente das Pseudocumenol — aus Pseudocumidin hergestellt —, das nach der Platinkatalyse in eine cis-Modifikation des Hexahydrids und nach Sabatier von A. u. W. in eine trans-Modifikation übergeführt wurde, wobei im 1. Fall als Nebenprodukt das Hexahydro-Pseudocumol vom Siedep. 146° und im anderen Fall das Hexahydro-Pseudocumol vom Siedep. 140° entstanden war.



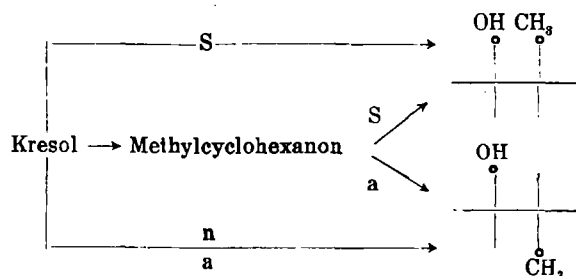
Durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd entstand aus dem cis-Hexahydro-Pseudocumenol ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, wie die Wasserabspaltung, wie wir gleich sehen werden, zu der benachbarten Methylgruppe erfolgte, womit demselben die Konfiguration eines



zu erteilen ist.

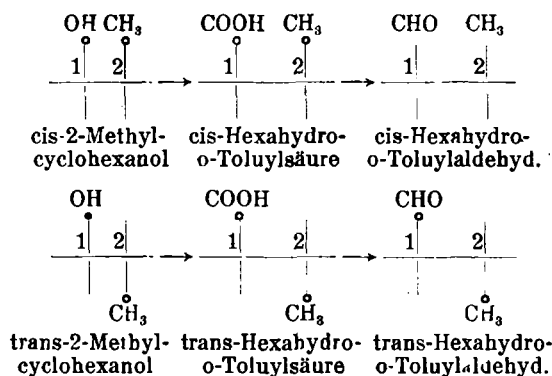
Reduziert man nun dieses Hexen in saurer Lösung, so erhält man das Hexahydro-Pseudocumol vom Siedep. 146° und in alkalischer Lösung ein neues vom Siedep. 142°, und da sich die beiden Kohlenwasserstoffe ihren physikalischen Konstanten nach als cis- und trans-Modifikationen verhalten so ist kein Zweifel vorhanden, daß der Kohlenwasserstoff vom Siedep. 146° die extremste cis-Form (I) und der Kohlenwasserstoff vom Siedep. 142° die gewöhnliche cis-Form (II) vorstellt, während dem A. u. W. schen Kohlenwasserstoff eine der beiden trans-Formen zu erteilen ist.

II. Bei cyclischen Alkoholen, Aminen- und Carbonsäuren wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, wobei manchmal interessante Kontrollversuche früherer Bestimmungen ausgeführt werden können. Die beiden englischen Forscher Goodwin und Perkin begründeten z. B. im Journ. Chem. Soc. des Jahres 1894 den Unterschied zwischen der flüssigen und festen Form der Hexahydro-toluylsäure mit den Worten: „Da die feste Modifikation widerstandsfähiger gegen Salzsäure ist, als die flüssige, ist sie wahrscheinlich die trans- und letztere die cis-Modifikation.“ Um diesen Satz, der bedingungslos in unsere Literatur übergegangen war, zu prüfen, habe ich gemeinsam mit H. Häuber die drei Kresole der Platinkatalyse unterworfen, wobei bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung der cyclischen Alkohole glatt erfolgte, während bei höherer Temperatur die entsprechenden Ketone entstanden waren. Wir haben infolgedessen anzunehmen, daß auch bei der Platinkatalyse eine der Hydrierung entgegenwirkende Dehydrierung eintritt und einen Spezialfall der hier von H. Wieland mitgeteilten Dehydrierung der primären Alkohole zu Aldehyden darstellt, die wir bei der Sabatierschen Nickelkatalyse bereits kennen.



Durch die saure und alkalische Reduktion der drei Ketone wurden die sechs struktur- und stereoisomeren Methylcyclohexanole erhalten. Von den vier bekannten ließen sich drei mit den drei trans-Verbindungen und eine mit dem cis-3-Methylcyclohexanol identifizieren, während die cis-2- und 4-Methylcyclohexanole neu sind und die Reihe der sechs theoretisch möglichen Hexahydrokresole nunmehr lückenlos ergänzen.

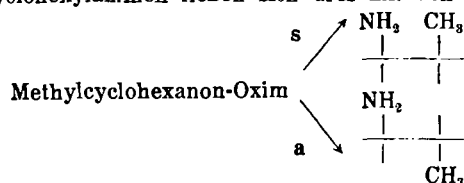
Verfolgen wir nun den Einsatz der Oxy- durch die Carboxylgruppe in der ortho-Reihe weiter, so sehen wir, wie ich gemeinsam mit R. Schoenfelder gezeigt habe, daß durch die Behandlung der Alkohole mit Jod und Phosphor zwei Jodide und aus diesen durch Grignardierung und Kohlensäurebehandlung zwei verschiedene Carbonsäuren entstehen. Die aus dem cis-2-Methylcyclohexanol erhaltene Carbonsäure war flüssig und erwies sich mit der cis-Hexahydro-Toluylsäure von Goodwin und Perkin als identisch, während die aus dem trans-2-Methylcyclohexanol hergestellte Säure fest war, und sich durch ihren Schmelzpunkt sowie durch ihre Derivate als identisch mit der trans-Hexahydro-Toluylsäure erwies. Da auch die physikalischen Konstanten der beiden Methylster mit dieser Bestimmung im Einklang stehen, so hat diese Prüfung gezeigt, daß das chemische Gefühl, welches die beiden englischen Forscher bei ihrer Bestimmung geleitet hatte, trotz unzulänglicher wissenschaftlicher Basis doch ein richtiges war.



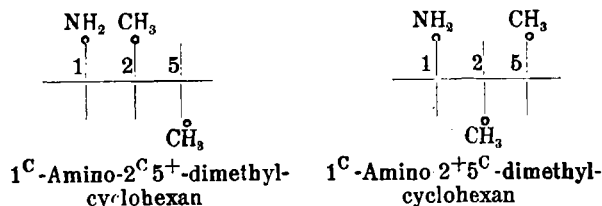
Zu den entsprechenden stereoisomeren Aldehyden kommt man am besten durch die Reduktion der Äthylester mit Natrium und Alkohol nach Bouveault, wobei die beiden bisher noch unbekannten stereoisomeren Carbinole entstehen, welche durch Chromsäure oxydiert werden. Von diesen Aldehyden erwies sich der trans-Aldehyd als identisch mit dem schon in der Literatur bekannten Hexahydro-Toluylaldehyd, womit der neue Aldehyd, dessen Semicarbazon um 31° niedriger schmilzt, als Aldehyd der cis-Hexahydro-o-Toluylsäure charakterisiert ist.

III. Während die saure Platinkatalyse der Phenole zu den einheitlichen cis-Formen der cyclischen Alkohole führt, liefert die Anilinhydrierung ein Gemisch sterisch verschiedener Cyclohexylamine, die am besten durch die fraktionierte Kristallisation der Benzoate getrennt werden. Der einfachere Weg zu sterisch einheitlichen Cyclohexylaminen führt über die Oxime cyclischer Ketone, die aus den Phenolen leicht zu erhalten sind.

Bei der sauren Reduktion der Oxime der drei Methylcyclohexanone entstanden die drei cis- und bei der alkalischen Reduktion die drei trans-Methylcyclohexylamine, die nicht nur durch ihre physikalischen Konstanten, sondern auch durch ihre Derivate, z. B. Acetate, Benzoate, Thioharnstoffe und Senföle deutlich voneinander differenziert sind. Von den vier in der Literatur bekannten Methylcyclohexylaminen ließen sich drei mit den trans-Modifikationen und



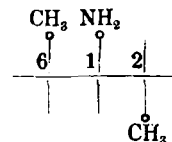
eine mit dem cis-3-Methylcyclohexylamin identifizieren, während die beiden neuen cis-Formen des 1,2- und 1,4-Methylcyclohexylamins



die Reihe der 6 theoretisch möglichen Hexahydro-Toluidine nunmehr lückenlos ergänzen.

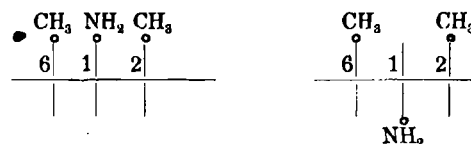
Von den Xylenolen ausgehend kommt man auf diese Weise zu den Dimethylcyclohexylaminen. Aus dem Oxim des 2,5-Dimethylcyclohexanons erhält man, wie ich mit L. Winterhalter zeigte,

die beiden Dimethylcyclohexylamine, während aus dem Oxim des 2,6-Dimethylcyclohexanons sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung nach Versuchen mit W. Schneider nur ein Dimethylcyclohexylamin



1^c-Amino-2^c6⁺-dimethyl-cyclohexan

entstand, was als weiterer Beweis für die trans-Stellung der beiden Methylgruppen in diesen Aminen anzusehen ist, da bei der cis-Stellung derselben sich zwei Modifikationen hätten bilden müssen.



1^c-Amino-2^c6⁺-dimethyl-
cyclohexan

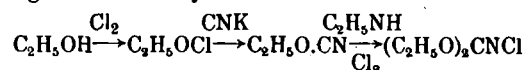
1⁺-Amino-2^c6⁺-dimethyl-
cyclohexan

Bei der Platinkatalyse der Xylidine erhält man jedoch noch ein weiteres Isomeres. Aus dem asymmetrischen p-Xylidin wurde außer den beiden genannten Dimethylcyclohexylaminen noch ein drittes stereoisomeres Cyclohexylamin in Menge von etwa 4% der angewandten Xylidinnmenge gefaßt, welches sich durch eine größere Dichte vor den bekannten Modifikationen auszeichnet, so daß wir annehmen, daß es sich hier wahrscheinlich um die extremste cis-Form handelt, womit von den vier theoretisch möglichen Konfigurationen nunmehr drei bekannt und sterisch bestimmt sind. In Erweiterung der eingangs erwähnten Auwersschen Beobachtung, nach welcher bei der Platinkatalyse substituierter Benzole die cis- und bei der Sabatierschen Hydrierung die trans-Form der Cyclohexane entsteht, können wir nach diesen Beispielen sagen: Besteht die theoretische Möglichkeit, einen ungesättigten cyclischen Stoff durch Hydrierung in stereoisomere Polymethylene umzuwandeln, so entstehen in der Regel in saurer Lösung (s) cis- und in neutralen und alkalischen Medien (a und n) die trans-Konfigurationen. Diese Beispiele zeigen die Möglichkeit genauer sterischer Bestimmungen auch bei solchen Polymethylenen, deren Substituenten nicht miteinander in Reaktion treten können, womit die für die sterische Erkenntnis vieler Naturstoffe wichtige Konfigurationsentwicklung cyclischer Stoffe, welche nach dem glänzenden Aufstieg, die ihnen Beyer erteilt hat, auf einen toten Punkt angelangt war, einen neuen Impuls erhalten hat.

Schrauth, Roßlau: „Darstellung hydrierter polycyclischer Verbindungen“. (Der Vortrag erscheint demnächst im Wortlaut in dieser Zeitschrift.)

J. Houben, Berlin: „Über die Sandmeyersche Synthese der Chloryliminokohlensäureester und über die Formhydroximsäureester als Vorstufe der Cyanätholine“.

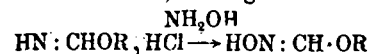
Nach Sandmeyer entsteht durch Einwirkung von Chlor und Alkali auf alkoholisch-wässriges Cyankalium der Chloryliminokohlensäureester $\text{CIN} : \text{C}(\text{OR})_2$ in nur etwa 20% iger Ausbeute. Der Verbleib von etwa 80% Cyankalium ist unaufgeklärt. Außerdem ist die Sandmeyersche Auffassung des Vorgangs, wonach sich zunächst Äthylhypochlorit, dann das bis heute noch nicht bekannte Cyanätholin und aus diesem durch Anlagerung von Alkohol und Chlorierung der genannte Chlorylester bilden soll



von Nef zugunsten einer Zwischenbildung von Chlorycyan verworfen, jedoch keineswegs aufgeklärt worden.

Durch passende Änderung der Versuchsbedingungen wurde zunächst über den Verbleib der etwa 60% des Cyankalis Aufklärung geschaffen und verschiedene Nebenprodukte isoliert, außer dem früher gefundenen Methan eine Verbindung von der Konstitution des β -Chloräthylidendiurethans $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NHCOOR})_2$. Zur Prüfung der Cyanätholinhypothese Sandmeyers wurde versucht, das Cyanätholin durch Wasserabspaltung aus Formhydroximsäureester zu gewinnen: $\text{RO} \cdot \text{CH} : \text{NOH} \rightarrow \text{RO} \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$.

Die früher vergeblich gesuchten Formhydroximsäureester wurden als schön kristallisierende Körper von scharfen Schmelzpunkten — Methylster vom Schmelzpunkt 100°, Äthylester Schmelzpunkt 82°, Propylester Schmelzpunkt 61–62° — durch Umsetzung von frisch bereiteten Formiminoesterchlorhydraten mit Hydroxylamin dargestellt und damit zugleich die Existenz der Formiminoesterchlorhydrate, die von Nef geleugnet worden war, sichergestellt:



Der Versuch, den Formhydroximsäureester durch Wasserabspaltung in Cyanätholin überzuführen führte zunächst zu Alkohol und einem Polymeren der Cyansäure (?). Weitere Beobachtungen sprechen

aber dafür, daß erst Wasserabspaltung eintritt, worauf das entstehende Cyanäthol sich durch die Wirkung des Wassers in der Hitze — die Zersetzung erfolgt beim Erwärmen spontan unter sehr starker Wärmeentwicklung — verseift. Weitere Versuche zur Zersetzung der Formhydroximsäureester sowie ihrer leicht erhältlichen Acetylderivate lassen es als möglich erscheinen, die lang gesuchten Cyanätholine zu isolieren.

J. Houben, Berlin: „Die Anwendung der Rastchen Campher-methode zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Flüssigkeiten“.

Rast hat seine Methode der Mikromolekulargewichtsbestimmung bis jetzt nur bei festen Verbindungen erprobt. Der Vortr. hat eine ganze Anzahl flüssiger Körper von zum Teil ziemlich niedrigem Siedepunkt, wie Heptylalkohol (Siedep. 175°), Anilin (Siedep. 182°), Geraniol (Siedep. 229°), Torpineol (Siedep. 212°), Decylalkohol, Salicylsäuremethylester, Methylnonylketon, Äthyl- und Benzylbenzoat, Anthranilsäuremethylester usw. mit gutem Erfolge bestimmen können, und es hat sich ergeben, daß die Anwendbarkeit der Methode eine recht allgemeine bei solchen Flüssigkeiten ist, deren Siedepunkt höher als 150° liegt. Es empfiehlt sich aber, bei den nicht hoch siedenden Flüssigkeiten das Gemisch der Substanz möglichst so zu wählen, daß sichmäßige bis kleine Depressionen, 10–15°, ergeben. Weitere Versuche bezwecken, auch das Molekulargewicht ganz niedrig siedender Flüssigkeiten so zu bestimmen, daß man Gemische von sehr starken Schmelzpunktdruckungen untersucht. Dadurch und durch Bestimmungen im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen soll einer Verflüchtigung der leichtsiedenden Flüssigkeit aus der Schmelze vorgebeugt werden. Die bisherigen Ergebnisse sind ermutigend.

E. Weitz, Halle: „Atomaffinität und Komplexverbindungen“.

Bei der Bildung der sogenannten „Einlagerungskomplexe“, z. B. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, werden nach den geltenden Anschauungen die Säurereste durch die zwischengeschobenen Moleküle des „Neutralteils“ (z. B. NH_3) vom Metallatom getrennt. Ein Widerstand gegen diese Zwischenlagerung wird im allgemeinen nicht beobachtet, er zeigt sich jedoch bei solchen Salzen, die wenig (z. B. HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CNS})_2$, TiCl_4) oder anormal (z. B. AuCl_3 als $[\text{AuCl}_2\text{OH}]\text{H}$) ionisiert und darum auch wenig hydrolysiert werden, und wo man von einer Trennung der beiden Ionen erscheidenden „Atomaffinität“ des Metalls zum Säurerest spricht. Es werden dann — in wässrigen Medien — nur so viele NH_3 -Moleküle angelagert, daß die bevorzugten Säurereste (Halogen, Rhodan usw.) noch in unmittelbarer Bindung mit dem Metall bleiben; z. B. $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ im Gegensatz zum $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Auffallende Unterschiede in der Beständigkeit mancher Co- und Pb-Komplexe lassen sich ebenfalls auf das Bestehen einer besonderen Atomaffinität der Halogene zu Co oder Pb, und besonders des NO_2 zum Co erklären. Beim Au und Pb treten Komplikationen ein durch die Bildung basischer Verbindungen. — Das Äthylendiamin, das besonders große Neigung zur Komplexbildung hat, vermag unter Umständen Säurereste noch in die zweite Sphäre abzuverdrängen, die durch NH_3 nicht verdrängt werden, so z. B. bei AuCl_3 . — Es scheint, daß sich die Atomaffinität auch in einer anormal großen Bildungswärme der betreffenden Salze widerspiegelt.

E. Ott, Münster i. W.: „Über das Chavicin des Pfefferharzes, den vorzugsweise wirksamen Bestandteil des schwarzen Pfeffers“.

Wie als erster J. Pelletier im Jahre 1821 mitteilte, ist als der wirksame Bestandteil des schwarzen Pfeffers nicht das im Jahre 1819 von Oehrstädt isolierte Piperin anzusehen, sondern ein Bestandteil des sogenannten Pfefferharzes, dem R. Buchheim 1876 den Namen Chavicin (von *Chavica officinarum* miq., der Mutterpflanze des langen Pfeffers, einer schon im Altertum bekannten Abart des schwarzen Pfeffers) gab.

Nach Buchheims Untersuchungen soll auch das Chavicin ein Piperidid einer harzigen Säure (Chavicansäure) sein, jedoch war diese Angabe nur auf qualitative Versuche gestützt und deshalb, sowie aus anderen Gründen, als unsicher zu bezeichnen. Eine in Gemeinschaft mit F. Eichler, O. Lüdemann und H. Heimann durchgeführte erneute Untersuchung des Pfefferharzes ergab, daß der wirksame Bestandteil desselben, das Chavicin, in der Tat, den Angaben Buchheims entsprechend, ein Piperidid ist. Die Analyse des sorgfältig gereinigten, und im Gegensatz zu Buchheims Erfahrungen auch völlig von den ätherischen Ölen befreiten Pfefferharzes ergab ein nahes Zusammenliegen der Analysenzahlen mit denen des Piperins; die Abweichungen lassen sich durch eine bei der Verseifung festgestellte Verunreinigung durch Wachstypen in befriedigender Weise erklären. Beim Verseifen wurde neben 70% der für eine dem Piperin isomere Formel berechneten Piperidinmenge, und neben einem öligen, die Fettsäuren der Wachstypen enthaltenden Säuregemisch eine gelbe, körnige Säure, Isochavicansäure, erhalten, die der Piperinsäure sehr ähnlich, aber durch tieferen Schmelzpunkt (200–202° gegen 217°), etwas größere Löslichkeit, vor allem aber durch ihre amorphe Natur deutlich von ihr verschieden ist. Sie erwies sich durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als eine der Piperinsäure isomere, einbasische Säure, die nach der quantitativ verfolgten Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung wie diese zwei leicht reduzierbare Doppelbindungen enthält, und dabei wie diese Tetrahydro-Piperinsäure liefert, woraus hervorgeht, daß die Isochavicansäure zur Piperinsäure im Verhältnis der geometrischen Raumisomerie steht.

Die für zwei Äthylendoppelbindungen zuerst von H. Stobbe am Beispiel der Fulgensäuren nachgeprüfte Theorie verlangt im Fall der Piperinsäure vier geometrisch isomere Formen. Durch synthetische Darstellung der bei 145° schmelzenden, durch große Löslichkeitsverhältnisse ausgezeichneten Iso-Piperinsäure ($\alpha\beta$ cis-, $\gamma\delta$ trans-Form) konnte für die Iso-Chavicansäure die Konfigurationsformel mit $\alpha\beta$ trans- $\gamma\delta$ cis-Stellung sichergestellt werden, da der Piperinsäure die Konfigurationsformel einer trans-trans-Verbindung zukommt, was sich aus dem schon bekanntgewordenen Tatsachenmaterial ableiten läßt. Daraus ergibt sich nun für die Chavicansäure mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel mit cis-cis-Stellung, so daß infolgedessen für das Piperin und Chavicin das Verhältnis zweier raumisomere trans-trans- und cis-cis-Verbindungen anzunehmen ist, womit die physikalischen und physiologischen Eigenschaften gut im Einklang stehen, da bei geometrisch-isomeren Verbindungen die cis-Formen stets die tiefer schmelzenden, leichter löslichen und physiologisch wirksameren sind. Bei der Verseifung des Chavicins, wobei wegen der sehr schwierigen Verseifbarkeit mehrtägiges Kochen mit überschüssigem alkoholischen Alkali erforderlich ist, wird also die Chavicansäure durch die Alkaliwirkung zum Teil in die Iso-Chavicansäure umgelagert, indem die cis-Stellung der $\alpha\beta$ -Doppelbindung in die trans-Stellung übergeht, was bei der Einwirkung von Alkalien auf Δ - $\alpha\beta$ -Säuren sehr häufig beobachtet worden ist.

Eine ausführliche Mitteilung über die im vorstehenden referierten Ergebnisse wird als Abhandlung Nr. 339 im Septemberheft der „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“, Jahrg. 1922, erscheinen.

Diskussion. Herr Decker, Jena, führt einen Fall aus seiner Laboratoriumspraxis an, wo aus Piperinsäure und Piperidin nach der Methode von Becker und Decker zu Piperin synthetisiert werden sollte, daß ein altes Präparat von Piperinsäure aus der Hannoveraner Sammlung trotz der stimmenden Analyse und Reaktion stark abweichende Eigenschaften zeigte, was heute durch die Arbeit des Vortr. ihre Erklärung finde. Herr Stobbe: Die Annahme, daß die Piperinsäure sich auf photochemischem Wege isomerisieren würde, ist wegen der trans-trans-Konfiguration nicht sehr wahrscheinlich. Vielmehr dürften umgekehrt die cis-trans- und cis-cis-Isomeren lichtempfindlich sein. Herr Ott antwortete auf eine Frage von Herrn Willstätter, daß die Ausbeuten betrugen: 13,7 g Pfefferharz, etwa 6 g Rohsäuregemisch, daraus 2 g ganz reine Iso-chavicansäure, an Piperidin 70–80% der theoretisch möglichen Ausbeute; — und auf eine Frage von Herrn Decker: Eine Umlagerung der trans- in die cis-Formen durch Licht wurde bisher nicht beobachtet und ist sehr unwahrscheinlich. Piperinsäure ist sehr lichtbeständig.

Zetzsche, B-rn: „Über die Tintebildung“.

Es wird gezeigt, daß die Tintensalze der Eisen-Gallustinten Ferrisalze der Gallussäure oder des Tannins sind, vom Typus der Dibenzkatechinateoferrisalze von Weinland. Aus diesen Primärsalzen entstehen unter weitergehender Oxydation in neutralen Medien höher molekulare Produkte.

Diskussion. Herr Willstätter, München, macht darauf aufmerksam, daß beim Altern der Schrift außer der Sauerstoffaufnahme des Eisens auch die Oxydation der Gallussäure oder ihrer Derivate eintritt. Herr Freudenberg, Karlsruhe: Nach A. G. Perkin bilden Gallussäure und Tannin mit Ferrisulfat Ellagsäure, auf die in alten Tinten zu achten ist. Herr Bernthsen weist auf die Verhältnisse bei der Chromlackbildung gewisser Farbstoffe hin, bei der der Chromoxydlack von dem auf der Faser durch Chromsäurewirkung entstehenden Produkt häufig wesentlich verschieden ist. Es erscheint, wie Willstätter betonte, wahrscheinlich, daß die große Festigkeit der Eisengallustinten durch eine auf die Salzbildung folgende Nachoxydation mit bedingt ist. Herr Meisenheimer, Greifswald, weist darauf hin, daß die angegebene Formel der Gallato-Ferrisäure nicht die tatsächliche Formel dieses Stoffes sein, sondern nur die analytischen Resultate wiedergeben kann. Herr Dede, Naheim, hält die vorliegenden Verbindungen für innere Komplexsalze, wofür schon die Farbe spricht.

P. Rabe, Hamburg: „Neues über Fumarsäure und Bernsteinsäure“.

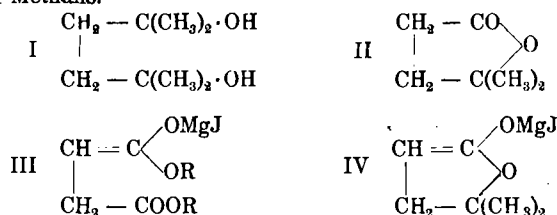
Um Beiträge zur Theorie der „Doppelbindung“ und zu den Wirkungen der „spezifischen Affinitäten“ im Sinne von J. Wislicenus¹⁾ zu erbringen, hat der Vortr. die Fumarsäure und in Anschluß daran die Bernsteinsäure erneut einem Studium unterworfen. Dabei hat sich neben Herrn cand. chem. A. Gehrke Herr Dr. Hans Schmalzfuß beteiligt, der gleichzeitig seinerseits die Fumarsäure vom biochemischen Standpunkte aus (z. B. durch Untersuchung der Bestandteile des Homomus) studiert.

Mit Hilfe von Alkylmagnesiumhalogeniden wurde zuerst das Molekül der Fumarsäureester und des isomeren Maleinsäureesters abgetastet. Die volle Aufklärung des Beobachteten brachten aber erst die entsprechenden Versuche in der Bernsteinsäurereihe.

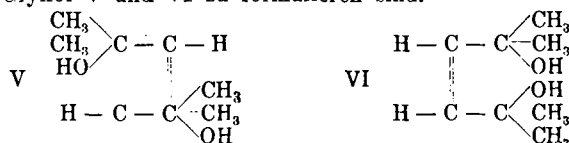
¹⁾ Das sind „die gegenseitigen innermolekularen Einwirkungen nicht direkt miteinander verbundener Elementaratome und die Wirkungen verschiedener Molekülen angehöriger Atome aufeinander“. J. Wislicenus, „Über die räumliche Anordnung in organischen Molekülen“, Bd. XIV der Abhandlungen der Mathematisch-physikalischen Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 1887.

Bernsteinsäurediäthylester liefert, mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard behandelt einerseits, wie bekannt²⁾, ein ditertiäres δ -Glykol, das 2,5-Dimethylhexan-2,5-diol (Formel I), andererseits das γ -Isocaprolakton von Fittig und Bredt³⁾ (II).

Die Bildung des Laktone hat ihre Ursache in der Anwesenheit eines „aktiven“ Wasserstoffatoms im Molekül des Bernsteinsäureesters. Denn er entwickelt mit CH_3MgJ Methan; z. B. 17% der theoretisch verlangten Menge. Demnach ist als erstes Zwischenprodukt bei der Bildung des Laktone ein Abkömmling der Enolform des Bernsteinsäureesters (III) anzunehmen, das mit überschüssigem Reagens in IV übergeht. Die Ausbeute an Laktone, z. B. 20% der Theorie, entspricht etwa der oben angegebenen Menge des entwickelten Methans.

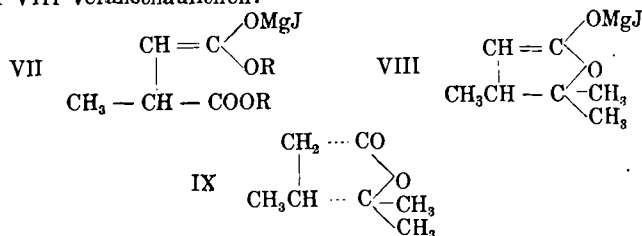


Nach der spektrochemischen Prüfung scheinen im Bernsteinsäurediäthylester erhebliche Mengen von Enol nicht vorhanden zu sein. Es ist nämlich die Molekularrefraktion, sowohl aus Werten von Brühl wie aus eigenen Werten sogar um 0,2 Einheiten geringer gefunden als die für die Keto-Form berechnete. Diese Teilfrage hängt vielleicht zusammen mit der Frage nach der Wirkung von spezifischen Affinitäten zwischen den beiden Carboxylgruppen der Bernsteinsäure. Zur Aufklärung dieser Frage trägt das Verhalten der Pinakone aus Fumarsäureester und aus Maleinsäureester bei. Aus jedem der beiden isomeren Ester entsteht ein besonderes ungesättigtes ditertiäres Glykol, aus dem Fumarester mit Methylmagnesiumjodid das 2,5-Dimethylhexen-(3)-diol (2,5) vom Schmelzpunkt 87° und aus dem Maleinester mit Methylmagnesiumchlorid das strukturidentische Glykol vom Schmelzpunkt $69,5^\circ$, die nach der herrschenden Auffassung als trans- und cis-Glykol V und VI zu formulieren sind.



Beide Glykole geben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein und dasselbe Oxyd. Sie unterscheiden sich aber in ihrem Verhalten gegenüber Essigsäureanhydrid, indem das Fumarglykol nur langsam, rasch dagegen das Maleinglykol unter Verharzung angegriffen wird. Man wird nicht fehlgehen, diese relative Beständigkeit des Maleinglykols auf eine spezifische Affinität zwischen den beiden Hydroxylgruppen zurückzuführen.

Das zweite Produkt bei der Grignardierung, und zwar sowohl des Fumar-, wie des Maleinesters ist wiederum ein Laktone, aber auffallenderweise ein gesättigtes, nämlich das bekannte Laktone der 2,3-Dimethylpentanol-(2)-säure(5)⁴⁾ der Formel IX. Dieser, einer Reduktion gleichzuwertende Übergang in die Methylbernsteinsäurereihe geht vor sich entweder auf dem indirekten Wege der 1,6 Addition mit nachfolgender Umlagerung, oder auf dem direkten Wege der 1,4 Addition⁵⁾. Sie hat in beiden Fällen die Aufhebung der zwischen Fumar- und Maleinsäure bestehenden Isomerie zur Folge. Da man zurzeit zwischen beiden Möglichkeiten — wie gleich gezeigt werden soll — keine sichere Entscheidung besitzt, läßt sich die Grignardierung der beiden Ester zum Laktone IX durch die Stadien VII und VIII veranschaulichen:



Noch merkwürdiger als jene Reduktion ist schließlich folgende Tatsache: Der Fumarester wie der Maleinester besitzen ein aktives Wasserstoffatom. Sie entwickeln mit Methylmagnesiumjodid auf ein Molekül Ester etwa ein Molekül Methan. Demnach ist eines der beiden an der „Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung“ stehenden Wasserstoffatome durch den Rest MgJ ersetzbar.

²⁾ Pogorjelsky I, 578 [1904]; A. Harries 343, 364 [1905].

³⁾ A. 200, 58 und 259 [1880]. Das γ -Isocaprolakton haben Fittig und Geisler A. 208, 43 [1881] durch Umlagerung der Brenztraubensäure erhalten. Jetzt wurde beobachtet, daß sich umgekehrt das Laktone beim Stehen zur Brenztraubensäure isomerisiert.

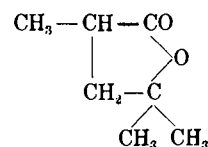
⁴⁾ Fittig und Kraft A. 208, 80 [1881]; Schryver, Soc. 63, 1337, 893.

⁵⁾ Addition 3,4 würde zu dem Laktone der 2,4-Dimethylpentanol-(2)-säure-(5) führen.

Da nun durch diese Ersetzung die Symmetrie im Molekül des Fumar- oder des Maleinesters aufgehoben wird, kann man hierin vielleicht ein Argument für die Annahme der 1,4-Addition bei der Reduktion der Ester im Verlauf der Grignardierung erblicken.

Die Fortsetzung der Untersuchungen muß lehren, ob die Isomerieerscheinung der Fumar- und Maleinsäure nicht auf dem Wirken von spezifischen Affinitäten allein oder doch wenigstens beruht.

Diskussion. Herr Wohl, Danzig: Ist nicht auch die Möglichkeit vorhanden, daß sich das Magnesiumsalz des einseitig grignardierten Laktone erst nachträglich aus dem primär entstandenen Laktone bildet? Herr Pfeiffer, Bonn: Die Untersuchung von Herrn Rabe ist ein Beweis dafür, daß die Ester der Maleinsäure und Fumarsäure wirklich stereoisomer zueinander sind, daß also die Anschützsche laktoide Formel des Maleinsäureesters definitiv widerlegt ist. Herr Rabe, Hamburg, antwortet auf die verschiedenen Anfragen: Die Addition kann nicht an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Fumar- und Maleinesters erfolgen, da sonst das isomere Laktone



entstehen würde.

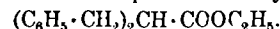
Der Bernsteinsäurediäthylester wurde auf seinen Enolgehalt außer durch spektrochemische Untersuchung — wie schon angegeben — noch durch das Verhalten gegenüber metallischem Natrium und gegenüber Brom geprüft (die eingehendere Untersuchung steht noch aus). Entgegen einer Angabe der Literatur wirkt Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff ein, und Brom wird entfärbt, und zwar etwa die Hälfte von der Menge Brom, die unter gleichen Versuchsbedingungen sich mit Acetessigsäureäthylester ergibt.

Das Isocaprolakton liefert bei erneuter Grignardierung das Glykol.

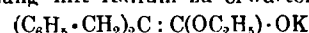
Das Ziel der Untersuchung ist, festzustellen, ob die Cis-trans-Isomerie von Äthylenverbindungen statt auf einer „doppelten“ Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome, nicht vielmehr auf dem Wirken von spezifischen Affinitäten beruht. In einfachsten Fällen, d. h. bei Kohlenwasserstoffen ohne ungesättigte Reste, z. B. bei dem sym. Dimethyläthylen ist das Auftreten von Cis-trans-Isomerie noch nicht aufgeklärt.

H. Scheibler, Charlottenburg: „Über die Einwirkung von Sauerstoff auf die Metallverbindungen von Carbonsäureestern“¹⁾. (Experimentell bearbeitet von Friedr. Emden.)

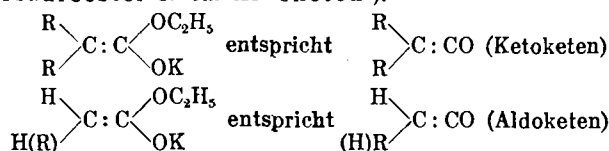
Um zu kristallisierten, leicht identifizierbaren Reaktionsprodukten zu gelangen, wurde nicht vom Essigester ausgegangen, da bei der Isolierung der Reaktionsprodukte mit Schwierigkeiten zu rechnen war, sondern es wurde als erstes Beispiel Dibenzylessigester gewählt,



Die bei der Umsetzung mit Kalium zu erwartende Metallverbindung



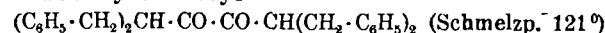
entspricht einem Ketoketen, Kalium-Essigester und Kalium-Buttersäureester einem Aldoketen²⁾.



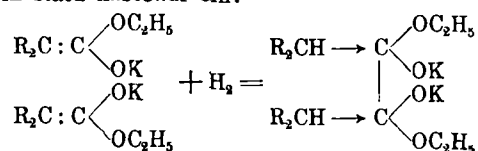
Oxydationsprodukte, die sich von den einfachen Metallverbindungen ableiten, wurden nicht aufgefunden, wohl aber solche, bei deren Bildung zwei Moleküle Ester beteiligt sind. Aus Dibenzylessigester entsteht eine Metallverbindung, die je nachdem, ob sie ohne weiteres mit Wasser zersetzt oder ob sie vorher mit Sauerstoff behandelt wurde, Tetrabenzylacetone



oder Tetrabenzylacetyl



liefert. Für die Synthese des Ketonalkohols (Acylvins³⁾) wird folgender Reaktionsverlauf angenommen: Auf die ursprüngliche Metallverbindung des Esters wirkt der bei ihrer Bildung entstandene Wasserstoff in statu nascendi ein:



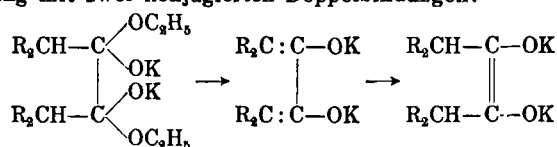
¹⁾ H. Scheibler u. J. Voß, B. 53, 388 [1920]; H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 789 [1922].

²⁾ H. Staudinger u. H. W. Clever, B. 41, 908 [1908].

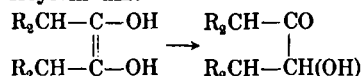
³⁾ Bouveault u. Locquin, vgl. Meyer-Jacobsen, Lehrb. d. org. Chem. I, 1, S. 590.

in entsprechender Weise wie sich die Reduktion ungesättigter Ketone mit Natrium- oder Aluminiumamalgamen vollzieht⁴⁾.

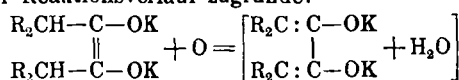
Bei Gegenwart von überschüssigem Alkalimetall erfolgt Abspaltung von Alkohol und dann Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff an die Verbindung mit zwei konjugierten Doppelbindungen:



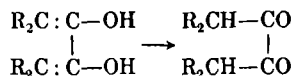
Das beim Ansäuern entstehende ungesättigte 1,2-Glykol lagert sich sofort in das Acylin um:



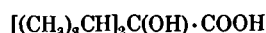
Der mit quantitativer Ausbeute erfolgenden Bildung des 1,2-Diketons aus der Metallverbindung des ungesättigten 1,2-Glykols bei der Behandlung mit Sauerstoff, wobei diese zunächst in eine neue Metallverbindung von anderer Färbung übergeht, liegt wahrscheinlich folgender Reaktionsverlauf zugrunde:



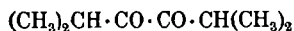
Letztere Metallverbindung, ein kristallisierter, wahrscheinlich kristallwasserhaltiger salzartiger Körper, liefert mit überschüssigem Wasser ein zweifach ungesättigtes Glykol, das sich sofort in das Diketon umlagert:



Ferner wurden noch Essigester, Buttersäureester, Isobuttersäureester, Hydrozimsäureester und Methylbenzylessigester in ätherischer Lösung mit Alkalimetallen (2 Atome auf 1 Mol. Ester) umgesetzt, und die entstandenen Metallverbindungen mit Sauerstoff behandelt. Auffallend sind die verschiedenen Färbungen vor und nach Behandlung mit Sauerstoff. Außer beim Essigester, wo nur ungesättigte Säuren entstehen, liefern die anderen Ester bei der Oxydation der Metallverbindungen 1,2-Diketone. Ferner wurde die Bildung von Oxysäuren festgestellt, z. B. von Diisopropylglykolsäure



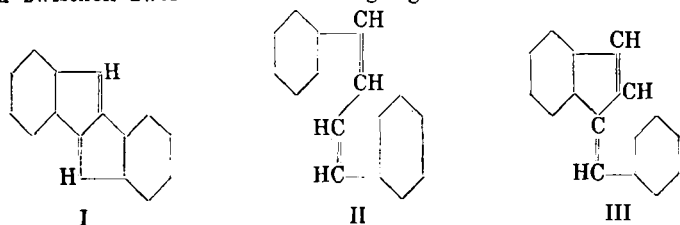
aus Isobuttersäureester, wie das bereits mehrfach beobachtet worden ist⁵⁾. Diese Oxysäure entsteht wahrscheinlich aus dem Diketon



analog der Benzilsäurebildung aus Benzil.

K. Brand, Gießen: „Neue Beobachtungen in der Diphenylsuccindenreihe“.

In einer Reihe von Abhandlungen hat der Votr. gezeigt¹⁾, daß die in 9,12-Stellung substituierten Abkömmlinge des Diphenylsuccindians-9,11 (I) farbig sind. Als Ursache für die Farbe dieser Verbindungen nimmt er die beiden konjugierten Doppelbindungen an, welche zwischen zwei Benzolkerne eingelagert sind und so zwei kondensierte Fulven- oder Indenringe bilden. Daß beim Übertritt von Doppelbindungen aus einer offenen Kette in einen Ring Farbe auftreten kann, hat schon Stobbe²⁾ erkannt. Während das 1,4-Diphenylbutadien-1,3 (II) farblos ist, sieht Benzalinden (III), in dem die eine Doppelbindung Bestandteil des Benzofulvenringes geworden ist, gelb aus. Es ist daher zu erwarten, daß auch das Diphenylsuccindian-9,11, in dem die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffpaare des 1,4-Diphenylbutadiens-1,3 ringförmig angeordnet sind und nun ein zwischen zwei Benzolkerne eingelagertes kondensiertes Fulven-

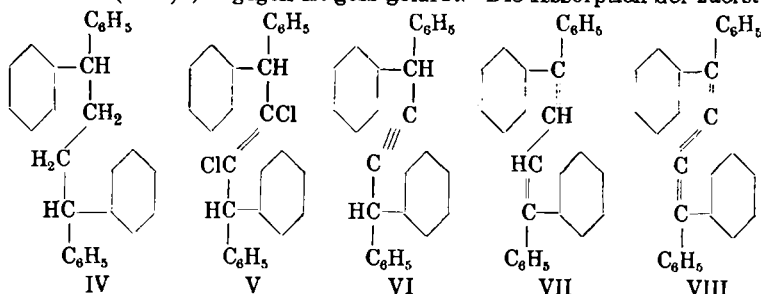


ringssystem bilden, ebenso farbig sein wird, wie es ja auch seine gleichgebauten 9,12-Disubstitutionsprodukte sind³⁾.

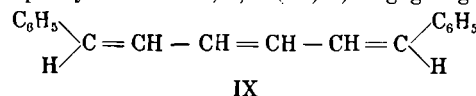
Gemeinsam mit einigen Mitarbeitern hat der Votr. eine Anzahl neuer Abkömmlinge der Diphenylsuccindenreihe dargestellt, worüber an anderer Stelle eingehend berichtet werden soll, deren Absorptions-

spektren gemessen⁴⁾ und mit denen der schon früher beschriebenen Verbindungen der Diphenylsuccindenreihe und auch der Tetraphenylbutanreihe⁵⁾ verglichen, um auch die Wirkung kennen zu lernen, welche der Übergang aus der 1,1,4,4-Tetraphenylbutanreihe in die 9,12-Diphenylabkömmlinge der Diphenylsuccindenreihe auf die Farbe auslöst.

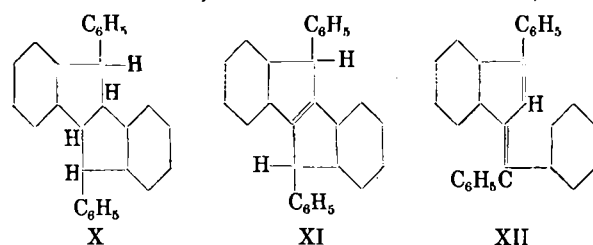
1,1,4,4-Tetraphenylbutan (IV)⁶⁾, 1,1,4,4-Tetraphenyl-2,3-dichlorbuten-2 (V)⁷⁾, 1,1,4,4-Tetraphenylbutin-2 (VI)⁸⁾ und 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien-1,3⁹⁾ (VII) sind farblos, 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien (VIII)¹⁰⁾ dagegen ist gelb gefärbt. Die Absorption der zuerst



genannten vier Verbindungen liegt dementsprechend im Ultraviolett, die des Tetraphenylbutadiens reicht gerade an die Grenze des sichtbaren Spektralgebietes heran, während die des Tetraphenylbutatriens ziemlich weit in das sichtbare Spektralgebiet hineinragt und hier auch ein Maximum zeigt. Der Gang der Kurven von Tetraphenylbutan und Tetraphenylbutadien — die Absorption des letzteren ist allerdings nach dem langwelligen Teil des Spektrums hin verschoben — einerseits, und der Kurven des Tetraphenylchlorbutens und des Tetraphenylbutins andererseits sind einander sehr ähnlich. Der Votr. weist darauf hin, daß das optische dem chemischen Verhalten der beiden genannten Verbindungspare bis zu einem gewissen Grade parallel verläuft. Die optischen Beobachtungen des Votr. stehen in gutem Einklang mit denen, die Stobbe¹⁰⁾ an den s-Diphenylabkömmlingen der Äthan-Butan- usw. Reihe gemacht hat. Auch hier sind drei Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette zwischen den beiden Phenylgruppen nötig, um Farbe zu erzeugen: Diphenylbutadien (II) ist farblos, 1,6-Diphenylhexatrien-1,3,5 (IX)¹¹⁾ dagegen gelb. Die Ver-



mehrung der Phenylgruppen von zwei auf vier vermag also hier die chromophoren Eigenschaften der Doppelbindungen nicht so weit zu verstärken, daß hierdurch allein die Absorption bereits bei einer geringeren Anzahl von Doppelbindungen in das sichtbare Gebiet gedrängt wird¹²⁾. Aber auch die Ringbildung allein hat noch keine Farbe zur Folge, selbst dann nicht, wenn hierbei eine Doppelbindung in den Ring verlegt wird. Sowohl das 9,12-Diphenyldiphenylsuccindian (X) als auch das Diphenyldiphenylsuccindian-10¹³⁾ (XI) sind farblos, sie absorbieren nur im Ultraviolett, doch erstreckt sich die Absorption des letzteren mehr auf den langwelligen Teil dieses Spektralgebietes. Die beiden von Mühl¹³⁾ erhaltenen stereoisomeren 9,12-Diphenyl-



diphenylsuccindane geben vollständig gleiche Absorptionskurven. Für das Zustandekommen von Farbe ist also weder die Ringbildung als solche, noch die in dem entstehenden Ring vorhandene Doppelbindung maßgebend, sondern vielmehr die Lage dieser Doppelbindung im Ringe und damit dessen Charakter. Wie bei dem Übergang von Diphenylbutadien in das Benzalinden die Farbe eine Folge des entstandenen Fulvenringes ist, so beobachtet man auch beim Übergang aus der Tetraphenylbutanreihe in die 9,12-Diphenyldiphenylsuccindenreihe erst dann farbige Verbindungen, wenn hierbei mindestens ein

⁴⁾ Gemeinsam mit Herrn Heedt.

⁵⁾ Brand, Z. f. Elektrochem. 1910, 669; Brand, Ber. 46, 2935 [1913]; Brand u. M. Matsui, Ber. 46, 2942 [1913]; Brand, Ber. 54, 1987 [1921]; Ber. 54, 2017 [1921]; Brand u. Kercher, Ber. 54, 2007 [1921].

⁶⁾ u. ⁹⁾ S. a. Valeur, Bl. (3) 29, 683 [1903].

⁷⁾ Brand, Ber. 54, 1987 [1921].

⁸⁾ Brand, Z. f. Elektrochem. [1910], 669; Ber. 54, 2017 [1921].

¹⁰⁾ Ber. 44, 1293 [1911].

¹¹⁾ Smedley, Soc. 93, 372 [1908].

¹²⁾ Auch das Tetraphenylallin ist farblos: D. Vorländer u. C. Siebert, Ber. 39, 1027 [1906]; I. Smedley, Soc. 97, 1484 [1910].

¹³⁾ W. Mühl, Inaug.-Diss. Gießen 1922.

¹⁾ C. Harries u. G. Eschenbach, B. 29, 380 [1896].

²⁾ A. Hantzsch, A. 249, 59 [1888]; L. Claisen, A. 297, 96 [1897].

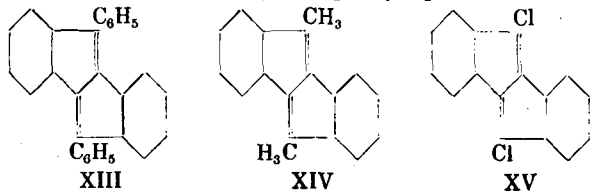
³⁾ Brand, Ber. 45, 3071 [1912]; Brand u. H. Ludwig, Ber. 52, 809 [1920]; Brand u. F. W. Hoffmann, Ber. 53, 815 [1920]; Brand u. K. O. Müller, Ber. 55, 601 [1922].

⁴⁾ Ann. 349, 349 [1906].

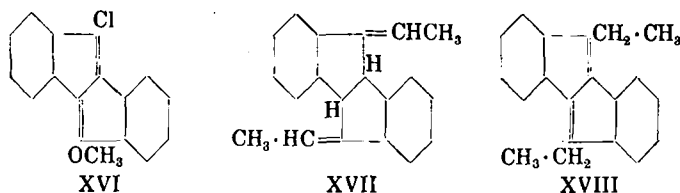
⁵⁾ Die Versuche zur Darstellung des noch unbekannten Diphenylsuccindians-9,11 sind noch nicht abgeschlossen.

Ring mit Fulvencharakter entsteht. Dementsprechend ist das Diphenylmethyl-3-phenyl-1-inden (XII) ¹⁴⁾ gelb, und seine Absorptionskurve ragt weit in das sichtbare Spektralgebiet hinein. Und das im festen Zustande braune 9,12-Diphenyldiphenysuccindadien-9,11 ¹⁵⁾ (XIII), dessen Lösungen orange bis braun gefärbt sind und weit in das sichtbare Spektralgebiet hinein absorbieren, besitzt zwei miteinander verschmolzene Fulvenringe.

Die Absorptionskurve des 9,12-Diphenyldiphenysuccindadiens-9,11

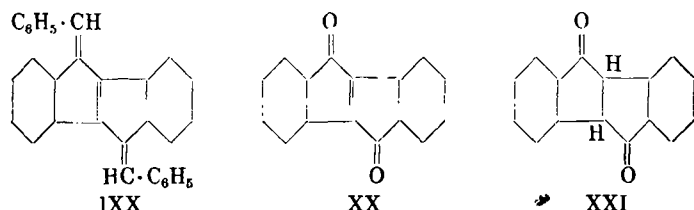


zeigt ein im sichtbaren Teile des Spektrums liegendes Maximum, das bei geeigneter Konzentration in zwei Maxima zerfällt, und so ein ganz eigenartiges Kurvenbild erzeugt. Dasselbe Kurvenbild finden wir auch bei 9,12-Dimethyldiphenysuccindadien-9,11, (XIV) ¹⁶⁾, dem 9,12-Dichlor-diphenysuccindadien-9,11 ¹⁷⁾ (XV) und bei dem 9-Chlor-12-methoxydiphenysuccindadien-9,11 ¹⁷⁾ (XVI) wieder. Die Kurven der genannten 9,12-Substitutionsprodukte des Diphenysuccindadiens-9,11 decken sich fast, lediglich die Maxima sind etwas gegeneinander ver-



schieben, und die Banden etwas mehr oder weniger tief. Es kann nach Ansicht des Vortr. keinem Zweifel unterliegen, daß diese Kurven für den Diphenysuccindadienring überhaupt typisch sind.

Gemeinsam mit Fr. Fr. Schläger ¹⁸⁾ ist es dem Vortr. gelungen, Verbindungen der Diphenysuccindadienreihe darzustellen, die in einem farbigen und einem farblosen Isomeren auftreten. 9,12-Diäthylidendiphenysuccindadien (XVII) ist farblos, das 9,12-Diäthylidendiphenysuccindadien-9,11 (XVIII) dagegen sieht rotbraun aus. Ersteres läßt sich in letzteres überführen. Auch zwei analoge Benzylabkömmlinge existieren. Daß das Diäthylidendiphenysuccindadien (XVII) im Gegensatz zum Diäthylidendiphenysuccindadien (XVIII) farblos ist, nimmt nach



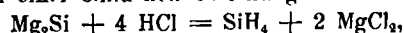
dem Gesagten nicht Wunder, denn in ersterem fehlen die kondensierten Fulvenringe, während sie im letzteren enthalten sind.

Dagegen ist das 9,12-Dibenzylidendiphenysuccindadien-10 (IXX) ¹⁹⁾ von zinnoberroter Farbe. Es enthält ebenfalls ein System von zwei kondensierten Fulvenringen, wenn auch die Kondensation in etwas anderer Weise als in den Diphenysuccindadienabkömmlingen stattgefunden hat. Ebenso ist das gemeinsam mit K. O. Müller ¹⁸⁾ dargestellte Diphenysuccindadien-10-dion-9,12 (XX) im Gegensatz zu den farblosen gesättigten Diphenysuccindadien-9,12 (XXI) rot. Die beiden im Ultraviolett liegenden Maxima des letzteren sind bei ersterem zu einem sich über einen großen Teil des sichtbaren Spektrums erstreckenden Bande zusammengefloßen. Das Diphenysuccindadien-10-dion-9,12 dürfte die Farbe der vereinigten Wirkungen der beiden Keto- und der Kohlenstoffkohlenstoffdoppelbindung verdanken.

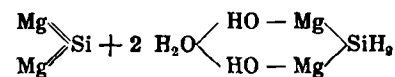
Diskussion. Herr Stobbe, Leipzig: Die Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution der Polyphenylbutadiene und der Polyphenylsuccininderbindungen sind ganz analog denen der Fulgensäuren und Fulgide.

R. Schwarz, Freiburg i. B.: „Über den Reaktionsmechanismus der Silanbildung aus Magnesiumsilicid.“

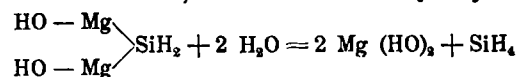
Die Entstehung der Siliciumwasserstoffe aus Magnesiumsilicid verläuft nicht nach einer einfachen Gleichung wie



sondern wesentlich verwickelter. Als erste Stufe der Reaktion tritt eine Hydrolyse des Magnesiumsilicides ein, wobei unter Aufhebung der Doppelbindungen zwei Moleküle Wasser gemäß der Gleichung



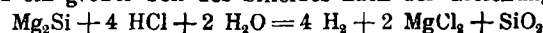
angelagert werden. Während dieses Stadiums der Reaktion wird noch kein Siliciumwasserstoff entwickelt. Der sehr instabile Zwischenkörper, welcher in stark alkoholisch-wässrigem Medium abgefangen und analysiert werden kann, liefert bei weiterer Hydrolyse Silan gemäß



Die Ausbeute an Siliciumwasserstoff übersteigt hierbei nicht 15%, des in Form von Silicid eingeführten Siliciums.

Ein Teil des primären Zwischenproduktes zersetzt sich in einer weiteren, noch nicht näher erkannten Reaktion unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines festen, weißen Siliciumoxydhydrides, dem die Formel $\text{Si}_2\text{H}_5\text{O}_3$ zukommt und das als Siliciumeisensäureanhydrid aufzufassen ist.

Neben diesen Reaktionen vollzieht sich noch eine weitere andersgeartete Hydrolyse des Magnesiumsilicides, die über den Verbleib des restlichen Siliciums Aufschluß gibt. Unter Entwicklung von Wasserstoff wird ein großer Teil des Silicides nach der Gleichung



hydrolysiert, wobei das Silicium in Form von Kieselsäure-Sol in der Lösung verbleibt. Diese Gleichung erklärt die auch im ersten Stadium der Zersetzung (wenn also noch keine Silanbildung erfolgt) auftretende Wasserstoffentwicklung und die geringe Ausbeute an Siliciumwasserstoff bei dem Gesamtprozeß.

B. Helferich und R. Weidenhagen, Berlin: „Synthese disaccharidartiger Substanzen aus Mono-oxy-aldehyden.“

Zur Charakterisierung einzelner Hydroxyle sind vom Vortr. und seinen Mitarbeitern γ - und δ -Oxyaldehyde dargestellt und auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Cycloformen und von Glucosiden untersucht worden. Die vorgetragene Arbeit beschreibt Versuche, die durch milde Kondensation, Kochen der ätherischen Lösung mit entwässertem Kupfersulfat, aus dem γ -Oxyvaleraldehyd, dem γ -Oxy- γ -methyl-n-capronaldehyd und dem δ -Oxycapronaldehyd zu Substanzen führen, die nach Eigenschaften und Zusammensetzung als disaccharidartige Produkte vom Typus der Trehalose aufzufassen sind.

Diskussion. Herr Scheibler, Charlottenburg, weist darauf hin, daß das von ihm aus α -Oxyisopropyl-methyl-keton $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ durch Behandlung mit Phosphorpentoxid in petroletherischer Lösung dargestellte Anhydrid nach der refraktometrischen Untersuchung alle drei Sauerstoffatome ätherartig gebunden enthält, also eine analoge Formel hat, wie das besprochene disaccharidartige Kondensationsprodukt. Herr Freudenberg, Karlsruhe: Die Feststellung einer disaccharidartigen Verbindung mit Sauerstoffbrücke von 1 zu 5 hat Bedeutung für die Polysaccharidchemie, in der gewohnheitsmäßig, aber zu Unrecht, stets 1—4 Brücken angenommen werden. Herr Helferich antwortet unter anderem: Molekularrefraktion ist untersucht, gibt aber wegen der Molekulargröße keinen sicheren Beweis für Äthersauerstoff. Das Fehlen von Hydroxylen ist bewiesen durch Prüfung mit JMgCH_3 .

H. Decker, Jena: „Über allologe Reihen und ein natürliches System der Kohlenstoffverbindungen.“

Außer den bekannten homologen Reihen existieren eine Anzahl anderer Reihen, die eine andere konstante Differenz in der Zusammensetzung aufweisen, z. B. die Reihen: Benzol-Naphthalin-Anthracen usw. mit der Differenz C_6H_2 , die benzologische Reihen bezeichnet sein mögen. Eine andere als perilog bezeichnete Reihe bilden die vom Naphthalin durch Einführung von Benzolresten in die Peristellung abzuleitenden Pyren-Anthracen-Mesonaphthodiantren-usw.-Reihe mit der allologen Differenz C_6H_2 . Alle diese, mit Einschluß der homologen, als allolog bezeichneten Reihen lassen sich in Gleichungen fassen, in denen m die Zahl der H-Atome, n die Zahl der C-Atome ausdrückt, z. B.:

$$\begin{array}{ll} \text{Paraffinreihe} & (\text{homolog}) \quad n - \frac{m}{2} + 1 = 0 \\ \text{Benzol-Naphthalin-usw. (benzolog)} & n - 2m + 6 = 0 \\ \text{Naphthalin-Pyren-usw. (perilog)} & n - 3m + 14 = 0 \end{array}$$

Die Beispiele lassen sich beliebig vermehren. Diese allologen Gleichungen, die alle ersten Grades sind, erlauben die Darstellung der Gesamtheit der Kohlenwasserstoffe nach allologen Reihen geordnet, in Geraden, auf dem Koordinatenfelde. Dadurch wird ein übersichtliches natürliches System der Kohlenwasserstoffe gegeben.

Als Beispiel einer derartigen Darstellung bringt der Vortr. eine Zeichnung, in der die aromatisch-hexacyclischen Kerne, sogenannte Arene, bis $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$ eingetragen sind und die in dieser systematischen Anordnung ohne weiteres eine Anzahl interessanter Regelmäßigkeiten erkennen lassen, welche bis jetzt der Beobachtung entgangen waren, z. B.:

1. Die Arene haben paarige Kohlenstoffzahlen. (Ein Kohlenwasserstoff mit unpaarer C-Zahl ist kein Aren).
2. Die Zahl der 6-Ringe (R^6) in den Arenen ist gleich der Hälfte der Differenz aus der C- und H-Zahl plus 1

¹⁴⁾ K. Brand, Ber. 54, 1987 [1921].

¹⁵⁾ K. Brand, Ber. 45, 3071 [1913].

¹⁶⁾ Frieda Schläger, Inaug. Diss. Gießen 1921.

¹⁷⁾ K. Brand u. K. O. Müller, Ber. 55, 601 [1922] u. K. O. Müller, Inaug. Diss. Gießen 1922

¹⁸⁾ Inaug.-Diss. Gießen 1922.

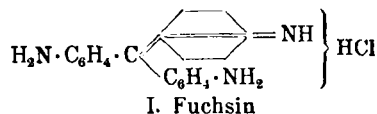
Trocknen des Rückstandes erhaltene tetramethylierte Iminbase ist braunrot, also von etwas hellerer Farbe als ihr Salz und löst sich zwar in Äther und Methylal gelb, aber mit fuchsinroter Farbe und mit der Lichtabsorption des Farbsalzes nicht nur in wässrigen Alkoholen, was auf Bildung der Ammonbase zurückgeführt werden konnte, sondern auch in nicht ionisierenden Medien wie Chloroform, Aceton, Pyridin, Nitrobenzol und Benzylcyanid als Folge einer Solvatbildung, deren optischer Effekt dem der Salzbildung fast völlig gleichkommt (Solvatochromie). Denn in einigen Fällen, z. B. mit Nitrobenzol und Benzylcyanid konnten auch feste Solvate von wechselnder Zusammensetzung erhalten werden. Ebenso gibt das braune Imin des Triphenylparao-anilins, die Anhydrobase des Anilinblaus, mit einigen dieser Solventien blaue Lösungen, während das orangegelbe Phenylfuchsinimin keine Solvatochromie aufweist. Dieses unterschiedliche Verhalten, das sich auch bei der Salzbildung wiederholt, und dort als Folge einer verschiedenen Basizität der Imine gedeutet wurde, wird bei der Solvatbildung erklärt durch ein Gleichgewicht:

Imin (gelbbraun) + Lösungsmittel \rightleftharpoons Imin-Solvat (tieffarbig)

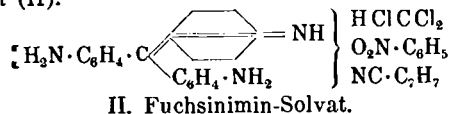
das bei dem stark basischen Fuchsinimin fast total nach rechts, bei dem Phenylfuchsinimin ganz nach links verschoben ist, während es beim Anilinblauimin eine Mittellage innehat. In letzterem Falle bewirkt Temperaturerhöhung eine reversible Farbaufhellung unter Spaltung des Solvates in die Komponenten. Die gelben bis braunen ätherischen Lösungen, die auch optisch ganz verschieden von den tieffarbigsten Lösungen sind, enthalten die Imine wohl als solche, ohne Solvatbildung, gelöst.

Die Imin-Solvate färben die Faser, wie die Farbsalze, und auch die mit den gelben ätherischen Iminlösungen getränkten Fasern zeigen nach Verdunsten des hier wie in so vielen anderen Fällen inaktivierenden Äthers unter Luftabschluß die Farbe der Salze. Diese Färbung kann nur durch eine chemische Bindung zwischen dem Imin und der amphoteren Faser bedingt sein und erklärt die alte Beobachtung von Knecht, daß beim Färben mit Fuchsin salzen die Säure quantitativ in der Faser zurückbleibt.

Die Farbgleichheit von Imin-Solvaten und Farbsalzen verlangt eine Erweiterung der Formulierung von Farbstoffen, die durch die Hantzschsche Konjunktionstheorie möglich ist. Wie in den Fuchsin salzen nicht die valenzchemische Absättigung der Iminogruppe durch Säure, sondern die Konjunktion dieses Addenten mit mindestens zwei reaktionsfähigen Annexen den konjugiert-chinoiden Chromophor erzeugt (I), so wird auch in den Solvaten, in denen das addierte



Lösungsmittel Stelle und Funktion der Säure einnimmt, ein den Farbsalzen optisch und konstitutionell gleiches, konjugiertes Molekül herausgebildet (II).



Diskussion. Herr Wieland erkundigt sich nach dem Verhalten der farbigen Lösungen beim Ausschütteln mit reinem Wasser und auch der Farbe der Iminlösung in Acetonitril. Herr Willstätter fragt nach besonderen Vorsichtsmaßregeln, durch die Spuren von Säuren ausgeschlossen worden sind. Herr Hantzsch, Leipzig: Die Anwesenheit von Säuren wurde mit größtmöglicher Sorgfalt ausgeschlossen. Daß beim Färben mit Fuchsin salzen die Säure in der Lösungsflüssigkeit bleibt, wurde schon von Knecht festgestellt, dies bedeutet, daß die Iminbase auf die Faser geht. Herr Fischer, Leipzig, gibt Aufklärung über die Art der Reinigung der Lösungsmittel, welche solvatochrome Effekte bei der Fuchsin-Iminbase hervorrufen, ebenfalls über die Reinigungsmethode der verwendeten Fasern. Die Carbinolisierung der Tetramethylfuchsinammonbase, die auch fest isoliert werden konnte, erfolgt erst beim Sieden der wässrigen Lösung nach längerer Zeit.

W. Fuchs, Brunn: „Über die Konstitution der Ligninsulfonsäuren und des Lignins“.

Vortr. berichtet über die Arbeiten, die von Prof. Hönig und ihm ausgeführt wurden. Die Ligninsulfonsäuren, die in den Abwässern der Cellulosefabrikation, der Sulfitablaue, enthalten sind, stellen hochmolekulare, amorphe Substanzen von wenig charakteristischen Eigenschaften dar. Durch Kochen mit Barytwasser erleiden sie eine Zerlegung in zwei Teile. Ein Spaltprodukt bleibt im Barytwasser gelöst; dieser Teil ließ sich schon vor einiger Zeit als Gerbsäure der Katechugruppe kennzeichnen. Dieser Befund hat auch beträchtliche technische Bedeutung. Das zweite Spaltprodukt ist in Barytwasser kaum löslich und durch seine Reaktionen von der Gerbsäure sowohl als auch vom Ausgangsmaterial gut unterscheidbar. Alle drei Präparate enthalten Methoxylgruppen phenolischen Charakters. Letztere lassen sich methylieren. Die Bestimmung der Methoxylzahl vor und nach der Methylierung gibt ein Bild über die Verteilung der Hydroxyle und ihr Neuauftreten im Verlauf der Hydrolyse. Als methodische Neuerung erwähnt der Vortr., daß die

Methylierung sich mit Diazomethan in Aceton ausführen läßt; ferner, daß eine gelegentlich ausgeführte trockene Destillation vorteilhaft durch Vermischen der Substanz mit Silberpulver, einem ausgezeichneten und chemisch indifferenten Wärmeleiter, beeinflusst wird.

Die Analysendaten der einzelnen Präparate zeigen ein Verhältnis des Kohlenstoffs zum Wasserstoff wie 1 zu etwa 1,5 im Durchschnitt. Die Präparate sind also zweifellos cyclischen Charakters. Die Beziehung zur aromatischen Gruppe ist durch folgendes gegeben: Die Gerbsäure liefert bei der Kalischmelze in guter Ausbeute Protocatechusäure; das zweite unlösliche Spaltprodukt gibt hierbei in der Hauptsache eine amorphe Substanz von Phenolcharakter, deren Analysen zeigen, daß in ihr das Verhältnis von C:H wie 1:1 ist. Daneben entsteht auch Essigsäure, was vielleicht auf das Vorhandensein heterocyclischer Ringe neben den wohl vorherrschenden homocyclischen hinweist. Der Begriff Lignin wäre nach Vortr. etwa so zu definieren, daß es sich hierbei um jenen Anteil des Holzes handle, der cyclischen Charakter trage und unter den Bedingungen der Sulfikochung lösliche Sulfonsäuren gebe. Es zeigte sich aber, daß diese Definition auf die meisten sogenannten Ligninpräparate der Literatur nicht zutraf. Besonders die durch saure Hydrolyse von Holz gewonnenen erwiesen sich als nahezu unlöslich, wenn sie unter Bedingungen der Sulfikochung gebracht wurden. Demnach scheint es sich bei diesen Präparaten schon um mehr oder weniger verändertes Lignin zu handeln, und das derzeit geeignetste Material zur Aufklärung der Konstitution des Lignins stellen wohl die Ligninsulfonsäuren dar.

Diskussion. Herr Willstätter, München: Obwohl die Arbeiten des Herrn Wislicenus die Vorgänge der Holzbildung mit Erfolg auf Adsorptionsvorgänge zurückgeführt haben, bleibt die Bezeichnung „Lignin“ berechtigt für die Zusammenfassung der nicht leicht verzuckerbaren Bestandteile der Hölzer.

In einer gemeinsam mit Herrn L. Kalb ausgeführten Untersuchung ist Lignin (mit genau gleichem Ergebnis aus Laub- und Nadelhölzern) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Formel $\text{C}_n\text{H}_{1,6n}$ abgebaut worden. Und genau dasselbe Gemisch von Kohlenwasserstoffen ist aus Kohlehydraten, nicht nur Cellulose, auch Traubenzucker, unter den gleichen Bedingungen erhalten worden. Dadurch wird der konstitutionelle Zusammenhang zwischen Lignin und Kohlehydraten wahrscheinlich gemacht. Herr Wislicenus, Tharandt: Das Ligninproblem wurde schon heute vormittag in der Abteilung für Angewandte Chemie erörtert. Ich habe mir da zu sagen erlaubt: Die rein organisch-chemische Forschung ist „auf dem Holzweg“, wenn sie das „Lignin“ als ein Individuum betrachtet und dafür eine Konstitutionsformel sucht. „Lignin“ ist ein Begriff von der Kategorie wie „Gerbstoff“, „Protein“ usw. Es ist die „holzbildende“ Substanz, d. h. die Summe der Stoffe, welche die in der Pflanze primär gebildete Cellulose verholzt (ursprünglich physiologischer Begriff des Lignins) oder die Summe der nach den Verfahren der Zellstofftechnik und der analytischen Zellstoffbestimmungsverfahren von der Cellulose der Holzfaser ablösaren Stoffe (technisch-analytischer Begriff), oder schließlich genauer die Summe aller an die Oberflächenkörper, Cellulosefaser und Cellulosemembran, adsorptiv angelagerten hochmolekularen Stoffe. Die Adsorptionsgesetzmäßigkeiten regeln die Zusammensetzung der holzbildenden Substanz „Lignin“. Die Hauptbestandteile sind alle wegen hohen Molekulargewichts und nach ihrer Aufladung leicht adsorbierbare kolloide oder halbkolloide Stoffe, außer wenig Eiweiß hauptsächlich Pentosane (besonders in Laubhölzern), Hexosane (vorherrschend in Nadelhölzern), sowie vorgebildete aromatische Abkömmlinge der Gerbstoffen nahestehenden Polyoxybenzole und Propylbenzole, die als aromatische Stoffe relativ hohe Adsorbierbarkeit haben. Holz ist zunächst das Produkt einer Adsorptionssynthese. Zweifelloso können die durch Adsorption auf der Cellulose verdichteten, an sich reaktionsträgen hochmolekularen Adsorpte in beschränktem Grade chemischen Nachwirkungen unterliegen. So wertvoll die chemische Konstitutionsermittlung für Einzelbestandteile des Lignins selbstverständlich ist, so wird diese rein organisch-chemische Konstitutionsermittlung eben doch nur Einzelbestandteile ergründen, nicht aber das „Lignin“.

R. Pummerer, München: „Über Kautschuk“.

Die Chemie des Kautschuks umfaßt interessante Probleme kolloid-chemischer, valenz- und strukturechemischer Art. Während Kautschuk im allgemeinen recht reaktionsfähige Doppelbindungen aliphatischer Natur besitzt, ist er gegen Permanganat zwar nicht absolut, aber doch auffallend beständig¹⁾ und läßt sich mit Palladium und Wasserstoff nicht hydrieren. Als Grund für dieses auffallende Verhalten könnte man vielleicht lose Polymerisation des Kautschukstammkohlenwasserstoffs zu größeren Molekülaggregaten unter Beteiligung von Restvalenzen annehmen. Bei der ultramikroskopischen Untersuchung einer Reihe Benzollösungen von 8,4 usw. bis 0,01 % Kautschukgehalt zeigte sich ein auffallender Sprung zwischen der 2%igen und 1%igen Lösung, der vielleicht auf Polymerisationserscheinungen in den konzentrierteren Lösungen hindeutet. Auch die 0,01 %ige Lösung zeigt aber noch den Tyndalleffekt.

¹⁾ C. Harries, Kautschuk, S. 50; derselbe, ebenda, S. 48; ferner Hinrichsen u. Kempf, Ber. 46, 1283 [1913].

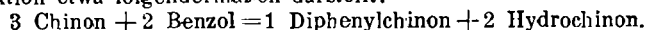
Aus dem erwähnten Grund wurde vom Vortr. gemeinsam mit A. P. Burkard das Verhalten sehr verdünnter Kautschuklösungen gegen Oxydation und Hydrierung untersucht und als durchaus normal befunden. Kautschuk geht bei 0° in Chloroformlösungen mit der berechneten Menge Benzopersäure schon in ¼ Stunden in das zähe, unlösliche Kautschukoxyd (C₆H₈O)_x über. Beim Schütteln von Kautschuk in Benzollösung mit Sauerstoffgas wird auf C₆H₈ nur ½ Mol. aufgenommen.

Die Hydrierung zum Parakautschuk gelingt beim Schütteln einer sehr verdünnten Kautschuklösung in Petroläther, besser noch in warmem Hexahydrotoluol mit Platinmohr und Wasserstoff nach R. Willstätter. Dabei wird genau die der Bildung der Verbindung C₆H₁₀)_x entsprechende Menge Wasserstoffgas aufgenommen, wie es bei Ringstruktur zu erwarten ist. Enthielte der Kautschuk eine offene Kette gleicher Molekulargröße, so würde der Wasserstoffverbrauch der Formel (C₆H₁₀)_x + H₂ entsprechen. Bei Verkettung von weniger als 20 Isoprenen wäre dieser Unterschied gasvolumetrisch in der verwendeten Apparatur noch festzustellen gewesen. Wenn also eine offene Kette vorläge, würde sie außerordentlich lang sein, eine Möglichkeit, die noch durch Verfeinerung der Apparatur geprüft werden wird. Perhydrokautschuk ist ein sehr hochmolekularer, zum Unterschied von Kautschuk ätherlöslicher Kohlenwasserstoff, der aber sonst noch die typischen Kautschukeigenschaften, wie Quellungserscheinungen und Elastizität, zeigt. Er ist sehr luftempfindlich, was seine Reindarstellung erschwert, und geht dabei in einen ebenfalls ätherlöslichen Kohlenwasserstoff, Isokautschuk H genannt, über, dem die Bruttoformel (C₆H₈)_x zukommt und der vielleicht mit dem von Harries aus Kautschukhydrohalogeniden dargestellten Isokautschuk²⁾ verwandt ist. Die Luftempfindlichkeit des Hydrokautschuks scheint auch besser bei einer Ringformel als bei einer Kettenformel des Kautschuks verständlich zu sein, vgl. partiell hydrierte Benzolderivate. Die seit 1915 von Harries vertretene Auffassung des Kautschuks als eines aus zahlreichen Isoprenen bestehenden Ring-systems ist mit den neuen Ergebnissen gut vereinbar.

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt und wird fortgesetzt.

R. Pummerer, München: „Über eine Reaktion des Chinons“ (Anlagerung von Benzol an Chinon.)

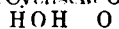
Die kürzlich aufgefundene Phenylierung des Azobenzols mittels Benzol, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid wurde als Friedel-Craftsche Reaktion des Azobenzolchlorhydrats aufgefaßt und diesem wurde Chinoliumsalsstruktur zugeschrieben¹⁾. Der Vortr. hat jetzt gemeinsam mit E. Prell Chinon einer ähnlichen Phenylierung unterworfen, wobei aber die Anwesenheit von Chlorwasserstoff entbehrlich ist. Durch Anlagerung von zwei Molekülen Benzol an Chinon entsteht mittels Aluminiumchlorid schon in der Kälte das bereits bekannte 2-5-Diphenylchinon. Der entstandene Wasserstoff wird vom Überschuß angewendeten Chinon gebunden, so daß sich die Bruttogleichung der Reaktion etwa folgendermaßen darstellt:



Eine eigentliche Friedel-Craftsche Reaktion dürfte hier kaum vorliegen, vgl. die analoge Anlagerung von Benzol an ungesättigte aliphatische Säuren durch Eykman.

Wie Benzol, jedoch in besserer Ausbeute, lassen sich Toluol, Anisol und Phenol an Chinon anlagern, womit eine allgemeine Darstellungsmethode für diese bisher unbekannten 2-5-Diarylchinone gegeben ist. Es sind dies gelbe bis rote, prächtig kristallisierende und recht beständige Verbindungen, die dem Anthrachinontypus näherstehen als dem Chinon. Sie machen aus Jodwasserstoffsäure kein Jod frei, mit Hydrosulfit und Natronlauge geben sie luftempfindliche farblose Körper. Ditolylchinon tritt in einer blaßgelben und in einer roten Form auf, die sich ineinander umwandeln lassen. Wärme begünstigt die rote, Licht die gelbe Form. Da auch das Molekulargewicht der gelben Form das einfache ist, liegt vielleicht Dimorphismus vor.

Diskussion. Herr Willstätter, München: Die Untersuchungen der Herren Staudinger und Pummerer ergänzen sich, sie decken sich nicht. Bei der hohen Temperatur, die Staudinger anwendet, ist es nicht sicher und nicht wahrscheinlich, daß die Konstitution des Kautschuks erhalten bleibt. Empfindliche Ringsysteme erleiden nach Willstätter und Kamataka bei höherer Temperatur Umlagerung. Herr Houben, Berlin, fragt im Anschluß an eine Erwähnung der aus alkalischem Hydroperoxyd und ungesättigten Ketonen entstehenden Verbindungen durch Herrn Weitz, ob es sich um monomere oder polymere Cycloketonsuperoxyde handelt, worauf Herr Weitz bemerkt, daß es sich um Produkte aus ungesättigten Ketonen handelt, bei denen der Sauerstoff 2 C-Atome brückenartig verknüpft. Herr Rabe: Äthylenoxyde sind relativ beständig, wie die Bildung aus 1,2-Hydraminen bei der Spaltung ihrer Ammoniumbasen zeigt. Herr Weitz: Cyclische Oxyde, aus $\Delta^{\alpha-\beta}$ -Ketonen



durch alkalisches H₂O, erhalten — C—C—C—, sind in neutraler und alkalischer Lösung ganz beständig. Sie sind keine Superoxyde, haben

keine Beziehungen zum Acetonsuperoxyd u. dgl. Herr Pummerer, München: Antwort auf verschiedene Anfragen:

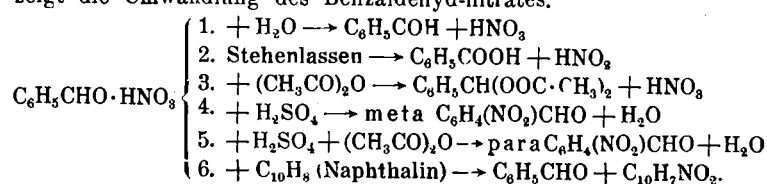
1. Das Kautschukoxyd (C₆H₈O)_x ist nur bei Arbeiten unter Wasserausschluß erhalten worden. Wenn man mit kochender Soda-lösung die Benzoesäure wegschafft, erhält man ein Produkt, das viel mehr Sauerstoff enthält und dem Kautschukglykol nahestehende Werte liefert.

2. Der durch Autoxydation aus Hydrokautschuk rückgebildete Isokautschuk H ist ätherlöslich und steht vielleicht den Isokautschuk von Harries nahe. Brückenbindungen sind darin nicht enthalten, da er wieder die berechnete Menge Wasserstoff aufnimmt. Das so gebildete Produkt ist wieder lichtempfindlich.

3. Wenn es zutrifft, daß Herr Staudinger bei 180° im Autoklaven unter Druck hydriert hat, so besteht — abgesehen von anderen Auf- und Abbaureaktionen — die Möglichkeit, daß das fragile Ringsystem des Kautschuks nicht nur hydriert, sondern auch hydrierend aufgespalten worden ist.

G. Reddelien, Leipzig: „Über Zwischenstufen bei der Nitrierung von Aldehyden und Ketonen“.

Zahlreiche Aldehyde und Ketone lassen sich mit Salpetersäure zu wohlcharakterisierten, teilweise schön kristallisierenden Additionsverbindungen vereinigen, wie Benzaldehyd-nitrat, Schmelzp. —1°, Anisaldehyd-nitrat, Schmelzp. 17°, Benzophenon-nitrat, Schmelzp. 31°, Camphor-nitrat, Schmelzp. 10° u. a. Diese Additionsprodukte sind in der Regel, aber nicht immer als Zwischenprodukte (Vorstufen, Vorverbindungen) beim Nitrierungsvorgang zu betrachten. Sie lassen sich unter bestimmten Bedingungen in Nitrokörper überführen. Unter anderen Bedingungen zerfallen sie aber wieder in die Komponenten oder reagieren in anderem Sinne weiter. Die folgende Übersicht zeigt die Umwandlung des Benzaldehyd-nitrates.



Salpetersäure allein bewirkt keine Nitrierung, nur Oxydation. Wichtig ist, daß man die Nitrogruppe unter bestimmten Bedingungen in Meta- oder in Parastellung in den Kern einführen kann. Letzteres erzielt man durch Eintragen von Benzaldehyd in Essigsäureanhydrid, welches ein wenig konzentrierte Schwefelsäure enthält. Der p-Nitrobenzaldehyd wird dann als Diacetat erhalten, während sich keine Spur von Meta-Verbindung bildet. Unter den gewöhnlichen Bedingungen erhält man bekanntlich fast nur m-Nitrobenzaldehyd neben wenig Ortho-Verbindung.

Zimtaldehyd-nitrat, Dibenzalacetonnitrat geben beim Eintragen in Schwefelsäure hauptsächlich p-Nitrokörper. Dies ist für die Theorie der Orientierung der Substituenten im Benzolkern von Bedeutung.

Auch die Ester organischer Säuren, wie Benzoesäureäthylester, Zimtsäureester geben mit Salpetersäure wohl charakterisierte Additionsprodukte, die sich ebenfalls in die Nitrokörper umwandeln lassen.

Diskussion. Herr Heller, Leipzig: Zwischenprodukte farbloser Natur treten auf bei der Einwirkung von substituierten Isatinlaktidäthern auf Phenylhydrazin, sie sind aber nur einige Sekunden beständig. Herr Wieland: Die Eigenschaften der vom Herrn Vortragenden beschriebenen Additionsprodukte erlauben, sie als Halbestere der Aldehydhydrate aufzufassen, wie sie durch direkte Anlagerung an CuO entstehen können. Die spontane Selbstersetzung des Benzaldehydderivates zu Benzoesäure entspricht durchaus dem Übergang von Weinsäure-Dinitrat in Dioxysäure. Die Bildung von p-Nitrobenzaldehyd geht vielleicht über das Zwischenprodukt des gemischten Salpeter-Essigsäureesters. Herr Willstätter macht auf die bei der Nitrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe auftretenden tieffarbigen Zwischenprodukte aufmerksam, die für den Verlauf der Substitution von Interesse sind. Herr Schneider weist mit Unterstützung der Ansicht von Herrn Kehrman darauf hin, daß auch Phenoläther mit konzentrierten Säuren Additionsverbindungen zum Teil farbiger Natur liefern, z. B. Trianisylbenzol mit Schwefelsäure. Herr v. Euler, Stockholm: Für den Umstand, ob Nitrisierung eintritt oder nicht, dürfte in erster Linie der Lösungszustand der Salpetersäure in Betracht kommen. Die Nitrierung tritt nicht ein durch die Nitration, sie tritt ein durch das Ion NO₂⁺, welches durch die Schwefelsäure hervorgerufen wird. Herr Hantzsch, Leipzig: 1. Nach K. Schäfer nitriert nicht das Ion, sondern die Pseudoform der Salpetersäure. 2. Derartige Lösungen in SO₄ enthalten Oxoniumsalze.

Fr. Hein, Leipzig: „Zur Kenntnis des Penta- und Tetra-Phenyl-Chromhydroxyds“. (Nach Versuchen mit O. Schwarzkopff.)

Der Vortr. berichtet über die Fortsetzung seiner Untersuchungen der von ihm entdeckten echten chromorganischen Verbindungen, die seinerzeit in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft veröffentlicht wurden.

Von den dort beschriebenen Phenyl-Chromverbindungen erheischen vor allem die drei Basen, das Penta-, Tetra- und Tri-Phenyl-Chromhydroxyd ein besonderes Interesse deswegen, weil sie alle durch aus-

¹⁾ Harries u. Fonrobert, Ann. 406, 200 [1914].

²⁾ R. Pummerer u. J. Binapfl, B. 54, 2768 [1921].

gesprochene basische Funktion ausgezeichnet sind, was beim Penta-Phenyl-Chromhydroxyd durch Leitfähigkeitsmessungen noch besonders festgestellt werden konnte. Das letztere war außerdem noch dadurch bemerkenswert, daß es fast ausnahmslos in abnormer Weise bei der Salzbildung reagierte, indem es nämlich unter Verlust einer Phenylgruppe in Tetra-Phenyl-Chromsalze überging.

Dieser sehr eigenartigen Reaktion, die um so bemerkenswerter ist, als die abgestoßene Phenylgruppe intermediär frei aufzutreten scheint, wurde weiter nachgegangen, und dabei wurde gefunden, daß die Base in der Tat überwiegend bei der Salzbildung — sei es mit freien Säuren, sei es mit den entsprechenden Alkalisalzen — Tetra-Phenyl-Chromsalze, aber auch in einer ganzen Reihe von Fällen Penta-Phenyl-Chromsalze liefert. Ein Zusammenhang zwischen dieser abnormen Reaktion des Penta-Phenyl-Chromhydroxydes und der Affinität der jeweiligen Säure konnte nicht ermittelt werden, es scheint vielmehr die Haftfestigkeit der fünften Phenylgruppe im Penta-phenylchromrest speziell von der räumlichen Gestaltung einer Vorform des betreffenden Salzes abzuhängen.

Das aus dem Tetraphenylchromjodid rein darstellbare Tetraphenylchromhydroxyd ließ in den bisher untersuchten Fällen nur normale Salzbildung erkennen, indem dabei durchweg Tetra-, aber keine Triphenylchromsalze erhalten wurden. Von der Penta-phenylchrombase unterscheidet es sich sonst im wesentlichen nur durch seine leichte Löslichkeit im Wasser, worin daher auch seine Stärke nach der Leitfähigkeitsmethode ermittelt werden konnte. Danach ist es fast so stark wie Ätznatron dissoziiert, was ebenso die Messung in Methylalkohol ergab. Der Vergleich der Leitfähigkeitskurven dieser Base und des Pentaphenylchromhydroxyds bestätigt, daß letzteres ebenfalls mit Sicherheit den starken Basen zugerechnet werden kann, wenn auch der Mehrgehalt der fünften Phenylgruppe deutlich den Verlauf der Leitfähigkeitskurve beeinflusst und eine Schwächung der Dissoziation bewirkt.

F. Hahn, Frankfurt a. M.: „Analytische Fällungen bei extremer Verdünnung“.

Es gelingt bis jetzt auf keine Weise, zur Bestimmung von Sulfationen aus Alkalisalzlösungen reines Bariumsulfat zu fällen. Übereinstimmung mit der Theorie läßt sich nur dadurch erreichen, daß neben etwas Alkalisulfat eine entsprechende Menge Bariumchlorid mitgerissen wird. Nach neueren Anschauungen liegt dies daran, daß auch die durch unvollständige Dissoziation entstehenden Ionenarten miteinander reagieren und daher Verbindungen wie $(\text{BaCl})\text{KSO}_4$, $(\text{BaCl})_2\text{SO}_4$, $\text{Ba}(\text{KSO}_4)_2$ mit ausfallen. Diese müßten, falls sie, wie anzunehmen ist, wenigstens etwas leichter löslich sind als Bariumsulfat, schon beim Stehen unter der Mutterlauge in dieses übergehen, nur verläuft die Umwandlung für praktische Zwecke viel zu langsam. Es war zu erwarten, daß sie mit genügender Geschwindigkeit vor sich gehen würde, wenn man das ganze Fällungsgemisch mit verdünnter Säure im Einschlußrohr erhitzt. Das Verfahren ist umständlich, aber das erste wirklich genaue zur Sulfatbestimmung. Man erhält ein ganz grobkristallines Bariumsulfat, das völlig rein ist und sehr leicht filtriert und ausgewaschen werden kann. Salpetersäure bewirkt die Umwandlung ebensogut wie Salzsäure. Die übliche Vorschrift zur Bestimmung von Schwefel in organischen Stoffen ist (wie schon von Rupp 1908 angegeben), daher unnötig umständlich; man erhält vorzügliche Ergebnisse, wenn man die Substanz mit Bariumchlorid und Salpetersäure im Rohr erhitzt.

Schwierig erschien es, die Bildung der unerwünschten Molekülarten von vornherein zu verhindern. Wollte man beide Lösungen so stark verdünnen, daß nur noch Ba^{++} und SO_4^{--} -Ionen vorhanden sind, so würde man ganz unmögliche Lösungsmengen erhalten. Das gleiche müßte sich aber für die jeweils reagierenden Stoffmengen auch erreichen lassen, wenn man beide Lösungen in eine kleine Menge siedenden Wassers oder verdünnte Salzsäure eintropfen läßt, so daß in der gleichen Zeit ungefähr äquivalente Mengen fließen. Die erste Niederschlagsbildung muß dann eintreten, wenn die Löslichkeitsgrenze gerade überschritten ist, also bei außerordentlich großer Verdünnung, und da sich von nun an in dem Maße, wie die Lösungen zufließen, auch Bariumsulfat abscheiden muß, kann die Konzentration nicht steigen. Zugleich war zu erwarten, daß man auf diese Weise ein sehr grobkörniges Bariumsulfat erhalten würde, denn es müssen sich zunächst nur wenige Kristalle bilden, und diese bleiben nun dauernd in Berührung mit einer schwach übersättigten Lösung, so daß die günstigsten Bedingungen für ein Kristallwachstum gegeben sind. Der Erfolg hat den Erwartungen vollkommen entsprochen. Das so gewonnene Bariumsulfat besteht aus großen Kristallen, die niemals durch das Filter laufen und schon durch ihre vollkommen regelmäßige Ausbildung ihre Reinheit erweisen. Bei Anwesenheit von großen Mengen Nitrat in der Analysenlösung gingen nur eben noch nachweisbare, aber für die quantitative Bestimmung völlig belanglose Spuren davon in den Niederschlag. Da das Bariumsulfat auch aus ammoniakalischen Lösungen genau so grobkristallin herauskommt, kann man bei Verwendung einer ammoniakalischen Bariumchloridlösung auch in Eisen(III)- und Chrom(III)-salzlösungen Sulfatbestimmungen ausführen, ohne daß auch nur Spuren dieser Metalle in den Niederschlag gehen oder Sulfat in Lösung bleibt. (Selbstverständlich wird nach beendeter Fällung angesäuert.)

Im Gegensatz zu den bisherigen Vorschriften, die nur bei langer Übung konstante und mit der Theorie übereinstimmende Werte liefern,

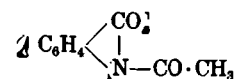
werden nach diesem Verfahren von einigermaßen gewandten Analytikern sofort vollkommen einwandfreie Ergebnisse erhalten. Es hat sich im analytischen Praktikum vorzüglich bewährt.

Das hier angegebene Mittel, ternäre Elektrolyte bei extremer Verdünnung miteinander reagieren zu lassen, erscheint noch weitester Anwendung fähig. So scheitert z. B. die vielfach empfohlene maßanalytische Bestimmung des Calciums nach der Oxalatfällung daran, daß der Niederschlag nicht genau neutrales Calciumoxalat ist. Es scheint, als würde sich auch hier auf die angegebene Weise Abhilfe schaffen lassen. Schon jetzt steht fest, daß die Gefahr des Durchlaufens durch das Filter sich beim Calciumoxalat genau so leicht und sicher vermeiden läßt, wie beim Bariumsulfat. Man bekommt auch hier vorzüglich ausgebildete, große Kristalle.

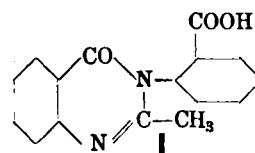
Diskussion. Herr Schneider hat die Methode der Schwefelbestimmung von Rupp im Jahre 1910 bei der Ermittlung der Zusammensetzung des Cheirolins nachgeprüft und als bequem und zuverlässig empfohlen. Herr Hahn: Die Bemerkung, daß die Angabe von Rupp über die Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen vergessen worden sei, bezog sich natürlich nur auf die analytische Literatur.

G. Heller, Leipzig: „Über die Konstitution der Dianhydrodiacetylanthranilsäure“.

Wie Anschütz und Schmidt¹⁾ fanden, entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetantranil Acetantranil

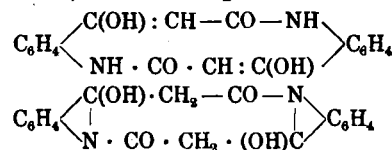


weiter aber auch ein von Kowalski und Niemcewicz²⁾ zuerst dargestelltes, aber nicht richtig gedeutetes Miazinderivat



welches auch als 2-Methyl-4-chinazolin-3-phenyl-0-carbonsäure bezeichnet werden kann. Es bildet sich aus Acetantranil und 1 Mol. Acetantranilsäure unter Abspaltung von Essigsäure.

Als Anschütz und Schmidt³⁾ Phosphoroxchlorid auf Acetantranilsäure, deren Ester oder auch auf Acetantranil einwirken ließen, verlief die Reaktion noch in anderer Art; sie erhielten eine Substanz, die als Polymerisationsprodukt von 2 Mol. Acetantranil aufgefaßt werden kann, wofür sie folgende Formeln in Betracht zogen:



Die Verbindung erhielt den Namen Dianhydrodiacetylanthranilsäure.

Wir begegneten ihr (mit Grundmann), als wir den Versuch machten, aus Benzol- und p-Toluolsulfonanthranilsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine ringförmige Substanz herzustellen. Es zeigte sich, daß beim kurzen Erhitzen aus der erstgenannten Säure ein gemischtes Anhydrid entstand, während die homologe Säure zunächst unverändert blieb. Nach 10–15 Minuten langem Sieden setzte aber eine Reaktion ein, die sich durch Farbumschlag der braunen Flüssigkeit nach grün hin bemerkbar machte. Als nun das Essigsäureanhydrid zum Teil abdestilliert wurde, kristallisierte der Rückstand. Bequemer ist es die Menge des Anhydrids etwas zu beschränken; unterbricht man dann das Erhitzen im richtigen Zeitpunkt, so scheidet sich das Reaktionsprodukt bald kristallisiert ab. Es besitzt die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ und wird von verdünnter Natronlauge langsam gelöst; als nach 24 Stunden angesäuert wurde, fiel eine farblose Substanz aus, welche sich als Dianhydrodiacetylanthranilsäure erwies. Es war also ein Mol. p-Toluolsulfosäure abgespalten worden.

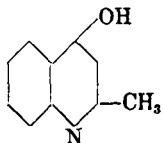
In dem von Anschütz und Schmidt beigebrachten experimentellen Material finden die oben angeführten Formeln keine genügende Begründung. Schon die Anwesenheit von 8- oder 12gliedrigen Ringen sprechen gegen die Richtigkeit. Es sind darin zwei gleichwertige Hydroxylgruppen enthalten und es ist auffallend, daß die Substanz sich zwar nach Anschütz und Schmidt wie eine zweibasische Säure titrieren läßt, aber auch in der gewöhnlichen Weise mit Alkohol und Salzsäure sich esterifizieren läßt, wobei saure Ester entstehen, und auch eine geringe Spaltung unter Bildung von Anthranilsäure stattfindet.

Es gelang uns nun, durch einen Spaltungsversuch einen Einblick in die Konstitution der Dianhydrosäure zu erhalten. Als die Substanz mit Eisessig und Salzsäure im Rohr auf 140° erhitzt wurde, erfolgte eine glatte Aufspaltung unter Bildung von γ -Oxychinaldin.

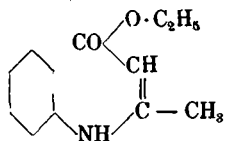
¹⁾ B. 35, 3473 [1902].

²⁾ B. 30, 1187 [1897].

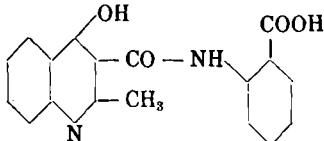
³⁾ B. 35, 3463 [1902].



Bedenkt man, daß aus dem konstitutionell sehr angenäherten Anilidokrotonsäureester

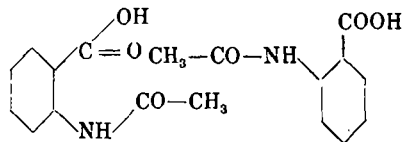


γ -Oxychinaldin sich erst bei 240° bildet, so kann als sicher angenommen werden, daß das Chinaldingerippe in der Säure der beiden Autoren schon vorhanden ist. Daraus ergibt sich dann für diese die Konstitution einer α -Methyl- γ -oxychinaldin- β -carbonantranilsäure.



Mit dieser Auffassung stehen alle Reaktionen der Substanz in bestem Einklang. Sie läßt sich nach dem Lösen in Alkali als einbasische Säure mit Methylorange zurücktitrieren. Auch die Veresterung der Säure ist durch das Vorhandensein einer Carboxylgruppe, die sich auch in der leichten Aufnahme durch Sodalösung kundgibt, erklärt, ebenso die geringe Abspaltung von Anthranilsäure, welche durch das bei der Veresterung gebildete Wasser herbeigeführt wird und bei 140° vollständig ist. Die primär erwartete Oxychinaldincarbonsäure spaltet unter den Versuchsbedingungen Kohlendioxyd ab.

Die ursprüngliche Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf p-Toluolsulfonantranilsäure verläuft demnach so, daß der Toluolsulfonsäurerest zunächst gegen die Acetylgruppe ausgetauscht wird. Aus 2 Mol. Acetantranilsäure entsteht dann in an der Figur leicht ver-

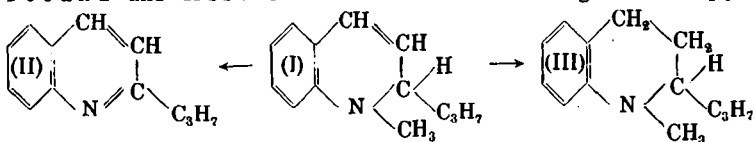


folgbare Weise unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser die Bildung der besprochenen Säure, welche schließlich mit einem Toluolsulfonsäurerest zu einem gemischten Säureanhydrid zusammentritt, welches sich in Soda nicht löst.

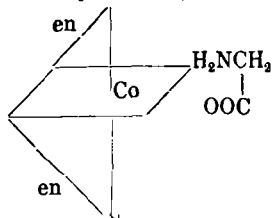
Bei der Benzolsulfonantranilsäure bildet sich neben dem gemischten Anhydrid dieser Säure und der Essigsäure ebenfalls die Anschützsche Säure, welche aus der Mutterlauge isoliert werden kann.

J. Meisenheimer, Greifswald: „Zur Stereochemie des Stickstoffs“.

Zahlreiche Versuche zur Spaltung von ungleichartig substituierten Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs waren erfolglos; besonders hervorzuheben sind die negativen Resultate mit Dialkylacetyl- und -phenacylaminen sowie mit der Phenyltolylanthranilsäure. — Eine Untersuchung von M. Freund und E. Kessler (J. pr. 98, 233 [1918]) erwies sich bei der Nachprüfung als unrichtig. Freund und Kessler haben durch Einwirkung von Propyl-



magnesiumjodid auf Chinolinjodmethylat Dihydro-N-Methyl- α -propyl-chinolin (I) dargestellt und glauben, es in zwei stereoisomeren Formen gewonnen zu haben. In Wirklichkeit unterliegt das Dihydro-N-methyl- α -propyl-chinolin, wenn man es



nach Freund und Kessler der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterwirft, einer komplizierten Zersetzung, bei der massenhaft Methan abgespalten wird; nach der Destillation besteht das Präparat der Hauptsache nach aus einem Gemenge von α -Propylchinolin (II) und Tetrahydro-N-methyl- α -propylchinolin (III). Diese beiden

Stoffe haben Freund und Kessler als Stereoisomere beschrieben. Glykokoll o-diäthylendiamin-kobalt-bromcamphersulfonat ist, wie nach den Arbeiten von A. Werner vorauszusehen, in zwei Stereoisomeren erhältlich. Ersetzt man das Glykokoll durch Sarkosin, so sollte, wenn das Stickstoffatom als Asymmetriezentrum auftreten kann, ein weiteres Isomerenpaar hinzukommen. Die Isolierung der vier sonach zu erwartenden Stereoisomeren gelang zwar nicht, doch zeigten die erhaltenen optisch-aktiven Stoffe in so eigenartiger Weise die Erscheinung einer teilweisen Racemisierung, daß die Ergebnisse nur durch die Annahme asymmetrischer Stickstoffatome gedeutet werden können.

Diskussion. Herr Wieland, Freiburg, fragt, ob die Änderung des Drehungsvermögens des aktiven Komplexsalzes nicht auf eine Änderung des Dispersitätsgrades zurückgeführt werden kann.

L. Dede, Bad Nauheim: „Über den Einfluß neutraler Chloride auf die Schwefelwasserstoff-Fällung“.

Die Abscheidung des Bleies als Sulfid aus chlorwasserstoffsaurer Lösung gelingt nicht oder nur unvollständig bei Gegenwart einer größeren Menge neutraler Chloride. Es wurde deshalb untersucht, welche Menge Chlorwasserstoff gerade noch die Fällung von 20 mg Blei in 100 ccm Lösung verhindert. Dabei zeigte sich, daß diese Menge mit zunehmender Konzentration an neutralen Chloriden stark abnimmt, so daß — namentlich bei höheren Temperaturen — bereits sehr kleine Konzentrationen (0,1 n HCl bei 1,2 n neutr. Chlorid und 100°) an Chlorwasserstoff genügen, um die Fällung zu verhindern. Cadmiumsulfid verhält sich sauren Chloridlösungen gegenüber analog.

Abt. 4b: Physikalische Chemie

In Gemeinschaft mit der Deutschen Bunsengesellschaft.

S. Arrhenius, Stockholm: „Physikalische Gesetzmäßigkeiten bei den kosmisch-chemischen Vorgängen“.

Die Erde hat Organismen während etwa 1000 Millionen Jahren beherbergt. Während dieser Zeit muß auch die Sonne ziemlich unverändert zur Außenwelt Wärme gestrahlt haben. Die älteren Versuche, diese enorme Wärmestrahlung verständlich zu machen, geben ungenügende Resultate. In den letzten Jahren hat man zwei neue Energiequellen untersucht, welche viel ergiebiger sind, als die bis dahin betrachteten. Die eine beruht auf der Wiedervereinigung der Elektronen mit den positiven Kernen der Atome. Diese gibt Wärmemengen, die den Wärmeverlust der Sonne während etwa 1000 bis 2000 Millionen Jahren decken könnten. Die andere hängt mit der Gewichtsabnahme (von etwa 0,8 %) des Wasserstoffs zusammen, wenn er sich zu schweren Atomen nach der Proust'schen Hypothese zusammenschließt. Sie würde, falls die Sonne ursprünglich aus Wasserstoff bestanden hätte, den jetzigen Wärmeverlust während 81 Milliarden Jahren ersetzen können, von welcher Zeitspanne wohl der größere Teil schon abgelaufen ist.

Wegen der Abspaltung von Elektronen aus den Atomen bei steigender Temperatur ist die spezifische Wärme der Gase in den Sternen pro Grammatom bei konstantem Volumen größer als 6, so daß die Voraussetzung von H. Lane, wonach die Sterne ihre Temperatur bei Wärmeausstrahlung erhöhen könnten, nicht zutrifft. Die Russell-Eddington'sche Theorie von den Riesen- und Zwergsternen muß daher erheblich modifiziert werden. Die Wiederaufspeicherung der strahlenden Energie in den sehr niedrig temperierten Gasnebeln geschieht dagegen unter Ausdehnung und Abkühlung dieser Himmelskörper. Die Kondensation dieser großen Energiemengen erfolgt beim Hineinwandern von leuchtenden oder dunklen Sternen in die Nebelmassen, wobei nach der Seeliger'schen Theorie neue Sterne sich bilden.

V. M. Goldschmidt, Christiania: „Der Stoffwechsel der Erde“.

Der Vortrag behandelt die Verteilung und Wanderung der chemischen Komponenten, welche den Erdball zusammensetzen.

Die Verteilung der einzelnen chemischen Elemente in einem physikochemischen System ist bedingt durch die Zusammensetzung des Systems, dessen Vorgeschichte und durch die Kräfte, denen das System unterworfen ist.

Systeme bedeutender Masse zeigen vor allem gravitative Sondere- rung derart, daß schwere Komponenten vorzugsweise im Kern ange- reichert werden, leichtere vorzugsweise in der Hülle.

So zeigt auch der Erdball eine Sonderung in verschiedene Schalen. Von außen nach innen folgen Atmosphäre, Hydrosphäre, Silikathülle, Eklogitschale, Sulfid-Oxydschale und zu innerst der Metallkern. Die Sonderung des Erdballs ist eine direkte Folge des Schwerfeldes; in Himmelskörpern, die nur geringe Masse besitzen, tritt eine analoge räumliche Sonderung nicht ein (beispielsweise zeigt das Pallassit — Typus der Meteorite — keine solche Sonderung).

Nur die Silikathülle der Erde ist uns zugänglich, wir kennen deren Zusammensetzung aus den chemischen Analysen der primären Gesteine (Eruptivgesteine). Bemerkenswert ist vor allem die Armut an den meisten Schwermetallen, verglichen mit Leichtmetallen und leichten Metalloiden. Dies ist begründet in den Verteilungsquotienten der einzelnen Elemente in dem ursprünglich flüssigen Dreiphasensystem Silikat-Sulfid-Metall.

Diese Verteilung der Elemente entspricht der metallurgischen Trennungsoption in Schlacke, „Stein“ und Eisensau.

Danach werden die physikochemischen Stoffwanderungen innerhalb der Silikatschalen besprochen. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um folgende drei Gruppen von Vorgängen. Erstens um fraktionierte Kristallisation aus flüssigen Massen, speziell Silikatschmelzflüssen. Zweitens handelt es sich um Einwirkungen der Hydrosphäre und Atmosphäre auf die Oberfläche der Silikathülle. Drittens kommen Wanderungen und Umsetzungen von Lösungen und Gasen innerhalb der Silikathülle in Betracht.

Zunächst werden die physikochemischen Gesetze der Kristallisation von Silikatmengen behandelt. Es wird darauf hingewiesen, daß die Schmelzdiagramme von Silikatmagmen meist komplizierteren Typen entsprechen, als die früher angenommenen einfach eutektischen Fälle. Die Arbeiten des geophysikalischen Laboratoriums in Washington erlauben uns, die Differentiation der natürlichen Silikatmagmen als einen Vorgang fraktionierter Kristallisation zu betrachten. Diese fraktionierte Kristallisation ist eine wichtige Ursache ständiger Stoffsonderung innerhalb der Silikathülle. Schwere Kristallarten, sowie Sulfidschmelzflüsse sinken ab, leichte steigen auf, und ein besonders starker Auftrieb macht sich geltend, wenn selbständige Gasphasen oder wässrige Lösungen zur Abscheidung gelangen. Solche Gasphasen und wässrigen Lösungen wirken als Träger gasförmiger oder gelöster Schwermetallverbindungen, und auf diesem Wege ist das Material vieler wichtiger Erzlagerstätten in die Oberflächenregionen der Silikathülle gebracht worden, entgegen der sonst herrschenden Tendenz des Absinkens schwerer Metalle.

Der Kristallisationsverlauf der Silikatmagmen ist von den physikalischen Bedingungen abhängig; unter hohem Drucke entstehen besonders dichte Kristallarten, wie sie für die Eklogitgesteine charakteristisch sind. In großer Tiefe existieren feste Silikatgesteine daher in Eklogitfacies. Als charakteristische Minerale dieser Facies wären Pyrop, jadeitische und chloromelanitische Pyroxene, sowie Diamant zu nennen. Solche dichte Kristallarten hoher Tiefe können durch vulkanische Explosionen bis an die Erdoberfläche gelangen, wie etwa Diamant und Eklogitknollen im südafrikanischen Kimberlit. Aus den thermochemischen Daten des Kohlenstoffes und aus dem Vorkommen von Eisenoxydulverbindungen neben Diamant kann man den Schluß ziehen, daß diese Explosionen ihren Herd in großer Tiefe hatten, wahrscheinlich in der Eklogitschale. Lokale Drucksteigerung in der Silikathülle, etwa bei Gebirgsbildung, kann zu Eklogitbildung in höherem Niveau führen.

Die physikochemischen Vorgänge an der Oberfläche der Silikathülle führen zu besonders weitgehender Stoffsonderung. Die geologischen Vorgänge der Verwitterung, Erosion und Sedimentation können geradezu als eine gigantische quantitative Analyse aufgefaßt werden. Hierbei werden auf Kosten der Silikathülle neue Gesteine gebildet, welche einzelne der chemischen Komponenten besonders angereichert enthalten, wie beispielsweise Kieselsäuregesteine, Tongesteine, Kalkstein, Salzlagerstätten. Es wird gezeigt, wie diese Vorgänge des äußeren Stoffwechsels der Erde von klimatischen und geologischen Bedingungen abhängig sind. Besonders wird auf das Verhalten der wichtigen Pflanzennährstoffe Kali und Phosphorsäure eingegangen. Der Kreislauf der Phosphorsäure bietet noch ungelöste Rätsel, da die Menge der Phosphorsäure, die in Sedimentgesteinen zur Ablagerung gelangt, geringer ist, als die bei der Verwitterung von Eruptivgesteinen freiwerdende Menge.

Die Produkte des äußeren Stoffwechsels der Erde werden oft durch geologische Vorgänge in größere Tiefen der Silikathülle versenkt. Ihr Phasenbestand, der mehr oder weniger vollständig den niedrigen Temperaturen und Drucken an der Erdoberfläche angepaßt war, wird hierdurch instabil, es treten Umbildungen ein, die man als Gesteinsmetamorphose bezeichnet. Diese Vorgänge der Metamorphose führen zu einer sehr großen Mannigfaltigkeit von Reaktionen und Reaktionsprodukten; aber auch auf diesem Gebiete ist es gelungen, Anwendungsformen der thermodynamischen Betrachtungsweise zu formulieren. So ist die Mannigfaltigkeit der neugebildeten Minerale, soweit es sich um Gleichgewichtszustände handelt, jeweilig durch die Phasenregel begrenzt. Das Verhalten flüchtiger Komponenten wie Wasser und Kohlensäure wird durch das Wechselspiel von Temperatur und Druck verständlich, wie etwa die Reaktion zwischen Kalkspat und Quarz unter Bildung von Calciumsilikat und Kohlensäure. Auf solche Fälle kann man, sofern die Wärmetönungen der Reaktion bekannt sind, die Formel von Nernst zur Berechnung der Gleichgewichtszustände anwenden.

Vielfach beobachtet man bei Prozessen der Gesteinsmetamorphose bedeutende Änderung der chemischen Zusammensetzung; durch chemische Umsetzungen der beteiligten Minerale mit Lösungen oder Gasen wird der stoffliche Bestand der Gesteine oft weitgehend verändert. Vorgänge dieser Art bezeichnet man als Metasomatose, ein Beispiel wäre die Umsetzung von Kalkstein unter Einwirkung von Eisenfluorid, wobei Eisenglanz, Flußspat und Kohlensäure entstehen. Es kann gezeigt werden, daß für solche Vorgänge das Massenwirkungsgesetz gültig sein muß, daß eine bestimmte „Minimalkonzentration“ der zugeführten Stoffe erforderlich ist, um die Umsetzung bei gleichzeitiger Gegenwart aller beteiligten festen Phasen zu ermöglichen. Solche metasomatischen Prozesse sind besonders häufig bei stark reaktiven Gesteinen, wie etwa Kalkstein oder Sulfidgesteinen. Kalkstein wirkt geradezu als Absorptionsmittel oder Fällungsmittel für eine Reihe gasförmiger oder gelöster Stoffe, die in der Silikathülle zirkulieren.

Viele, sonst seltene Stoffe, die uns sonst nur in geringen Konzentrationen zugänglich wären, werden auf diese Weise angereichert. Auch die mit Unrecht für reaktionsträge gehaltenen Silikatgesteine erleiden oft weitgehende metasomatische Umbildungen, beispielsweise durch Bildung von Feldspatmineralen auf Kosten von Glimmern, wobei aus tonigen Sedimenten Gneisgesteine gebildet werden können.

Die herrschende „Tendenz“ der metasomatischen Prozesse besteht in einem Ausgleich der chemischen Gegensätze innerhalb der Silikathülle. Es wird eine gleichmäßige Zusammensetzung der Gesteine angestrebt, die sich auch in der Einförmigkeit geologischer alter Gneise äußert.

Auch die Produkte der Sedimentbildung und der Metamorphose können von neuem in den äußeren Stoffwechsel einbezogen werden, wodurch eine bedeutende Substanzmenge sich in einem ständigen Kreislauf befindet.

Dann werden die Vorgänge des radioaktiven Stoffwechsels kurz erwähnt, und es wird auf die vorläufig unerklärliche Assoziation zwischen Helium und Kohlenwasserstoffen hingewiesen.

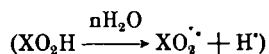
Als allgemeines Bild der Stoffwechselvorgänge der Erde ergibt sich, daß Stoffsonderung bei weitem über stofflichen Ausgleich vorherrscht. Die Vorgänge der Magmenkristallisation und des äußeren Stoffwechsels liefern ein chemisch stark differenziertes Material, und die metasomatischen Ausgleichsprozesse können dies Material nicht gleich schnell bewältigen. Die stoffliche Sonderung der Erde ist deshalb im Zunehmen, bis einmal die fortschreitende Abkühlung der Erde den Stoffumsetzungen ein vorläufiges Ende bereitet.

A. Hantzsch, Leipzig: „Die Theorie der ionogenen Bindung als Grundlage der Ionentheorie“. (Nach Versuchen über die Natur der nicht ionisierten Säuren.)

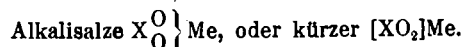
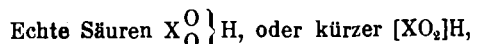
Während nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation alle Reaktionen von Elektrolyten, also von Säuren, Basen und Salzen in wässriger Lösung den Ionen zugeschrieben werden, und die Stärke der Säuren durch den Konzentrationsgrad der in wässriger Lösung erzeugten Wasserstoff-Ionen bestimmt werden soll, neuerdings aber von verschiedenen Seiten die hiermit nicht übereinstimmenden Beobachtungen, ebenso extrem, dadurch erklärt werden sollen, daß alle normalen Elektrolyte bereits homogen oder in nicht ionisierten und nicht leitenden Lösungen praktisch vollkommen ionisiert seien, sind diese beiden Anschauungen durch rein chemische Theorien zu ersetzen oder zu modifizieren. Denn die meisten starken Säuren, und zwar gerade auch diejenigen, die in wässriger Lösung gleich stark, d. i. gleich weitgehend in Ionen gespalten sind, zeigen im homogenen oder im nicht dissoziierten Zustand mindestens die gleiche, meist aber eine viel größere Reaktionsfähigkeit, wie im ihren verdünnten wässrigen Lösungen. Dies ist quantitativ bestimmt worden durch Messung der Geschwindigkeiten, mit der die Säuren in möglichst konzentrierten Lösungen den Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker invertieren und bei völligem Ausschluß von Wasser aus gewissen Stickstoffverbindungen (Diazoessigester) den Stickstoff frei machen, sowie durch ihre verschieden starke Tendenz, mit gewissen farbigen Stoffen, den basischen Indikatoren, andersfarbige Salze zu bilden. Schon diese Tatsachen sind mit den obigen Theorien nicht vereinbar. Ebensowenig kann durch letztere erklärt werden, daß umgekehrt andere, sehr stark ionisierte Säuren, wie Salpetersäure und Trichloressigsäure, in nicht wässrigen Medien, namentlich in Äther, diese Reaktionsfähigkeit nahezu oder völlig einbüßen, also als Säuren „inaktiv“ sind. Diese anscheinenden Widersprüche sind nur chemisch, d. i. durch prinzipielle Verschiedenheit der Bindungsart des „sauren“ Wasserstoffs zu erklären, und zwar mit Hilfe der optischen Methode der genauen Bestimmung der Lichtabsorption im Ultraviolett. Die Säuren können je nach ihrer spezifischen Natur und der der Lösungsmittel in zwei verschiedenen „isomeren“ Formen auftreten; und zwar bestehen 1. echte Säuren, die auch in nicht ionisiertem Zustand als Säuren (und zwar verschieden stark) reagieren und sich optisch bei der Bildung von Salzen und Ionen nicht verändern, deren Lichtabsorption also identisch mit der ihrer Salze und Ionen ist; woraus zugleich hervorgeht, daß die Ionisation, d. i. ihr Übergang in Elektrolyte ein optisch indifferenten Vorgang ist, 2. Pseudosäuren, die unter diesen Bedingungen keine Säuren sind, sondern erst durch Wasser (und gewisse andere Lösungsmittel) die Funktion von Säuren erhalten und die optisch von ihren Salzen und Ionen verschieden, aber sehr ähnlich ihren organischen Derivaten, den Estern, sind, die unter allen Umständen Nichtelektrolyte bleiben. Diese optische und chemische Verschiedenheit kann nur folgendermaßen erklärt werden: Die Pseudosäuren enthalten das bewegliche, potentiell saure Wasserstoffatom als anorganisches Anfangsglied der Alkoholradikale C_nH_{2n+1} , für $n=0$, gleich diesen an ein einziges Sauerstoffatom, also strukturell als Hydroxyl gebunden, z. B. für eine Pseudosäure mit 2 Sauerstoffatomen entsprechend den üblichen Strukturformeln



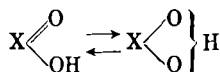
Die echten (mit ihren Ionen und Salzen optisch identischen) Säuren enthalten das bewegliche, aktuell saure Wasserstoffatom in demselben Zustand, in dem sie nach der Ionentheorie in ihre Ionen dissoziieren



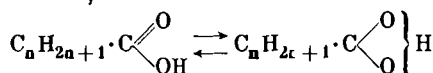
und zwar wegen dieser leichten Beweglichkeit und Abtrennbarkeit an beide (oder alle) Sauerstoffatome gebunden, oder richtiger, in deren Bindungssphäre „ionogen“ gebunden, und zwar entsprechend den folgenden Komplexformeln, nach denen auch die Alkalisalze konstituiert sind:



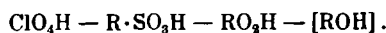
Hierzu kommen noch drittens „Gleichgewichts-Säuren“, d. h. Gleichgewichte beider Formen in flüssigem oder in gelöstem Zustande, z. B.:



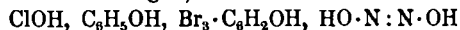
Echte Säuren sind die Perchlorsäure (ClO_4H), die Sulfonsäuren (RSO_3H), die Schwefelsäure, als einbasische Säure (HOSO_3H) betrachtet und (nahezu) die Trichloressigsäure ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$); eine Pseudosäure ist die Salpetersäure $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH}$. Gleichgewichtssäuren sind die meisten flüssigen Carbonsäuren, vor allem die Fettsäuren



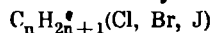
während fast alle Carbonsäuren im festen Zustande (mit Ausnahme der Oxalsäure) Pseudosäuren sind. Sehr viele Säuren werden aber schon in einigen nicht ionisierenden Lösungsmitteln, vor allem durch Äther und höher molekulare Alkohole weitgehend, manchmal vollkommen in Pseudosäuren umgewandelt, also inaktiviert und gewissermaßen in Äther- oder Alkohol-Narkose versetzt, während Wasser umgekehrt Pseudosäuren mehr oder minder vollkommen in echte Säuren oder deren Ionen umwandelt. Die echten Säuren lassen sich nach ihrer Stärke, und zwar nach sinkenden Werten ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten oder nach abnehmender Beständigkeit ihrer mit basischen Indikatoren additiv erzeugten Salze in folgende Reihe anordnen



Ihre Stärke nimmt also mit der Zahl der das ionogene Wasserstoffatom bindenden Sauerstoffatome ab und wird bei allen Stoffen gleich Null, die nur ein Sauerstoffatom auf ein solches Wasserstoffatom enthalten; denn alle diese Verbindungen, wie



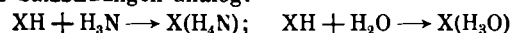
sind in homogenem Zustande Pseudosäuren. Pseudosäuren sind auch die sauerstofffreien Halogenwasserstoffe ClH , BrH und JH , da sie physikalisch, besonders auch optisch ihren Alkylderivaten, den Estern,



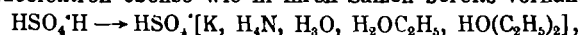
sehr ähnlich sind, und da auch ihre Alkalisalzlösungen vollkommen abweichende Absorptionsspektren besitzen. Diese Tatsache ist für die Natur der ionogenen Bindung bedeutungsvoll. Denn bekanntlich beruht der große Unterschied zwischen den „homöopolaren“ Halogenwasserstoffen und den „heteropolaren“ Alkalihaloiden nach der Elektronentheorie darauf, daß — chemisch ausgedrückt — bei der Salzbildung dieser einfachsten Pseudosäuren ein „Bindeelektron“ vom Alkalimetall an das Halogen abgegeben wird, das am einfachsten durch einen Punkt oberhalb der Symbole der Elemente bezeichnet wird: $\text{XH} \rightarrow \text{X}^-\text{Na}^+$. Jede ionogene Bindung ist danach eine Elektronenbindung. Echte Säuren mit ionogen gebundenem Wasserstoff sind also Sauerstoffverbindungen mit elektronisch gebundenem Wasserstoff und Pseudosäuren Verbindungen ohne elektronisch gebundenen Wasserstoff, die aber dennoch echte Salze bilden können. Da aber echte Säuren nur bestehen, wenn ihr ionogen gebundener Wasserstoff sich in der Binde-sphäre von mindestens zwei Sauerstoffatomen befindet, so bedeutet dies, daß das Wasserstoffatom sein Elektron nur an mindestens zwei Sauerstoffatome abzugeben vermag, und daß der hierdurch erzeugte eigentümliche kinetische Zustand die Stärke der Säure bestimmt, zumal da sich mit der Zahl dieser Sauerstoffatome, wie oben bemerkt, die Intensität des sauren Charakters der Säuren steigert.

Die Halogenwasserstoffe sind aber im Gegensatz zu den sauerstoffhaltigen Pseudosäuren, z. B. der Salpetersäure, Pseudosäuren von der größten Tendenz zur additiven Bildung echter Salze; denn sie werden nicht nur durch Wasser, sondern auch durch die organischen Derivate des Wassers, d. i. durch Alkohole und Äther (welch letztere alle echten Carbonsäuren zu den esterähnlichen absorbierenden Pseudosäuren inaktivieren) umgekehrt in salzartige Additionsprodukte verwandelt, da alle diese Lösungen optisch identisch mit denen der Alkali- und Ammoniumhaloidsalze geworden sind. Diese allerdings nur an Brom- und Jodwasserstoff, nicht aber an den optisch auch im Ultraviolett durchlässigen Chlorwasserstoff nachweisbare Beobachtung ist von größter chemischer Bedeutung, namentlich wenn man sie mit der vom Vortr. schon früher festgestellten ganz ähnlichen Beobachtung kombiniert, daß gleichmolekulare Lösungen von Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther in absoluter

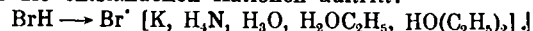
Schwefelsäure ebenso stark ionisiert sind, wie die der Alkalisulfate HSO_4Me . Denn daß alle diese Additionsprodukte sich optisch und statisch (bei Abwesenheit reaktionfähiger Stoffe) wie Salze verhalten, kann chemisch nur dadurch erklärt werden, daß sie, wie dies für die Additionsprodukte von Ammoniak, die Ammoniumsalze bewiesen worden ist, selbst Salze, und zwar „Hydroxoniumsalze“ oder deren organische Substitutionsprodukte sind. Bezeichnet man die betreffenden Säuren (und Pseudosäuren) mit XH , so verlaufen alle diese Reaktionen als additive Salzbildungen analog:



Nach der Elektronentheorie ist bei der Salzbildung der echten Säure das Bindeelektron ebenso wie in ihren Salzen bereits vorhanden:



während es bei der sonst analogen Salzbildung des Bromwasserstoffs erst durch die entstandenen Kationen auftritt:



Die optische Identität aller dieser Salze rührt also davon her, daß nur das ionogen gebundene Brom im Ultraviolett absorbiert, die verschiedenen Kationen aber optisch durchlässig sind. Der scheinbare Widerspruch, daß Säuren in wässrigen Lösungen, also als (sekundär noch hydratisierte und ionisierte) Hydroxoniumsalze, trotz dieser Salzbildung chemisch noch als Säuren (obgleich doch in schwächerem Maße als homogenen) reagieren, erledigt sich dadurch, daß auch alle bekannten stabileren organischen festen Oxoniumsalze sich analog verhalten, weil sie als Salze äußerst schwach positiver und äußerst zersetzlicher Kationen durch fast alle chemisch wirksamen Stoffe wieder in ihre Komponenten (Wasser und Säuren) zerfallen. Hieraus folgt weiter: Die festen Hydrate starker Säuren sind ihre Hydroxoniumsalze und das Wasserstoffion der Ionentheorie ist hydratisiertes Hydroxoniumion. Ferner erklärt sich Abnahme der Reaktionsintensität der starken Säuren beim Übergang vom nicht ionisierten Zustand in den Ionenzustand der wässrigen Lösung durch den Energieverlust ihrer Lösungswärme, die im wesentlichen durch eine additive Salzbildung hervorgerufen werden, chemisch also den Neutralisationswärmen vergleichbar sind. So ist auch die wahre Stärke gerade der in wässriger Lösung stärksten Säuren durch die Ionentheorie nicht genau bestimmbar oder bisweilen nicht richtig bestimmt worden, weil nach ihr sowohl die stärksten echten Sauerstoffsäuren (ClO_4H und RSO_3H) als auch Pseudosäuren, wie Salpetersäure und Chlorwasserstoff, wegen ihrer fast gleichstarken Ionisation fast gleich stark erscheinen, tatsächlich aber homogen sehr verschieden stark sind. Berücksichtigt man nun, daß andererseits auch schwache Säuren mit zunehmender Konzentration des Wassers stärker (ionisiert) werden, so ersieht man, wie sehr diese Intensitätsunterschiede durch das Wasser als salzbildendes Basenanhydrid chemisch „nivelliert“ werden. So beruhen auch alle Reaktionen echter Säuren in letzter Instanz auf ihrer Tendenz, ihren ionogenen Wasserstoff als das Atom von höchstem chemischen Potential durch chemische Veränderungen zu eliminieren, und zwar entweder, was am längsten bekannt ist, ihn durch positivere Metalle, also durch Salzbildung unter Substitution direkt zu verdrängen, oder ihn durch Anlagerung von Basenanhydriden, wie Ammoniak, Wasser und Äther in positivere Ammonium- oder Oxonium-Ionen, also durch additive Salzbildung, zu verwandeln, oder endlich ihn durch Verdrängung in Hydroxylwasserstoff (durch Bildung von Pseudosäuren) zu inaktivieren. So beruht auch die jedem Laien bekannte ätzende Wirkung der Säuren und die Fähigkeit der einzigen im gewöhnlichen Leben allgemeiner verwendeten echten Säure, der konzentrierten Schwefelsäure, organische Stoffe zu zerstören und Kohlenhydraten bis zur Verkohlung Wasser zu entziehen, auf der Tendenz, durch Addition von Wasser an ihren ionogenen Wasserstoff Hydroxoniumsulfat zu bilden; und so war auch der chemische Instinkt der alten Chemiker durchaus richtig, die Schwefelsäure auch gegenüber der Salpetersäure und Salzsäure als den „Herkules“ der Säuren anzusehen, während sie nach der Ionentheorie wegen ihres Verhaltens in verdünnter wässriger Lösung an Stärke scheinbar hinter jenen zurücksteht. Und ebenso kommt die einfachste und älteste rein chemische Definition der Säuren als solcher Wasserstoffverbindungen, deren Wasserstoff durch positivere Metalle oder metallähnlich fungierende zusammengesetzte Radikale unter Bildung von Salzen ersetzt wird, der Wahrheit viel näher, als irgendeine andere Definition, weil, wie oben auseinandergesetzt, die Säuren tatsächlich um so stärker sind, je stärker ihre Tendenz zur Salzbildung ist. Und endlich bleibt sogar die Bezeichnung des Sauerstoffs als säureerzeugendes „Oxygenium“ insofern richtig, als der durch Metalle ersetzbare Wasserstoff nur in Verbindung mit Sauerstoff zu echten Säuren führt und weil deren Stärke mit der Zahl dieser Sauerstoffatome zunimmt, während die sauerstofffreien Halogenwasserstoffsäuren als solche (homogenen) gar keine Säuren, sondern nur scheinbar Säuren, d. i. Pseudosäuren sind. Aber dennoch bleibt auch für die Halogene ihre alte Bezeichnung als „Salzbildner“ richtig, als sie gerade mit den positivsten Alkalimetallen die normalsten Salze erzeugen. Übrigens sei der Vollständigkeit halber noch hinzugefügt, daß außer diesen von den „homöopolaren“ Halogenwasserstoffen durch ionogene Elektronenbildung prinzipiell verschiedenen „heteropolaren“ echten Haloidsalzen, zu denen außer den Alkali-Haloiden auch noch die der Erdalkalimetalle gehören, auch noch den Halogenwasserstoffen als „homöopolare“ Verbindungen analog konstituierte „Pseudohaloidsalze“ ohne ionogene

Elektronenbindung bestehen, deren bekanntester Vertreter das Sublimat oder die Quecksilberhaloide sind, zu denen aber, wie bereits physikochemisch und rein chemisch nachgewiesen worden ist, auch die Haloidsalze des Silbers, Thalliums und überhaupt der meisten anderen Schwermetalle gehören.

Aber zur Vermeidung von Mißverständnissen noch ein Schlußwort: Daß die Iontentheorie ihre große und bleibende Bedeutung gerade für die in praxi häufigsten und wichtigsten Fälle der verdünnten wässerigen Lösungen von Elektrolyten (Säuren, Basen und Salzen) im wesentlichen beibehält, namentlich, wenn man sie, wie oben angedeutet, in chemischem Sinne modifiziert.

Th. Paul, München: „*Physikalisch-chemische Untersuchungen über die saure Geschmacksempfindung*“.

Zu den in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München ausgeführten Untersuchungen wurde ein von der experimentellen Psychologie übernommenes Verfahren (Konstantmethode) benutzt, das sich bereits bei den bekannten Versuchen des Vortr. über die künstlichen Süßstoffe Saccharin und Dulcin bewährt hatte. Die ausgedehnten Untersuchungen führten zu teilweise überraschenden Ergebnissen, die nach verschiedener Richtung theoretisch und praktisch von Interesse sind. Sie lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die bisher üblichen Methoden zur Untersuchung der Acidität der Säuren, darunter auch die Schwellenwertmethode, sind mit erheblichen Mängeln behaftet und besonders für quantitative Bestimmungen wenig geeignet.

2. Die von der Psychophysik übernommene Konstanzmethode hat sich ebenso wie bei den Untersuchungen über den süßen Geschmack als ein brauchbares und zuverlässiges Verfahren zu vergleichenden Versuchen über den sauren Geschmack erwiesen. Die nach der Konstanzmethode ermittelten Zahlenwerte dürfen den Anspruch erheben, als Maßstab für den sauren Geschmack zu gelten.

3. Es wird bestätigt, daß das Wasserstoffion von ursächlicher Bedeutung für die Erregung des sauren Geschmackes ist. Neben der Konzentration der aktuellen Wasserstoffionen scheint auch die der potentiellen eine Rolle zu spielen.

4. Säuren von nahezu gleicher Dissoziationskonstante, wie z. B. Acetylmilchsäure und Weinsäure, können ebenso wie isohydrische Lösungen sehr verschiedene Acidität besitzen. Damit ist nachgewiesen, daß die Säureanionen und nicht dissoziierten Molekeln an der Erregung des sauren Geschmackes beteiligt sind.

5. Die elektrolitische Dissoziationstheorie allein gibt keine ausreichende Erklärung für das Zustandekommen des sauren Geschmackes, sondern es wirken noch andere Faktoren mit. Nach angestellten Versuchen scheint die Annahme begründet zu sein, daß der saure Geschmack auch vom Dampfdruck der Säure abhängt.

6. Die Einführung der neuen Begriffsbestimmungen und Maßeinheiten: Geschmackstönung, Acidität, spezifische und molare Acidität, Aciditätseinheit und molare Aciditätseinheit, Säuregradverhältnis macht umständliche Beschreibungen entbehrlich, erleichtert das Verständnis für die oft sehr verwickelt liegenden Verhältnisse und ermöglicht eine einheitliche Beurteilung der Säuren hinsichtlich ihres Geschmackes.

7. Durch die zahlenmäßige Feststellung der spezifischen Acidität oder der Aciditätseinheit wird die Berechnung der Konzentrationen isoacidier Säurelösungen ermöglicht.

Die Aciditätseinheit ist besonders in der Praxis geeignet zur Herstellung von Säurelösungen, die eine bestimmte Acidität haben sollen, z. B. von Milchsäure- oder Weinsäurelösungen für Speisezwecke.

8. Nach ihrer spezifischen oder molaren Acidität lassen sich die untersuchten Säuren innerhalb des Geschmacksbereiches in die Reihe ordnen:

1. Kohlensäure,
2. Weinstein,
3. Essigsäure,
4. Milchsäure,
5. Acetylmilchsäure,
6. Salzsäure,
7. Weinsäure,

wobei die Kohlensäure die kleinste, die Weinsäure die größte Acidität besitzt. Diese Reihe steht in mehrfachem Widerspruch mit der Anordnung der Säuren nach ihrer Dissoziationskonstanten.

9. Die spezifische Acidität der Säuren ist keine konstante Größe, sondern nimmt mit steigender Säurekonzentration langsam ab.

10. Zwischen dem sauren und süßen Geschmack besteht insofern eine Analogie, als die spezifische Acidität der Säuren ähnlich wie der Süßungsgrad der künstlichen Süßstoffe Saccharin und Dulcin eine konstante Größe ist, sondern sich mit der Konzentration in ziemlich weiten Grenzen ändert.

11. Gewisse Analogien zwischen süßem und saurem Geschmack geben zu der Vermutung Anlaß, daß für alle vier Geschmacksqualitäten: süß, sauer, salzig, bitter, ähnliche Beziehungen bestehen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bedeuten einen weiteren Fortschritt auf dem Gebiete der Bromatik, d. h. der Lehre von der Zubereitung der Speisen nach wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Grundsätzen. Dieser Fortschritt ist um so wichtiger, als bei dem gegenwärtig bestehenden und voraussichtlich noch lange anhaltenden Mangel an Lebensmitteln in Deutschland aus ihnen der

größtmögliche Nutzen in bezug auf Nähr- und Genußwert herausgewirtschaftet werden muß. Die Untersuchung zeigt ferner, daß es möglich ist, auch auf schwierigen Gebieten wie dem der Geschmacks-empfindung, die auf der Grenze liegt zwischen Chemie und Physiologie, nutzbringende Arbeit zu leisten. Diese Tatsache lehrt in überzeugender Weise, wie notwendig es ist, die lebensmittelchemische Forschungsarbeit viel mehr zu fördern als bisher.

O. Hönigschmid, München, „*Neuere Atomgewichtsbestimmungen*“. Der Vortr. berichtet über eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen, die von ihm und seinen Mitarbeitern im Laufe des letzten Jahres im Münchener Atomgewichtslaboratorium ausgeführt worden sind.

Thallium. Gemeinsam mit L. Birckenbach u. B. Kothe.

Der derzeit gültige Wert $Tl = 204,0$ beruht auf der von Crookes ausgeführten Synthese des Thallonitrats ausgehend von reinem Thalliummetall. Diese Methode ist im Prinzip einwandfrei, doch die von Crookes befolgte Arbeitsweise modernen Ansprüchen nicht mehr genügend, weshalb eine Revision dieser Konstante erwünscht erschien. Die Autoren benutzten die Analyse des Thallochlorids, die bisher zur Atomgewichtsbestimmung noch nicht verwendet worden war.

Durch oftmalige Kristallisation gereinigtes Thallchlorid wurde in der von Hönigschmid konstruierten und schon öfter beschriebenen Quarzapparatur destilliert und geschmolzen. In der wässerigen Lösung des gewogenen Chlorids wurden in üblicher Weise die Verhältnisse $TlCl : Ag : AgCl$ durch gravimetrische Titration mit Hilfe des Nephelometers, resp. durch Wägung des gefällten und filtrierten $AgCl$ bestimmt.

Zwölf Bestimmungen des Verhältnisses $TlCl : Ag$ ergaben als Mittelwert das Atomgewicht $Tl = 204,39$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,012$. Im ganzen verbrauchten 56,75019 g $TlCl$ zur Fällung des Chlorions 25,52633 g Ag , woraus sich das gesuchte Verhältnis $TlCl : Ag$ zu 2,22320 und das Atomgewicht zu 204,38 berechnet.

Aus zwölf Bestimmungen des Verhältnisses $TlCl : AgCl$ ergab sich als Mittel das Atomgewicht $Tl = 204,39 \pm 0,02$. Es gaben insgesamt 58,55888 g $TlCl$ bei der Fällung 34,99566 g $AgCl$ und somit für das Verhältnis $TlCl : AgCl$ den Wert 1,67332 und für das Atomgewicht 204,39.

Somit ergeben beide Analysenreihen den Mittelwert $Tl = 204,39$, der als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Thalliums anzusehen ist.

Eisen. Gemeinsam mit L. Birckenbach und R. Zeiß.

Eine Revision des Atomgewichtes könnte als nicht besonders dringlich erscheinen, da der heute gültige Wert $Fe = 55,84$ durch die Arbeiten von Baxter und seinen Schülern sehr gesichert erscheint. Derselbe beruht jedoch lediglich auf den Resultaten der Analyse einer einzigen Verbindung, des Ferrobromids, das von Baxter zu wiederholten Malen mit dem stets gleichen Ergebnis analysiert worden ist. Die oft und mit Recht erhobene Forderung, daß jedes Atomgewicht nach mehreren Methoden und durch Analyse verschiedener Verbindungen bestimmt werden sollte, rechtfertigt an sich eine Revision dieser Konstante, zumal wenn es sich um ein so wichtiges Element handelt, das noch dazu in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftritt. Hier wird man noch darauf dringen müssen, daß neben den Ferro- auch die Ferriverbindungen, und zwar womöglich auch die Halogenide analysiert werden. In Harvard hatte man schon versucht, die Untersuchung auf die Ferriverbindungen auszudehnen, indem man zweimal in einem Intervall von zwölf Jahren das Verhältnis $Fe_2O_3 : 2 Fe$ bestimmte. Dabei wurden zwei verschiedene Werte erhalten, die beide höher sind als der Ferrobromidwert, nämlich 55,883 und 55,847, ohne daß eine Erklärung für diese Divergenz gegeben werden konnte.

Die Autoren analysierten das Ferrichlorid, welches durch Erhitzen von reinem metallischen Eisen im Chlorstrom in der Quarzapparatur dargestellt und sublimiert wurde und so zu zuverlässiger Wägung gebracht werden konnte.

Zehn Bestimmungen des Verhältnisses $FeCl_3 : 3 Ag$ durch gravimetrische Titration mit Hilfe des Nephelometers gaben als Mittel $Fe = 55,853 \pm 0,005$. Dabei verbrauchten 31,46441 g $FeCl_3$ zur Fällung 62,77242 g Ag . Hieraus berechnet sich das gesuchte Verhältnis $FeCl_3 : 3 Ag$ zu 0,501246 und das Atomgewicht zu 55,852.

Zwölf Bestimmungen des Verhältnisses $FeCl_3 : 3 AgCl$ ergaben als Mittelwert $Fe = 55,854 \pm 0,006$. Insgesamt gaben 29,38104 g $FeCl_3$ mit Ag gefällt 77,88124 g $AgCl$, woraus sich das Verhältnis $FeCl_3 : 3 AgCl$ zu 0,377254 und das Atomgewicht zu 55,853 berechnet.

Die Autoren betrachteten den Mittelwert aller ihrer Analysen $Fe = 55,85$ als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Eisens, da ihr Ferrichlorid vollkommen einheitlich und wohl definiert war, während Baxters Ferrobromid noch immer eine Ferrireaktion gab.

Bor. Gemeinsam mit L. Birckenbach.

Nachdem vor kurzem der seit dem Bestehen einer internationalen Atomgewichtskommission gültige Atomgewichtswert für Bor $B = 11,0$ auf Grund der Untersuchung von van Haagen und Smith auf $B = 10,90$ erniedrigt werden mußte, erschien eine Nachprüfung dieser Konstanten nach einer anderen Methode notwendig, zumal das genaue Atomgewicht des Bors derzeit von besonderem Interesse ist, seitdem Aston durch die Massenspektroskopie festgestellt hatte, daß dieses Element ein Gemisch zweier Isotope mit dem Atomgewicht 10 und 11 ist.

Die Verfasser entschieden sich für die Analyse des Bortrichlorids das ihnen in Glaskugeln eingeschmolzen von A. Stock zur Verfügung gestellt wurde.

Drei verschiedene und voneinander vollkommen unabhängige Präparate von BCl_3 gaben die folgenden Resultate.

Präparat I. Drei Bestimmungen des Verhältnisses $\text{BCl}_3 : 3\text{Ag}$ gaben als Mittel das Atomgewicht $B = 10,838 \pm 0,002$.

Fünf Bestimmungen des Verhältnisses $\text{BCl}_3 : 3\text{AgCl}$ gaben als Mittel das Atomgewicht $B = 10,842 \pm 0,003$.

Präparat II. Aus sechs Bestimmungen des Verhältnisses $\text{BCl}_3 : 3\text{Ag}$ folgt das Atomgewicht $B = 10,817 \pm 0,003$.

Aus sechs Bestimmungen des Verhältnisses $\text{BCl}_3 : 3\text{AgCl}$ folgt $B = 10,818 \pm 0,001$.

Präparat III. Aus vier Bestimmungen des Verhältnisses $\text{BCl}_3 : 3\text{Ag}$ folgt: $B = 10,827 \pm 0,007$.

Die Autoren betrachten das Mittel der Analysen der Präparate II und III, d. i. $B = 10,82$ als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Bors in Übereinstimmung mit einem ähnlichen Wert, den Baxter und Scott gleichzeitig mit Hilfe der gleichen Methode vermittelten. Dieser Wert stimmt auch überein mit der Annahme von Aston, der aus der Intensität der Linien der beiden Isotope im Massenspektrum die Zusammensetzung des Mischelements und daraus auch das Atomgewicht desselben zu $10,75 \pm 0,07$ berechnet.

Quecksilber. Gemeinsam mit L. Birckenbach und G. Steinheil.

Nachdem von Hevesy und Brönstedt bei ihren Versuchen zur partiellen Trennung der Isotope des Quecksilbers durch ideale Destillation zu verschiedenen Fraktionen von Quecksilber gelangt waren, die solche Differenzen in den spezifischen Gewichten aufwiesen, daß sich ein Unterschied in den Atomgewichten derselben bis zu einer Einheit der ersten Dezimale berechnen ließ, sandten sie dem Vortr. zum Zwecke der direkten Atomgewichtsbestimmung zwei Proben, für die sich ein Unterschied im Atomgewicht von sechs Einheiten der zweiten Dezimale erwarten ließ. Der Vortr. sah sich zunächst vor die Aufgabe gestellt, eine Analysenmethode auszuarbeiten, die es gestattet, das gesuchte Atomgewicht mit hinreichender Schärfe zu fassen, um die zu erwartenden kleineren Differenzen mit Sicherheit nachweisen zu können. Es gelang dies durch Vervollkommen der Methode von Easley zur Analyse von HgCl_2 und HgBr_2 . Die Halogenide wurden durch Einwirkung von reinem Halogen auf reinstes Quecksilber im Quarzapparate dargestellt, sublimiert und geschmolzen. Die beiden Hg -Salze wurden nach der Wägung in ammoniakalischer Lösung mit reinem Hydrazin reduziert, die klare Lösung, die nunmehr nur Ammoniumchlorid resp. -bromid enthielt, wurde von den zu einem einzigen Tropfen vereinigten Quecksilber quantitativ abgezogen und in der üblichen Weise analysiert. Es gelang die Bestimmungsmethode so zu verfeinern, daß das ermittelte Atomgewicht des Quecksilbers $\text{Hg} = 200,61$ in 20 Bestimmungen der Verhältnisse $\text{AgCl} : 2\text{Ag}$ resp. $\text{HgBr}_2 : 2\text{Ag}$ eine mittlere Abweichung vom Mittel von nur $\pm 0,005$ aufweist.

Nunmehr wurden nach der gleichen Methode die beiden Quecksilberproben von v. Hevesy und Brönstedt analysiert.

Die leichtere Fraktion mit dem spez. Gew. 0,999824 (gewöhnlich $H = 1$) gab als Mittel von vier Bestimmungen des Verhältnisses $\text{HgBr}_2 : 2\text{Ag}$ und drei Bestimmungen des Verhältnisses $\text{HgCl}_2 : 2\text{Ag}$ das Atomgewicht $\text{Ag} = 200,57 \pm 0,004$ und die schwerere Fraktion mit dem spez. Gew. 1,000164 als Mittel von vier Bestimmungen des Verhältnisses $\text{HgBr}_2 : 2\text{Ag}$ und drei Bestimmungen des Verhältnisses $\text{HgCl}_2 : 3\text{Ag}$ das Atomgewicht $\text{Hg} = 200,63 \pm 0,009$. Diese beiden Werte differieren um sechs Einheiten der zweiten Dezimale, wie sich aus dem spezifischen Gewicht der beiden Isotopengemische berechnen ließ. Damit ist auch durch direkte Atomgewichtsbestimmungen nachgewiesen, daß den beiden genannten Forschern die angestrebte partielle Trennung der Quecksilberisotope gelungen ist.

H. v. Euler, Stockholm: „Beobachtungen über Adsorption“.

Im Anschluß an eine Arbeit von Euler und Zimmerlund über die Adsorption von Silbernitrat an metallischen Silber- und Goldflächen werden von Erik Rudberg die Versuche fortgesetzt, absolute Zahlen über die Adsorption von Silberionen pro Flächeneinheit der Metalle zu erhalten. Die wesentlichste Verbesserung gegen die frühere Methodik liegt darin, daß nun statt des Metallpulvers und Goldblatt stärkere Bleche von Silber und Gold von genau meßbaren Dimensionen verwendet wurden. In Kurven und Tabellen werden die erhaltenen Zahlen mitgeteilt. Die wirkliche Größe von polierten Metalloberflächen wird besprochen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß es sich bei den studierten Fällen von Adsorption um die Ausbildung einer einzigen Doppelschicht im Sinne der Nernstschen Theorie handelt.

M. Bodensteint, Hannover: „Diffusion von kathodischem Wasserstoff durch Platin und Eisen“.

Die schon lange bekannte Erscheinung wurde von Dr.-Ing. Lücking in der Richtung untersucht, daß die Geschwindigkeit der Diffusion in Beziehung gesetzt wurde zu der Spannung zwischen der Kathode und einer Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten (normaler Schwefelsäure). Beide Theorien der Überspannung, die ältere, welche die Reaktion $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$ als langsam annimmt und daher die Überspannung auf eine Anstauung von H zurückführt, wie die andere (Völler), welche den Wasserstoff unter erhöhtem Druck unter dem Einfluß der elektrostatischen und molekularen Kräfte in der Grenzschicht Kathode-Elektrolyt entstehen läßt, führen zu der Gleichung

$$\log D = \frac{e}{0,057} + \alpha.$$

Eine zweite Beziehung $\log D = \frac{1}{2} \log J + b$ wurde ebenfalls recht gut bestätigt gefunden. Sie folgt nur aus der Annahme der infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit gestauten Wasserstoffatome.

Außer diesen Messungen wurden einige Beobachtungen über die Reaktionsfähigkeit des diffundierten Wasserstoffs gemacht. Ein Versuch, ihn teilweise in Form von Atomen abzupumpen und diese durch alsbaldige Zumischung von Bromdampf in Bromwasserstoff überzuführen, mißlang; auch in den Hohlraum der Kathode eingebrachter Schwefel wurde nicht reduziert. Dagegen konnte Stickstoff in Spuren in Ammoniak übergeführt werden, Sauerstoff in erheblichen Mengen in Wasser. Ein Versuch, bei dem durch eine Platinelektrode hindurchgegangener Wasserstoff sich unmittelbar nach seinem Durchtritt mit Chlorknallgas mischte, rief in diesem keinen erhöhten Umsatz hervor. Aus allem ist zu schließen, daß der Wasserstoff zwar im Metall in Form von Atomen diffundiert, und daß er allenfalls mit Gasen, die auf dem Metall adsorbiert sind, schnell reagieren kann, daß er aber beim Austritt mit großer Geschwindigkeit zu Molekeln zusammentritt.

E. Cohen und H. R. Bruins, Utrecht: „Eine Präzisionsmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln“.

Die Beschreibung des Verfahrens sowie seine Anwendung zur Prüfung der Stokes-Einsteinschen Gleichung für die Diffusion erscheint demnächst ausführlich in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

A. Coehn, Göttingen: „Wovon hängt die Größe und das Haffen elektrolytisch entwickelter Gasblasen ab?“

Es wird in einem Vorlesungsversuch demonstriert, daß Wasserstoffblasen, die elektrolytisch aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt werden, an der Kathode festhalten, bis sie zu beträchtlicher Größe angewachsen sind, während bei gleicher Stromdichte aus Kalilauge entwickelte Wasserstoffblasen schon bei sehr kleinem Durchmesser emporsteigen. Als Grund dieses Unterschiedes wird erkannt, daß die Gasblasen in der Schwefelsäure positive Ladung tragen und daher an der negativen Elektrode elektrostatisch festgehalten werden, während das in Kalilauge nicht der Fall ist. Die Ladung von Gasblasen gegen Flüssigkeiten wird durch den Sprudeleffekt erkannt, das heißt durch die Aufladung, welche durch Flüssigkeiten perlende Gase einer mit dem Elektrometer verbundenen Metallplatte zuführen. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der so gemessenen Aufladungen von der Natur und der Konzentration der durchperlten Lösungen darstellen, erweisen sich als maßgebend für das Haffen und demzufolge auch für die Größe der aus denselben Lösungen elektrolytisch entwickelten Gasblasen.

Sind die Gasblasen in gleichem Sinne geladen wie die Elektrode, an der sie sich entwickeln, so werden sie von dieser, falls das Potential ausreichend hoch ist, in einem Strahl abgestoßen. Es konnten die Bedingungen aufgefunden werden, wann die Gasstrahlelektrode kathodisch, wann anodisch ist, wann sie an beiden Elektroden und wann an einer Elektrode auftritt. Die verschiedenen Fälle werden in einer Reihe von Vorlesungsversuchen demonstriert. Die Arbeit ist in Gemeinschaft mit Dr. Hans Neumann ausgeführt worden, dessen Dissertation den ausführlichen Bericht darüber bringt.

E. Baur, Zürich: „Die Potentialdifferenz zwischen zwei flüssigen Phasen“.

Durch Messung von Elektro-Kapillarkurven wird festgestellt, daß im Verteilungsgleichgewicht an der Phasengrenze flüssig-flüssig im allgemeinen keine Potentialdifferenz besteht, die 5–10 Millivolt übersteigt.

Beutner, Leiden: „Künstliche Nachahmung der biologischen Stromerzeugung“.

Das Prinzip der im tierischen und pflanzlichen Geweben seit vielen Jahrzehnten beobachteten elektrischen Ströme konnte durch künstliche Nachahmung dem Verständnis nähergebracht werden, nachdem es so lange ein undurchdringliches Rätsel gewesen ist. Die künstliche Nachahmung gelang durch Auffindung gewisser metallfreier galvanischer Elemente, welche in allen Einzelheiten dieselben Eigenschaften zeigen wie der sogenannte Verletzungsstrom tierischer und pflanzlicher Gewebe. An Stelle eines Metalles sind in diesen neuen galvanischen Elementen gewisse wasserunmischbare organische Substanzen (kurzweg „Öle“ genannt) im Stromweg eingeschaltet. Insbesondere gelingt es, die Konzentrationsveränderlichkeit biologischer Ströme mit diesen mittels „Ölen“ erzeugten Strömen nachzuahmen.

Diese Konzentrationsveränderlichkeit der „Öle“ ist wieder denselben Gesetzen unterworfen, wie an einer Metallelektrode. Für metallenthaltende Ketten hat Nernst vor langem gewisse Gesetze aufgestellt, speziell auch betreffs Konzentrationsveränderlichkeit. Diese Gesetze lassen sich eben auch auf die neuen „Öl“-Ketten übertragen. Hierin sieht der Verfasser den wichtigsten Fortschritt seiner Arbeit.

E. Abel, Wien: „Katalasewirkung von Peroxydase“.

Scheidung zwischen Peroxydasen und Katalasen ist fast so alt wie die Kenntnis dieser Fermente. Der von C. Oppenheimer in

seinem bekannten Werke über Fermente eingenommene Standpunkt, daß ein grundlegender Unterschied zwischen den beiden genannten Fermentgruppen darin besteht, daß Katalase Wasserstoffsperoxyd nur zerlegt, während Peroxydase den Superoxydsauerstoff aktiviert, wird heute wohl von der überwiegenden Mehrzahl der Physiologen geteilt. Der Vortr. unternimmt es nicht, diese Ansicht zu erschüttern; er will nur an einem anorganischen Modell zeigen, daß es gelingt, typischen Peroxydasen die typische Katalaseneigenschaft aufzutropfen, sie also in ihrer Wirkung zu Katalasen zu machen.

Das Modell schließt sich der von A b e l untersuchten Kinetik der H_2O_2 -J₂-Reaktion an, die im „stationären kinetischen Gleichgewicht“ mit der sie prinzipiell stets begleitenden H_2O_2 -JH-Reaktion zu H_2O_2 -Katalasen führt. Ihrem Mechanismus gemäß war zu erwarten, daß bereits die wohlbekannte Jodionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds ganz allgemein Peroxydase in Katalase verwandeln würde. Diese Erwartung wurde indessen zunächst getäuscht; es war vorerst die ganze Kenntnis des Verhaltens von Peroxydasen gegenüber den einzelnen Substratkomponenten erforderlich. Peroxydase wurde aus Meerrettichwurzel dargestellt; für definierte und konstante H-Ionenkonzentrationen sorgten Essigsäure-Acetat-Puffergemische.

Wasserstoffion übt einerseits einen katalysatorzerstörenden, andererseits einen katalysefördernden Einfluß aus; die erstere Wirkung wird durch Jod wesentlich erhöht, derart, daß die Abtötung des Ferments bei gegebener Jodkonzentration mit wachsendem Wasserstoffionengehalt stark zunimmt. Die Überlagerung dieser beiden einander entgegenlaufenden Wirkungen führt dahin, daß die Aktivität der Peroxydase, gemessen an der H_2O_2 -JH-Reaktion, ein Maximum aufweist, das bei etwa (H) = (3–4) · 10⁻⁵ gelegen ist, woselbst die Peroxydasewirksamkeit ihr Optimum erreicht. Bei (H) der Größenordnung 5 · 10⁻⁴ ist das Ferment praktisch „tot“; ein ganz klein wenig reicht die Aktivitätszone über den Neutralitätspunkt in das alkalische Gebiet hinein. — Acetat drückt die katalytische Wirkung der Peroxydase hinab, und zwar in relativ umso höherem Grade, je höher die Wasserstoffionenkonzentration ist. — Die geschilderten Verhältnisse bedingen die bekannte Erscheinung, daß die H_2O_2 -JH-Reaktion in Gegenwart von Peroxydase nahezu unter allen Verhältnissen verzögert-beschleunigt verläuft; nur bei sehr geringem H-Ionengehalt läßt das gewonnene Reaktionsbild die Möglichkeit offen, die „katalytische Kraft“ der Peroxydase halbwegs konstant zu halten.

Die Verwendbarkeit von Peroxydase in Katalase ist somit an die Voraussetzung gebunden, daß sich die J-Katalyse von Wasserstoffsperoxyd in einem ganz bestimmten Wasserstoffionenbezirk abspielt. Abgesehen von dem sehr engen Grenzgebiet jenseits des Neutralitätspunktes erfordert sie im H_2O_2 -J-Substrat den Bestand einer geeigneten Acidität, die aber nicht einfach durch Säurezusatz bewerkstelligt werden darf, der das Ferment sofort in gewohnter Weise als Peroxydase sich bestätigen ließe. Vielmehr muß die Säure vor Angriff „geschützt“ zugeben sein, und diesen „Schutz“ bietet nach früheren Befunden des Vortr. Jod. Diesbezüglich am empfindlichsten und daher am geeignetsten ist das neutrale Substrat. Ist hier von den beiden sich abspielenden Reaktionen, der Wasserstoffsperoxyd-Jod- und der Wasserstoffsperoxyd-Jodwasserstoff-Reaktion, die Geschwindigkeit der ersteren größer als die der letzteren, so schafft sich das Jod die seinem Schutzvermögen angepaßte Wasserstoffionenkonzentration automatisch in außerordentlich kurzer Zeit und unter praktisch belanglosem Aufbrauch. Die katalytische Gleichgewichtseinteilung erfolgt unter diesen Bedingungen im allgemeinen gerade in dem für die Aktivität geeigneten Wasserstoffionenintervalle. Der Bestand dieser Voraussetzung wird am besten experimentell an der Hand von Versuchsserien mit Puffergemischen ermittelt.

Der Vortr. belegt seine Ausführungen mit einer Anzahl von Beispielen, die dem in Gemeinschaft mit K. F. Lorenz durchgeführten Versuchsmaterial entnommen sind, und die unter den genannten Verhältnissen die Katalasewirkung von Peroxydase illustrieren. Sie kommt zahlenmäßig im Betrage der — gut konstanten — monomolaren Geschwindigkeitskoeffizienten zum Ausdruck und ist — in dem hier untersuchten Gebiete — dem Fermentgehalt proportional. Bei steigendem Säurezusatz geht infolge fortschreitender Abschwächung des Ferments zunächst die Konstanz, weiterhin überhaupt der Katalaseeffekt verloren. Wenn die Verhältnisse so getroffen sind, daß bei hinreichendem Wasserstoffionenreservoir, also in Gegenwart von Pufferlösung, die dem betreffenden Peroxydasegehalt entsprechende katalytische Gleichgewichtseinstellung unter analytisch nachweislichen Substanzverbrauch in der Richtung von Jodentbindung erfolgt, so läßt sich erreichen, daß hinlängliche Abschwächung oder Abtötung des Ferments zeitlich erst nach Überschreiten jener stationären Gleichgewichtslage eintritt, die dem fermentfreien System entspricht. Die Folge ist Absinken des Jods nach vorausgegangenem Anstieg, also eine Art Pendelung des Jods mit dem Bruttoeffekt reiner Katalasewirkung innerhalb der Zeitdauer zwischen der Passierung des gleichen Jodniveaus. Ganz verdünnte Jodidlösungen bei mäßigem Peroxydasegehalt ermöglichen die katalytische Gleichgewichtseinstellung bei eben überwiegender OH-Konzentration hart am Neutralitätspunkt, so daß hier Katalasewirkung von Peroxydase auch ohne Jodzusatzt auftritt; sie wird aber durch Jod wesentlich verstärkt. Jod, das sonst wohl weit eher als Enzymgift wirkt, entgiftet also oder belebt in dem hier durchgeführten Modell das Ferment.

E. H. Riesenfeld, Berlin: „Reindarstellung und physikalische Eigenschaften des Ozons“.

Als Ausgangspunkt diente durch Elektrolyse gewonnener und von Wasserstoff und Wasserdampf sorgfältig befreiter Sauerstoff. Dieser wurde im Ozonisorator mit 500 Per. Wechselstrom behandelt und dadurch zu 10–15 % in Ozon umgewandelt. Das so erhaltene Sauerstoff-Ozon-Gemisch wurde in evakuierten, mit flüssiger Luft gekühlten Glaskügelchen kondensiert. Es bildete sich eine dunkelblaue Flüssigkeit, die durch Evakuieren, wobei hauptsächlich Sauerstoff verdampfte, konzentriert wurde. Hierbei schied sich die Flüssigkeit in zwei Phasen, von denen die obere, dunkelblau gefärbte, eine Lösung von Sauerstoff in Ozon ist. Diese gesättigte Lösung von Sauerstoff in Ozon, die man bisher vielfach fälschlich für reines Ozon hielt, enthält bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (–183°) immer noch etwa 30 % Sauerstoff und hat einen Dampfdruck von etwa 3 cm. Mit steigender Temperatur nimmt die gegenseitige Löslichkeit der beiden Phasen zu. Die Temperatur der vollständigen Löslichkeit beträgt –158°. Zur Reindarstellung des Ozons wird der letzte Sauerstoff aus der Ozonphase durch Absaugen entfernt, wobei die Temperatur etwa 30° über die Siedetemperatur des Sauerstoffs gesteigert wird. In dem so gewonnenen Produkte wurde das Verhältnis von aktivem zu inaktivem Sauerstoff bestimmt und zu 1:2 ermittelt. Ferner wurden mit diesem Dampfdruck-Bestimmung nach Dumas ausgeführt. Es wurde das Molekulargewicht 48 gefunden.

Durch Abkühlen in flüssigem Wasserstoff erhielten Verff. erstmalig Ozon im festen Aggregatzustand als violett-schwarze Kristalle und bestimmten mit einem Thermolement seinen Schmelzpunkt zu –249.7°. In der gleichen Weise wurde der Siedepunkt zu –112.4° ermittelt. Die Dichte des flüssigen Ozons beträgt beim Sauerstoff-siedepunkt 1.71, beim Ozonsiedepunkt 1.46, sein Ausdehnungskoeffizient beim Siedepunkt 0.0025. Das konzentrierte gasförmige Ozon, ein intensiv blaues Gas, wurde in Glaskügelchen eingeschmolzen und der Zerfall kolorimetrisch beobachtet. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen zeigte es, wenn man durch Wahl großer Gefäßdimensionen den Wandzerfall möglichst verminderte und alle Katalysatoren (Wasser, Platin, Eisen usw.) ausgeschlossen blieben, eine auffallende Stabilität. Ozon-Sauerstoff-Gemische von weniger als etwa 20 % Ozongehalt erwiesen sich bei Atmosphärendruck als unexplosiv. Mehr als 20 % iges Ozon kann in der Explosionspipette durch Funkenzündung zur Explosion gebracht werden. Während verdünntes Ozon hierbei quantitativ in Sauerstoff zerfällt, bleiben bei nahezu reinem Ozon nachweisbare Mengen Ozon zurück. Diese stehen also bei der Explosionstemperatur (für reines Ozon berechnen sich etwa 4000° abs.) mit Sauerstoff in thermischem Gleichgewicht, was mit den Forderungen des Nernstschen Theorems in Einklang steht. Die kritische Temperatur des Ozons ergab sich zu –5° C. Aus der Dichte des flüssigen und gasförmigen Ozons bei verschiedenen Temperaturen ließ sich nach Caillotte und Mathias die kritische Dichte zu 0.537 extrapolieren, ein Wert, der durch Dichtemessungen in der Nähe der kritischen Temperatur weitgehend bestätigt werden konnte. Das entspricht einem kritischen Volumen von 89.4 ccm. Nach dem klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände berechnet sich daraus der kritische Druck zu 65 Atm. und der Siedepunkt zu –107.1°, also mit 5.3° Fehler. Die Anwendung des Bykschen Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände ergibt dagegen den kritischen Druck zu 67 Atm. und den Siedepunkt zu –114° C, also mit nur 1.7° Fehler.

Aus dem gesamten physikalischen Verhalten des Ozons, insbesondere seiner Einfügung in das Theorem der übereinstimmenden Zustände ist zu schließen, daß ebenso wie im Gaszustand Ozon nur die Molekülgröße O_3 hat, auch flüssiges Ozon keine anderen, höher molekularen Modifikationen des Sauerstoffs als O_3 enthält.

K. Fajans, München (nach Versuchen von W. Frankfurter: „Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Ionenadsorption“).

Als Produkt der Lichteinwirkung auf Bromsilber, die Grundsubstanz der photographischen Platte, erscheinen elementares Brom und Silber. Da das Kristallgitter des Bromsilbers aus negativen Bromionen und positiven Silberionen aufgebaut ist, kann als einfachste Annahme über das Wesen des primären Lichtvorganges der Übergang eines Elektrons vom Bromion zum Silberion angesehen werden. Der Energiebetrag, der zur Herbeiführung dieses Überganges aufgewendet werden muß, d. h. im Sinne der Quantentheorie die Wellenlänge des wirkenden Lichtes, müßte demnach von den elektrischen Kräften abhängen, die auf die beteiligten Brom- und Silberionen oder das übergehende Elektron von ihrer unmittelbaren Umgebung ausgeübt werden. So müßte dieser Vorgang auf der Oberfläche eines Bromsilberkornes leichter erfolgen als in dessen Innern und im ersten Falle auch von den an der Oberfläche adsorbierten Stoffen abhängen. Diese Forderung bestätigt sich, wenn man die Lichtempfindlichkeit von Bromsilberfällungen vergleicht, die einerseits in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat erzeugt wurden und deshalb, wie besondere Versuche zeigten, adsorbierte überschüssige Silberionen enthalten („Silberkörper“), andererseits in Gegenwart von überschüssigem Bromkalium erhalten wurden und entsprechend als „Bromkörper“ anzusehen sind. Der Silberkörper ist, wie lange bekannt ist, wesentlich lichtempfindlicher als der Bromkörper. Dies wurde gewöhnlich auf eine sekundäre Wirkung des überschüssigen Silbernitrats zurück-

geführt: Dieses reagiert mit dem im Licht entstandenen Brom (dient als Bromacceptor) und verhindert deshalb die Rückreaktion des Broms mit dem Silber. Doch konnte ein markanter Unterschied zwischen Silber- und Bromkörper (in Gegenwart von Bromacceptoren bei beiden) auch in dem primären Lichteffect festgestellt werden: Es ist beim Bromkörper ein Licht von wesentlich kleinerer Wellenlänge, also größerer Schwingungszahl nötig, um die primäre Bromsilberzersehung herbeizuführen als beim Silberkörper. Bromkörper, die sich unter als starke Bromacceptoren wirkenden Lösungen (Schwefeldioxyd oder Phenylpropionsäure) befanden, zeigten unter Farbfiltren, die Licht von kleinerer Wellenlänge als 435μ zurückhielten, weder Verfärbung noch Bromabsplattung. Erst mit einem Filter, das bis 410μ durchlässig war, konnte ein Effect festgestellt werden. Dagegen erleiden Silberkörper (das überschüssige Silbernitrat wirkte als Bromacceptor) schon im Licht, dessen kurzweilige Grenze bei 620μ liegt, eine leicht nachweisbare Zersetzung in Silber und Brom. Ähnlich wie der Bromkörper in Gegenwart saurer Acceptoren verhielt sich auch (mit Quecksilberdampf als Bromacceptor) ganz reines Bromsilber, hergestellt entweder durch Auskristallisieren aus ammoniakalischer Lösung und Trocknen, oder durch Einwirkung von getrocknetem Brom auf metallisches Silber. Die am Bromsilber adsorbierten Silberionen erweisen sich somit als wirksamere Elektronenacceptoren als normale Silberionen des Kristalls. Das läßt sich auf Grund der entwickelten Vorstellungen verstehen.

F. Weigert, Leipzig: „Zur Photochemie des Chlorknallgases“.

Es gelang in Versuchen, die gemeinschaftlich mit Herrn Kellermann ausgeführt wurden, mittels der Töplerschen Schlierenmethode zum ersten Male, chemische Gasreaktionen direkt am Ort ihrer Entstehung zu beobachten. Bei Anwendung dieser Methode auf die photochemische Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte eines elektrischen Funkens wurde festgestellt, daß der Vorgang nicht gleichzeitig mit dem sehr kurzen Lichtblitz stattfindet, sondern zum Ablauf die relativ lange Zeit von ungefähr $\frac{1}{10}$ Sekunde braucht. Hierin liegt der experimentelle Beweis, daß die bekannte bei der Vereinigung der Gase auftretende Expansion, der sogenannte Drapereffect, weder durch eine Spaltung des Chlors in Atome, noch durch eine direkte Erwärmung des Gases durch die Strahlung verursacht wird, da beide Vorgänge nur während der Belichtung, also praktisch momentan ablaufen müßten. Vielmehr ist die Reaktionswärme die Ursache der Erscheinung. Die im Licht beobachtete auffallend empfindliche Reaktion ist eine photochemische Nachwirkung und steht daher nicht im Widerspruch zum Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetz.

J. v. Halban, Würzburg: „Die Lichtabsorption des Chlors“ (nach Versuchen von J. v. K. Siedentopf).

Trotzdem sich bereits eine Anzahl von Forschern mit der Lichtabsorption des Chlors beschäftigt hat, lagen bisher keine wirklich quantitativen Messungen darüber vor. Bei den von Herrn Siedentopf auf Veranlassung des Vortr. ausgeführten Messungen wurde die kürzlich von v. Halban und Siedentopf beschriebene Anordnung verwendet. (Photoelektrische Kompensationsanordnung mit zwei Zellen.) Es wurde die Lichtabsorption des gasförmigen Chlors zwischen 254 und 643μ bei einer größeren Anzahl von Wellenlängen mit sehr großer Genauigkeit ermittelt. Die Absorptionskurve weist ein Maximum bei 334μ und ein Minimum im Orange auf, um dann gegen Rot wieder anzusteigen. Letztere Tatsache war bisher nicht bekannt. Wahrscheinlich liegt zwischen 614 und 643μ noch ein Maximum der Absorption. Bei der der Dissoziationswärme des Chlormoleküls entsprechenden Wellenlänge — etwa 400μ — liegt weder eine Bande noch ein Absatz der Kurve. Da photochemische Beobachtungen zu beweisen schienen, daß feuchtes Chlor viel stärker absorbiert als trockenes, wurden sorgfältige Vergleichsmessungen angestellt, die ergaben, daß der Wassergehalt keinen Einfluß auf die Lichtabsorption des Chlors hat.

O. Hahn, Berlin-Dahlem: „Eine neue Methode zum Studium der Oberfläche und Oberflächenänderung feinverteilter Niederschläge“. (Nach Versuchen gemeinsam mit O. Müller.)

Die Methode beruht darauf, daß man den auf ihre Oberflächenausbildung zu untersuchenden Stoffen entweder vor deren chemischer Fällung oder durch Adsorption eine kleine Menge einer emanierenden radioaktiven Substanz, im allgemeinen Radiothor, beimischt und dann das Emanationsvermögen der Substanz untersucht. Da die radioaktiven Emanationen als Edelgase keinerlei spezielle Valenzbestätigungen gegenüber den verschiedenen chemischen Verbindungen dokumentieren, so kommt für den Prozentsatz, zu dem die Emanation aus dem zu untersuchenden Körper bei gewöhnlicher Temperatur austritt, nur die größere oder kleinere Oberflächenausbildung bei sonst gleicher Masse in Frage. Der Betrag der entwickelten Emanation läßt sich auf einfache Weise feststellen, und man hat dadurch ein bequemes Mittel zur Prüfung der relativen Oberfläche an der Hand.

Werden die Emanationsmessungen von Zeit zu Zeit wiederholt, so kann man aus der Änderung des Emanationsvermögens einen Rückschluß auf die Alterung des Präparats ziehen und dabei gleichzeitig die Bedingungen prüfen, unter denen die Alterung zu einem möglichst geringen Betrage erfolgt, die Oberfläche also möglichst unverändert groß und wirksam bleibt.

R. Schwarz, Freiburg i. B.: „Die Aktivierung von Kontaktplatin durch Röntgenstrahlen“.

An der Hand des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens läßt sich zeigen, daß feinverteiltes Platin (in Form von Platinasbest) durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen aktiviert wird, d. h. eine Steigerung seiner katalytischen Fähigkeiten erfährt.

Die Ausbeute an Schwefeltrioxyd wächst bei Anwendung von zuvor zwei Stunden bestrahltem Kontakt bei einer Versuchstemperatur von 400° um $1,5\%$, bei 260° um 16% . Der Effect klingt im Verlaufe von etwa sieben Stunden so weit ab, daß wieder normale Ausbeuten erhalten werden, um schließlich einer Ermüdung Raum zu geben, während der eine Schwächung der katalytischen Fähigkeiten eintritt. Nach etwa 24 Stunden ist der gesamte Effect verschwunden. Das Platin hat sich wieder erholt und wirkt in gleicher Weise wie unbestrahlte Kontaktsubstanz.

Die Aktivierung des Platins durch Röntgenstrahlen unterbleibt, wenn dieses in einer völlig trocknen Atmosphäre bestrahlt wird. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß der Effect der Aktivierung auf eine Zustandsänderung des Platins zurückzuführen ist, die als eine unter dem Einfluß der Strahlen einsetzende Quellung aufgefaßt werden kann, welcher im Stadium der Ermüdung eine Entquellung folgt.

W. Bothe, Berlin: „Neuere Erfahrungen im Prüfbetrieb radioaktiver Präparate“.

Aus der Fülle interessanter Einzelfälle, welche sich nach der zehnjährigen Prüftätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf dem Gebiete der Radioaktivität zugetragen haben (es wurden insgesamt rund 1500 starkaktive Präparate mit einem Gehalt von etwa 28 g Radiumelement geprüft), sind besonders zwei aus der letzten Zeit von allgemeinerem Interesse.

In dem ersten wurde die Reichsanstalt beauftragt, ein in ein Messingfilter eingeschlossenes Radiumpräparat von etwa 11 mg, welches in einer größeren Klinik angeblich in den Abort geraten war, mittels Elektrometers wieder aufzusuchen. Das Präparat wurde zwar nicht an der vermuteten Stelle, wohl aber beim Absuchen der Stationsräume in einer Kiste entdeckt, welche Reste aus dem Verbrennungssofen für altes Verbandszeug enthielt. Aus dem etwa 1 cbm großen Aschenvolumen konnte die Hauptmenge des Präparates in Gestalt eines Schlackenstückes isoliert werden; zwei weitere Teilchen, von denen eines nur etwa eine halbe Stecknadelkopfgroße hatte, enthielten je einige Hundertstel Milligramm, das ganze übrige Volumen sicher weniger als $\frac{1}{100}$ mg. Das für die Untersuchung benutzte Instrument, ein einfaches Elster- und Geitelches Aluminium-Blattelektrometer in Verbindung mit einem 10 Liter großen Ionisationsgefäß aus Zinkblech bewährte sich ausgezeichnet; es war sehr leicht transportabel, und seine Empfindlichkeit war ausreichend, um innerhalb einer Viertelminute festzustellen, ob das gesuchte Präparat in weniger als drei Meter Entfernung sich befand. Trotzdem das ganze Stationsgebäude und ein großer Teil des angrenzenden Geländes abgesucht wurde, nahm die ganze Untersuchung kaum einen Tag in Anspruch. Für künftige Fälle steht jetzt ein Instrument bereit, welches außerdem noch gestattet, die Richtung der Gammastrahlung zu ermitteln. Dies ist dadurch möglich gemacht, daß die eine Wand des Ionisationsgefäßes aus Pappe, die gegenüberliegende aus Bleiblech hergestellt ist. Dadurch wird erreicht, daß das Instrument bei einer Drehung um 180° eine um etwa 50% größere oder kleinere Wirkung zeigt, je nach der Richtung der darauf einwirkenden Strahlung. Leider muß gesagt werden, daß ähnliche Vorkommnisse wie das beschriebene, besonders in den Kliniken immer noch an der Tagesordnung sind. Wie der Vorfall zeigt, empfiehlt es sich in jedem Falle, das Präparat dauernd mit einem metallenen Schutzrohr zu umgeben, um ein Verstreuen der Substanz zu verhindern.

Der zweite Fall, über den zu berichten ist, ereignete sich in der Reichsanstalt selbst. Ein prachtvolles Radiumpräparat von 140 mg Elementgehalt, hochkonzentriert und eng eingeschmolzen, wie üblich mit Platindraht zum Ladungsausgleich versehen, war zur Prüfung eingegangen, wurde in der gewöhnlichen Weise in das amtliche Umschlußrohr eingeschmolzen, in eine Schiebeschachtel aus Pappe gelegt und so in den feuer- und diebessicheren Wandschrank gesperrt. Als am nächsten Morgen der Schrank geöffnet wurde, stürzte dem betreffenden Beamten eine Wolke von „Ozon“ entgegen; es stellte sich bald heraus, daß das erwähnte Präparat in der Nacht aus sich selbst heraus explodiert war. Zum Glück konnte bald festgestellt werden, daß der weitaus größere Teil der kostbaren Substanz in der Pappschachtel geblieben war. Der Rest konnte im Dunkeln durch Absuchen des Schrankes und der darin liegenden Gegenstände mit einem Zinksulfidschirm aufgefunden und zusammengekehrt werden. Schließlich wurde der ganze Schrank noch mit einem feinen Haarpinsel sorgfältig ausgekehrt, und der Kehrriech ebenso wie die übrigen Teile für sich eingeschmolzen. Die Nachmessung ergab einen Gesamtverlust von nur 1% . Dabei war nur ein geringer Bruchteil des Präparates verunreinigt. War somit der Schaden für den Besitzer des Präparates nur gering, so war die Prüftätigkeit doch eine ganze Zeit durch die Infektion der Meßräume und Instrumente mit Emanation lahmgelegt. Die Elektrometer, welche anfangs einen rasenden Abfall zeigten, wurden sofort geöffnet und in einen gut durchlüfteten Raum gebracht, wo sie sich bald erholten. Der Meßraum dagegen war erst nach mehrtägiger Durchlüftung und nachdem der Radium-

schränk gründlich ausgesiebt und die darin liegenden Gegenstände entfernt oder wenigstens mit Lack überzogen waren, wieder für Meßzwecke verwendbar. — Welche Lehren sind nun aus dem Vorfall (übrigens dem ersten derartigen, der sich in der Reichsanstalt ereignet hat) zu ziehen? 1. Wie schützt man sich vor der Explosion? Zunächst hat sich gezeigt, daß das Einschmelzen eines Platindrähtchens nicht nur eine Explosion nicht verhindern kann, sondern wahrscheinlich sogar die Widerstandsfähigkeit des Einschmelzrohres gegen inneren Überdruck stark herabsetzt. Denn darüber kann nach dem ganzen Aussehen der Splitter oder besser gesagt der pulverförmigen Reste des Röhrchens kein Zweifel sein, daß die unmittelbare Ursache der Zertrümmerung ein starker Überdruck im Innern gewesen sein muß. Bei der Entstehung dieses Überdruckes spielte wohl sicher die Knallgasentwicklung aus den Feuchtigkeitsresten die Hauptrolle. Ob der Zertrümmerung eine elektrische Entladung vorhergegangen ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Ist letzteres der Fall gewesen, so handelt es sich wahrscheinlich um einen Gleitfunken an der inneren Glaswand, denn obwohl die auftretenden elektrischen Spannungen ganz gewaltig sein können, ist es doch nicht sehr wahrscheinlich, daß die angehäuften Elektrizitätsmengen ausreichen, um eine Glasdicke von fast 1 mm zu durchschlagen. Es ist nach alledem wohl anzunehmen, daß die Explosionsgefahr wesentlich verringert wird, wenn sowohl das Radiumsalz als auch das Glasrohr vor dem Einschmelzen möglichst scharf getrocknet werden, und wenn das Salz nicht auf ein zu kleines Volumen zusammengezwängt wird; im Hinblick auf letzteren Punkt ist es interessant, daß das Unglückspräparat bei weitem das höchstkonzentrierte war, mit welchem die Reichsanstalt bisher zu tun hatte. Die Aufbewahrung in genügend großen Pappschachteln, welche innen sauber mit Glanzpapier ausgeklebt sind, hat sich nach dem Mitgeteilten nicht schlecht bewährt; vorzuziehen sind vermutlich noch Schachteln aus glattem Zelluloid mit gut schließendem, übergreifendem Deckel, da sich aus diesen die letzten Reste leicht durch Abkratzen wieder gewinnen lassen.

2. Wie hat man sich zweckmäßig zu verhalten, wenn ein konzentriertes radioaktives Präparat durch Explosion, Fallenlassen oder dergleichen zertrümmert wird? Das schon früher vorgeschlagene Verfahren (H. Geiger, Fortschritte a. d. Geb. d. Röntgenstr. 26, Seite 391) hat sich in dem vorliegenden Falle gut bewährt: Zunächst in Ruhe einen genauen Plan zurechtlegen, nötigenfalls Dunkelheit abwarten, inzwischen die Unglücksstätte vor Zugluft schützen, die durch ihre Leuchtwirkung ohne weiteres erkennbaren Teile sammeln, sodann die ganze Umgebung mit trockenem Pinsel und kleiner Aluminiumblechschale sorgfältig aufkehren und den Kehrtritt in ein besonderes Glasrohr füllen. Bei zu starker Verunreinigung muß letzterer Teil unter Umständen von neuem aufgearbeitet werden.

K. Herzfeld, München: „Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems auf verdünnte Lösungen“.

Das Nernstsche Theorem ermöglicht die Berechnung chemischer Gleichgewichte, an denen außer festen Körpern auch Gase teilnehmen. Hierzu ist die Kenntnis der „gebundenen Energie“ der betreffenden Gase bei Atmosphärendruck nötig, in welcher die spezifische Wärme und die Nernstsche chemische Konstante steckt. Bei Gasen lassen sich diese Größen experimentell oder theoretisch gewinnen, wobei sich zeigt, daß sie für die verschiedenen Gase meist nahe beieinander liegen. Hier wird dieselbe Rechnung für Ionenlösungen versucht. Man ist auf die Gewinnung der „gebundenen Energie“ aus experimentellen Daten, nämlich Normalpotentialen und Löslichkeiten, angewiesen. Die Größen liegen hier nicht nahe beieinander. Ein gewisser Zusammenhang mit den Hydratationswärmen scheint vorhanden. Aus den gewonnenen Größen lassen sich Löslichkeiten schwerlöslicher Salze verhältnismäßig gut berechnen. Bei der Untersuchung wässriger Lösungen von Gasen zeigt sich der Zusammenhang zwischen der „gebundenen Energie“ der Lösung mit der Lösungswärme wieder. Auf eine Deutung durch die Lichtwirkung auf die Wassermoleküle wird hingewiesen.

C. Drucker, Leipzig: „Untersuchungen an Taschenbatterien“.

Es wurde die Vermutung geprüft, daß dem Graphit im Leclanchéelemente außer der Aufgabe der Stromleitung auch die der Bindung von Wasserstoff zukomme. Die Messung der Adsorption ergab eine Bestätigung dahin, daß sowohl hohe Leitfähigkeit wie starkes Adsorptionsvermögen für die Leistungsfähigkeit von Vorteil sind. Die verbessernde Wirkung von Rußzusätzen zu gut leitenden, aber schlecht adsorbierenden Graphiten erhält dadurch eine Erklärung, ferner konnte aus der Leitfähigkeitsabhängigkeit vom Druck ein Kriterium für die Plastizität gewonnen werden.

H. G. Grimm, München: „Analytische Chemie und Ionenbau“.

Die bekannten Tatsachen der analytischen Chemie werden in Zusammenhang gebracht mit den heutigen Kenntnissen über den Bau der Atome oder Ionen, von denen Ladung, Radius und Bau als Ionen-eigenschaften unterschieden werden. Es ergeben sich dabei unter anderem folgende Tatsachen:

1. Die Gruppeneinteilung der qualitativen Analyse steht in engem Zusammenhang mit der Ladung und der Zahl der Außenelektronen.

2. Die verschiedenen Grade der analytischen Trennbarkeit lassen sich den Ioneneigenschaften zuordnen; so hängt z. B. die Trennbarkeit

gleichgeladener Ionen mit acht Außenelektronen nur vom Grad der Ähnlichkeit der Ionenradien ab.

3. In den Fällen, in denen (nach K. F. Herzfeld) der Gang der Löslichkeiten schwerlöslicher Salze durch den Gang der Lösungswärmen bestimmt ist, läßt sich der Verlauf der letzteren aus dem Gang der Gitterenergien und der Hydratationswärmen verstehen.

W. Böttger, Leipzig: „Beseitigung der Indikator Korrektur beim Titrieren“.

Der Vortr. bespricht im Anschluß an den in Hamburg gehaltenen Vortrag über die Fixanalmethode (diese Zeitschr. 35, 497 [1922]) Versuche (von Herrn A. Richter) über die Größe der Korrektur für Diäthylaminoazobenzol (0,5 ccm einer alkoholischen Lösung 1:10000 auf 100 ccm Flüssigkeit) bei verschiedenem Gehalt an Kohlendioxyd (0 bis 0,216 g in 100 ccm) in reinem Wasser und $\frac{1}{10}$ norm. Chlornatriumlösung. Die an der Säure anzubringende Korrektur fällt von 0,054 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Salzsäure für reines Wasser bis auf 0,00 ccm $\frac{1}{10}$ HCl für 100 ccm reines Wasser + 0,209 g CO_2 . Wenn die Flüssigkeit gleichzeitig $\frac{1}{10}$ normal an Chlornatrium ist, beträgt die Korrektur 0,057 ccm für CO_2 -freie Lösung, 0,00 ccm für $\frac{1}{10}$ norm. NaCl + 0,060 g CO_2 und + 0,142 ccm für $\frac{1}{10}$ norm. NaCl + 0,216 g CO_2 . Das heißt im letzten Falle ist die Korrektur von der Länge in Abzug zu bringen oder der Säure zuzurechnen. Die Größe der Korrektur für den Indikator ändert sich fast geradlinig mit dem CO_2 -Gehalt. Um Unsicherheiten über die Größe der Indikator Korrektur beim Titrieren von Natriumcarbonat mit z. B. Salzsäure zu umgehen, wird man die entstandene Kohlensäure unter Anwendung eines kleinen Überschlusses von Säure austreiben und mit Natriumcarbonat bis auf den charakteristischen rötlichgelben Farbton zurücktitrieren. Der Indikator wird dabei erst nach dem Austreiben der Kohlensäure zu der abgekühlten Lösung zugesetzt. Zur Erkennung, ob ein Überschuß vorhanden ist, setzt man immer nur einen kleinen Tropfen des Indikators zu. — Diese Feststellungen stehen im Einklang mit der Erfahrung, daß CO_2 in Gegenwart von Neutralsalzen stärker sauren Charakter besitzt — Außerdem ist festgestellt worden, daß CO_2 von reinem Wasser viel schneller aufgenommen wird wie von einer $\frac{1}{10}$ norm. NaCl-Lösung. Diese Erscheinung wird weiter verfolgt, wie auch Versuche im Gange sind zur Bestimmung der Korrektur für den Indikator bei der Titration von dreiwertigem Arsen und Antimon mittels Bromsäure und HCl nach Györy.

H. Remy, Göttingen: „Über die Absorption der bei chemischen Reaktionen auftretenden Nebel“.

Bei manchen chemischen Umsetzungen erhält man die Reaktionsprodukte in Form von durch Wasser schwer absorbierbaren Nebeln. Das nach dem Kontaktverfahren gewonnene Schwefeltrioxyd beispielsweise geht durch Wasser oder mäßig konzentrierte Schwefelsäure in Form von Nebeln hindurch, wird dagegen durch etwa 98 %ige Schwefelsäure restlos verschluckt, wie der Technik lange bekannt ist. Um zu ermitteln, ob dies eine dem Schwefeltrioxyd allein eigentümliche Eigenschaft ist, oder ob andere nebelbildende Stoffe sich ebenso wie dieses verhalten, wurden mehrere derartige Stoffe untersucht, und zwar sowohl solche mit positiver (SO_3 , P_2O_5 , Na_2O_2) als solche mit negativer (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) Lösungswärme. Übereinstimmend zeigte sich, daß trockene Nebel nur durch ganz konzentrierte Lösungen der aus ihnen entstehenden Produkte gut absorbiert werden. Feuchte Nebel dagegen (mit Einschluß der Schwefelsäurenebel) werden zwar immer unvollständig, zerstreut aber am besten durch reines Wasser absorbiert. Beim Durchleiten durch Wasser oder durch verdünnte Lösungen werden trockene Nebel in feuchte verwandelt und zum Teil absorbiert. Ein Wassertropfen genügt, um die Absorption großer Nebelmengen zu verhindern. Für gasförmige Reaktionsprodukte (z. B. HCl), die nur im feuchten, nicht im trockenen Zustande Nebel bilden können, gelten andere Gesetzmäßigkeiten. Die Größe der Tropfen feuchter Nebel hängt, wie bereits Rothmund, dessen Ergebnisse bestätigt oder präzisiert werden konnten, gezeigt hat, gemäß einer von Lord Kelvin aufgestellten Formel, von dem Partialdruck des Wasserdampfes in der umgebenden Luft ab.

H. Alterthum, Berlin: „Über Schmelzpunktbestimmung hochschmelzender Metalle“.

Vortr. berichtet über eine gemeinsam mit Prof. Pirani ausgeführte Schmelzpunktbestimmung nach einer neuen Methode mittels der der Schmelzpunkt des Wolframs, des bekanntlich am höchsten schmelzenden Metalles, zu 3625° absolut bestimmt wurde.

F. Koref, Berlin: „Versuche über das Weiterwachsen von Metallkristallen durch Abscheidung aus der Gasphase“.

Wolframeinkristalldrähte werden in einem Gemisch von Wasserstoff und Wolframhexachlorid auf elektrischem Wege zur Rotglut erhitzt, dabei scheidet sich auf dem Draht Wolfram ab. Bei Atmosphärendruck und großer Wolframhexachloridkonzentration wird die Abscheidung feinkristallinisch. Bei vermindertem Druck aber und geeigneter Konzentration der Gasatmosphäre wächst der zylindrische Einkristalldraht als einheitlicher Kristall weiter, er wird dabei kantig. Je nach Lage der Kristallachsen zur Drahtachse bildet sich ein vier-eckiger, sechseckiger oder achteckiger Querschnitt aus. Man kann so den Kristall bis zu dem Drei- bis Vierfachen des Ausgangsdurchmessers aufzüchten. Während der Ausgangseinkristalldraht stets duktil ist, ist die Aufwachsung zunächst spröde. Durch kurzes Er-

hitzen auf etwa 2500° wird sie duktil und biegsam. Auch ein deformierter, z. B. bis auf den halben Durchmesser heruntergezogener Einkristalldraht gibt eine einheitliche Einkristallbewachung. Es werden ferner gewöhnliche gezogene Glühlampendrähte, die aus zahlreichen Faserkristallen bestehen, bewachsen. Die Bewachung wird, wie vorauszusehen, strahlig, da jedes der an der Peripherie liegende Kriställchen für sich weiterwächst. Beim kurzen Erhitzen auf Weißglut vereinigen sich die Körner der strahligen Bewachung zu größeren Kristallen. In diesem Fall ist also im Gegensatz zu den sonstigen Erfahrungen der Metallographie eine Kornvereinigung auch ohne vorhergehende Deformation festzustellen.

F. Paneth, Berlin: „Über die elektrochemische Darstellung von Zinnwasserstoffgas“.

Spuren von Zinnwasserstoffgas sind zuerst durch Zersetzung einer Magnesium-Zinn-Legierung gewonnen worden. Die Ausbeute kann dadurch verbessert werden, daß man statt der Legierung Magnesiumpulver verwendet, welches in eine saure Zinnsulfatlösung eingetragen wird; auch hier ist das entstehende Gas aber, infolge der Unmöglichkeit, ganz reines Magnesium zu erhalten, mit Siliciumwasserstoff vermischt, und es wurden darum Versuche angestellt, auf elektrochemischem Wege reinen Zinnwasserstoff herzustellen.

Wenn man zwischen Zinnelektroden in verdünntem Wasserstoffentladungen übergehen läßt, erfolgt die Synthese der beiden Elemente nur dann, wenn als Katalysator ein Kohlenwasserstoff anwesend ist. Man erhält daher auch auf diesem Wege niemals reines Gas. Wenn man statt des gasförmigen Wasserstoffs verflüssigten Wasserstoff anwendet, — zu welchen Versuchen im Nernst'schen Institut Gelegenheit geboten wurde — bilden sich nicht einmal Spuren eines gasförmigen Metallhydrids. Elektrolyse in wässriger Lösung unter Benutzung von Zinnelektroden liefert zwar etwas Zinnwasserstoff, wenn man die sogenannte „Funkenelektrolyse“ zur Anwendung bringt, gleichzeitig entstehen aber auch störende Nebenprodukte. Schließlich wurde beobachtet, daß sich bei der Elektrolyse von Zinnsalzlösungen an Kathoden von Quecksilber und Blei Zinnwasserstoff bildet. Das Gas ist bei dieser Herstellungsart arm an Verunreinigungen und entwickelt sich in sehr gleichmäßiger Weise. Es wird die Skizze eines Apparates gezeigt, der sich zum kontinuierlichen Betrieb eignet, und mit dessen Hilfe sich Zinnwasserstoffgas in größeren Mengen rein gewinnen läßt.

C. Schall, Leipzig (mit W. Melzer): „Über anodische Reindarstellung von Bleitetraacetat-(propionat) und Silberdiacetat“.

Die anscheinend noch nicht geglückte Abscheidung reinen Bleitetraacetats an der positiven Elektrode hängt von dem Wassergehalt der als Lösungsmittel dienenden Essigsäure ab (innerhalb einiger Prozente). Bei zu großem findet gleichzeitige PbO_2 -Bildung statt, bei zu niederem ließ sich bei sehr geringer Stromstärke an der Anode überhaupt nichts bemerken, doch nahm der Elektrolyt oxydierende Eigenschaften an. Ferner sind eine besonders gekühlte Anode notwendig und, um eine Stromausbeute von über 80 % neben erheblich geringerer Materialausbeute zu erzielen, ein Zusatz von Natriumacetat, der auf das Bleitetraacetat lösungserhöhend (komplexbildend) wirkt, daneben Höhe der Stromdichte (des Potentials) und der Konzentration, bei Anwendung eines Diaphragmas Rührung. Unter gleichen Bedingungen im U-Rohr, doch in kleinerem Maßstabe und schwieriger erfolgte Darstellung des Bleitetrapropionats in Propionsäure, auch die des noch unbekannten Silberdiacetats (laut Analyse und Verhalten bezüglich Peroxydbildung, bei Hydrolyse) gelang in Essigsäure, jedoch nur in dauernd gesättigter gehaltener Lösung und ohne Natriumacetatzusatz.

Fr. Hein, Leipzig: „Über die Salznatur des Natriumäthyls; indirekte Elektrolyse des Zinkäthyls“.

Der Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Organo-Metallverbindungen einmal untereinander, dann mit den Metallhydriden führte den Vortr., zumal unter Berücksichtigung der Untersuchung von Nernst und Moers, über das Lithiumhydrid zu der Anschauung, daß auch die Alkylverbindungen der sehr stark elektropositiven Metalle, vor allem also der Alkalimetalle, salzartig, d. h. ausgesprochen polar konstituiert sein müßten.

Bestätigt wurde diese Auffassung durch den Nachweis, daß das Natriumäthyl in Zinkäthyl gelöst den elektrischen Strom gut leitet (fast so gut wie eine verdünnte Chlorkaliumlösung) und daß sich diese Lösung dementsprechend auch gut elektrolysiert, wobei kathodisch Zink abgeschieden wird und an der Anode Kohlenwasserstoffe entweichen. Gleichzeitig konnte auch deutliche Polarisation beobachtet werden.

Es ist somit die Elektrolytnatur des Natriumäthyls sehr wahrscheinlich gemacht und gleichzeitig, selbst bei Annahme komplexer Ionen, die Existenzmöglichkeit von Äthyl-Ionen bis zu merklichen Konzentrationen erwiesen.

Abt. 5a: Angewandte Chemie und technische Chemie.

Winckel, Berlin: „Über die Bedeutung des Schilde-Zerstäubungs-Trocknungs-Verfahrens für die chemische Industrie“.

Gelegentlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker hat der Vortr. bereits über dieses Thema gesprochen. Der diesmalige Vortrag stellt in gewisser Beziehung eine Fortsetzung des Hamburger Vortrages dar. In kurzen Zügen werden die

allgemeinen Grundlagen der verschiedenen Trocknungsverfahren und die Wichtigkeit einer wirklich richtig, fachlich und rationell eingerichteten Trockeneinrichtung in der chemischen Industrie klargelegt. Vortr. geht dann über auf die spezielle Zerstäubungstrocknung, und führt an Hand von Lichtbildern die Entwicklung des Zerstäubungs-Trocknungs-Verfahrens vor. Hier sind es die Verfahren von Stauff, Eichholz, Laughin, Bévenot, Krause, Stelzner, Galland, Wolde, Welter, Osborne, Merrel, Müller-Toepfer, Karl Ebers und des Amerikaners Stutzke. — Die Patente der drei letzteren werden nunmehr eingehend besprochen und deren Vorteile vor denjenigen anderer Systeme vor Augen geführt. Die Patente dieser Erfinder sind von der Firma Benno Schilde, Maschinenbau-Aktiengesellschaft erworben worden, um sie einzeln oder in geeigneter Kombination miteinander jeweils den verschiedensten zu trocknenden Flüssigkeiten, sowie den Eigenarten der Betriebe voll anzupassen.

Die Vorteile der Schilde-Zerstäubung sind folgende:

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 und gewisser Salzlösungen usw., Verhinderung der Entwicklung von Bakterien und Gärungserregern, die sich bei langsamer Eindampfung von Flüssigkeiten leicht einstellen. Aus diesem 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 können, 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 Standard herstellen, was im Vergleich zu flüssigen Gerbstoffextrakten, die durch Eindampfen erhalten sind, 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.

Das Anwendungsgebiet der Schilde-Zerstäubung ist ein außerordentlich großes und erstreckt sich fast auf alle Gebiete der chemischen Industrie. In erster Linie ist es die anorganische Großindustrie, welche zur Fabrikation der verschiedenartigsten Salze und zur Eindampfung und Aufbereitung von Laugen und Abläugen die Apparatur in Zukunft benötigt. Als weitere Beispiele mögen angeführt sein: Sulfatlauge, Rektifikationslauge aus der Fettverarbeitungsindustrie, Kaliablauge, ferner Abfälle allgemeiner Natur, die in flüssiger und dünnbreiiger Form abfallen. Ein großes Anwendungsgebiet der Schilde-Zerstäubung ist die gesamte Kolloidchemie.

Ein besonderes Gebiet wird die Mineralquellenzerstäubung darstellen, wobei sowohl die Radiumemanation, wie auch das Quellsalz selbst gewonnen werden. Die Emanation wird zur Einrichtung von Emanatorien nach besonderen Verfahren verwendet. — Von den organischen Produkten stellen die biologischen Flüssigkeiten Milch und Blut ein Hauptkontingent für die Schilde-Zerstäubung dar. Außerdem wird Hefe mit Vorteil zerstäubt, und zwar so, daß die Hefe zwar abgetötet wird, die Fermente und Vitamine jedoch lebenskräftig bleiben. Von Extrakten sind die Gerbstoffe und galenischen Produkte, Lupinen-Eiweiß und Lupinen-Bitterlauge für die Schildezerstäubung geeignet. Organische Säuren und deren Verbindungen, synthetische Produkte verschiedener Art, insbesondere Salicylsäure und deren Derivate können getrocknet werden, organische und anorganische Farbstoffe, Kunststoffe, insbesondere diejenigen aus dem Gebiet der Viskose. Von vielleicht noch ganz besonderer Bedeutung wird in Zukunft das Gebiet der Düngemittelfabrikation werden: Der täglich abfallende Harn wird verlustlos, eventuell unter gleichzeitigem Zusatz von Torfstreu getrocknet und der Harnstoff in ursprünglicher Form fixiert.

Die Möglichkeiten der Anwendung der Schilde-Zerstäubung sind hiermit keineswegs erschöpft; ständig werden neue Gebiete noch weiter herangezogen und Möglichkeiten erschlossen werden, die heute vielleicht noch nicht spruchreif sind. Wichtig ist, zu bemerken, daß bei der Schilde-Zerstäubung gleichzeitig Mischungen in innigster Form vorgenommen werden können, daß auf dem Wege der Katalyse und durch die direkte Vereinigung verschiedener flüssiger und fester Körper Reaktionen ausgeführt werden können.

G. Heller, Leipzig: „Sauerstoffübertragung bei o-Nitroaldehyden“.

Die Übertragung von Sauerstoff bei Nitroverbindungen hat ein erhebliches technisches Interesse. Verdanken doch so wichtige Farbstoffe wie Naphthazarin und Anthracenblau solchen Reaktionen ihre

Entstehung. Als Ausgangsmaterialien werden für Naphthazarin das 1,5-Dinitronaphthalin und für Anthracenblau Dinitroanthrachinon verwandt, und das umlagernde Reagens ist Schwefelsesquioxid in Schwefelsäure, wobei sich an die primäre Sauerstoffübertragung Reduktionsprozesse anschließen.

Durch Ciamician und Silber ist bekannt¹⁾ geworden, daß der o-Nitrobenzaldehyd unter dem Einflusse des Sonnenlichtes sich mit oder ohne Lösungsmittel glatt in o-Nitrosobenzoesäure umlagert. Sachs und Hilpert²⁾ fanden, daß das von mir³⁾ dargestellte o-Nitromandelsäurenitril, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ CH(OH)CN \end{smallmatrix}$, welches für die Darstellung von

Isatin technisches Interesse besitzt, sich durch Belichten ebenfalls in o-Nitrosobenzoesäure umwandeln läßt. Es war aber auch wünschenswert, solche durch Lichtenergie veranlaßte Reaktionen auf rein chemischem Wege durchzuführen.

Ich konnte dann zeigen, daß o-Nitromandelsäurenitril auch im Dunkeln glatt in die Nitrososäure umgelagert wird, wenn man das Nitril mit alkoholisiertem Ammoniak stehen läßt; die entstandene Säure scheidet sich dann als Ammoniumsalz in reinem Zustande ab. Es war nun noch die Frage zu lösen, ob man auch auf chemischem Wege in einer Operation vom o-Nitrobenzaldehyd zur Nitrosobenzoesäure gelangen kann, also ohne den Umweg über das Nitril zu nehmen. Man kommt zum Ziele, wenn eine konzentrierte ammoniakalische Lösung von essigsaurem Ammonium auf die alkoholische Lösung des o-Nitrobenzaldehyd zur Einwirkung gelangt, wobei sich ebenfalls reines nitrosobenzoesaures Ammonium in guter Ausbeute bildet, welches sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol abscheidet. Die Umsetzung erfolgt offenbar so, daß sich zunächst abdissoziierte Blausäure an den Nitrobenzaldehyd anlagert, worauf dann die Sauerstoffübertragung erfolgt.

Läßt man auf o-Nitrobenzaldehyd Cyankaliumlösung einwirken, so erfolgt keine glatte Bildung von Nitrosobenzoesäure; es entstehen andere Substanzen nebenher. Dabei haben Ekecrantz und Ahlquist⁴⁾, welche die Reaktion untersucht haben, übersehen, daß diese schon in der Kälte eintritt. Ein Nebenprodukt, welches nur in geringer Menge hierbei entsteht, ist von Popovici⁵⁾ fälschlich als Dinitrobenzoin angesehen worden; in Wirklichkeit enthält die Substanz zwei Wasserstoffatome weniger, wie schon von Ekecrantz und Ahlquist festgestellt worden ist. Beim Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd mit Cyankaliumlösung erhält man hauptsächlich o-Azobenzoesäure, nach dem Befund von Homolka⁶⁾ vor 38 Jahren. Die Reaktion ist so zu erklären, daß sich auch zunächst Nitrosobenzoesäure bildet, welche dann reduziert wird.

Die o-Nitrosobenzoesäure ist nach dem mitgeteilten Verfahren in beliebigen Mengen leicht erhältlich, und es gelingt hoffentlich der Technik sie in irgendeiner Weise zu verwenden.

Die Reaktion läßt sich nun auf andere o-Nitroaldehyde übertragen, wovon einiges erwähnt werden möge. Sehr glatt und übersichtlich gestaltet sich die Sache beim o-Nitropiperonal. Dieses läßt sich mit Bisulfit und Cyankalium in ein Oxynitril überführen, und daraus kann man mit alkoholischem Ammoniak die schon bekannte Nitrosopiperonylsäure erhalten; man kann aber auch direkt aus Nitropiperonal mit alkoholisch ammoniakalischer Cyanammoniumlösung die Nitrososäure gewinnen.

Von Interesse ist das Verhalten des 2,4-Dinitrobenzaldehyds. Läßt man das Umlagerungsgemisch darauf einwirken, so bildet sich in normaler Weise 2-Nitroso-4-nitrobenzoesäure, $O_2N \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{---} \text{COOH}$.

Als aber der Dinitrobenzaldehyd in Eisessig gelöst und mit Cyankaliumlösung versetzt wurde, bildete sich statt des erwarteten Oxynitrils die o-Nitro-p-nitrosobenzoesäure $ON \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{---} \text{COOH}$. Es hat

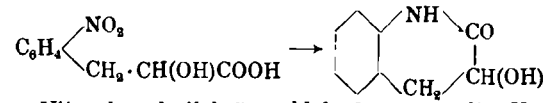
also Sauerstoffübertragung in anderem Sinne stattgefunden. Die Konstitution dieser Säure wird dadurch erwiesen, daß aus ihr durch Oxydation mit starker Salpetersäure 2,4-Dinitrobenzoesäure gebildet wird, die auch aus dem Dinitrobenzaldehyd unter gleichen Bedingungen entsteht. Es sei noch erwähnt, daß einige Substituenten, namentlich die Hydroxylgruppe, für die Sauerstoffübertragung hinderlich sind.

Wir haben uns dann die Frage vorgelegt, ob die Isomerisation noch möglich ist, wenn die Wanderung des Sauerstoffs sich über einen größeren Weg erstreckt, also, um den einfachsten Fall anzuführen, wenn es sich um das o-Nitrophenylmilchsäurenitril

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ CH_2 \cdot CH(OH)CN \end{smallmatrix}$ handelt. Die Verbindung ließ sich aus dem

nach der Methode von Weermann⁷⁾ allerdings etwas mühsam erhältlich. o-Nitrophenylacetaldehyd durch Blausäureanlagerung gewinnen. Aber es zeigte sich, daß keine Bildung einer Säure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eintrat; ebenso wurden beim Zusammenbringen des Nitroaldehyds mit dem Umlagerungsgemisch nur harzige Substanzen erhalten.

Mit dem noch zur Verfügung stehenden Rest des o-Nitrophenylmilchsäurenitrils haben wir die noch unbekannte o-Nitrophenylmilchsäure dargestellt, welche durch Reduktion in das schon bekannte 3-Oxyhydrocarbostyryl übergeht.



Beim o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd waren die Versuche ergebnislos. Dagegen gelang es, beim o-Nitrozimtaldehyd wenigstens

das zugehörige Oxynitril $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ CH=CH-CH(OH)-CN \end{smallmatrix}$ (o-Nitrocinnamylglykolsäurenitril) zu fassen; eine Sauerstoffübertragung im gewünschten Sinne konnte aber nicht erzielt werden, und der Sauerstoff ist demnach nicht befähigt, in eine Seitenkette von der benachbarten Nitrogruppe zu wandern.

Wir haben auch begonnen, m- und p-Nitroaldehyde zu untersuchen, wobei durch Lichtwirkung von Ciamician und Silber nur harzige Massen erhalten wurden. Beim m- und p-Nitrobenzaldehyd verläuft die Reaktion sehr kompliziert, wie schon daraus hervorgeht, daß sich unter den Umsetzungsprodukten p-Nitrosobenzoesäure befindet. Auch läßt sich das p-Nitromandelsäurenitril nicht glatt umlagern.

Die weiteren Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht.

P. Lindner, Berlin: „Über Mikrobenverfettung, mit besonderer Berücksichtigung des *Endomyces vernalis*“.

Da an den *Endomyces vernalis* von Ludwig zuerst die Bedingungen der Zellverfettung klar erkannt worden sind, halte ich es für zweckmäßig, diesen in den Vordergrund der Betrachtung zu stellen. 25 Jahre hat man den Pilz gekannt, ohne ihn als Fettpilz zu bezeichnen. Das kommt daher, weil er in dem Milchfluß der Bäume so gut wie gar nicht dazu kommt, Fett zu bilden. Die Baumsäfte sind zu zuckerarm dazu. Ihr Zucker langt gerade aus, um die Zellvermehrung zu gestatten, bei der ja die Bildung der Zellwandung zuerst in Frage kommt. Fügt man aber Nährlösungen reichlich Zucker zu, dann setzt nach dem Verbrauch des stickstoffhaltigen Materials die Fettsynthese aus Zucker sogleich in erheblichem Maße ein, und zwar so stark, daß auch weitere Zuführung von Stickstoff keinen Wachstumsreiz mehr auslöst.

Endomyces vernalis wächst wie eine Kahlhefe auf der Nährlösung in stark gefalteten Häuten, die leicht abgehoben werden können. In bezug auf Nahrung ist er nicht wählerisch. Von Eiweißbauprodukten verzichtet er nur auf Guanidin und Betain. Pepton, Asparagin, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin, Harnstoff, Uracil, Thymine, Hypoxanthin, Ademin, Kaliumnitrat und Ammonsulfat assimiliert er mehr oder weniger leicht.

Bis auf Laktose und Xylose, die er nur spärlich assimiliert, geht er auf allen anderen Zuckerarten gut an, so auf Glucose, Fruktose, Galaktose, Maltose, Melibiose, Raffinose, auch auf Dextrin, Acetaldehyd, Äthylalkohol, Erythrit, Mannit, Glycerin und Inulin gelingt die Züchtung, wobei auch mehr oder weniger starke Fettbildung sich einstellt.

Technisch wichtig ist sein Verhalten in Sulfitzellstoffablaugen, denen er nicht nur den Zucker, sondern, im Unterschied zur Hefe, auch andere Kohlenhydrate für sein Wachstum entzieht, so daß die Ausbeute an Kalorien fast die doppelte gegenüber der Hefe ist.

Nach Angaben von Professor Nadson in Petersburg, der sich die Verwertung des Meerestanges der nördlichen Meere zum Ziel gesetzt hat, ernährt und verfettet der *Endomyces vernalis* sich leicht in den daraus hergestellten Nährlösungen. Da die Meerestange sehr lange Blattflächen bildet, ist es vielleicht nicht ausgeschlossen, daß man aus diesen Kulturflächenelemente schafft, die jederzeit leicht und billig zu erneuern sind. Die Meerestange sind reich an Mannit, der ja leicht in Zucker übergeführt werden kann, ferner sind sie reich an Kali und auch Phosphorsäure, so daß die daraus hergestellten Extrakte eigentlich alles enthalten, wessen der Pilz zum Wachsen und zur Fettbildung bedarf. In Amerika haben große Firmen das Abernten der unterseeischen Wälder mit besonders konstruierten Mähmaschinen bereits in Angriff genommen, zunächst allerdings nur zu dem Zweck, die Riesenmengen von Tang, die an den mehrere tausend Kilometer langen Küsten wachsen, zu Dünger zu verarbeiten. Ob die an unseren Küsten angesiedelten Tangarten reichlich genug zur Verfügung stehen zu einer ähnlichen Ausbeutung, entzieht sich meiner Kenntnis, jedenfalls sind aber die meisten Arten, von denen Nadson spricht, auch vorhanden, so die *Laminaria digitata*, *L. hyperborea*, *L. sacchariferum*, *Fucus vesiculosus* u. a. m., die anderwärts zum Teil auch als Viehfutter, sei es roh oder besonders zubereitet, benützt worden.

Wie weit die Verfettung des E. v. in unseren Versuchen gelungen ist, möge der von Dr. Deutschland durchgeführte Versuch 159 zeigen. 1 cbm Originalablauge mit 16 kg Dextrose ergab nach sechs Tagen 10,08 kg Trockenpilz, darin 4,5 kg Fett (entspricht also 44,72 % Fett in der Trockensubstanz) auf einer Schalenfläche von 56,67 qm. Als Stickstoffnahrung war 1,33 kg Basurol in Anwendung gekommen, außerdem Kali- und Phosphorsäuresalze.

Im Versuch 112 ergab 1 cbm Originalablauge mit 14,86 kg Dextrose nach fünf Tagen 19,55 kg Trockenpilz, darin 4,10 kg Fett (20,95 % der Trockensubstanz) auf einer Schalenfläche von 64,76 qm

¹⁾ B. 34, 2040 [1901]. ²⁾ B. 37, 3430 [1904]. ³⁾ B. 37, 948 [1904].

⁴⁾ B. 43, 2607 [1910]. ⁵⁾ B. 41, 185 [1908]. ⁶⁾ B. 17, 1902 [1884].

⁷⁾ A. 401, 13 [1913].

nach Zugabe von 1,14 kg Basfurol und Mineralsalzen. Es ist gewiß bedauerlich, daß man nicht am Beginn des Krieges mit der Züchtung im großen vorgegangen ist, also zu einer Zeit, wo die Einrichtung großer Kulturflächen noch erschwinglich war. So ist nur der theoretische Teil des Fettbildungsproblems zur Geltung gekommen. Dabei hat sich nun herausgestellt, daß es auch bei anderen Pilzen leicht gelingt, sie mit Fett anzureichern; besonders unsere gewöhnlichen Bierhefen verfateten unter geeigneten Bedingungen — reichlicher Sauerstoff vor allem nötig — in ganz überraschender Weise. Ja, es ist sogar gelungen, Anaerobier, wie Buttersäurebakterien, mit Zucker bei Luftgegenwart zur Fettspeicherung zu bringen. *Bacillus nycoides* und der Schildkrötentuberkelbazillus lassen sich gleichfalls fettmachen und von dem echten Tuberkelbazillus ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß er durch Verfettung unschädlich gemacht werden dürfte, was z. B. durch Einatmen gelinder Alkoholdämpfe eingeleitet werden könnte.

Das klassische Beispiel der Wachstumshemmung durch Verfettung können wir bei der Züchtung des *Anthomyces Reukaufii* Größ uns vor Augen führen. Fast innerhalb 24 Stunden ist hier die Verfettung beendet und eine Abimpfung der Hefe auf frische Nährlösung bleibt ergebnislos. Diese Hefe können wir uns leicht aus dem Sporn des blühenden Löwenmauls verschaffen und in Bierwürze in der Tröpfchenkultur schrittweise in der Verfettung verfolgen.

Zum Schluß betonte Verf., wie auch der Verfettungsprozeß im Tierkörper namentlich bei Kleintieren wissenschaftlich und vielleicht auch praktisch Bedeutung erlangt wird. Bewundernswert ist z. B. die schnelle und kräftige Fettbildung in den Larven des Brotkäfers, die im trockenen Zwieback und Brot fett und saftig werden, ebenso die unglaublich schnelle Entwicklung fetter Fliegenlarven in Fäkalien oder anderen faulenden Substanzen. Auch die Fettbildung in niederen und höheren Pflanzen muß nach den bei den Hefen gemachten Erfahrungen einer gründlicheren Aufklärung entgegengeführt werden. Die grünen Pflanzen der Wasserblüte sowie der Kieselalgen sind hervorragende Fettbildner, die aber als Ausgangsmaterial Kohlen säure benützen; daß auch hier der Sauerstoff nur vermittelnde Rolle spielt, dafür spricht der Umstand, daß z. B. die fettreiche Aleuronschicht im Getreidekorn in nächster Nähe der am längsten grün bleibenden, also Sauerstoff liefernden Innenseite des Fruchtblattes liegt. Bei der „fettigen Degeneration“ mancher Organe, z. B. des Gehirns bei Gehirnweichung, handelt es sich nicht um eine Umwandlung von Eiweiß in Fett, sondern um ein Heraustreten des Fettes aus der Emulsion, die Folge peptischer Enzymwirkungen auf das Plasma der Zellen. Wenn *Endomyces vernalis* bei 40–50° der Selbstverdauung überlassen wird, spielt sich der gleiche Vorgang ab. Die Eiweißabbauprodukte treten aus der Zelle, und darinnen verbleibt das zu großen Kugeln zusammengeschlossene Fett, das jetzt Lösungsmitteln leichter zugänglich ist als vormals. Die früheren Fettbestimmungen geben meist zu niedrige Zahlen, da das nicht abgebaute Eiweiß die von ihm eingeschlossenen Fettkügelchen vor den Lösungsmitteln schützt. Alle fetthaltigen Zellen, die unserm Darm zugeführt werden und deren Wandung schwer verdaulich, sollten daher erst aufgeschlossen werden, sonst verlassen sie ihn ebenso, wie sie hereingekommen. Auch der *Endomyces* muß durch Säurebehandlung erst für uns verdaulich gemacht werden, wenn wir ihn völlig ausnutzen sollen oder es wird gleich ein Pilzextrakt auf der einen Seite und Fett auf der anderen Seite daraus dargestellt. Wenn wir die äußere Schicht der Getreidekörner nicht durch kurze Säurebehandlung verdaulich machen, wird unser Darm bei der bevorstehenden schärferen Ausmahlung wieder unnötig belastet, und der wertvolle Inhalt der Aleuronszellen geht verloren.

Freymuth, Berlin: „Über chemische Mittel im Kampfe gegen Parasiten von Mensch, Tier und Pflanze“.

Ein brauchbares Desinfektions- und Schädlingsbekämpfungsmittel muß drei Forderungen erfüllen: in kürzester Zeit seine Arbeit verrichten, die behandelten Gegenstände nicht schädigen und im Gebrauch billig sein. Wir wollen die Liste schnell durchfliegen und prüfen, inwieweit die uns zur Verfügung stehenden Arten von Desinfizienten diesen Postulaten gerecht werden. Die an sich sehr energisch wirkenden Halogene Brom, Chlor, Jod müssen wegen ihrer schädigenden Wirkung auf Gewebe und Metalle ausscheiden. Dasselbe gilt für die Mineralsäuren und freien Alkalien. Nur Chlorkalk und Ätzkalk haben sich bis in die Gegenwart als gute Desinfektionsmittel für Fäkalien bewährt. Die Soda leistet als Reinigungsmittel für Geräte gute Dienste. Das Wasserstoffsuperoxyd, 1818 gefunden, hat seinen bevorzugten Platz bis heute behauptet. Seifenlösungen, besonders im erwärmten Zustande, besitzen gute bakterizide Wirkung; 10 % ige auf 75° erhitzt, töten sogar Milzbrandsporen. Allen diesen genannten Mitteln weit überlegen sind Gold-, Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Von letzteren stehen uns Quecksilbercyanid, die beiden Oxy cyanide und das Sublimat, unser klassisches Desinfektionsmittel, zur Verfügung. Das Sublimat ist bereits im 9. Jahrhundert n. Chr. von einem Araber, Dschabir, erfunden worden.

Die größte Zahl wertvoller Desinfektionsmittel liefert uns die organische Chemie (aromatische Reihe). Ist schon Carbonsäure von ausgezeichnete bakterientötender Wirkung, so wurde sie durch Einführung der o-Phenolsulfosäure (Aseptol) noch bedeutend erhöht.

Die Kresole haben die nachteilige Eigenschaft, im Wasser schwer löslich zu sein. Diesem Übelstand half man ab, indem man die Kresole

sole durch Einwirkung von Schwefelsäure in leichtlösliche Sulfokresole überführte (Sanatol oder Automors) oder durch Seifen in Lösung brachte, Kreolin mittels Harzseife-Kresolseifenlösung (Lysol) durch Fettsäureseife. Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß Solveol vermittels kresotinsäuren Natriums, daß Solutol durch Kresolnatrium in Lösung gebracht sind. Wie nicht anders zu erwarten, besitzen die chlorierten Kresole einen noch höheren Wirkungsgrad. Das p-Chlor-m-Kresol ist unter dem Namen Phobrol oder Grotan im Handel.

In jüngster Zeit sind den Kresolen in den Xylenolen scharfe Rivalen entstanden. Speziell m-Xylenol und Chlor-m-Xylenol zeichnen sich durch höchste desinfektorische Kraft aus. Ein Chlorxylenol-Sapokresol kommt unter dem Namen Sagrotan in den Handel. Auch Thynol ist wieder zu Ehren gekommen. Ob die jüngsten Kinder der Chemie, die Tetralinderivate, Tetrahydronaphthol seu Tetralol und Bromtetralol die Sauerstoff abspaltenden Magnesiumhypochlorit (Magnozid) und Chloramine, in der öffentlichen Hygiene eine Rolle zu spielen befähigt sind, muß die Zukunft lehren.

Im Kampfe gegen die Tuberkulose stieß man auf die Schwierigkeit, die im zähen, dickballigen Sputum eingeschlossenen Tuberkelbazillen abtöten zu können. Heute verfügen wir über eine Reihe dieser Aufgabe gerecht werdender Mittel: Alkalytol, Parmetol, Parol, Phobrol und Quecksilbersublimat. Über die Geeignetheit von Chlorkalk und Ätzkalk sind die Meinungen noch geteilt.

In der Wohnungshygiene sind wir nach moderner Auffassung auf die Verwendung von Gasen und Dämpfen angewiesen. Leider ist die Auswahl sehr gering. Formaldehyd allein von allen besitzt bakterizide Wirkung. Zur Vertilgung von lästigen Insekten kommt praktisch nur Schwefeldioxyd in Frage. Blausäure ist wegen ihrer großen Giftigkeit und der dadurch bedingten Gefährdung der Menschen (über 50 Todesfälle) in jeder Form und Gestalt auszuschließen.

Noch größeren Hemmungen begegnen wir bei Desinfektionen von Ställen, Schlachthäusern und Kühlhallen. Stark duftende Mittel, wie die meisten Kresolpräparate, sind nicht anwendbar, weil Fleisch und Milch den Geruch und Geschmack dieser leicht annehmen und festhalten. An geruchlosen und preiswerten Mitteln herrscht nach wie vor großer Mangel.

Von den zum Schutz der Pflanzenwelt gegen vegetabilische und animalische Parasiten von Praktikern rein empirisch gefundenen Mitteln haben vor der Kritik vor allem die bestanden, die Arsen, Kalk, Kupfer, Quecksilber, Schwefel, Seife, Petroleum, Carbolium, Insektenpulver, Nießwurz, Tabak enthalten. Auch die meisten von den neueren und letzten herausgebrachten Pflanzenschutzmitteln weisen mehr oder weniger einen oder mehrere dieser Stoffe als wirksame Prinzipien auf. Arsen, Kupfer und Schwefel erscheinen im modernen Gewande der Kolloide, so Kupferarsen (de Haën), Kurtakol und Nosperal (Höchst). Die gleich günstige Aufnahme wurde Elosan, einem geschwefelten Harze (Höchst) und Agrotin gegen Erdräupen, Fructosan gegen Blutlaus, Oidal gegen Mehltau (alle aus der Scheideanstalt) zuteil. Seitens der Biologischen Reichsanstalt Berlin-Dahlem werden als Saatgutbeizen empfohlen: Formaldehyd, Fusariol und Sublimoforn, zwei Quecksilber-Formaldehyd-Präparate, Germisan, Quecksilbercyanid, Segetan, Silbercyanid mit einem Kupferkomplex, Uspulun, Chlorphenolquecksilber.

Bei Verwendung von Formaldehyd-, blausäure- und kresolhaltigen Mitteln ist große Vorsicht geboten, weil die pflanzliche Zelle auf Zellgifte empfindlicher reagiert, als die tierische. Vortr. kommt am Schlusse seiner Ausführungen zu dem Fazit: Viele Mittel scheinen berufen, aber nur sehr wenige sind auserwählt, auf einzelnen Gebieten der Menschen-, Tier- und Pflanzenhygiene ersprießliche Arbeit zu leisten. Daher richtet er an die industriellen Chemiker den Appell, wenn möglich noch intensiver mitzuarbeiten an dem großen Werke zum Besten unserer Volkswohlfahrt und Volkswirtschaft.

Die Ausführungen des Vortragenden wurden durch eine reichhaltige Ausstellung chemischer Stoffe und Zubereitungen besonders anschaulich gestaltet. Die Kapitel Tier- und Pflanzenfürsorge illustrierte er durch eine Reihe schöner Lichtbilder.

P. Krais, Dresden: „Chemie und Physik in der Textilindustrie“.

Faßt man die Begriffe „angewandte Textilphysik“ und „Textilchemie“ ganz allgemein, so fallen fast alle Vorgänge der Textilindustrie darunter. Ein Textilforscher braucht neben Physik und Chemie auch noch die physikalische Chemie, die Kolloidlehre, Biologie, auch etwas Botanik, Zoologie, Physiologie und sogar Mineralogie. Dafür kann er sich von der eigentlichen reintechnischen Routine des Spinnens, Webens, Färbens Drucksens usw. freihalten. Auch für theoretische Spekulation und Forschung über die chemische Konstitution der Faserstoffe wird er kaum Zeit und Mittel haben, doch wird er alles auf diesem Gebiete zutage kommende eifrig verfolgen. Aus der Schilderung der wichtigsten Arbeiten, die das Deutsche Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden in den letzten 3–4 Jahren in einer chemisch-physikalischen Abteilung gemacht hat und mit denen es noch beschäftigt ist, wird die Vielseitigkeit der Tätigkeit am besten klagemacht. Es handelt sich um dreierlei verschiedene Klassen von Aufgaben, nämlich um kleinere und um größere Arbeiten, die auf Wunsch der Industrie gemacht werden und um die eigentliche Forschungsarbeit. Folgende Themen sind hervorzuheben: Einfluß des Zusatzes von Chemikalien zur Flachs- und Hanfröste; Verbesserung der Spinn- und Filzfähigkeit

von pflanzlichen und tierischen Haaren; Aufschließung von Holz für die Gewinnung von Edelmetallen; Kotonisierung von Flachs- und Hanfabfällen. Vorwiegend physikalische Arbeitsgebiete sind: Studium der textilen Einzelfaser in Beziehung auf ihre Feuchtigkeitsaufnahme, Reißfestigkeit, Bruchdehnung, Torsionsfestigkeit, Sprödigkeit usw. Einfluß der Fütterungsverhältnisse bei faserliefernden Tieren, der Kulturverhältnisse bei Faserpflanzen, der Aufbereitungs-, Wasch-, Bleich-, Färb- und Appreturverfahren, des Lichts und der Lagerung auf die vorgenannten Eigenschaften der Einzelfaser. — Das Ziel muß sein, daß man aus den Eigenschaften der Einzelfaser (wozu nur sehr wenig Material notwendig ist) mit Bestimmtheit voraussagen lernt, wie die Faser sich bei der Weiterverarbeitung und im Gebrauch verhalten wird.

A. Wohl, Danzig: „Über katalytische Oxydation“.

Verfasser berichtet über das bereits Juni 1916 in Deutschland zum Patent angemeldete Verfahren¹⁾ zur katalytischen Oxydation von Naphthalin²⁾ und Anthracen, das inzwischen in die Technik eingeführt worden ist. Beim Überleiten eines Gemenges von Luft und Naphthalindampf über Vanadinsäure, die in dünner Schicht auf einen passenden Träger fein verteilt wird, wird über 250° bereits Phthalsäureanhydrid gebildet, und bei einer Temperatur von etwa 360° läßt sich der Vorgang glatt und mit ausgezeichnete Ausbeute durchführen. Die Umsetzung pro Einheit Katalysatorgewicht ist bis zu gewissen Grenzen um so höher, je dünner die Vanadinsäureschicht ist, andererseits kann unter Verwendung größerer Katalysatormengen bei niedriger Temperatur und mit noch geringeren Verlusten gearbeitet werden.

Die Laboratoriumsversuche wurden in einem schwer schmelzbaren Glasrohr ausgeführt, das auf der einen Seite die Luftzuführung, auf der anderen Seite eine angeschlossene Vorlage trug. Das Rohr lag in einem kürzeren und einem längeren Aluminiumblock mit eingesenkten Thermometern, der erstere wurde auf eine passende Verdampfungstemperatur für das Naphthalin (100–105°), der zweite auf die Reaktionstemperatur erhitzt.

Das Schiffchen mit der gewogenen Naphthalinmenge stand innerhalb des ersten Blocks, innerhalb des zweiten Blocks war das Rohr mit etwa 20 g gesiebttem Bimsstein von 1–2 mg Korngewicht gefüllt, und darauf war etwa ½–1 % (0,1–0,2 g) Vanadinpentoxid als Kolloid aufgetragen. In der Vorlage erschienen dann die langen Nadeln des Phthalsäureanhydrids, etwa das gleiche Gewicht des verbrauchten Naphthalins; als Leistung ergab sich etwa das drei- bis vierfache Katalysatorgewicht pro Stunde bei 6–8 l Luft.

Außer Vanadinsäure erwies sich auch Molybdänsäure wirksam, wenn auch weniger günstig.

Die Überführung von Anthracen in Anthrachinon unter den für Phthalsäure erprobten Bedingungen verläuft mit etwas größeren Verlusten durch Verbrennung zu Wasser und Kohlensäure. Man kann aber hier die Ausbeuten beträchtlich verbessern, wenn man im Luftstrom statt mit Vanadinsäure, z. B. mit vanadinsaurem Silber bei etwa 310–320° arbeitet. Maßgebend für die Durchführbarkeit eines solchen katalytischen Oxydationsprozesses ist ja in erster Reihe die Regenerationstemperatur, bei welcher die aus dem Oxydationskatalysator entstehenden niederen Oxyde sich genügend rasch und glatt durch elementaren Sauerstoff wieder oxydieren. Diese Regenerationstemperatur liegt beim vanadinsauren Silber im Sauerstoffstrom schon bei 280°, bei höherem Sauerstoffdruck noch tiefer. Außer dem Silbervanadat erwiesen sich z. B. auch die Vanadate des Kupfers, Kobalts und Nickels, ferner Chromate und Uranate wirksam, bei Salzen stark basischer Metalloxyde aber nur die sauren Salze, z. B. saures Magnesiumvanadat, Kaliumbichromat, saures Kaliumuranat usw., bei Salzen schwacher basischer Oxyde dagegen waren an basischem Oxyd reichere Salze, z. B. Orthovanadate des Silbers und Kupfers am wirksamsten.

Wird die katalytische Oxydation des Naphthalins bei Gegenwart von Ammoniak ausgeführt, so entsteht unmittelbar Phthalimid. Die gleiche Verbindung wird auffälligerweise mit 50 % Ausbeute erhalten, wenn man Nitronaphthalin der katalytischen Oxydation unterwirft; dabei muß also ein Umlagerungsprozeß mit verlaufen, der die Nitrogruppe reduziert. Aus Toluol wird neben Benzaldehyd und Benzoesäure Anthrachinon erhalten, ebenso entsteht Anthrachinon aus Phenanthren und Triphenylmethan. Es müssen hier demnach neben der Oxydation noch Kondensationen eintreten. Sehr viele andere organische Substanzen, die bei wechselnden Temperaturen geprüft worden sind, wurden entweder nicht angegriffen oder in der Hauptsache zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Beispielsweise wird beim Benzol die Kohlensäurebildung beträchtlich erst oberhalb 340°. Es gelang aber nicht, den unverändert übergegangenen Anteil Benzol auf diese Art tiophenfrei zu erhalten. Acetylen wird bis 375° kaum angegriffen, über 380° verbrannte es explosivartig. Diese Versuche wurden sowohl mit Vanadinsäure wie mit vanadinsaurem Silber als Katalysatoren ausgeführt.

A. Wohl, Danzig: „Über Acetylenverwertung“.

1. Glyoxal aus Acetylen.

Verfasser hat vor einigen Jahren in der Chemiker-Zeitung über Versuche berichtet³⁾, die er gemeinsam mit Dr. Bräunig über die Oxydation des Acetylen mit Ozon ausgeführt hatte. Es war gefunden worden, daß das Acetylen zu etwa ein Drittel in Ameisensäure und zu etwa zwei Dritteln in Glyoxal übergeht und das Ozon mit allen drei Sauerstoffatomen als Oxydationsmittel ausgenutzt wird. Trotzdem eine in etwas größerem Maßstabe durchgeführte Versuchsanalyse die Ergebnisse der Laboratoriumsversuche bestätigte, konnte damals eine betriebsmäßige Durchführung nicht erreicht werden, weil eine genügend leistungsfähige Anlage eine Ozonapparatur von ganz außerordentlicher Größe erfordert haben würde.

Nun hat in jüngster Zeit die Ozondarstellung durch Vervielfachung der Leistungsfähigkeit der Apparatur so große Fortschritte gemacht, daß die Kosten der Anlagen keine bestimmende Rolle mehr spielen. Aus diesem Grunde kommt das Verfahren jetzt wieder technisch in Frage, zumal sich inzwischen mannigfache Verwendungen für Glyoxal ergeben haben.

In der damaligen Mitteilung über die Glyoxalgewinnung wurde auf weitere Versuche der Acetylenverwertung hingewiesen, die inzwischen zum Abschluß gelangt sind; darüber wird im folgenden berichtet.

2. Überführung von Acetylen in Aldehyd.

Die Überführung des Acetylengases in Aldehyd ist bisher praktisch nur unter Verwendung von Quecksilberverbindungen durchgeführt worden. Über Versuche zur Wasseranlagerung mit anderen Katalysatoren lagen nur ältere Angaben über Katalyse mit Kohle vor, die zu minimalen Ausbeuten führt, und der Bericht über ein englisches Patent der Rhemania (Aachen) und ihrer Mitarbeiter über Katalyse mit Eisenoxydhydrat und ähnliche Verbindungen, die ebenfalls nur Anlagerung von Wasser an Acetylen bis zu etwa 15 % Umsetzung beschreiben. In der vorangegangenen Mitteilung ist angegeben, daß ein Gemenge von Acetylen und Luft bis zu Temperaturen von etwa 375° durch Vanadinsäure kaum angegriffen wird und bei höheren Temperaturen explosiv verbrannt. Bei Gegenwart von Wasserdampf und Anwendung vanadinsaurer Metallsalze tritt aber bei Temperaturen von etwa 360–400° eine allmählich verlaufende Umsetzung ein, und zwar nebeneinander Oxydation und Hydratation. Als unmittelbares Oxydationsprodukt des Acetylen entstehen mit vanadinsaurem Silber einige Prozent Formaldehyd neben 9 % der Theorie an Essigsäure und 44 % an Kohlensäure, vanadinsaures Kupfer führt einen erheblichen Teil des Acetylenaldehyds in Essigsäure über; es wurden so 21 % Essigsäure auf eingeleitetes Acetylen erhalten neben Spuren Formaldehyds.

Die Oxydationsvorgänge treten aber fast vollständig zurück bei Anwendung eines basischen Zinkvanadats⁴⁾, das durch Fällen von Zinkchlorid mit einer Lösung von Ammonvanadat und Natronlauge erhalten und auf Bimsstein als Träger verteilt wird. Beispielsweise können bei 380° 75–80 % des eingeleiteten Acetylen in Aldehyd übergeführt werden; daneben entstehen etwa 5 % Essigsäure und 2 % Kohlensäure. Bei Versuchen in größerem Maßstabe, bei denen eine höhere Apparaturausbeute angestrebt wurde, ließ sich eine konstante Umsetzung des eingeleiteten Acetylen zu 65 % in Aldehyd bei einer Materialausbeute von 97–98 % erreichen. Diese Ergebnisse erfordern allerdings die Anwendung eines sehr großen Überschusses von Wasserdampf, der den gebildeten Aldehyd vor weiterer Umsetzung schützt.

Für die Untersuchung der Oxydations- und Hydratationsprodukte des Acetylen mußte ein Verfahren ausgearbeitet werden, Formaldehyd und Äthylaldehyd bequem nebeneinander zu bestimmen. Die Gesamtmenge beider ergab sich ohne weiteres nach der Ripperschen Methode durch Behandlung mit Bisulfidlösung und Rücktitration mit Jod. Die Bestimmung des Formaldehyds ließ sich ohne Störung durch Gegenwart von Acetylaldehyd genau ausführen durch Erhitzen mit sehr verdünnter Ammoniaklösung am Rückflußkühler und Titrieren des nicht verbrauchten Ammoniaks mit Methylrot als Indikator.

Man könnte annehmen, daß die Gegenwart des Oxydationskatalysators nur erforderlich ist, um die durch eine anderweitige Zersetzung des Acetylen belegten Oberflächen durch Oxydation frei zu halten. Das ist aber wegen der hohen Materialausbeute, die sich bei etwas tieferer Temperatur unter Herabsetzung der Umsetzungsgeschwindigkeit quantitativ gestalten läßt, wenig wahrscheinlich, vielmehr handelt es sich um ein eigenartiges Zusammenwirken in dem Sinne, daß das Additionsvermögen des Vanadinsäurekomplexes die Bindung des Acetylen und der basische Anteil die Herabsetzung des Oxydationspotentials bedingt und so die Hydratation ermöglicht.

3. Kondensationsprodukte des Acetylen als Sprengstoff.

Bekanntlich kann Acetylen in Berührung mit Metallverbindungen in der Wärme oder auch durch die Wirkung der stillen elektrischen Entladung in hochmolekulare, ganz unlösliche Produkte übergeführt werden. Bei der Einwirkung von Oxyden des Kupfers auf Acetylen

¹⁾ D.R.P. 347610 v. 23. 6. 1916 u. 349089 v. 19. 12. 1916 und Auslandspatente. Etwa ein Jahr, nachdem das Verfahren den großen deutschen chemischen Fabriken bekanntgegeben war, ist es von den Chemikern der amerik. Kriegsorganisation nachgefunden und dann als ein Hauptergebnis ihrer Kriegstätigkeit beschrieben worden.

²⁾ W. 48041 v. 29. 6. 1916, erteilt 22. 7. 1922.

³⁾ Chem. Ztg. 44, 167 [1920], D.R.P. 324202.

⁴⁾ W. 53920 LV. 120 v. 21. 2. 1919, ausgelegt 21. 8. 1922.

bei Temperaturen von etwa 230–260° gelingt es nun durch fortgesetzte Behandlung mit Acetylen, Produkte zu gewinnen, die nur noch etwa 0,2 bis 0,3 % Kupfer enthalten, wenn genügend Raum vorhanden ist, damit sich die neu entstehenden Mengen der Polymerisationsprodukte ausdehnen können, ohne den Raum zu verstopfen. Es liegt hier nicht eine bestimmte Kupferverbindung, sondern im wesentlichen ein Polymerisationsprodukt oder ein Gemenge von Polymerisationsprodukten des Acetylens mit wechselndem Kupfergehalt vor. Die Substanzen sind als Cupren bezeichnet worden.

Das Cupren kann in zwei verschiedenen Formen erhalten werden, entweder als eine feinflockige Masse oder in dichten korkähnlichen Stücken, in letzterer Form insbesondere, wenn das Acetylen bei etwas höherem Druck zur Wirkung kommt. Der Übergang des Acetylens in Cupren erfolgt so gut wie verlustlos; 4 kg Carbid liefern 1 kg Cupren. Die erste ausgedehnte Verwendung dieses Materials und damit seine Einführung in die Technik ergab sich durch seine Verwendung als Sprengstoffkomponente³⁾.

Während z. B. im Dynamit auf 1 Teil Kieselgur, 3 Teile Nitroglycerin kommen, kann 1 Gewichtsteil polymeres Acetylen mit 2 Teilen Nitroglycerin zu einer vollkommen trocken erscheinenden Masse vereinigt werden. Diese Sprengstoffmischung zeichnet sich gegenüber dem Dynamit nicht nur durch den bedeutend höheren Nitroglyceringehalt aus, sondern bietet auch den Vorteil, daß der Träger verbrennlich ist, und somit statt als inerte Masse Wärme zu verschlucken, den Sauerstoffüberschuß des Nitroglycerins aufnimmt. Dem entspricht die günstige Sprengwirkung.

Ebenso wie für Dynamit kann Cupren auch an Stelle fein verteilter Kohle oder anderer organischer Stoffe als Kohlenstoffträger für Schwarzpulver — Ammonsalpeter — oder Perchlorsprengstoffe dienen, z. B. durch Aufsaugung von Lösungen der Sauerstoffträger, so daß nach dem Trocknen ein Explosivstoff erhalten wird, der eine sehr weitgehende und gleichmäßige Mischung von Sauerstoffträger und verbrennlichem Stoff zeigt. Wässrige Salzlösungen werden allerdings nicht ohne weiteres vom Carben aufgesaugt, wohl aber bei Hinzufügung sehr geringer Mengen Benetzungsmittel; es genügt z. B. weniger als ½ % Türkischrotöl, um eine gesättigte Perchloratlösung vollständig zur Aufsaugung zu bringen. Dagegen werden flüssige Luft, starke Salpetersäure oder starke Perchlorsäure ebenso wie Nitroglycerin ohne Benetzungsmittel aufgenommen.

Die bisher wichtigste Anwendung des Carbens als Sprengstoffkomponente ist seine Benutzung als Patronenfüllung⁴⁾ für das Sprengen mit flüssigem Sauerstoff.

Wegen der außerordentlich großen Oberflächenentwicklung wird der flüssige Sauerstoff nicht nur in weitaus größeren Mengen aufgesaugt, sondern auch sehr viel langsamer abgegeben als durch sonstige Kohlenstoffträger, und dementsprechend kann man so Patronen herstellen von größerer Lebensdauer und wegen der großen Verbrennungswärme und leichten Verbrennlichkeit des Carbens auch von hoher Brisanz. Das Verfahren hat sich in ausgedehnten praktischen Versuchen, die die Sprengluft-Gesellschaft Berlin durchgeführt hat, bestens bewährt.

D. Holde, Berlin: „Über Anhydride höherer aliphatischer Fettsäuren“.

Die synthetisch aus den höheren Fettsäuren, d. h. den Hauptbestandteilen der natürlichen Fette auf verhältnismäßig einfache Weise, z. B. durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid zu gewinnenden Anhydride sind, theoretisch betrachtet, reine neutrale Fettkörper, die im Gegensatz zu allen sonstigen als Fettersatz vorgeschlagenen Körpern, wie Äthylester, Glykolester usw., keine körperfremden Stoffe enthalten. Da sie ebenso gut resorbierbar sind wie die natürlichen Glyceridfette, aber wesentlich höher als diese schmelzen, worin ein gewisser Vorzug bei der Verarbeitung zu Speisewecken bestehen könnte, und das bei ihrer Gewinnung aus den natürlichen Fetten abfallende Glycerin für technische und kosmetische Zwecke frei wird, so schien das weitere Studium dieser Körperklasse vom wissenschaftlichen und praktischen Standpunkte aus interessant. Einer praktischen Anwendung der Anhydride stand bisher der zu hohe Herstellungspreis sowie ihre noch zu leichte Zersetzlichkeit in freie Säuren bei Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit entgegen, obwohl sie bei gut geleiteter Herstellung ohne besondere Vorsicht der Aufbewahrung wochenlang bei Benutzung als Salatöl, zum Teil auch als Bratöl durchaus befriedigten.

Die Herstellung ist in Gemeinschaft mit J. Tacke, C. Wilke und C. Schmidt wesentlich verbessert und verbilligt worden, und dürfte auch noch weiterhin vervollkommen werden. Ebenso ist die Herstellung mittels Phosgen aus den fettsauren Salzen bearbeitet und verbessert worden. Die Bedingungen der Zersetzlichkeit sind zunächst gegenüber heißem Wasser, kalter verdünnter Lauge und 25 % iger Salzsäure studiert worden und werden weiterhin mit Rücksicht darauf erforscht werden, wie der Zersetzlichkeit beim Aufbewahren am ehesten zu begegnen ist.

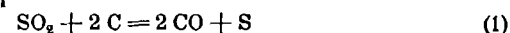
Die früher hergestellten Anhydride reiner höherer Fettsäuren waren fast sämtlich infolge ungenügender Reinigungsmethoden unzulänglich rein und zeigten daher nicht die theoretischen Schmelzpunkte. Es gilt nach aller bisherigen Neudarstellung die Regel, daß

die Anhydride höher als die zugehörigen Fettsäuren und ganz bedeutend höher als die zugehörigen Glyceride schmelzen. In der elektrischen Leitfähigkeit zeigen sich zwischen den Anhydriden und den Fettsäuren in äquimolekularer Verdünnung in Aceton oder Pyridin keine Unterschiede. Jedoch scheint Brassidinsäure und deren Anhydrid etwas höhere Leitfähigkeit zu besitzen als die stereoisomere Eruksäure und deren Anhydrid, worüber noch weitere Versuche im Gange sind.

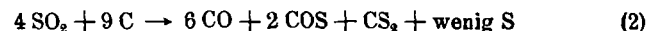
In Gemeinschaft mit Kokinos ist auch die Einwirkung von Phosgen auf rizinösaures Natrium geprüft worden, wobei Chlorkohlensäureester der Rizinölsäure bzw. deren Anhydride zu entstehen scheinen, welche durch Einwirkung von Ammoniak oder Diphenylamin in die entsprechenden Urethane übergehen dürften. Auch für die Physiologie der Fette und wichtige Veränderungen derselben, z. B. den Vorgang des Trocknens und des Ranzigwerdens dürfte die Kenntnis der Anhydride wichtige Erkenntnisse liefern, wie schon ein Teil der bisherigen Arbeiten gezeigt hat.

B. Rassow, Leipzig: „Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle“. (Nach Versuchen von Konrad Hoffmann.)

Die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Kohlenstoff ist schon mehrfach studiert worden. Am genauesten von Berthelot, der sie durch die Gleichungen



und

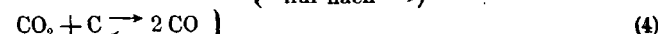
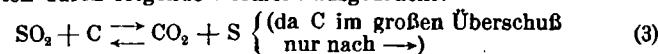


ausgedrückt hat.

Danach hätte man annehmen sollen, daß nur wenig unter 50% des Schwefelgehalts des Schwefeldioxyds in Schwefelkohlenstoff übergeführt werden könnte.

Unsere Versuche haben ergeben, daß die Reaktion sehr viel komplizierter ist und daß jener Prozentsatz niemals erreicht wird oder auch erreicht werden kann.

Von den vielen in Betracht kommenden Reaktionen werden die wichtigsten durch folgende Formeln ausgedrückt:



Bei sehr langsamer Strömungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds tritt kein Schwefelkohlenstoff auf, weil infolge der langdauernden Einwirkung überschüssiger Kohle hauptsächlich die Reaktion (1) verläuft, und daher die Reaktion (5) den größten Teil des Schwefels beansprucht. Durch Steigerung der Temperatur ändert man daran nichts, es vermehrt sich nur die Menge des freien Schwefels.

Bei mittleren Strömungsgeschwindigkeiten beginnt die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei 700°, bei 850° erreicht sie ihr Maximum, so zwar, daß 35% des eingebrachten Schwefels als Schwefelkohlenstoff entweichen. Dann sinkt die Beteiligung des Schwefelkohlenstoffs auf etwa 22% des Schwefels bei 1000°. Bei noch höheren Temperaturen steigt die Tendenz des Zerfalls sowohl des Schwefelkohlenstoffs sowie des Kohlenoxysulfides, so daß hauptsächlich Kohlenoxyd und freier Schwefel erhalten werden.

Eine technische Ausnutzung der durchgeprüften Reaktionen zur Gewinnung von Schwefelkohlenstoff aus Schwefeldioxyd und Kohle ist somit nicht möglich.

Die quantitative Trennung der Reaktionsprodukte: Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ist Berthelot und anderen Bearbeitern der Reaktion nicht gelungen. Stock und Seelig haben eine solche auf die verschiedene Geschwindigkeit der Reaktion dieser Gase mit Natronlauge aufgebaut, die aber für unsere Arbeiten zu zeitraubend war. Wir haben die Trennung daher folgendermaßen durchgeführt:

Schwefel wurde in Glaswolle zurückgehalten, in C_2S_2 gelöst und nach dessen Verdunsten gewogen; Schwefelkohlenstoff wurde als Additionsprodukt an Triäthylphosphin gewogen; Kohlenoxysulfid und Kohlendioxyd wurden gemeinsam ab-orbiert durch $\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2$.

Lösung unter Bildung von $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ und Calciumcarbonat. Am-

moniumthiocarbaminat wird durch Wasserstoffsperoxyd glatt (eine vorübergehende intensive Gelbfärbung blieb unaufgeklärt) zu Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat resp. Calciumsulfat und Calciumcarbonat oxydiert. Calciumcarbonat wird abfiltriert, in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge zurücktitriert. SO_2 wird als BaSO_4 gewogen; SO_2 -Gehalt auf die äquivalente Menge CO_2 umgerechnet und von dem CO_2 aus Gesamtkohlensäure abgezogen.

Kohlenoxyd im Endgas, dessen Volumen aus dem Gewicht des abgelaufenen Absperrowassers bekannt ist, nach Hempel mit ammoniakalischer Cuprichlorid-Lösung ab-orbiert. Diese Methode ergab sehr gut untereinander stimmende Werte.

B. Rassow, Leipzig: „Über Formylcellulose“. (Nach Versuchen von Paul Döge[†].)

Gemeinsam mit W. Beck habe ich ein Verfahren zur Acetylierung von Cellulose ausgearbeitet, bei dem das sonst regelmäßig benutzte

³⁾ D. R. P. 352838 v. 14. 1. 1919 u. 352839 v. 1. 3. 1919.

⁴⁾ W. 54414 IV. 78c v. 10. 1. 1920, ausgelegt 17. 7. 1922.

Essigsäureanhydrid durch ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Natriumacetat ersetzt wurde.

Da ein Anhydrid der Ameisensäure nicht bekannt ist, wurde eine analoge Mischung von Phosphoroxychlorid und Natriumformiat zusammen mit Ameisensäure von 95% zur Formylierung von Cellulose erprobt. Wir erhielten so Formylcellulosen, die sich von einem sehr weit abgebauten Cellulosemolekül ableiten; ihr Gehalt an Ameisensäure ist schwankend; er steigt bis zu 30%. Läßt man das Natriumformiat aus dem Reaktionsgemisch fort, so bilden sich in kürzerer Zeit Formylcellulosen von meist noch höherem Formylgehalt, die sich aber von noch stärker abgebauter Cellulose ableiten.

Ähnliche Produkte erhält man nach den Vorschriften der Patentliteratur; am günstigsten sind die, bei denen Hydratcellulosen mit Ameisensäure ohne Zuhilfenahme von Kondensationsmitteln behandelt werden.

In allen Fällen wirkt die Ameisensäure nicht nur veresternd, sondern auch hydrolysierend, und diese Hydrolyse muß vorausgehen, wenn Veresterung überhaupt stattfinden soll.

Die Formylcellulosen sind nicht nach einfachen molekularen Verhältnissen aufgebaut und erreichen niemals die Zusammensetzung eines Triformiats. Meist liegen die Werte zwischen denen von Mono- und Diformiat.

Alle Arten von Formylcellulosen lösen sich in konzentrierter Chlorkinklösung und starker Ameisensäure, wobei die letztere zugleich eine formylierende Wirkung ausübt. Die Produkte mit höherem Formylgehalt lösen sich mehr oder weniger leicht in Phenol, Pyridin, Acetin, Milchsäure und 50%iger Essigsäure. Mit Phenol kann man Trennungen in hoch und niedrig formylierte Anteile durchführen.

Die Formylcellulosen sind sehr unbeständig. Schon bei dem Einführen der Reaktionsgemische in Wasser, und besonders bei längerem Auswaschen der abgeschiedenen Produkte wird reichlich Ameisensäure abgespalten, so daß, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden, schließlich fast reine Hydratcellulosen erhalten werden. Die Gegenwart von Wasserstoff- oder Hydroxylionen beschleunigt den Zerfall sehr beträchtlich. Auch wenn man Alkohol als Fällungsmittel benutzt, findet eine Aufspaltung unter Bildung von Äthylformiat statt, die zu dessen Bildung notwendige Ameisensäure wird der Formylcellulose entzogen. Diese Reaktion verläuft besonders schnell, wenn Katalysatoren (Phosphoroxychlorid und Sulfurylchlorid) zugegen sind. Auch beim Aufbewahren an der Luft findet die Abspaltung von Ameisensäure aus Formylcellulose statt. Ebenso beim Stehenlassen mit reinem Wasser. Im letzteren Falle ist die Zersetzung fein verteilter Formylcellulose nach einigen Wochen praktisch vollständig. Damit stimmt überein, daß manche Muster von technischer „Formylcellulose“ fast keine Ameisensäurereste mehr enthalten.

Die Zersetzung von Ameisensäureestern der Cellulose nimmt einen ganz analogen Verlauf wie die der Ester einfacher Alkohole. Durch Reihen von Versuchen, die mit Äthyl- und Isoamylformiat durchgeführt und die durch Kurven illustriert wurden, konnte dieses Verhalten bestätigt werden.

F. Zernik, Berlin-Wilmersdorf: „Die Veredlung der Naphthensäure“¹⁾.

Naphthensäure wird bei der Reinigung des Roherdöles als lästiges Abfallprodukt gewonnen; sie hat ihres abschleichen und lange anhaltenden Geruches halber bisher nur beschränkte Anwendung gefunden, obwohl ihre schmierseifenartigen Alkalisalze ein vorzügliches Waschvermögen besitzen. Vortr. ist es gelungen, zum ersten Male eine wirklich geruchlose Naphthensäureseife herzustellen, die weder auf damit gewaschenen Geweben noch auf der menschlichen Haut irgendwelchen Geruch hinterläßt. Die gereinigte Naphthensäure und ihre wasserlöslichen Salze und noch mehr verschiedene aus ihr neu hergestellte geruchlose Ester erwiesen sich als wirksame Heilmittel gegen Krätze und andere parasitäre Hauterkrankungen. Da Naphthensäure selbst nicht unbedeutende antiseptische Eigenschaften besitzt, eignet sie sich auch zur Herstellung von Desinfektionsmitteln vom Typ des Lysols und Kreolins, derart, daß an Stelle der üblichen Fett- oder Harzseifen Naphthensäureseife verwendet wird. Es gelang ferner, aus Naphthensäure bis zur Farblosigkeit helle Kunstharze herzustellen, die dem Kolophonium äußerlich völlig gleichen, es aber in vieler Beziehung übertreffen und sich im übrigen hinsichtlich Härte, Elastizität und Löslichkeit beliebig abstimmen lassen. Aus diesen Harzen kann man weiterhin ausgezeichnete Lacke und auch Kunstwachse herstellen. Die betreffenden Arbeiten wurden unter Leitung des Vortragenden im Laboratorium der Erdöl- und Kohle-Verwertung A.-G., Berlin, ausgeführt und sind durch Patentanmeldungen weitgehend geschützt.

C. Paal, Leipzig: „Über die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds“.

Die in Gemeinschaft mit Albert Proß ausgeführte Untersuchung bildet die Fortsetzung der Arbeiten über die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart des nach dem Paalschen Verfahren dargestellten kolloiden Platins, Iridiums und Osmiums (Ber. 49, 548). An Stelle der drei vorgenannten Metalle trat das auf gleiche Weise dargestellte kolloide Palladium, das als Hydrosol und

als Gel, auf feinpulveriges Calciumcarbonat niedergeschlagen, zur Anwendung gelangte. Die Versuche wurden wie mit den drei anderen Platinmetall-Hydrosolen in einer mit Glasbürette verbundenen Paalschen Schüttelerte ausgeführt. Kohlenoxyd und Sauerstoff wurden in dem der Gleichung $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ entsprechenden Volumenverhältnis verwendet. Das als Katalysator dienende in der Erde befindliche Palladiumhydrosol enthielt die zur Bindung des entstehenden Kohlendioxyds erforderliche Menge Natronlauge. Die katalytische Wirksamkeit des Palladiums bei gewöhnlicher Temperatur (17–20°) erwies sich derjenigen des schon untersuchten Platins, Iridiums und Osmiums um das mehrhundertfache überlegen und führte stets zu einer quantitativ verlaufenden Oxydation des Kohlenoxyds. Die angewandten Palladiummengen bewegten sich zwischen 0,001 und 0,1 g. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Palladiummenge zu, jedoch nicht im gleichen Verhältnis. Bei Verwendung von 0,001 g Palladium wurden 94,65 ccm Kohlenoxyd in 170 Minuten quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert. Bei einem Mengenverhältnis des Katalysators von 0,001:0,01:0,1 g verhielten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten wie 1:2,67:4,7. Die Konzentration der Palladiumhydrosole war bei Anwendung gleicher Palladiummengen nur von geringem Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit, dagegen verläuft diese völlig proportional der Konzentration des Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisches. Ein Überschuß des einen oder anderen Gasbestandteils im Gasgemisch wirkt lediglich als Verdünnungsmittel und vermindert daher die Reaktionsgeschwindigkeit. Erhöhung der Temperatur (Versuche bei 20°, 30°, 40°, 50° und 60°) bedingt eine Beschleunigung des Oxydationsverlaufes. Da jedoch der mit steigender Temperatur erhöhten Reaktionsfähigkeit die abnehmende Diffusionsgeschwindigkeit des Gasgemisches entgegenwirkt, so beträgt der Temperaturkoeffizient nur ungefähr 0,5. Das Alter der verwendeten kolloiden Palladiumpräparate — es kamen frischbereitete und solche, die sechs und sieben Jahre alt waren, zur Verwendung — ist ohne wesentlichen Einfluß auf ihre katalytische Wirksamkeit. Auch bei mehrmaliger Anwendung zur Kohlenoxyd-Oxydation war eine Abschwächung der Wirksamkeit des Palladiumhydrosols nicht wahrnehmbar, ebensowenig auch bei länger dauernder Vorbehandlung des Katalysators mit reinem Kohlenoxyd. Dagegen verliert mit Kohlenoxyd vorbehandeltes kolloides Palladium mehr oder minder vollständig seine Fähigkeit als Wasserstoffüberträger. Durch Behandlung mit Sauerstoff erlangt es wieder seine ursprüngliche Wirksamkeit. Der Nachweis vom Hydroperoxyd oder Ameisensäure als Zwischenprodukt bei der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds gelang nicht. Wie das Palladiumhydrosol verhielt sich auch das auf feinpulverigem Calciumcarbonat niedergeschlagene Palladium-Gel, dessen katalytische Wirksamkeit nur wenig geringer war wie die des Palladium-Hydrosols.

Liesche, Seelze bei Hannover: „Chemisches Apparatewesen und technologischer Unterricht“.

Die Ausstellung, die mit der diesjährigen Naturforscherversammlung verbunden ist, bietet einen eindringlichen Einblick in die Bedeutung des Apparatewesens für die forschende und die angewandte Naturwissenschaft.

Die chemische Apparatur im besonderen hat durch die drei bisherigen Ausstellungen „Achema“ gelegentlich der letztjährigen Hauptversammlungen des Vereins deutscher Chemiker einen fördernden Einfluß erfahren mit einem von Jahr zu Jahr wachsendem Erfolg. Immer mehr entwickelt sich das chemische Apparatewesen zu einem wichtigen Zweige der angewandten Chemie, der mit zunehmender Notwendigkeit eine besondere systematische Behandlung in Literatur und Unterricht erfordert. Es tritt hiermit ein Problem der chemischen Technologie, das von dem Göttinger Professor der Ökonomie, Johann Beckmann, der ihr den Namen gegeben, in seinem Entwurf einer „allgemeinen Technologie“ 1806 erfaßt und, wenn auch unvollkommen, verfolgt worden ist, auf.

Eine auf der Höhe der heutigen Zeit stehende „allgemeine chemische Technologie“ würde den zweckentsprechenden Rahmen darstellen für eine grundlegende Behandlung des chemischen Apparatewesens.

Die chemische Technologie wird heute im Unterricht wohl fast ausschließlich in Form einer „speziellen Technologie“ dargeboten, wobei der Werdegang eines bestimmten Fabrikates geschildert wird und die hierfür notwendigen Manipulationen, Apparate, Maschinen an den betreffenden Stellen dieses Werdeganges beschrieben werden. In der speziellen chemischen Technologie tritt notwendigerweise das Stoffliche in den Vordergrund: das Apparative und Maschinelle erscheint als eine Reihe von zwar notwendigen und bedeutungsvollen, aber zufälligen Einschüben ohne gegenseitigen Zusammenhang.

Es besteht also das schon von Johann Beckmann erkannte Bedürfnis, neben eine spezielle Technologie eine allgemeine oder vergleichende Technologie zu stellen, die nach der Gleichheit und Ähnlichkeit der Manipulationen, Apparate und Maschinen angeordnet ist, welche verschiedenen stofflichen Umwandlungen dienen. Hierbei treten nun die chemischen Stoffe ihrerseits und ihre Reaktionen zurück und erscheinen als Anwendungsbeispiele für bestimmte Apparattypen.

Aus der Gegenüberstellung ergibt sich die gegenseitige Ergänzung beider Behandlungsarten: die allgemeine Technologie knüpft dort an, wo die spezielle Technologie in der Besprechung der Einzelprobleme aufhört, und umgekehrt.

¹⁾ Der Originalaufsatz mußte aus einem besonderen Grunde vor Erscheinen dieses Heftes veröffentlicht werden (ds. Ztschr. 35, 566 [1922]). Dennoch wird das Autoreferat der Vollständigkeit des Berichts halber wiedergegeben.

Für die mechanische Technologie hat die Entwicklung der vergleichenden Behandlung nach Johann Beckmann weitere Fortschritte gemacht, namentlich unter dem fördernden Einfluß des Hannoveraner Technologen Karl Karmarsch um die Mitte des vorigen Jahrhunderts. Die allgemeine mechanische Technologie berührt nun eine große Anzahl von Problemen, die für den technischen Chemiker von größter Bedeutung sind. Es fehlt auch nicht an besonderen, für die chemische Technik in Betracht kommenden Darstellungen. Es sei nur auf die apparativen und maschinellen Kapitel in Ullmanns Lexikon oder auf das ausgezeichnete Werk von A. Parnicke „Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik“ verwiesen.

Was aber bisher fehlt, ist eine allgemeine wirklich chemische Technologie, d. h. eine chemische Technologie, die die Gesichtspunkte der allgemeinen Chemie ihrer Systematik zugrunde legt, die ausgeht von der Art der chemischen und physikalisch-chemischen Prozesse und die günstigsten apparativen und maschinellen Bedingungen für ihren Ablauf entwickelt.

Eine solche allgemeine chemische Technologie würde das gesamte chemische Apparatewesen, Laboratorium- und Industrieapparate einheitlich umfassen.

Als ein sehr fruchtbares und umfassendes Einteilungsprinzip wird jedenfalls der Begriff der Phase im Gabbsschen Sinne dienen können: Vorgänge in einer homogenen, solche in einem kolloid-dispersen Phasengemisch, Vorgänge zwischen zwei oder drei Phasen, das Verschwinden vorhandener und das Auftreten neuer Phasen. Damit dürfte ziemlich erschöpfend die Mannigfaltigkeit der chemischen Prozesse und gleichzeitig der Zweck chemischer Apparate zusammengefaßt sein.

Für die Beurteilung des einzelnen Apparates, der einem bestimmten Vorgange dienen soll, bieten sich zunächst die beiden Kennzeichen: Material und Gestalt. Auch diese Einteilung ist erschöpfend, wenn wir in die Gestalt nicht nur die Dimensionierung der festen Teile, sondern bei maschinellen Vorrichtungen, wie Rührwerken, Drehtrommeln, Ventilen, Hähnen, ihre gegenseitige Bewegungsmöglichkeit mit einbegreifen.

Es ist nun im Einzelfall die Frage zu beantworten: Welche Forderungen stellt ein chemischer Prozeß an Material und Gestalt des Apparates, der für seine zweckmäßigste Durchführung dienen soll? Welche Anforderungen werden erstens an das Material gestellt in bezug auf seine chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit und seine Passivität oder auch seine chemische, etwa katalytische Mitwirkung?

Nach Erledigung der Materialfrage handelt es sich um solche naturgesetzlichen Bedingungen des chemischen Prozesses, die von der Gestaltung des Apparates abhängen. Welches sind der zweckmäßigste Bau und die zweckmäßigste Konstruktion?

Es leuchtet alsbald ein, daß es vornehmlich die physikalisch-chemischen Bedingungen sind, die hier die erste Rolle spielen. Denn die Dimensionierung bestimmt die linearen Entfernungen, die Oberflächen und die Inhalte in ihrem gegenseitigen Verhältnis, und es ist bekannt, eine wie verschiedenartige Bedeutung diese drei Größen für den chemischen Prozeß haben.

Die Entfernungen verlangen die Stoff- und Energiediffusion in homogenen Phasen; die Oberflächen ermöglichen Vorgänge zwischen verschiedenen Phasen; die Inhalte erhöhen die Chargen. Das Verhältnis zwischen Entfernungen, Oberflächen und Inhalten ist von der größten praktischen Bedeutung, denn es bleibt bei einfacher geometrischer Vergrößerung des Apparates nicht konstant, weil dem linearen Verhältnis der Entfernungen ein quadratisches der Oberflächen und ein kubisches der Inhalte entspricht. Hier liegt die Klippe, an der die Überführung eines im Laboratorium wohl ausgearbeiteten Prozesses in die Technik so oft scheitert. Ihre klare Erkenntnis würde manche Enttäuschungen vermeiden lassen.

Eine allgemeine chemische Technologie, deren Programm in ganz großen Umrissen angedeutet worden ist, würde ihren Stützpunkt in den Gesetzen der allgemeinen Chemie haben. Sie würde die Erfassung des jeweils Besten immer weniger der allmählich vorwärtstastenden, nur durch Fehlschläge belehrten Erfahrung überlassen. Ihre Hilfe ist die in den Naturgesetzen induktiv zusammengefaßte und präzierte, zur Erkenntnis gewordene Erfahrung, aus der sie durch mathematisch-logische Deduktion das Notwendige entnimmt.

Das Problem des „Besten“ läßt sich auf eine allgemeine Formel bringen, die durch Beantwortung folgender Frage gelöst wird: Wie wird mit dem geringsten Aufwand der größte Ertrag in einer dem betreffenden Zweck angemessenen Zeit erreicht? Die Zeit soll oft, aber nicht immer die kürzeste sein.

Der mathematisch Geschulte erkennt sofort, daß es sich um die Lösung von Maximal-Minimal-Aufgaben handelt, die im allgemeinen leicht zu lösen sind, sobald nur der richtige Ansatz gefunden ist.

Der richtige Ansatz ist aber häufig um so schwieriger, als er nicht ausschließlich Stoffkonstanten, Energie- und Zeitgrößen enthalten darf, sondern einem Prinzip unterworfen werden muß, das für jede chemische Apparatur ausschlaggebend ist, das Prinzip der Wirtschaftlichkeit.

Die Wirtschaft aber rechnet mit Werten, die sie in letzter Linie nicht an Naturmaßen, sondern am Geldmaß mißt.

Stoff und Energie bleiben konstant und geben bei ihrer Umwandlung immer einen größeren und geringeren Abfall. Der Ertrag kann den Verbrauch deshalb nie übersteigen.

Anders ist es mit den Werten. Die Wirtschaft fordert, daß der Wertertrag den Wertverbrauch in jedem Prozesse übersteigt; sie fordert gebieterisch eine Wertsteigerung. Der Krieg und seine Folgen lassen uns deutlich den verheerenden Einfluß einer Vernichtung von Wirtschaftswerten spüren.

Die Beurteilung der Zweckmäßigkeit eines chemischen Apparates muß also unter gleichzeitiger Berücksichtigung der naturgesetzlichen und der wirtschaftlichen Bedingungen geschehen. Die in das Exempel eingehenden Zahlen tragen nicht nur die wissenschaftliche Benennung, wie Kilogramm, Kalorien, Kilowattstunden, sondern alle Stoffmengen und Energiegrößen sind letzten Endes in Mark und Pfennigen auszudrücken.

In gewissen Grenzen können verschiedene Materialien dem gleichen Zweck oder ein Material verschiedenen Zwecken dienen und verschieden dimensioniert werden. Die gleiche Energiemenge kann nach Intensität und Kapazität verschieden zerlegt werden. Überall handelt es sich darum, die optimale Wahl, Zusammensetzung und Dimensionierung des Materials und die optimale Wahl der Intensitäts- und Kapazitätsfaktoren der Energie zu finden, um eine möglichst große Wertsteigerung im wirtschaftlichen Sinne zu erzielen. Das Gesagte kann in folgenden Thesen zusammengefaßt werden: Eine allgemeine chemische Technologie nimmt ihren Ausgangspunkt von der Wesensart des chemischen Prozesses; zeigt seine Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Bedingungen und legt dar, wie letztere durch die chemische Apparatur erfüllt werden.

Für die Beurteilung einer bestimmten Apparatur ist ihre Leistung zunächst im energetischen Sinne maßgebend. Das so herausgearbeitete naturgesetzliche Optimum ist aber schließlich dem wirtschaftlichen Optimum unterzuordnen.

Die Not der Zeit verlangt von der deutschen Wirtschaft die Wiederschaffung der ungeheuren, durch den Krieg und das Friedensdiktat verloren gegangenen Werte. Die chemische Industrie ist in hervorragendem Maße an dieser schweren Aufgabe beteiligt. Die Entwicklung dieses chemischen Apparatewesens ist geeignet, durch Ermöglichung neuer und Verbesserung alter Verfahren die Riesearbeit der notwendigen Wertsteigerungen zu erleichtern und abzukürzen. Das chemische Apparatewesen muß sich daher eine besondere Stellung in Literatur und Unterricht erobern. Seine wissenschaftliche und didaktische Behandlung geschieht am besten im Rahmen einer allgemeinen vergleichenden Technologie.

K. G. Jonas, Breslau: „Über neuere Ergebnisse von Ligninuntersuchungen“.

Vortr. führte die gegen die schon früher von ihm angezweifelte aromatische Natur des Lignins sprechenden Gründe an und entwickelte eine Reihe von Gesichtspunkten, die seine Anschauung stützten, nach der das Lignin ein Anhydro- und Reduktionsprodukt der Pentosen darstellt und als kondensierter Furankörper aufzufassen ist. Auf Grund der Ergebnisse seiner Arbeiten erklärte er sämtliche bisher aufgestellten Ligninformeln für unrichtig und verfrüht und verzichtete darauf, eine Formel aufzustellen, die dem von ihm angenommenen Furancharakter des Lignins Rechnung trägt, da die Abbauprobe des Lignins bisher kein eindeutiges Bild ergeben haben, wenn sich auch die Abspaltung eines Furankomplexes aus dem isolierten, nicht mehr mit den üblichen Mitteln hydrolysierbaren Lignin durchführen ließ und Bernsteinsäureanhydrid in den Oxydationsprodukten des Lignins nachweisbar war.

Nach Ansicht des Vortr. ist die Frage nach der Struktur des Lignins zurzeit noch nicht gelöst, und die Beweise der größeren Berechtigung der einen oder andern Anschauung müssen erst noch erbracht werden. Keinesfalls läßt sich nach Lage der Dinge die von verschiedenen Seiten mit großer Bestimmtheit vertretene Anschauung rechtfertigen, daß die aromatische Natur des Lignins zweifellos erwiesen sei. Zum mindesten wird man zugeben müssen, daß gute Gründe auch für die Berechtigung der vom Vortr. vertretenen Auffassung vorliegen, zu deren Stützung weitere Versuche im Gange sind.

F. Löwe, Jena: „Über optische Betriebskontrolle“.

Um gleichmäßig gute Ware zu erzeugen, zieht die Industrie alle zweckmäßigen Hilfsmittel heran. Einkauf bester Rohstoffe, Benutzung der geeignetsten Maschinen und der vorteilhaftesten Fabrikationsmethoden genügen aber noch nicht, um das hohe Ziel zu erreichen. Es kommt darauf an, alles Minderwertige während des Fabrikationsganges so früh als möglich zu erkennen und sofort auszuschneiden, und das allmählich entstehende Erzeugnis Schritt für Schritt zu prüfen, so daß bei der letzten Prüfung, derjenigen der fertigen Ware, kein Ausschuß erkennbar ist.

Diese fortlaufende Prüfung ist die Betriebskontrolle. Sie hat eine große Fülle von physikalischen Beobachtungs- und Meßverfahren in den Dienst gestellt, chemische, mechanische, elektrische, akustische und optische. Eine Auswahl der optischen Methoden der Betriebskontrolle, wie sie in Betrieben der chemischen und keramischen Industrie, in Eisenhütten und optischen sowie feinmechanischen Werken, im Maschinenbau und der Textilindustrie, im Gärungsgewerbe wie in der Zuckerindustrie, kurz in allen Zweigen der Industrie üblich sind, bildete den Gegenstand des Vortrags, der durch zahlreiche Abbildungen der jüngsten Modelle von Prüfgeräten optischen Charakters erläutert wurde.

Die Längenmessungen zur Prüfung von Längen, Dicken oder Tiefen werden mit Meßmikroskopen, Tiefentastern und Feinmeß-

schraublehren auf Hundertstel Millimeter genau ausgeführt; der Komparator, der Werkstattstickenmesser und das Optimeter liefern dagegen noch das Tausendstel Millimeter, das man im Gesichtsfelde des Optimeters z. B. abzählen kann wie die Zinken an einem Kamm; die genannten Apparate dienen vorwiegend der dauernden Nachprüfung der Lehren, mit denen wiederum der Arbeiter jedes einzelne Stück einer Serie gleichartiger Teile, z. B. Spindeln, prüft. — Mit Kolorimetern wird in der Stahlindustrie der Kohlenstoffgehalt, der den Stahl vom Eisen unterscheidet, festgestellt, oder der Mangan-gehalt in Spezialstählen. Die Mälzereien prüfen die Färbekraft ihrer Produkte in gleicher Weise. Der Farbenmesser setzt die Textil-industrie, die Lackfabriken und Papierfabriken in den Stand, dauernd gleichmäßig gefärbte Ware herzustellen, oder andererseits das Ausbleichen neuer Farben zahlenmäßig zu verfolgen.

Die Polarimeter zeigen in Zucker-, Malz-, Stärkelösungen die Konzentration an, die z. B. durch Eindampfen zu-, durch Vergärung abnimmt und geben dem Leiter des Betriebes Tag und Nacht wertvolle Winke für die Betriebsführung.

Das Spektroskop meldet minimale Spuren von Verunreinigungen, z. B. einen Gehalt von $\frac{1}{1000}$ Blei in sonst reinem Kupfer, untrüglich durch markante Spektrallinien; als Beleg für Streitfälle oder für Forschungszwecke dienen die photographischen Aufnahmen der Spektren mit Hilfe moderner Spektrographen, die in der Film- und Plattenindustrie die Qualität neuer Emulsionen aufs sorgfältigste registrieren. Seltene Mineralien, Staub, verraten ihre Zusammensetzung dem kundigen Spektroskopiker. — Die große Gruppe der Refraktometer dient eigentlich zur Messung der Lichtbrechung von Gläsern, Ölen, Lösungen usw., aber diese theoretisch anmutende physikalische Zahl hat einen eminent praktischen Wert; sie gibt Aufschluß über die Reinheit oder Verfälschung von Rohprodukten, z. B. Ölen, über den Konzentrationsgrad von Lösungen, über Wasserzusatz zur Milch, über die Stammwürze von Bieren, den Wassergehalt von Zuckersäften, Sirup, Kunsthonig, Marmelade. Eine verfeinerte Form der Refraktometer macht von der Erscheinung der Interferenz Gebrauch — Interferometer —, um mit einer tausendmal höheren Genauigkeit die Reinheit von Gasen, etwa von elektrolytisch hergestelltem Wasserstoff, oder die Anreicherung der Betriebsluft an geruchlosen, aber gefährlichen Bestandteilen oder die Annäherung der Luftzusammensetzung, z. B. in Betriebsräumen mit Ätherdampf, an der Grenze der Explosionsgefahr, nachzuweisen, schließlich zur Vermeidung von Betriebsstörungen durch allmähliche Veränderungen des verarbeiteten Gasgemisches oder durch Undichtheit von Leitungen.

Die Ermittlung der Wärmeausdehnung von Glasschmelzen durch Interferenzmessungen schuf die Grundlagen für die deutsche Thermometerindustrie und die Herstellung des Geräteglases für Chemiker. Zu den allerfeinsten Längenmessungen im Maschinenbau dient der Interferenzkomparator, mit dem man das $\frac{1}{1000}$ mm mühelos noch in 20 Teile teilen kann. So verhilft ein Zweig der Physik, die messende Optik, an ihrem Teile der gesamten Industrie zu einer wirksamen, unbestechlichen Betriebskontrolle, der Grundlage für die Erzeugung von Qualitätsware. In der Diskussion wurde bekanntgegeben, daß die erwähnten Apparate mit ganz wenigen Ausnahmen in der Ausstellung „Industrie und Wissenschaft“ vorhanden sind.

Abteilung 6:

Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen in Gemeinschaft mit den landwirtschaftlichen Versuchsstationen.

F. Honcamp, Rostock: „Die Amide in ihrer Bedeutung für den Pflanzenfresser“.

Die allgemeine Anschauung, daß die Amide das Eiweiß nicht ersetzen können, trifft auf die Wiederkäuer nicht zu. Stickstoffhaltige Verbindungen nichteiweißartiger Natur, einem am verdaulichen Eiweiß armen, an leicht löslichen Kohlenhydraten jedoch reichem Futter zugelegt, wirken nach den bisherigen Untersuchungen beim Wiederkäuer zum mindesten eiweißersparend. Man erklärt sich diese Tatsache in der Weise, daß für die zahlreichen in den Mägen und Därmen der Wiederkäuer hausenden Mikroorganismen die Amide eine bessere Stickstoffnahrungsquelle sind als die Eiweißstoffe, und daß infolgedessen bei reichlichem Vorhandensein von Amid in Futter die Bakterien diese als Stickstoffquelle bevorzugen und das eigentliche Eiweiß verschonen. Weiterhin nimmt man an, daß die Amide von den im Magen-Darmkanal hausenden Bakterien assimiliert und zu Bakterieneiweiß aufgebaut werden, welches dann wiederum an einer anderen Stelle des Verdauungsschlauches resorbiert wird. Die Bakterien würden hiernach aus gewissen Amid und leicht löslichen Kohlenhydraten direkt eine Eiweißsynthese vollziehen und das so gebildete Bakterieneiweiß wenigstens teilweise an die Stelle des eigentlichen Futtereiweißes treten.

Bei dem derzeitigen Mangel an eiweißreichen Futterstoffen, bedingt durch die Unmöglichkeit, solche wie früher aus dem Auslande einzuführen, gewinnt heute die Frage nach dem Nährwert der Amide für das landwirtschaftliche Nutzvieh eine um so größere Bedeutung, wenn es gelingen sollte, solche in größerer Menge im Inlande selbst zu gewinnen oder herzustellen. Es ist zuerst W. Völitz gewesen, welcher die Aufmerksamkeit auf das Amid der Kohlensäure, den Harnstoff, hingelenkt hat. Die von W. Völitz mit einem ausgewachsenen Hammel und drei Lämmern ausgeführten Untersuchungen haben zu dem Ergebnis geführt, daß der Harnstoff sehr

wohl geeignet ist, die Rolle des Nahrungseiweißes im Stoffwechsel der Wiederkäuer zu übernehmen. Zu dem gleichen Resultat kam F. Honcamp bei ebenfalls mit Hammeln ausgeführten Stoffwechselversuchen. Zu weniger günstigen Ergebnissen kam A. Morgen, welcher jedoch annimmt, daß bei der Verwertung des Harnstoffes sowohl Individualität als auch Alter der Tiere eine gewisse Rolle spielen, ebenso wie auch der in der betreffenden Futterration noch vorhandene Gehalt an Reineiweiß in Betracht zu ziehen sei.

Bei Versuchen mit Harnstoffverfütterung als Eiweißersatz sind jedoch bei milchgebenden Tieren fast durchweg gute Resultate erzielt worden. A. Morgen fand in zwei größeren, mit Schafen und Ziegen durchgeführten Versuchsreihen, daß in einer normale Mengen Reineiweiß enthaltenden Ration ein teilweiser Ersatz des Reineiweißes durch Harnstoff bis zu etwa 30–40% ohne erhebliche Schädigung der Produktion möglich sei. Weiterhin konnte J. Hansen in umfangreichen Versuchen mit Milchkühen feststellen, daß Harnstoff zu einem sehr eiweißarmen, aber an Stärkewert ausreichendem Futter eine Erhöhung der Milch- und Fettmenge hervorrief, so daß die Möglichkeit eines Ersatzes von Eiweißstickstoff durch Harnstoff unbedingt angenommen werden muß. Dagegen scheint der Harnstoff die Lebendgewichtszunahme weniger günstig zu beeinflussen als Eiweiß. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen kam auch F. Honcamp sowohl bei exakten Stoffwechselversuchen als auch bei praktischen Fütterungsversuchen mit Milchkühen.

Selbstverständlich wird die Frage eines wenigstens teilweisen Eiweißersatzes durch Harnstoff zunächst noch weiterer exakter Untersuchungen bedürfen, bis sie vollständig geklärt ist, und die Harnstoffverfütterung der landwirtschaftlichen Praxis allgemein empfohlen werden kann. Das Problem der Überführung des elementaren Stickstoffes der Luft in Harnstoff ist heute bereits auch in technischer Beziehung gelöst. Bestätigen die weiteren Untersuchungen die Möglichkeit eines, wenn vielleicht auch nur teilweisen Ersatzes von Eiweiß durch Harnstoff bei der Fütterung der Wiederkäuer, so würde man mit Hilfe des Stickstoffes der Luft tierisches Eiweiß erzeugen können. Was dieses für die Ernährung des deutschen Volkes bedeuten würde, bedarf wohl keiner Erläuterung.

G. Fingerling, Leipzig: „Die Bestimmung der Cellulose in Futtermitteln“.

Bekanntlich kommt der Rohfaser bei der Bewertung der Futtermittel nach der Keilnerschen Stärkelehre eine große Bedeutung zu, denn je höher der Rohfasergehalt eines Futtermittels ist, um so geringer ist der Produktionswert desselben. Diese Bewertungsweise basiert auf der Bestimmung der Rohfaser nach der Weender-Methode. Da indessen die Weender-Rohfasermethode Stoffgruppen — Pentosen und Lignin — einschließt, deren exakte Bestimmung durch die Fortschritte der letzten Jahrzehnte möglich geworden ist, erscheint es geboten, mit dem Begriffe der „Rohfaser“ zu brechen und den Gehalt eines Futtermittels an Cellulose, Pentosanen und Ligninen zu bestimmen. Für die Bestimmung der Pentosane und Lignine besitzen wir die vorzüglichen Verfahren von Tollens resp. Willstätter. Dagegen fehlt uns für die Bestimmung der Cellulose noch eine Methode. Die bisher vorgeschlagenen Methoden haben versagt, entweder weil die nach ihnen bestimmte Cellulose Pentosen oder Lignine einschließt, oder weil sie die Cellulose angreifen. Ich habe mich daher bei meinen Versuchen von dem Gedanken leiten lassen, nach einer Methode zu suchen, die die Freilegung der Cellulose erlaubt, so daß sie unverändert gelöst und alsdann wieder zur Ausfällung gebracht werden kann. Als ideales Lösungsmittel für Cellulose ist das sogenannte Schweizer-Reagens altbekannt. Da es aber die von den inkrustierenden Stoffen umhüllte Cellulose einestells nicht anzugreifen vermag, andererseits die Lignine mit ausgefällt werden, wenn die aufgelöste Cellulose wieder gefällt wird, mußten die Lignine hydrolytisch so weit gespalten werden, daß sie sowohl die Lösung der Cellulose nicht hinderten, als auch bei der Cellulosefällung in Lösung blieben. Zu gleicher Zeit mußten aber auch die Pentosen, die gleichfalls an der Bindung der Cellulose beteiligt sind, so weit abgespalten werden, daß sie die Auflösung der Cellulose nicht hinderten. Da sie bei der Fällung der Cellulose aus ihrer Auflösung in Kupferoxydammoniak nicht mitgefällt werden, war ihre Entfernung leicht zu erreichen. Die hydrolytische Spaltung der Pentosen- und Ligninverbindungen der Futtermittel ist erreichbar durch Behandeln mit Wasserdampf bei 5 Atm. Druck oder noch besser durch Glycerin. Wir verfahren in der Weise, daß wir 2,5 g eines Futtermittels mit 55 ccm Glycerin $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 210° erhitzen, alsdann filtrieren und den ausgewaschenen Rückstand mit 250 ccm Schweizer-Reagens versetzen. Alsdann wurde durch Glaswolle filtriert, in 100 ccm der Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd die Cellulose gefällt und nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen. Die auf diese Weise erhaltene Cellulose entspricht in analytischer Beziehung den zu stellenden Anforderungen.

G. Lakon, Hohenheim: „Über den Einfluß der Ernährung auf die Entwicklung der Pflanze“.

Nach einer kurzen historischen Einführung in das Thema bespricht Vortr. den Einfluß der quantitativen Zusammensetzung der Nährsäfte auf die Entwicklung und morphologische Ausgestaltung der Pflanze. Jede Änderung in der Form der vegetativen Organe (Jugend- und Folgeform, Heterophyllie), sowie der Übergang zur

Bildung reproduktiver Organe, ist auf Änderungen in der quantitativen Zusammensetzung der Nährstoffe zurückzuführen. Letztere hängt wiederum von den äußeren Bedingungen ab. In der gänzlich verschiedenen Aufnahme des Kohlenstoffs durch die grünen Blätter einerseits und des Wassers nebst Nährsalzen durch die Wurzel andererseits, sowie in der verschiedenen Beeinflussbarkeit dieser beiden Prozesse durch die äußeren Bedingungen ist die große Abhängigkeit der quantitativen Zusammensetzung der Nährstoffe, und zwar des Verhältnisses der organischen Substanz zu den anorganischen Nährsalzen von den äußeren Faktoren begründet. Neben den direkten machen sich auch indirekte Wirkungen geltend. So hat das Licht bekanntlich direkt den Einfluß auf die Bildung organischer Substanz; für das Verhältnis der letzteren zu den Nährsalzen macht sich indessen auch eine indirekte Wirkung des Lichtes geltend, indem dieses die Wachstumstätigkeit hemmt und somit den Verbrauch der entstehenden organischen Substanzen einschränkt. Folgen den sonnigen Tagen infolge starker Wärmeausstrahlung kalte Nächte, so wird die Wachstumstätigkeit vollends unterbunden, während die Assimilation weitergeht, was zu einem relativen Überwiegen der organischen Substanz führen muß. Ähnlich haben wir auch bei der Feuchtigkeit eine direkte und eine indirekte Wirkung. Die Bodenfeuchtigkeit hat eine direkte Wirkung auf die Nährsalzaufnahme, während die Luftfeuchtigkeit durch Beeinflussung der Wachstumstätigkeit, besonders der Streckung, den Verbrauch organischer Substanz reguliert und somit indirekt in das Verhältnis der beiden Stoffkategorien zueinander eingreift: allgemeine Erhöhung der Feuchtigkeit führt demnach durch direkte und indirekte Einwirkung zu einer Verschiebung des Verhältnisses der organischen Substanz zu den Nährsalzen zugunsten der letzteren. Wir können durch sinngemäße Konstellation der äußeren Bedingungen die Ernährung und somit auch die Entwicklung der Pflanze in bestimmte Bahnen lenken. Bei keinem der verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze können wir schlechthin von „guter“ oder „schlechter“ Ernährung sprechen, wenn die Pflanze bei sämtlichen Stadien gleichmäßig gut gedeiht. Der Unterschied zwischen einem unfruchtbaren, vegetativ üppig wachsenden Obstbaum und einem anderen reichtragenden Individuum derselben Art kann nicht auf die „Güte“ der Ernährung zurückgeführt werden. Der Unterschied liegt vielmehr darin, daß bei dem einen relativ die Bodenernährung, bei dem andern, dem fruchttragenden Individuum die organische Ernährung überwiegt.

Die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen Entwicklung und Ernährung, und der Abhängigkeit der letzteren von den äußeren Bedingungen ist auch für die Aufgaben der praktischen Pflanzenkultur von größter Bedeutung. Auch der Forschung der Pflanzenkrankheiten werden neue Wege gewiesen. Daß die Pflanze in den verschiedenen Stadien der Entwicklung auch verschieden gegen schädliche äußere Eingriffe empfindlich sich zeigt, ist allgemein bekannt. Wenn gleich die verschiedene anatomische Beschaffenheit der morphologisch verschiedenen Entwicklungsstadien diese Verschiedenheiten bis zum gewissen Grade zu erklären vermag, einen tieferen Einblick gewinnen wir erst bei Berücksichtigung der verschiedenen quantitativen Zusammensetzung der Nährstoffe. Dieselbe ist für das Auftreten von Parasiten von großer Wichtigkeit. Das Studium des Zusammenhanges einer bestimmten parasitären Krankheit mit einem bestimmten Verhältnis der organischen Substanz zu den Nährsalzen in der Pflanze wird uns lehren, welche Kulturmaßnahmen notwendig sind, um dieses Stadium nach Möglichkeit abzukürzen oder auch seinen Charakter abzuschwächen und somit auch die Pflanze vor dem Befall zu schützen.

M. Popp, Oldenburg: „Die Bedeutung einer Magnesiadüngung für unsere Kulturpflanzen“.

Seitdem Willstätter festgestellt hat, daß das Magnesium ein unentbehrlicher Bestandteil des Chlorophylls ist, welches die ganze Assimilationstätigkeit der Pflanze erst ermöglicht, ist man von der Notwendigkeit und Unentbehrlichkeit des Magnesiums für die Pflanze überzeugt. Jedoch bildet das im Chlorophyll enthaltene Magnesium nur einen kleinen Teil der von der Pflanze aufgenommenen Magnesiummenge. Es wird daher dem Magnesium zweifellos noch eine andere Rolle im Pflanzenwachstum zukommen, und man vermutet, daß es dazu bestimmt ist, den Transport der Phosphorsäure aus dem Boden in die Pflanzenorgane zu erleichtern, vielleicht gar zu ermöglichen. Stand so die Unentbehrlichkeit des Magnesiums für das Pflanzenwachstum fest, so galt es, die Frage zu prüfen, ob eine Düngung der Pflanze durch Magnesia erforderlich ist. Vortragender hat diese Frage durch mehrjährige Vegetationsdüngungsversuche eingehend studiert und benutzte dazu als Versuchsboden einen leichten Sandboden und einen Hochmoorboden und als Versuchspflanzen Raygras, Winterroggen, Tomaten und Kartoffeln. Die Düngung war so gewählt, daß zu einer Kalisalzdüngung eine Beidüngung mit verschiedenen Magnesiasalzen in verschiedener Stärke erfolgte. Für eine ausreichende Grunddüngung war selbstverständlich auch Sorge getragen. Die Ergebnisse der umfangreichen Versuche lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen. Eine Beidüngung von Magnesiasalzen verschiedener Art zu verschiedenen Kalisalzen hat weder auf Sandboden, noch auf Moorboden den Ertrag verschiedener Pflanzen wesentlich beeinflusst. Dieser Ertrag wird vielmehr durch die physiologische Reaktion der angewandten Düngemittel entscheidend beeinflusst. Der prozentische Magnesia-gehalt der Ernte wurde durch eine Kalidüngung nur unwesentlich

verändert. Auch eine Beidüngung von Magnesia in Form verschiedener, teils physiologisch saurer, teils alkalischer Salze hatte gleichfalls kaum einen Einfluß auf den prozentischen Magnesia-gehalt der Ernten. Der prozentische Gehalt der Ernte an Magnesia ist in den bisher vorliegenden Tabellen häufig unrichtig angegeben, so daß eine Nachprüfung dieser Werte dringend erforderlich ist. Die verschiedenen Pflanzen vermögen die im Boden vorhandene Magnesia in verschiedenen Graden auszunutzen. Die geringste Ausnutzungsfähigkeit zeigen die Getreidearten. Die Ausnutzung der Bodenmagnesia wird durch eine Düngung mit physiologisch sauren Kalisalzen nur wenig beeinflusst, physiologisch alkalische Salze vermögen sie herabzudrücken. Durch eine Beidüngung der Magnesiasalze wird die Ausnutzung der Kalisalze nur dann beeinflusst, wenn die physiologische Reaktion der Salze in Wirkung tritt. Es muß angenommen werden, daß so gut wie alle Kulturböden hinreichende Mengen an Magnesia besitzen, um den Bedarf unserer Kulturpflanzen zu decken. Eine Düngung mit Magnesia erscheint danach überflüssig.

H. Kappen, Bonn-Poppelsdorf: „Die Neutralsalzzersetzung durch Humusstoffe“.

Vortr. berichtete über die Fortsetzung seiner Arbeiten über die Aciditätsformen der Böden. Er kam zu dem Ergebnis, daß die von ihm und anderer Seite (Sven Odén) bezweifelte Fähigkeit saurer Humusstoffe, echte Neutralsalze zu zersetzen und die Basis daraus zu binden, tatsächlich besteht. An vier Humussäurepräparaten von verschiedener Herstellung (aus Torf, Braunkohle, Zucker und Hydrochinon) konnte die Erscheinung der Neutralsalzzersetzung zweifelsfrei festgestellt werden. Adsorptionsverdrängung nach Sven Odén spielt keine Rolle dabei.

Außer zur echten Neutralsalzzersetzung sind die Humussäuren aber auch zur Austauschacidität befähigt, die darin besteht, daß beim Zusammenkommen mit Neutralsalzlösungen die Kaliumionen dieser Lösungen mit Aluminium- und Eisenionen der Humussäuren in Austausch treten, wodurch in der Neutralsalzlösung eine saure Reaktion hervorgebracht wird. Vorbedingung für die Entstehung der Austauschacidität bei den Humussäuren ist, daß sie erst mit austauschfähigen ein- und zweiwertigen Ionen beladen werden, bevor die die Austauschacidität hervorbringenden Aluminium- und Eisensalzlösungen mit ihnen in Berührung kommen.

Die Auffassung von van der Spek, daß es sich bei dieser von Kappen als Austauschacidität bezeichneten Art der Neutralsalzzersetzung durch die Humusstoffe nicht um Austausch von Aluminium- und Eisenionen sondern um Austausch von Wasserstoffionen handele, und daß die hierbei entstehende freie Säure nachträglich erst Ton-erde und Eisenoxyd auflöse, wird von Kappen an der Hand früherer Versuchsergebnisse widerlegt.

Es lassen sich also vier chemisch und pflanzenphysiologisch voneinander verschiedene Aciditätsformen der Böden unterscheiden, nämlich in der Reihenfolge ihrer Schädlichkeit:

1. Die aktive Acidität, bei der freie Säuren oder sauer reagierende Salze mit Wasser aus dem Boden ausgezogen werden können.
2. Die echte Neutralsalzzersetzung, bei der die Basis des Salzes gebunden und eine starke Säure freigesetzt wird.
3. Die Austauschacidität, bei der im Austausch gegen die Kationen der Neutralsalzlösung Aluminium- und Eisenionen in die Lösung gehen.
4. Die hydrolytische Acidität, bei der der Boden nur die Fähigkeit besitzt, hydrolytisch spaltbare Salze unter Bindung ihres basischen Anteils zu zersetzen.

Die Aciditätsformen 1 und 2 treten nur bei Humusböden auf, 3 und 4 außer bei Humusböden auch bei den Mineralböden. Unter natürlichen Verhältnissen ist die früher einfach als Neutralsalzzersetzung durch Humusstoffe bezeichnete Erscheinung stets eine Kombination der 2. und 3. Aciditätsform.

B. Heinze, Halle: „Über den Anbau der chinesischen Ölbohne (Soja hispida) in unserem eigenen Lande und ihre Bedeutung für unsere Volkswirtschaft und für die Volksgesundheit“.

In den jetzigen schweren Zeiten müssen überall neue Hilfsquellen für eine möglichst ausreichende und gesunde Ernährung der Bevölkerung und der Nutztiere erschlossen werden, oder schon vorhandene Quellen besser als bisher auszunutzen gesucht werden. Eine solche wertvolle Hilfsquelle ist die chinesische Ölbohne oder Sojabohne (Soja hispida), jene uralte Hülsenfrucht und Nutzpflanze der genügsamen Bevölkerung Ostasiens, die zweifellos mit der Zeit auch bei uns in Deutschland eine vorzügliche Nutzpflanze abgeben wird.

Schon nach den vielen älteren Versuchen (vor nahezu 50 Jahren) namentlich von Haberlandt und Wein bei uns im Deutschen Reiche und in Altösterreich ist die Anbaumöglichkeit dieser ungewöhnlich wertvollen Frucht selbst in unseren nördlicheren Gegenden vorhanden, und nach den mannigfachen neueren Erfahrungen der letzten 15–20 Jahre seitens zahlreicher Versuchsansteller kann der regelrechte Anbau der neuen Bohne als gesichert gelten, so daß man ihn allmählich nur noch in größeren landwirtschaftlichen Betrieben überzuführen braucht. Die schon anfangs vielversprechenden Versuche wurden nach dem Tode von Haberlandt und Wein leider nicht planmäßig fortgeführt, und bald hörte man überhaupt nichts mehr von solchen Versuchen. Alle einschlägigen Arbeiten wurden in den einzelnen Schichten der Bevölkerung, wie auch von

den staatlichen, landwirtschaftlichen und städtischen Behörden und von den botanischen und landwirtschaftlichen Versuchsanstalten jahrzehntelang stark vernachlässigt; sie werden leider auch heute nirgends genügend gewürdigt; andernfalls hätte sich der Anbau dieser eiweißreichsten und fettreichsten Hülsenfrucht schon längst erheblich ausdehnen müssen. Erst die immer mehr steigende Ernährungsnot unseres Volkes scheint uns allmählich zu einem verstärkten Anbau dieser wichtigen Frucht mit ihrer vielseitigen Verwertung zu zwingen. Die Ölbohne ist auch sehr reich an Nährsalzen, und ist obendrein die kalkreichste Hülsenfrucht und weiterhin die lezithinreichste Frucht, die wir unter den Nutzpflanzen kennen. Als Pflanze hat sie vor anderen Früchten verschiedene große Vorzüge, wie große Widerstandsfähigkeit gegen Frost (bis zu 8°C), und gegen Trockenheit, selbst gegen längere Dürre, Anbaumöglichkeit auf den verschiedensten Bodenarten, vor allem auch auf sehr armen Sandböden, gute Verträglichkeit mit sich selbst und geringer Befall durch pflanzliche und tierische Schädlinge. Für den praktischen landwirtschaftlichen und gärtnerischen Betrieb genügend früh (Mitte August bis Mitte September) reifende Sorten sind vorhanden. Bei reichlicher und richtiger Düngung, rechtzeitiger Bestellung, erfolgreicher Impfung, richtiger Standweite und guter Pflege sind auch die Erträge befriedigend. Die Ölbohnen geben schon jetzt im Durchschnitt 8–10 Ztr. Korp pro Morgen und werden bei besserer Zucht später auch noch mehr geben. Dabei haben wir aber in der Ölbohne (mit 40–48 % Eiweiß und 18–25 % Fett in der Trockenmasse) eine Frucht, die fast dreimal so wertvoll ist wie Erbsen und gewöhnliche Gartenbohnen. Hasen und Kaninchen können großen Schaden anrichten, aber nur bei kleinen Flächen und kurzstengelligen Sorten. An einigen Stellen der Provinz Sachsen und auch anderseits wurden heuer schon Flächen von 6–20 Morgen mit Ölbohnen bestellt; meist sind es allerdings noch kleinere Anbauflächen. Bessere Förderung der Anbauversuche durch landwirtschaftliche, staatliche und städtische Behörden, wie auch durch die industriellen Werke wäre sehr erwünscht und lohnend zum Wohle des Volkes und des Staates. Die Ölbohne ist übrigens die beste Stickstoffsammlerin und weist nach Strokosch unter allen Nutzpflanzen die beste Arbeitsleistung auf.

Der volkswirtschaftliche und gesundheitliche Wert der chinesischen Ölbohne ist ein ungewöhnlich hoher, sie ist eine überaus wertvolle Nutzpflanze. Die Ölbohne ist aber nicht nur ein sehr gutes Nahrungsmittel, sondern auch ein gutes Heil- und Kräftigungsmittel in vielen Krankheitsfällen und ein gutes Vorbeugungsmittel gegen viele Krankheiten, sowie ein guter Rohstoff für verschiedene gewerbliche Zwecke. Sie ist ferner als grüne Pflanze und reife Bohne ein sehr gutes Kraftfuttermittel und kann obendrein auch als Gründungspflanze genutzt werden. Auch für die Gesundheitspflege der Tiere wird die Ölbohne mit der Zeit große Bedeutung gewinnen, unter anderm namentlich wegen ihres hohen Gehaltes an Kalk und vor allem an Phosphorsäure in Gestalt von Lezithin (etwa 2 %). Die bei der Ölgewinnung erzielten Preßkuchen (siehe später) bilden ein wertvolles und schon lange hochgeschätztes Futtermittel. Das Schrot der unverarbeiteten Bohnen bildet ein sehr gutes Kraftfuttermittel für Mast- und Milchvieh, ebenso zur Aufzucht von Jungvieh; es wird besonders auch zur Schweinemast empfohlen. Bei der Fütterung des Milchviehes mit Ölbohnen erhält man (nach älteren Versuchen, die schon vor 40 Jahren gemacht wurden) nicht nur eine größere Menge Milch, sondern auch eine gehaltreichere (fettreichere) Milch, wie bei der Verfütterung der sonst gebräuchlichen Kraftfütterstoffe.

In ihrem wichtigsten Anbaubetriebe in Ostasien (in China und Japan) wird die Ölbohne in großer Menge, namentlich auch zur menschlichen Ernährung herangezogen. Im besonderen werden dort unter Mitwirkung von geeigneten Schimmelpilzen aus den Körnern leichtverdauliche feste Würzen, Käsearten und Tunken (die sogenannte Sojasoßen) zu Speisen aller Art bereitet. Auch bei uns wurden vor dem Kriege schon mancherlei Nahrungs- und Genußmittel aus eingeführten Ölbohnen erzeugt, wie z. B. Mehle, Milch, Käse, wurstähnliche Aufstriche, billige, geringe Schokoladen, geringer Kakao, wohlschmeckender Kaffee, zusammen mit anderen Mehlen Kraftbrot und Kuchen, feiner Zwieback, wie auch mancherlei besondere Nährmittel für Zucker- und Nierenkranke, Blutarmer, Nervenkrankte, Darm- und Magenkrankte. Mit Gemüse (namentlich mit Tomaten) lassen sich sehr gute Mischgerichte herstellen. Sehr schmackhaft sind sogenannte „gefüllte Tomaten“. Aus Blättern, Hülsen und Wurzeln läßt sich Tee bereiten, der auch gesundheitlich unsere Beachtung verdient.

Besonders wichtig dürfte nach den langjährigen Erfahrungen von Sanitätsrat Dr. Neumann und anderen Ärzten mit der Zeit die Ölbohnenkost oder die verschiedensten Nährmittel aus der neuen Hülsenfrucht für Frauen in der Zeit der Mutterschaft und während der Stillzeit werden, bei denen die Milchbildung mangelhaft ist und oft schon nach kurzer Zeit ganz aufhört.

Aus den Körnern der Ölbohne werden auch Öle gepreßt, die einmal als Brennöl und Speiseöl und dann auch zur Seifenbereitung und Farbenerzeugung verwandt werden können. Vor dem Kriege wurden diese Öle auch schon vielfach auf Pflanzenbutter (Margarine) mit verarbeitet. Die Preßfutter dienen meist als Futtermittel, werden aber in Ostasien hie und da auch gegessen.

Nach allen neueren Erfahrungen muß jedenfalls immer wieder betont werden, daß der Anbau der Ölbohne als äußerst wertvolle Fett- und Eiweißfrucht in unserem eigenen Lande in verstärktem Maße allmählich ebenso gelingen wird, wie einst der Anbau der Kartoffel und Zuckerrübe und in neuerer Zeit der Anbau der Lupine und Serradella auf leichten und schwereren Böden überall da, wo deren Anbau betriebswirtschaftlich angebracht ist und gut lohnt. Der Anbau muß gelingen, wenn er von allen Seiten endlich so gefördert wird, wie es bei der großen, immer mehr steigenden Not unseres deutschen Volkes für seine Gesundheit und Gesunderhaltung notwendig ist. Da die Ölbohne auch auf Sandboden sehr gut gedeiht, so wird sie voraussichtlich in manchen Gegenden schon bald mit der Lupine als Körnerfrucht in Wettbewerb treten.

Th. Sabalitschka, Berlin-Dahlem: „Über die Fähigkeiten der grünen Pflanzen, Formaldehyd im Dunkeln zu Zucker und Stärke zu polymerisieren“. (Der Vortrag erscheint demnächst im Wortlaut in dieser Zeitschrift.)

Assimilation ist die Umwandlung anorganischer Substanz im Pflanzenkörper zu organischer, zu Pflanzensubstanz. Der Ammoniak- und Nitrostickstoff wird zu Eiweiß, die Kohlensäure zu Kohlehydrat usw. Der Entdecker der Kohlensäureaufnahme durch die Pflanzen ist der Holländer Ingenhous. Später erkannte dann Sachs, daß die Verarbeitung der von den Pflanzen aus der Luft aufgenommenen Kohlensäure in den Chlorophyllkörnern erfolgt, und daß dort als erstes sichtbares Zeichen Stärke auftritt. Somit war die Ausgangssubstanz und das Endprodukt der pflanzlichen Kohlensäureassimilation gefunden, ebenso der Ort der Assimilation. Über die Zwischenprodukte der Metamorphose von Kohlensäure zu Stärke sind wir bis heute noch im unklaren. Es ist aber wohl verständlich, daß die Stärke aus einem niederen Kohlehydrat entsteht, z. B. aus der Glucose. Wie aber vorher die Kohlensäure in Stärke umgewandelt wird, das zu entscheiden ist schwieriger. Daß zur Reduktion der Kohlensäure zum Kohlenstoff oder zum Kohlehydrat, das ja letzterem gleichwertig ist, die Lichtenergie nötig ist, ist bekannt.

Als Zwischenprodukt der Umwandlung von Kohlensäure zu Kohlehydrat nahmen die einzelnen Forscher an Ameisensäure, Oxalsäure, Glykolaldehyd und Formaldehyd. Die Formaldehydassimilationshypothese verdankt ihre Entstehung A. v. Baeyer, den die Formaldehydkondensation von Butlerow dazu anregte. Trotz häufiger Versuche ist es bis heute nicht gelungen, Formaldehyd in den Pflanzen aufzufinden; dagegen zeigen die von R. Willstätter und A. Stoll ausgeführten Untersuchungen des Assimilationskoeffizienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$, daß bei der Reduktion ein Zwischenprodukt von

höherer Oxydationsstufe als der Formaldehyd frei nicht vorkommen kann, was für die Formaldehydassimilationshypothese spricht. Verschiedentlich versuchte man auch, die Pflanzen mit Formaldehyd zu ernähren. Diese Versuche waren aber nicht eindeutig, sie halten auch der Kritik nicht stand, da sie im Licht ausgeführt wurden und auch die Feststellung unterblieb, wie die Pflanzen den Formaldehyd festhielten. Der Chemiker vermißt bis heute noch den Nachweis, daß die Pflanze im Dunkeln, d. h. ohne Energiezufuhr, Formaldehyd zu Zucker und Stärke polymerisieren kann. Sabalitschka führte nun neuerdings mit Hilfe einer besonderen Apparatur den oberirdischen Teilen der Kapuzinerkresse unter Abschluß von Kohlensäure Formaldehyd im Dunkeln zu, ohne daß sich die Wurzeln in der Formaldehydatmosphäre befanden. Dabei konnte er beobachten, daß die mit Formaldehyd behandelte Pflanze wesentlich mehr Zucker und Stärke enthielt als die Kontrollpflanze, welcher unter sonst gleichen Versuchsbedingungen Formaldehyd nicht zur Verfügung stand. Dasselbe Ergebnis brachten ähnliche Versuche mit der Wasserpest, *Elodea canadensis*. Der Zucker- und Stärkegehalt wurde auf chemischem Wege ermittelt und bei der Kapuzinerkresse berechnet auf gleiche Blattflächen und auf gleiche Blattfrischgewichte, bei der Wasserpest auf gleiche Trockengewichte. Die Kapuzinerkresse und die Wasserpest können somit im Dunkeln Formaldehyd zu Zucker und Stärke polymerisieren. Dies spricht für die Richtigkeit der Baeyerschen Assimilationshypothese, nach der Formaldehyd ein Zwischenprodukt ist bei der Umwandlung der Kohlensäure zu Stärke im Pflanzenkörper.

Abt. 7: Pharmazie und pharmazeutische Chemie in Gemeinschaft mit der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft.

H. Thoms, Berlin: „Chemische Vererbung in Pflanzenfamilien“.

Vortr. erörterte diese Frage unter Anführung von Beispielen aus der Familie der Rautengewächse, der Rutaceen. Besonders in den Blüten und Früchten verschiedener Vertreter dieser Familie finden sich spezifische chemische Bestandteile, die zu den Ketonen und Cumarin-Cumarinderivaten gehören, deren Vorkommen die nahe Verwandtschaft der Familienmitglieder beweist. Aber auch in Familien, die den Rautengewächsen nahesteht, wie den Aurantioideae, wozu die Orangen, Bergamottfrüchte, Zitronen gerechnet werden, finden sich die genannten oder ähnliche Bestandteile. Wenn die Botaniker in der Entwicklungsreihe für die jüngere oder spätere Form der Rutaceen ansehen, so wird diese Auffassung durch die Feststellung chemischer Inhaltsstoffe gestützt. Auch hier zeigt sich eine Umformung derselben, die vermutlich darin erblickt werden

kann, daß aus anfänglich unsymmetrisch gebauten Substanzen symmetrische sich bilden.

In den Bestandteilen der Wurzeln der einzelnen Familienmitglieder der Rautengewächse konnten nach diesbezüglichen Arbeiten des Vortr. chemische Zusammenhänge bisher nicht aufgefunden werden. Er hat sich besonders eingehend mit den Bestandteilen der den Rautengewächsen angehörenden Diptamwurzel (*Dictamnus*), einer alten, früher viel gebrauchten Arzneidroge beschäftigt und darin mehrere bisher unbekannte Stoffe, unter anderem ein Alkaloid, ein Laktone und die nicht unerhebliche Menge von 3,5 % Rohrzucker aufgefunden.

A. Tschirsch, Bern: „Über die Wachs-, Harz- und Farbstoffbildung bei den Cocciden“.

Die Cocciden sind eine Abscheidung der Insekten, die sich durch ihre Farbstoffbildung auszeichnet und deren Arten von anderen Insekten aber besonders reichlich auch Wachs bilden. Einige Gattungen sind oder waren wertvolle Drogen, wie die als Farbstoffdroge wichtige Cochenillelaus (*Coccus cacti*), die auf *Opuntia coccinellifera* und einigen andern Opuntiaarten (*Opuntia Tuna* und *vulgaris*) lebt, und die Kermeslaus (*Kermes vermilio* = *Coccus infectiorius*), die *Quercus coccifera* bewohnt und die den ehemals als Arzneimittel wichtigen und viel verwendeten animalischen Kermes lieferten. Die *Confectio alkermes* stand in allen Arzneibüchern. Einige Arten saugen sich mit langen Rüsseln an den Wirtspflanzen fest und umgeben sich als Schutz gegen ihre zahlreichen Feinde, denen sie sonst schutzlos preisgegeben wären, mit einer dicken Harzhülle. Sie sind es, die die verschiedenen Formen des Stocklacks liefern. Hierher gehört in erster Linie die Stocklacklaus *Tachardia lacca* (Kerr) Blanch. (*Coccus lacca* Kerr, *Carteria lacca* sign.), die auf einer großen Zahl von vorderindischen Pflanzen vorkommt, aber deren Produkt besonders von *Buten frondosa*, *Schleichera trijuga*, *Zizyphus Jujuba* und *Zizyphus xylopyrus* gesammelt wird. Dann kommen noch *Pithecotobium Samam* (der Lackbaum von Burma), *Pterocarpus Marsupium*, *Shorea robusta*, *Albizia Lebbek*, *Terminalia tormentosa*, *acacia arabica* und anderen *Acacia*-arten, *Ficus bengalensis*, *Ficus religiosa* und anderen *Ficus*-arten, *Croton lacciferum* (*Aleurites laccifer*) und noch ein paar Dutzend anderer Pflanzen der allerverschiedensten Familien als Wirte der Stocklacklaus in Betracht, aber es ist noch nicht sicher, ob es sich immer nur um die eine Art *Tachardia lacca* handelt und nicht auch um andere Arten oder ob, wie Vortr. vermutet, die *Tachardia lacca* in mehrere biologische Rassen zerfällt. Man hat schon eine *Tachardia Fici* und eine *Tachardia Albizziae* unterschieden. Jedenfalls ist *Butea frondosa* der eigentliche indische Lackbaum und er trug denn auch von jeher den Namen *laksha*, der im Sanskrit „Hunderttausend“ bedeutet, was sich auf die riesige Menge von Läusen, die seine Zweige bedecken, bezieht, welcher Name dann von dem Baum auf das Produkt übertragen wurde, und in unserem Worte Lack noch heute erhalten ist. Der Name *Tachardia* wurde der Coccide zu Ehren von *Tachard* gegeben, dem die erste Beschreibung des Tieres zu verdanken ist (1710). In Java ist es wohl eine andere Art, welche den als *Gala-gala* bezeichneten javanischen Stocklack liefert, in Argentinien die *Tachardia argentina*, die den argentinischen, in Madagaskar die *Gascardia madagascariensis*, die den madagassischen Stocklack erzeugt. In Arizona bildet *Carteria Larreae* ein ähnliches Produkt. Die Stocklack bildenden Cocciden sind also über die ganze Erde verbreitet, aber nur in Vorderindien wird das Produkt in größtem Stile gewonnen und auf Schellack verarbeitet. Die Gewinnung und Verarbeitung ist oft beschrieben und abgebildet, z. B. in Tschirchs Buch über die Harze (Fig. 49 und 50) und neuerdings in einer Studie von Lindsay und Harlow (Report on lac and shellac in Indian forest records 1921). Da man in Indien jetzt darangegangen ist, sowohl die biologischen, anatomischen und systematischen, sich auf die Stocklackläuse beziehenden Fragen zu studieren, Zuchtungsanstalten anzulegen und die Untersuchungen in einem Zentrallaboratorium zu vereinigen, wandte sich der indische Biologe *Madhikassan* in Bangalore an mich, der ich ja den Stocklack bereits 1899 mit *Färner* weitgehend chemisch studiert hatte, mit der Bitte, die Bestrebungen der indischen Forscher zu unterstützen, und so habe ich denn, da mir die indische Regierung in Hyderabad alle Monate einen Korb Material zusandte und ich so die ganze Entwicklungsgeschichte des Stocklackes studieren konnte, die Untersuchung von neuem aufgenommen. Über die Bildung des Stocklackes sind wir jetzt im wesentlichen orientiert. Das Harz wird von über die ganze Oberfläche des Tieres verteilten Drüsen, das Wachs nur aus Drüsen der Glandularplatte in langen Fäden abgeschieden, der rote Farbstoff ist im Blute des Tieres gelöst, der gelbe ist Bestandteil des Harzes, in dem auch der Riechstoff sich findet. Alle Teile entstammen also dem Tierkörper, jeder ist ein Exsudat der Pflanze, etwa ausgeschieden infolge des Reizes, den das Tier ausübt. Da das Wachs und das Harz aliphatische Substanzen sind, ist ihre Bildung aus dem aus der Pflanze aufgenommenen Kohlehydrat- und Fettmaterial durch das Tier leicht verständlich. Schwieriger ist die Bildung der zu den Anthrachinonen also cyclischen Verbindungen gehörenden Farbstoffe zu erklären; da das Spektrum der Laccainsäure mit dem der Farbstoffe der roten Bakterien große Ähnlichkeit besitzt und in der *Tachardia* Bakterien vorkommen, besteht die Möglichkeit, daß diese es sind, die den Farbstoff bilden. Die Frage wird zurzeit in Indien geprüft, da in dem mir zugesandten Material die Bakterien abgestorben waren. Durch

die Wachsbildung bei der *Tachardia* wird aber noch eine andere Frage entschieden, nämlich die, ob die Insekten das Wachs bilden, oder nur aus von ihnen aufgenommenen Pflanzen Wachs umbilden. Im „Handbuch“ habe ich die Frage offengelassen. Sie kann auch nicht bei vagierenden Insekten, wie es die Bienen sind, entschieden werden, denn diese kommen mit so vielen wachshaltigen Materialien in Berührung, daß sie von jeder Tracht etwas davon heimbringen. Das ist nun bei der *Tachardia* ausgeschlossen. Sie sitzt am Zweige fest. Bei ihr kommen nur die durch den Saugrüssel aus der Pflanze aufgenommenen Kohlehydrate oder Fette als Ausgangsmaterialien für die Wachsbildung des Tieres in Betracht, nicht die Umbildung aufgenommenen pflanzlichen Wachses. Die Insekten besitzen also offenbar die Fähigkeit, Wachs zu bilden, jedenfalls besitzen sie die Cocciden, aber wir dürfen dies wohl verallgemeinern. So weit meine Untersuchungen reichen, ist das Wachs des Stocklackes verwandt mit dem der Cochenille und der Kermeslaus. Auch die Bildung des Harzes aus aus der Pflanze aufgenommenen Materialien, besonders Fetten, ist leicht verständlich, denn das Harz enthält ja als Hauptbestandteil die Aleuritinsäure ($C_{15}H_{29}O_5$), die ich schon 1899 als eine Oxyfettsäure erkannt habe und deren Konstitution *Harries* und *Nagel* neuerdings als die einer Trihydroxypalmitinsäure festgestellt haben. Und wie die Bildung des Stocklackes, so ist auch der Abbau im wesentlichen aufgeklärt. Er läßt sich nämlich glatt und elegant in folgender Weise abbauen. Der gepulverte Stocklack wird mit Wasser perkoliert, die rote Lösung mit Bleiacetat gefällt. In Lösung bleiben Eiweißstoffe und Zucker. Der violette Lack wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und dann auf dem Filter mit möglichst wenig Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden war, zerlegt. Aus der tiefroten Lösung kristallisiert die Laccainsäure ($C_{20}H_{41}O_{10}$) (*Dimroth* und *Goldschmidt*) in kleinen zu Drüsen vereinigten Blättchen aus, die nicht isolierbar sind. Sie liefert bei der Zinkstaubdestillation Anthracen und ist ein mit der Carminsäure verwandter prächtiger Anthrachinonfarbstoff, der mit dem Cochenillefarbstoff rivalisieren kann. Schon schwach salzsaure Lösung färbt Seide direkt an, welche Färbung völlig lichtecht ist und durch Einlegen in Lösungen verschiedener anorganischer Salze in alle Farben des Spektrums außer Grün verwandelt werden kann. Auch diese Farben sind lichtecht. Die mit Wasser sorgfältig ausperkolierte Droge wird nun mit Alkohol perkoliert, bis nichts mehr in Lösung geht. Die hierbei erhaltene Lösung des Harzes wird in mit Salzsäure angesäuertes Wasser langsam einfließen gelassen und das ausfallende Harz gewaschen und gepulvert. Das hellgelbe Pulver wird mit Sand gemischt und mit Äther im Soxhlet extrahiert. In Lösung geht neben etwas Harz der höchst eigenartige Riechstoff, der sublimierbar und kristallisierbar ist, sein Geruch tritt besonders beim Erwärmen hervor, und ein gelber Farbstoff, das Erythrolaccin (*Tschirsch* und *Färner*), das schon aus dem Rückstand des Ätherauszuges in gelben, langen, schmalen, fast nadelartigen Blättchen kristallisiert, die sublimierbar sind. Es ist ebenfalls ein Anthrachinonfarbstoff, aber zu Färbzwecken weniger brauchbar als die Laccainsäure. Das mit Äther extrahierte Harz wird in Alkohol gelöst und auf die schon oben erwähnte Aleuritinsäure verarbeitet. Ich erhielt die Säure in schönen, derben Tafeln. Über die Form, in der sie im Stocklackharz vorkommt, wird später berichtet werden. Bemerkenswert ist, daß Wachs und Harz in Beziehung zueinander und zu den Fettsäuren der normalen Reihe gebracht werden können, man braucht nur die Formeln untereinanderzusetzen:

Aleuritinsäure (Trioxypalmitinsäure)	$C_{15}H_{29}(OH)_3COOH$
Coccocerylsäure	$C_{30}H_{61}(OH)COOH$
Coccocerylalkohol	$C_{29}H_{59}(OH)_3$

Ist die Droge mit Alkohol erschöpft, so wird sie mit heißem Xylol ausgezogen. Aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten das Wachs. Ist auch dieses vollständig extrahiert, so gibt die Droge an verdünnte Natronlauge einen roten Farbstoff ab, der sich ähnlich wie Laccainsäure verhält und wohl nur eine Adsorptionsverbindung derselben ist. Mit dem näheren Studium der einzelnen, auf diese Weise isolierten Bestandteile des Stocklackes bin ich zurzeit in Verbindung mit Herrn *Ludy jun.* beschäftigt.

E. Laves, Hannover: „Über anorganische kolloidale Arzneimittel“.

Vortr. gab einen Überblick über die allgemeinen Eigenschaften der anorganischen Kolloide, besprach die Methoden ihrer Darstellung und die Methoden, sie haltbar zu machen, das heißt, sie vor dem Ausflocken zu schützen. Ihrer Zusammensetzung nach sind es 1. Elemente, von denen unter den Arzneimitteln besonders Silber, Gold, Fluor, Schwefel und Jod wichtig sind, 2. Hydroxyde, vor allem von Eisen, Mangan, Silber, Wismut, Silicium, Aluminium, 3. Salze, vor allem des Calciums, Eisens, Silbers. Grundbedingung für die Stabilität ist die Unlöslichkeit in der zweiten Phase, die in den meisten Fällen Wasser ist. Die Stabilität wird erhöht durch Gegenwart einer dritten Phase, was je nach Eignung ein mechanisches Dispersum, Salz oder ein anderes Kolloid sein kann, besonders wirksam haben sich natürliche organische Kolloide, wie Eiweiß, Kohlenhydrate, Schleimstoffe gezeigt. Auch ganz unlösliche Körper können durch Absorption ähnlich wirken, wie das Eintrocknen von essigsaurem Tonerde mit Stärke beweist; man erhält dieselbe dadurch wasserlöslich — genannt wird *Casil*, ein Präparat für Trockenbehandlung von Wunden, nässenden Ekzemen usw.

Eingehender wurden die Eisen-Eiweiß-Lösungen behandelt, nach denen der Eisengehalt erhöht wird bei guter Stabilität, und nach denen das Eisen-Eiweiß gegen Magenverdauung widerstandsfähig gemacht wird.

Auch das Tricalcol = Kalk-Eiweiß-Phosphat und Silicol = Kieselsäure-Eiweiß sowie Fluor-Calcium-Eiweiß, in denen die anorganischen Bestandteile höchst dispers kolloidal enthalten sind, wurden besprochen. Die Vorzüge der kolloiden Beschaffenheit vor den Salzverbindungen in der Therapie sind bessere Bekömmlichkeit, Geschmackslosigkeit und bessere Resorption, wie durch physiologisch-chemische Prüfungen für Eisen und Calcium nachgewiesen.

W. Küster, Stuttgart: „Über das Altern des Blutfarbstoffes“.

Der Vortr. glaubt aus seinen Versuchen mit dem eisenhaltigen Anteil des Blutfarbstoffes den Schluß ziehen zu können, daß beim Altern eines Tieres sein Blutfarbstoff selbst eine geringe Änderung seiner Eigenschaften erleidet, die sich im eisenhaltigen Teil widerspiegelt, der isoliert und der chemischen Untersuchung zugänglich gemacht werden kann. Da nun die Änderung im Aufbau gerade das Eisen des Blutfarbstoffes betrifft, durch das Eisen allein aber die Aufnahme des Sauerstoffs bedingt ist, wird es nicht unmöglich, daß wir den Grund für die Herabminderung der Energie der Lebensprozesse im Alter allmählich erkennen lernen werden, da diese ja von einer ausreichenden Versorgung mit Sauerstoff abhängen.

C. Paal, Leipzig: „Zur Kenntnis des kolloiden Silbers“.

Während das rubinrote und blaue Hydrosol des Goldes und Kupfers, durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium geschützt, sich in Gestalt ihrer „festen Hydrosole“ in haltbarer kolloidlöslicher Form darstellen lassen¹⁾, sind die analogen Adhäsionsverbindungen des rubinroten und blauen Silberhydrosols mit den vorgenannten Schutzkolloiden noch unbekannt. In Gemeinschaft mit A. Kohn hat der Vortr. diese beiden Formen des kolloiden Silbers sowohl als flüssige Hydrosole, als auch in festem, kolloidlöslichem Zustande unter Verwendung von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloide dargestellt. In fester Form wurden die rubinroten und blauen Silberhydrosole sowohl als Adhäsionsverbindungen mit den vorerwähnten beiden Natriumsalzen, als auch mit freier Protalbinsäure und Lysalbinsäure erhalten. Die beiden Hydrosole entstehen aus dem Silberoxydhydrosol auf Zusatz von Ammoniak und dem Reduktionsmittel, und zwar das rubinrote Sol durch Reduktion mit Hydrazin unter Zusatz von Ferrocyankalium, das blaue Sol mittels Hydrazins für sich, jedoch nur unter Einhaltung ganz bestimmter Konzentrations- und Mengenverhältnisse; andernfalls entstehen rotblaue oder rotorange oder violette Flüssigkeiten, d. h. es sind dann auch Kolloidteilchen von anderer als der roten oder blauen Form entsprechender Größenordnung vorhanden. Durch Fällung mit verdünnten Säuren erhält man die Adhäsionsverbindungen des roten oder blauen Silberhydrosols mit freier Protalbinsäure oder Lysalbinsäure, die in trockenem Zustande metallisch glänzende Lamellen und Körner bilden, die sich in alkalihaltigem Wasser wieder zu den ursprünglichen rubinroten oder blauen Hydrosolen lösen, die in der Farbe nicht von den analogen Hydrosolen des Kupfers und Goldes zu unterscheiden sind. Die festen Produkte enthalten bis über 80 % Silber. Beim Eindunsten dieser in alkalihaltigem Wasser gelösten Produkte hinterbleiben die Adhäsionsverbindungen des roten oder blauen Silberhydrosols mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali, die sich in Wasser wieder zu den ursprünglichen Hydrosolen lösen. In festem Zustande zeigen die silberreichen Produkte prächtigen Goldglanz und gleichen darin dem irreversiblen goldfarbigen Silber von Carey Lea. Durch Mischen von rotem und blauem Silberhydrosol entstehen violette Flüssigkeiten, aus denen sich die blaue Form durch Zentrifugieren mehr oder minder vollständig abscheiden läßt. In gleicher Weise entsteht durch Mischen des hochdispersen gelbbraunen Silberhydrosols²⁾ mit dem blauen Sol eine smaragdgrüne Lösung, die sich ebenfalls durch Zentrifugieren, wenn auch nicht vollständig, wieder in ihre Komponenten zerlegen läßt. Im Anschlusse an diese Versuche schien es von Interesse, auch das goldfarbige, irreversible, kolloide Silber von Carey Lea durch Zusatz von als Schutzkolloid wirkendem protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium in die reversible feste Form überzuführen, was auch ohne Schwierigkeit gelang. Die so erhaltenen festen Produkte mit über 96 % Silbergehalt, die sich im Gegensatz zum Carey Leaschen Silber in alkalihaltigem Wasser zu einem bräunlichroten Hydrosol lösen, zeigen jedoch in fester Form nicht mehr das Aussehen metallischen Goldes, sondern bilden metallische graugrüne Massen.

Aus Abt. 15: Geschichte der Naturwissenschaften und der Medizin.

A. Finkelstein, Bernburg: „Zur Urgeschichte der Metalle“.

Die ältesten Herde der Metallgewinnung sind goldführende Länder. Schon in der Übergangszeit von Stein zu Metall wurde Gold geschmolzen, obwohl die hierzu erforderliche Temperatur von 1100° die höchste ist, die bis zur Neuzeit erreicht wurde. Alle Metalle, die bei dieser Temperatur aus ihren Erzen zu gewinnen sind, sind sehr früh-

zeitig dargestellt und untereinander legiert worden, so daß wir nicht sagen können, welches Metall oder welche Legierung älter oder jünger ist. Dabei benützt die Goldschmiedekunst lange einen großen Vorsprung und die Erzeugung anderer Metalle erscheint als ihr Anhängsel. Sie werden vorzugsweise zu Schmuck verwandt. Die Verwendung zu Werkzeugen ist jünger, und die ältesten Metallwerkzeuge sind gegen die gleichzeitigen Steinwerkzeuge minderwertig. Erst in dem Maße, wie Stein zu großen Bauten verwendet wird, bürgern sie sich ein, offenbar dank der Möglichkeit, die stumpf gewordenen Schneiden rasch wieder zurecht zu hämmern. Die Stahlerzeugung hat andere technologische Grundlagen als die Erzeugung der älteren Metalle und Legierungen. Der Gebrauch des weichen und des meteorischen Eisens reicht tief in die Kupferzeit, erst der Stahl führt die Eisenzeit herbei.

Die Entwicklung in Amerika ist ein um 4000 Jahre verschobenes getreues Spiegelbild der Entwicklung in der Alten Welt.

Auf Grund dieser Tatsachen wird angenommen, daß das Feuer setzen goldhaltigen Gesteins zur Schmelzung der Edelmetalle geführt hat und die so gewonnene Technik hoher Temperaturen in planmäßigen Versuchen, nicht allein durch Zufall, zur Erzeugung der Metalle aus ihren Erzen. Aus der führenden Stellung des Goldes erklärt sich die lange Bevorzugung des Kupfers und Vernachlässigung des Eisens.

Aus Abt. 16: Anatomie, Histologie, Embryologie, Physiologie und physiologische Chemie.

F. Schanz, Dresden: „Biologische Wirkungen des Lichts“.

Wenn man Eiweißlösungen belichtet, so bilden sich in denselben auf Kosten der leichtlöslichen Eiweißkörper schwerlösliche. Diese Veränderungen werden erzeugt durch die besonders kurzwelligen Lichtstrahlen, die an ihnen die Fluorescenz veranlassen. In der Natur sehen wir, daß nicht nur das kurzwellige Licht biologische Vorgänge veranlaßt, auch die langwelligen Lichtstrahlen können biologisch wirksam werden. Ihre Wirksamkeit ist aber geknüpft an die Anwesenheit von Sensibilisatoren. Es sind dies Farbstoffe, die mit den Eiweißkörpern innige Verbindungen bilden. Es werden durch die Sensibilisatoren diejenigen Strahlen wirksam, die zur Farbe desselben komplementär sind. Wie lassen sich diese Vorgänge physikalisch erklären? In der Physik beschäftigt man sich jetzt viel mit lichtelektrischer Zerstreuung, mit dem sogenannten Hallwachs-Effekt. Hallwachs hat zuerst erkannt, daß das kurzwellige Licht aus den Stoffen, von denen es absorbiert wird, Elektronen herausschleudert. Diese lassen sich auffangen und messen. Solche Versuche hat Schanz vorgenommen und festgestellt, daß nicht nur die Sensibilisatoren, sondern auch die Eiweißkörper in hohem Maße lichtelektrische Zerstreuung zeigen. Um festzustellen, wie sich die lichtelektrische Zerstreuung der Eiweißkörper und der Sensibilisatoren gegenseitig beeinflussen, hat Schanz zuerst die lichtelektrische Zerstreuung an Sensibilisatorlösung festgestellt. Dann hat er diese in gleicher Weise verdünnt mit destilliertem Wasser und mit dialysierter Eiweißlösung. Es zeigte sich, daß durch den Zusatz der Eiweißlösung die lichtelektrische Zerstreuung der Sensibilisatorlösung viel mehr vermindert wurde als durch den Zusatz von destilliertem Wasser. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß angenommen werden, daß die aus dem Sensibilisator herausgeschleuderten Elektronen von den Eiweißmolekülen aufgefangen werden und an ihnen die Veränderungen erzeugen, wie sie Schanz im Reagenzglas festgestellt hat.

Wie haben wir uns die Veränderungen an den Eiweißmolekülen vorzustellen? Von den Elektronen, die das kurzwellige Licht aus den Molekülen herausschleudert, fällt ein Teil auf dasselbe Molekül zurück. Dadurch, daß es sich an einer anderen Stelle wieder anlegt, entstehen Umlagerungen im Molekül: Ein Teil legt sich an benachbarte Moleküle an. So kommt es zu weiteren Veränderungen an den belichteten Stoffen. Bei den kurzwelligen Strahlen werden diese Veränderungen direkt veranlaßt. Von den langwelligen Strahlen werden nur diejenigen wirksam, die der Sensibilisator absorbiert. Die von diesen Strahlen aus dem Sensibilisator herausgeschleuderten Elektronen erzeugen an den Eiweißkörpern dieselben Veränderungen, wie sie das kurzwellige Licht direkt erzeugt. Die Elektronen sind von sehr geringer Masse, und so kommt es, daß sich diese Veränderungen bei vielen Stoffen noch unserer Beobachtung entziehen. Den Veränderungen, die das Licht an Eiweißlösungen erzeugt, liegt nach Schanz dieser Prozeß zugrunde. Wir wissen jetzt, wie die Sonne als Motor eingreift in das Triebwerk alles irdischen Lebens. Wir kennen den Gang dieses Triebwerkes. Wir können mit Sensibilisatoren diesen beeinflussen.

Wenn diese Anschauung richtig ist, so muß auch dem Sehakt derselbe Vorgang zugrunde liegen. In einem Vortrage, den Schanz im vorigen Jahr in der gemeinsamen Sitzung der Wiener und der deutschen Ophthalmologischen Gesellschaft gehalten hat, hat er diesen Nachweis erbracht. Um tieferen Einblick in diesen elementarsten Prozeß in der Natur zu erlangen, müssen wir die Sensibilisationsvorgänge in den Formen besonders eingehend studieren, in denen sie dem Experiment leicht zugänglich sind. Solche Versuche hat Schanz jetzt ausgeführt. Er hat Pflanzen in Nährlösungen wachsen lassen und hat dann den Nährlösungen Sensibilisatoren zugesetzt. So ist es ihm gelungen, in der Juni- und Julisonne bei Pflanzen mit Eosin und Ery-

¹⁾ Paal, Ber. 85, 2257; Johanna Diemar, Dissertation Leipzig 1919. Kolloidtschr. 80, 88.

²⁾ C. Paal, Ber. 85, 2224.

throsin „Lichtschlag“ zu erzeugen. Wurden gleichzeitig gleiche Pflanzen mit demselben Sensibilisator in der Nährlösung ins Dunkle gestellt, so wuchsen sie etioliert, aber durch den Sensibilisator umbeeinflusst weiter, während die belichteten Pflanzen rasch zugrunde gingen. Wurden die Pflanzen nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt und mehr im Schatten gehalten, so kam es nicht zum Lichtschlag, es kam aber zu ganz charakteristischen Veränderungen bei den Pflanzen, denen Eosin zugesetzt war. Die Pflanzen blieben kleiner, die Oberfläche der Blätter war runzeliger, die Farbe der Blätter dunkler als bei den Pflanzen, die ohne Eosinzusatz daneben gezogen wurden. Es zeigten sich Unterschiede, wie sie Schanz gefunden hatte, als er Pflanzen gleichzeitig im Gebirge und im Tiefland gezogen. Unterschiede, wie man sie sieht, wenn man Edelweißpflanzen aus dem Hochland ins Tiefland versetzt und ihnen damit einen Teil des besonders kurzwelligen Lichtes entzieht. Die Eosinpflanzen würden den im Gebirge gezogenen Pflanzen entsprechen. Es wäre daher daran zu denken, daß durch das Eosin die Wirkung des kurzwelligen Lichtes auf die Pflanzen erhöht wird.

Abt. 17: Pharmakologie

in Gemeinschaft mit der Deutschen pharmakologischen Gesellschaft.

G. Joachimoglu, Berlin: „Adsorptions- und Entgiftungsvermögen einiger Kohlen“.

Bei zehn verschiedenen Kohlepräparaten des Handels, und zwar Carbo animalis „Oranje“, Blutkohle ger. (Kahlbaum), Carbovent, Carbo animalis (Merck), Buchenholzkohle (Kahlbaum), Carbo animalis purissimus sicc. (Merck), Knochenkohle gepulv. (Kahlbaum), Lindenkohle (Kahlbaum), Carbo carnis purus pulv. (Merck), Buchenholzkohle (Merck) wurde das Adsorptionsvermögen in vitro mit Jodlösung nach dem früher von Joachimoglu angegebenen Verfahren bestimmt. Zum Vergleich wurde das Entgiftungsvermögen für Strychninnitrat im Magenkanal des Hundes festgestellt. Das Adsorptionsvermögen nimmt in der Reihenfolge Carbo animalis „Oranje“, Blutkohle ger. (Kahlbaum), Carbovent, Carbo animalis (Merck), Buchenholzkohle (Kahlbaum), Carbo animalis purissimus sicc. (Merck), Knochenkohle gepulv. (Kahlbaum), Lindenkohle (Kahlbaum), Carbo carnis purus pulv. (Merck), Buchenholzkohle (Merck) ab. Für das Entgiftungsvermögen wurde folgende Reihe festgestellt: Knochenkohle gepulv. (Kahlbaum), Carbo animalis „Oranje“, Carbo animalis (Merck), Blutkohle ger. (Kahlbaum), Buchenholzkohle (Kahlbaum), Carbo animalis purissimus sicc. (Merck), Carbovent, Lindenkohle (Kahlbaum), Carbo carnis purus pulv. (Merck), Buchenholzkohle (Merck). Es wird empfohlen, neben der Messung des Adsorptionsvermögens in vitro mit Jodlösung auch das Entgiftungsvermögen für die in der Therapie benutzten Kohlen zu bestimmen. Für solche Kohlen ist zu verlangen, daß 0,01 g Strychninnitrat durch 0,1 Kohle entgiftet werden.

H. Barth, Heidelberg: „Zur Analyse der pharmakologischen Wirkung des Stickoxyduls“.

In einer früheren Publikation¹⁾ wurde von mir ausgesprochen, daß zwischen der pharmakologischen Wirkung des Stickoxyduls und derjenigen des Chloroforms oder der Gruppe der lipoidlöslichen Narkotika gegenüber sogenannten niederen Lebewesen einerseits, und höheren Organismen mit bereits wohl differenzierten, nervösen Zentralorganen andererseits ein deutlicher Parallelismus besteht.

Chloroform und Stickoxydul wirken nur in feuchtem Zustande bakterizid. Auch ist die Reihenfolge der verschiedenen Bakteriengruppen in bezug auf ihre Empfindlichkeit bei beiden Körpern dieselbe. Die Intensität der Stickoxydulwirkung hängt ab von seiner Konzentration an den für die Ursachen der Narkose in Betracht kommenden Zellorten. Die Zunahme der Konzentration wird durch Erhöhung des Stickoxyduldruckes bewirkt. Hierdurch wird auch gleichzeitig der Teilungskoeffizient zwischen Lipoiden und Wasser erhöht, das Stickoxydul gehorcht also dem Henryschen Gesetz nicht exakt.

Stickoxyduldrucke von 20–25 Atm. genügen, um Bakterien bei 37° auf optimalen Nährböden im Wachstum zu hemmen, also zu narkotisieren, während bei höheren Drucken eine Abtötung erfolgt.

Dieser interessante Befund erhebt das Stickoxydul zu einem wichtigen Sterilisations- und Konservierungsmittel, besonders für die Haltbarmachung von Säuglingsmilch. Im Archiv der Hygiene, Bd. 91²⁾ habe ich darüber eingehend berichtet.

(Betr. des übrigen, rein pharmakologischen Inhalts des Referats sei auf die pharmakologische Fachliteratur verwiesen.)

Külz, Leipzig: „Die Wirkung homologer quartärer Ammoniumbasen“.

Es wurde die Wirkung quartärer aliphatischer Ammoniumbasen quantitativ vom quergestreiften Muskel und Herzmuskulaturapparat untersucht. Die Triäthylalkylreihe zeigt mit Kettenverlängerung steigende Wirksamkeit; die Trimethylalkylreihe hat einen komplizierteren Verlauf mit dem Minimum beim Propylderivat. Ebenso steigt die Wirkungsstärke der Trimethylalkylreihe am Herzen nicht von Glied zu Glied an, das Minimum liegt hier beim Äthyl-, das Maximum beim Butylderivat; dann nimmt die Wirksamkeit ab. Heptyl und die folgenden Glieder wirken atropinartig, ebenso alle Tri-

methylalkylammoniumbasen. Auch bezüglich der Kontrakturwirkung am Skelettmuskel zeigen die untersuchten Reihen einen Umschlagpunkt ihrer Wirkung, der aber an anderer Stelle liegt als am Herzen.

W. Heubner, Göttingen: „Weitere Untersuchungen über Calciumwirkung“.

Calciumchlorid in hohen Dosen erzeugt an Versuchstieren ein Vergiftungsbild, das durch eigentümliche Gleichgewichtsstörungen und Ataxien charakterisiert ist und allmählich durch allgemeine Lähmung zum Tode führen kann. Diejenigen Dosen, die eine Hemmung der Senfölschemosis zuwege bringen, haben häufig schon die geschilderten zentral-nervösen Symptome zur Folge; sie prägen sich am Fleischfresser deutlicher aus als am Kaninchen. Nach früher mitgeteilten analytischen Befunden ist weder im Blute, noch in den Geweben, auch nicht im Gehirn, ein deutlicher Anstieg des Kalkgehaltes nachzuweisen. Dies gab Veranlassung, dem Wesen dieser Calciumwirkung näher nachzugehen. Subkutane Injektion erwies sich als wenig geeignet, weil die entstehende lokale Entzündung ihre Einwirkung auf das Allgemeinbefinden die Beurteilung der zentralen Wirkung stört. Intravenöse Injektionen an Katzen lieferten zwar auch nicht absolut konstante Erscheinungen bei verschiedenen Individuen, doch immerhin quantitativ brauchbare Ergebnisse, Calciumchlorid und Calciumacetat wiesen kaum einen Unterschied der Wirksamkeit auf; die tödliche Dosis lag bei beiden nahe der gleichen Zahl (0,09 g Ca je 1 kg Körpergewicht). Wurde die Injektion eines Calciumsalzes nach kurzem zeitlichen Zwischenraum der Injektion eines anderen Salzes nachgeschickt, so zeigte sich bei Kochsalz und Ammonchlorid keinerlei Veränderung der Wirkung, bei Natriumbicarbonat sicher keine Abschwächung, eher eine Verstärkung der Wirkung; mit größter Konstanz trat aber eine Verstärkung der Wirkung z. B. Herabsetzung der tödlichen Calciumdosis auf fast die Hälfte, durch neutrales oder alkalisches Natriumphosphat ein.

Tödliche intravenöse Calciumdosen.

(Tod im Laufe von 1–24 Stunden.)

Die Zahlen bedeuten Anzahl der Versuche (Katzen).

Dosis mg Ca je 1 kg	Calcium- chlorid		Calcium- acetat		Calcium + NaCl, NaHCO ₃ od. NH ₄ Cl		Calcium + Phosphat		
	⊕	⊖	⊕	⊖	⊕	⊖	mit Intervall	gleich- zeitig	kolloidal
7–20								1	1 4
25–40	3		2				1	1 1	1 1
44–60	1 4		1		4		5	1	
65–80	1 5		3		4		1		
90–100	2		2 1		1				
120	1		1						

Diese Befunde schließen die Annahme aus, daß bei der Wirkung des Chlorcalciums eine Säuerung des Organismus im Spiele sei, und ebenso die Annahme, daß eine Entziehung von Phosphation aus den Geweben die Giftwirkung bedinge. Im Gegenteil drängen sie zu der Vermutung, daß Calciumphosphat wahrscheinlich in kolloidaler Form das eigentliche Gift darstellt; sicherlich kann es bei jeder Form der Calciumzufuhr im Körper leicht entstehen. Bei gleichzeitiger Zufuhr eines Calciumsalzes und von Natriumphosphat in äquivalenten Mengen in zwei verschiedene Venen wurde in der Tat die Giftwirkung noch gesteigert, z. B. konnten in einem Falle durch 0,02 g Ca je Kilogramm schwere zentrale Störungen der Muskeltätigkeit, sowie Aushebung der Senfölschemosis erzielt werden, nachdem das gleiche Tier vorher auf 0,03 g ohne gleichzeitige Phosphatzufuhr keinerlei Symptome, auch keine Hemmung der Chemosis aufgewiesen hatte. Schließlich wurde geprüft, ob fertige kolloidale Lösungen von Calciumphosphat imstande wären, „Calciumsymptome“ hervorzurufen; als Schutzkolloid diente nach dem Vorgang von de Toni³⁾ salzfreies β -Glutin. In zwei Fällen wurden zweifelsfrei tödliche Calciumsymptome beobachtet, in fünf anderen Fällen gelang dies nicht. Es hatte den Anschein, als ob ein ganz bestimmter Grad der Dispersität und Stabilität des kolloidalen Calciumphosphates notwendig sei, damit die Symptome auftraten. Weder sehr guter Schutz, noch sehr schlechter Schutz schien tauglich, im letzten Fall wegen größeren Embolien, die eine deutlich verschiedene Todesart veranlaßten als Calciumsalze (einschließlich die wirksamen Muster des kolloidalen Calciumphosphats). Die mangelhafte Konstanz in der letzten Versuchsreihe konnte demnach auf die Schwierigkeiten zurückgeführt werden, die der Bereitung eines stets gleichartigen β -Glutins entgegenstehen. Somit scheint die Schlußfolgerung unausweichlich, daß ein wichtiger Teil der „Calciumwirkungen“ nicht dem freien Calciumion, sondern dem kolloidalen Calciumphosphat zuzuschreiben sind.

Wahrscheinlich gehören auch manche therapeutische Wirkungen zu diesem Anteil. Welcher Art der Wirkungsmechanismus im einzelnen ist, könnte heute nur hypothetisch formuliert werden.

W. Heubner, Rhode und Meier, Göttingen: „Über Methämoglobinbildung“.

In vergleichenden Versuchen wurde eine Anzahl Methämoglobinbildner in vitro studiert; außer der Farbänderung wurde mit Hilfe

¹⁾ Archiv für Hygiene, Bd. 91, 1.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Kolloidztschr. 28, 145 [1921].

der Bancroftschen Methode die Abgabe oder Aufnahme von Sauerstoff beobachtet. Außer gewöhnlichen Blutlösungen, d. h. Lösungen von Oxyhämoglobin, wurden auch solche von reduziertem Hämoglobin und auch solche von Methämoglobin als Reagenzien benutzt; diese wurden durch Dialyse von Mischungen aus Blut und einem Methämoglobinbildner, z. B. Ferricyankalium, gewonnen. Es zeigte sich, daß alle in Betracht kommenden Reaktionen als reversible anzusehen sind; selbst in dem einfachen Falle des Ferricyankaliums zeigt sich der Grad der Methämoglobinbildung von der Konzentration des Giftes in der Weise abhängig, daß bei Gegenwart eines Moleküls des Salzes auf ein Molekül Hämoglobin erst etwa 70% des Farbstoffes in Methämoglobin verwandelt sind und erst bei etwa zehnfachem Überschuß so gut wie 100%. Chinon reagiert qualitativ genau gleichartig, nur reicht hier der zehnfache Überschuß noch lange nicht zur Umwandlung des gesamten Farbstoffes, die bei etwa 60fachem Überschuß annähernd erreicht wird. Spektroskopisches Bild und Entbindung von Gas (O₂) gehen bei diesen beiden Stoffen gut parallel. Anders verhält sich Nitrit, bei dem die Bildung des Methämoglobins durch eine zweite Reaktion kompliziert ist: „Nitrit-hämoglobin“ sieht stets deutlich röter aus als „Chinon- oder Ferricyanid-hämoglobin“. Ebenso werden diese beiden nach Dialyse brauner, erst recht auf folgenden Zusatz von Ferricyanid usw. Ob die zweite Komponente des „Nitrit-hämoglobins“ Stickoxydhämoglobin ist, wie Haldane meinte, scheint zweifelhaft; denn dieses ist bekanntlich ein recht festes Produkt, wenn auch zersetzbar durch hartrückige Wasserstoffbehandlung. Das Verhalten des „Nitrit-hämoglobins“ bei Dialyse und gegenüber Reduktionsmitteln (Hydrosulfit) wies auf ein labileres Produkt hin. Die Frage bedarf jedoch noch weiterer Bearbeitung. — In der Reihe der stickstoffhaltigen aromatischen Substanzen wurde dem Phenylhydroxylamin besonderes Augenmerk zugewandt, da es nach Lipschitz¹⁾ und Philipp Ellinger²⁾ der wichtigste unmittelbare Methämoglobinbildner ist. Folgende Tatsachen wurden ermittelt: Das Gift wirkt nicht auf reduziertes Hämoglobin (im Gegensatz zu Hydroxylamin). Dialysiertes Methämoglobin wird sofort reduziert. Oxyhämoglobin wird durch kleine Mengen Gift (etwa 1/4 Molekül) zum Teil in Methämoglobin verwandelt, durch größere rasch und vollständig, kurze Zeit (Minuten) danach aber bereits wieder zu Hämoglobin reduziert, das schließlich ein zweites Mal, doch sehr viel langsamer, in Methämoglobin übergeht. Diese zweite Umwandlung erfolgt nicht bei Luftabschluß in einem ruhig stehenden Röhrchen von oben her; sie ist also an die Aufnahme von Luftsaurestoff geknüpft. Zeitlich und quantitativ entspricht diese zweite Umwandlung der Absorption von Sauerstoff durch eine Phenylhydroxylaminlösung (ohne Blut) unter gleichzeitiger Oxydation der Substanz (zu Azoxybenzol, Nitrobenzol usw.). Die erste Methämoglobinbildung liefert niemals soviel Sauerstoff wie eine Parallelprobe auf Zusatz von Ferricyankalium. Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß das Phenylhydroxylamin im Augenblick einer Reaktion den Sauerstoff aktiviert, der nun außer der Substanz selbst den Blutfarbstoff angreift. Vermutlich ist die erste Methämoglobinbildung durch eine Aktivierung von Sauerstoff aus Oxyhämoglobin bedingt, das sich somit als Oxydationsmittel erweisen würde. Diese Feststellung dürfte einmal für die Auffassung der chemischen Natur des Oxyhämoglobins von Interesse sein, außerdem aber auch für manche Stoffwechselfragen (rote Muskeln!) Beachtung verdienen.

F. Hildebrandt, Heidelberg: „Über die Wirkung kleinster Jodgeben auf den Stoffwechsel“.

Vortr. hat in einer früheren Arbeit nachgewiesen, daß der Stoffwechsel von unter konstanter kohlehydratreicher Kost stehenden Ratten durch Fütterung mit Thyraden, in spezifischer Weise verändert wird: Erhöhung des Sauerstoffverbrauches und Erniedrigung des respiratorischen Quotienten, woraus auf eine gesteigerte Fettverbrennung geschlossen werden muß.

Es fragte sich nun, ob mit dem von Kendall dargestellten Thyrosein, von dem einige Milligramm zur Verfügung standen, die gleiche Stoffwechseländerung erzeugt werden konnte. Das war in der Tat der Fall: auf Injektion von z. B. 0,5 mg Thyrosein trat eine für mehrere Tage anhaltende Steigerung des Sauerstoffverbrauches von 20% ein unter gleichzeitiger Erniedrigung des respiratorischen Quotienten.

Da das Thyrosein 66% Jod enthält, wurde ferner untersucht, welche Stoffwechselwirkungen eine dem Jodgehalt des Thyroseins entsprechende Jodmenge in Form von Jodkali ausüben würde. Es ergab sich, daß minimale Mengen Jodkali den Sauerstoffverbrauch von normalen Ratten sehr erheblich für einige Tage herabsetzen.

Nun war es weiter von Interesse — besonders im Hinblick auf die von Neisser angegebenen und von A. Loewy neuerdings bestätigte günstige Wirkung von sehr geringen Joddosen bei Basedow — zu untersuchen, ob auch bei thyradengefütterten Ratten die gleichen geringen Jodkalidosen günstig einwirkten; es ergab sich, daß ganz geringe Mengen (bis zu 1 mg) einen deutlich günstigen Einfluß ausübten (deutliche Hemmung der sonst rapid ansteigenden Stoffwechselsteigerung und Gewichtszunahme für einige Tage anstatt des sonst fortwährend steil abfallenden Körpergewichts), während etwas größere Dosen (5–10 mg) deutlich die Thyradenwirkung verstärkten. Nor-

male und thyradengefütterte Ratten verhalten sich demnach gegen die gleiche Jodkalidosis prinzipiell verschieden.

Wirkt das Jodkali durch Hemmung der Schilddrüsenfunktion auf den Stoffwechsel? Wenn das der Fall ist, so dürfte bei schilddrüsenlosen Ratten überhaupt keine Wirkung des Jodkali zu beobachten sein. Es ergab sich aber, daß bei thyreoidectomierten Tieren dieselbe Stoffwechselhemmung eintrat wie bei normalen. Nun sind Ratten wegen des wenig charakteristischen Symptoms nach Schilddrüsenentfernung keine geeigneten Versuchstiere. Wenn sich trotzdem nicht einmal eine Abschwächung der Jodkaliwirkung zeigte, so muß man darauf den Schluß ziehen, daß das Jodkali zum mindesten nicht allein über die Schilddrüse, sondern auf eine bisher noch nicht geklärte Weise in das Getriebe des Stoffwechselmechanismus — direkte Protoplasmawirkung? — hemmend einwirkt.

H. Menschel, Göttingen: „Über graue Salbe“.

Die graue Salbe hat einen mit ihrem Alter zunehmenden Gehalt an Quecksilberfettseife (Oberlin 1832). Die Quecksilberseife der grauen Salbe ist durch die Hautresorbierbar (v. Bärensprung 1856). Quantitativ wurden erstmalig der Gehalt des an Fett gebundenen Quecksilbers durch eine Mikromethode nach Heisgen analysiert. Die frisch zubereitete graue Salbe war ganz oder fast frei von Quecksilberseife, dagegen wurde in einem mindestens drei Jahre alten Globulus mercurialis 4,71% Hg in Seifenform, also 14% des gesamten Quecksilbers an Fettsäuren gefunden. Im Tierversuch fand Resorption der Quecksilberfettseife statt. Die Analyse der Organe eines Meerschweinchens ergab für die Leber 5,2, für das Gehirn den hohen Wert von 5,4 mg Quecksilber im frischen Organ. Tod des Tieres unter Gehirnsymptomen (Tremor, klonische Zuckungen, Atemstillstand). Die fabrikmäßig dargestellte graue Salbe in der Apotheke hat somit einen wechselnden Gehalt an resorbierbarer Quecksilberfettseife, der sich der Kenntnis des Arztes entzieht und den Erfolg der Kur wesentlich beeinflussen kann. Diese primär vorhandene Quecksilberseife ist gewiß neben und vor der sekundär auf der Haut gebildeten, sowie neben der Einatmung des Quecksilbers durch die Lungen bei der Schmierkur bedeutungsvoll.

H. Joachimoglu, Berlin: „Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die antiseptische Wirkung des Sublimats“.

Mit Hilfe von Pufferlösungen nach Sørensen wurden in Sublimatlösungen bei einer Konzentration von etwa 1:600000 verschiedene Wasserstoffionenkonzentrationen hergestellt und die antiseptische Wirkung geprüft. Es zeigt sich, daß bei p_H 7,8–9,7 die Sublimatlösung sehr schwach wirkt, bei p_H 10,5 ist eine Wirkung nachweisbar, noch stärker ist die Wirkung bei p_H 12,1. Bei dieser H Ionenkonzentration kommt offenbar die Wirkung der Hydroxylionen in Betracht, welche ebenfalls auf Bakterien wirken. Bei saurer Reaktion p_H 4,8–6,6 entfaltet das Sublimat eine starke antiseptische Wirkung. Für die Praxis ergibt sich daraus die Notwendigkeit, bei Desinfektion mit Sublimat für eine schwach saure Reaktion Sorge zu tragen.

H. Schmidt, Dresden: „Neue Beobachtungen über Reaktionsenergien organischer Arsen- und Antimonverbindungen in Beziehung zu ihrer biologischen Wirkung“.

Die Wirkung des Arsens und Antimons auf den gesunden und kranken Organismus bleibt, wenn das Arsen oder Antimon an Kohlenstoff gebunden wird, zwar ihrem Grundcharakter nach erhalten, wird aber erheblich modifiziert. (Methylarsensäure, Diphenylchlorarsen, Salvarsan, Atoxyl). Vortr. behandelt die Frage: Wie werden die chemischen Eigenschaften des Antimons und Arsens durch die Bindung an Kohlenstoff modifiziert? Lassen sich aus der Modifikation der chemischen Eigenschaften Gesichtspunkte gewinnen, welche zur Erklärung der modifizierten biologischen Wirkung herangezogen werden können?

Für die biologische Wirkung des Arsens und Antimons spielen Oxydations- und Reduktionsvorgänge eine besondere Rolle. Es ist bekannt, daß der Organismus fünfwertiges Arsen zur dreiwertigen Stufe reduziert und auch den umgekehrten Vorgang zu bewerkstelligen vermag. Die dreiwertigen Arsen- und Antimonpräparate sind sehr viel wirksamer als die fünfwertigen. Wird die Energie der Oxydations- und Reduktionsvorgänge durch die Bindung der beiden Elemente am C beeinflusst? Schon der Blick in die chemische Literatur zeigt, daß die an sich geringe Neigung der ungesättigten anorganischen Arsen- und Antimonverbindungen zur Oxydation bis zur Selbstentzündlichkeit (Kakodyl, Trimethylstibin) durch die Bindung an Kohlenstoff gesteigert werden kann.

Vortr. stellt Messungen an über die Energie, mit welcher der umgekehrte Vorgang, die Reduktion fünfwertigen Arsens und Antimons zur dreiwertigen Stufe bei den anorganischen und Kohlenstoffverbindungen der beiden Elemente verläuft. Es gelang, solche Messungen mit Schwefeldioxyd als reduzierendem Agens auszuführen. Nach bestimmter Zeit wurde die Reduktion durch Versetzen des Schwefeldioxyds abgebrochen und titrimetrisch bestimmt, wieviel der angewandten Verbindung reduziert war. Es ergaben sich erhebliche Unterschiede, in der Zeit, in der vom pyroantimonsauren Kali 11% reduziert waren, war die Reduktion bei der Phenylstibinsäure zu 80% und bei der p-Acetylamino-phenylstibinsäure (Stibenvl) zu 70% erfolgt.

Es war nun bisher unerklärt, daß im Gegensatz zu dem sehr wenig wirksamen pyroantimonsauren Kali (Brunner, Köln) aromatische Stibinsäuren eine intensive pharmakologische und therape-

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 109, 213 [1920].

²⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 111, 86 [1920].

peutische Wirksamkeit haben (Uhlenhuth), so das neuerdings bei tropischen Erkrankungen in Aufnahme gekommene Stibetyl, das Voitr. in der chemischen Fabrik v. Heyden synthetisiert hat. Vortr. glaubt auf Grund der mitgeteilten Versuche, daß einer der Faktoren, welche die erhöhte Wirksamkeit des an Kohlenstoff gebundenen fünfwertigen Antimons hervorruft, in dem leichteren Übergang in die wirksame dreiwertige Stufe zu suchen ist. Vortr. berichtet über Ergebnisse, welche er bei seiner Untersuchungsmethode bei anderen organischen Antimon- und auch bei den Arsenverbindungen hatte und glaubt, daß ihre Berücksichtigung bei pharmakologischen und chemotherapeutischen Arbeiten wertvolle Dienste tun wird.

E. Starkenstein, Prag: „*Neue pharmakologische Richtlinien für die Eisentherapie*“.

Die pharmakologischen Untersuchungen in der Eisenfrage standen bisher vielfach im Gegensatz zu den klinisch-therapeutischen Ergebnissen, für die sie keine ausreichenden Begründungen bieten konnten. Sicherlich ist ein Teil der Therapie bei Anämien gar nicht eine Folge der Eisenwirkung. Die vorliegenden pharmakologischen Untersuchungen jener Eisensalze, von denen man pharmakologische Wirkungen auf die blutbildenden Organe erwartet, ergaben, daß ihre Resorption vom Magen-Darm aus zum weitest größten Teile nur in einer solchen Form erfolgen kann, der im Organismus selbst jede pharmakologische Wirkung fehlt. Die pharmakologische Eisenwirkung läßt sich nur nach parenteraler Injektion einiger Eisenverbindungen vom Typus des Eisencitratnatriums und des weinsauren Eisenoxydnatriums erreichen. Die Eisenpräparate vom Typus der Albuminate, Peptonate und Saccharate sind selbst parenteral ebenso unwirksam wie oral verabreicht.

Bilanzversuche ergaben, daß die pharmakologische Wirkung der Eisenpräparate parallel geht mit der Ausscheidungsfähigkeit durch den Harn. Dies ist vom Anion des betreffenden Salzes abhängig, das wiederum das Schicksal und damit die pharmakologische Wirkung bestimmt.

Diese Ergebnisse führen zu einer Ablehnung der oralen Eisentherapie, da nach den pharmakologischen Untersuchungen die meisten der verwendeten Präparate ganz unwirksam sind, von einigen wenigen allenfalls ein Zufallserfolg erwartet werden kann. Bei einer Therapie, der derzeit 407 Präparate zur Verfügung stehen und für die jährlich viele Hunderttausende verausgabt werden, ist ein Zufallserfolg kein Beweis gegen die Berechtigung der Ablehnung, und auch die klinisch-therapeutischen Gegeneinwände sind nicht ausreichend stichhaltig. Die Ablehnung der oralen Eisentherapie und die Notwendigkeit der parenteralen wird ausführlicher begründet.

Die vorliegenden Befunde führen weiter zur Schlußfolgerung, daß bei der pharmakologischen Bewertung von Salzen die Menge des vorhandenen Kations, das zur Wirkung kommen soll, vielfach belanglos ist, daß das Anion erst dessen Schicksal im Körper und damit auch die pharmakologische Wirkungsmöglichkeit weitgehend bestimmt, d. h. im vorliegenden Falle, daß es ganz gleichgültig ist, ob ein Eisenpräparat 10 oder 100% Fe enthält. Die Eisenmenge sagt gar nichts aus über die Brauchbarkeit und die Wirkung des betreffenden Präparates. Diese Bedeutung des Anions für die pharmakologische Wirkungsfähigkeit des Kations konnte auch für Calciumsalze festgestellt werden, und es spricht vieles dafür, daß diesem Befund eine ganz allgemeine pharmakologische Bedeutung hinsichtlich der Bewertung von Arzneimitteln überhaupt zukommt.

Aus Abteilung 26: Dermatologie und Syphilidologie.

C. Piorkowski, Berlin: „*Ein neues Prinzip der Gonorrhoe-Therapie*“.

Vortr. führte dabei an, daß trotz der außerordentlich reichen Anzahl von Medikamenten für die Gonorrhoe ein besonderes chemisches Prinzip bisher vermißt wird. Allgemein angewendet werden immer noch die organischen Silberverbindungen, die infolge der durch Neisser entdeckten Erreger des Trippers und der daher resultierenden Möglichkeit, die Wirkung der Arzneistoffe auszuwerten, als unentbehrlich galten, trotz einiger Benachteiligung. An ein gut brauchbares Medium müssen vor allem die Bedingungen der Reizlosigkeit und möglichststen Ungiftigkeit bei prompter Wirkung gestellt werden.

Der Vortr. berichtete nun über eine besondere Klasse von Stoffen, deren neue chemische Therapie als eine prinzipielle Bereicherung unserer arzneilichen Hilfsmittel zu gelten hätte. Er hatte sich zum Ziele gesetzt, ein spezifisch auf die Gonokokken wirkendes Mittel aufzufinden und gelangte bei seinen Experimenten zu einer Gruppe von Metallen, die an und für sich ungiftig und doch nährbodenverschlechternd und bakterientötend einwirken. Es zeigte sich nämlich, daß Kobaltverbindungen einen gewissen, freilich nicht zu starken Einfluß auf Gonokokken besitzen; Eisensalze wiederum eine relativ starke

Wirkung ausüben, daß aber beide Salze zusammen, wenn sie miteinander kombiniert werden, eine ganz auffällige Wertsteigerung erreichen, die bei Zutritt von Sauerstoffsäuren durch eine starke Oxydation von gebunden vorhandenem, im Augenblick der Auflösung plötzlich entstehenden Sauerstoff noch erheblich verstärkt wird. Piorkowski führt die Wirkung auf die Eigenartigkeit der Kobaltsalze zurück, ganz besondere Doppelsalze und Komplexeverbindungen zu schaffen und dadurch eine Änderung der osmotischen Verhältnisse der Bakterienleiber und Schleimhautzellen zu veranlassen.

In der Tat zeigten die Erfahrungen, die einerseits durch Laboratoriumsversuche, andererseits in der klinischen Praxis erreicht sind, daß die Anwendung reizlos und ohne Schädigung der Gewebe vorgenommen werden kann. Die besonderen Vorzüge des mit dem Namen Pilugon bezeichneten Präparates sind: Abortivwirkung, Klärung des Harns, rasche Sekretionshemmung und Reaktionslosigkeit, bei guter Tiefenwirkung, so daß wohl diesem neuen spezifischen Chemo-Therapeutikum für die akute und chronische Gonorrhoe des Mannes und der Frau, wobei Komplikationen nirgends beobachtet worden sind, ein günstiges Prognostikum gestellt werden dürfte.

Aus Abteilung 29: Allgemeine soziale Hygiene und Mikrobiologie.

G. Giemsa, Hamburg: „*Die Chemotherapie der Syphilis durch Wismutverbindungen*“.

Die Ansichten über den Wert des Wismuts als Antiluetikum waren bisher geteilt. Während man diesem Element oder einigen seiner Verbindungen, namentlich in Frankreich, auf Grund der Experimente von Zazercac und Levaditi eine sehr beträchtliche Wirkung gegenüber Luesspirochäten zuschrieb, und während eine 10% ige ölige Aufschwemmung einer komplexen Bi-Verbindung (Kaliumnatriumbismutyltartarat) unter dem Namen „Trepol“ seit einiger Zeit als vielgepriesenes Syphilismittel allgemeine Verwendung findet, hat man in Deutschland diesen Tatsachen wenig Beachtung geschenkt. Zum Teil mag dies auf eine 1919 erschienene Arbeit zweier deutscher Forscher (Kolle und Ritz) zurückzuführen sein, in welcher mitgeteilt wurde, daß kolloidales Wismutoxyd auf Luesspirochäten im Kaninchenversuch keinerlei Wirkung auszuüben vermochte.

Die Verschiedenheit in der Beurteilung des Wismuts veranlaßte Vortr. zu systematischen Versuchen an luetisch infizierten Kaninchen, bei denen zunächst ein von Horta und Ganns für die Syphilisbehandlung empfohlenes Bismutyltartarat benutzt wurde, auf dessen chemische Zusammensetzung später an anderer Stelle zurückzukommen sein wird. Dieses Präparat weist gegenüber dem Trepol mancherlei Vorzüge auf, unter anderem den, daß es weit weniger stark alkalisch reagiert als jenes und sich außerdem in Wasser sehr leicht löst, so daß es in Lösung injiziert werden kann.

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß zum mindesten dieser hier verwendeten Bi-Verbindung ganz erhebliche antiluetische Fähigkeiten innewohnen. So wird nicht allein mit einmaligen Injektionen gut vertrager Dosen eine dauernde Heilung erzielt, sondern auch mit Gaben, die nur ein Drittel hiervon betragen. Da sich sogar noch bei einmaliger Verabreichung von $\frac{1}{10}$ solcher Dosen eine deutliche Beeinflussung (zeitweises Verschwinden der Erreger aus dem Primäreffekt) zeigte, wird vermutet, daß die an weiterem Tiermaterial noch festzustellende heilende Grenzdosierung etwa $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$ der gut erträglichen betragen wird. Sollten diese Erwartungen zutreffen; so würde das Präparat unter unsere kräftigsten antiluetischen Mittel einzureihen sein.

Toxische Gaben des Präparates erzeugen bei den Tieren Albuminurie und Mangel an Freßlust, doch tritt letzterer in der Regel erst ein, wenn die Eiweißausscheidung höhere Grade erreicht. Spirochäten des Rückfallfiebers und Nagana-Trypanosomen wurden im Mäuseversuch durch das Präparat nicht beeinflusst.

Über klinische Erfahrungen mit Bismutylverbindungen liegen bereits eine Reihe von Arbeiten, und zwar hauptsächlich französischen Ursprungs vor, die fast durchweg sehr günstig lauten. In vielen dieser Mitteilungen wird betont, daß Wismut besonders auch in solchen Fällen hervorragend wirkt, in denen die Quecksilber- und Arsen-therapie versagt. Von deutschen Syphilidologen, welche Wismut (Trepol) erprobt haben, hat als erster und bisher wohl einziger kürzlich Hugo Müller (Mainz) berichtet; er konnte die guten Erfahrungen seiner französischen Kollegen durchaus bestätigen. Zurzeit sind auch klinische Versuche mit dem von mir verwendeten Präparat im Gange, über die bald von anderer Seite berichtet werden wird.