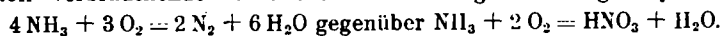


hydratisiertem Nitroxan entsteht, wenn man es mit zu konzentrierten Ammoniakluftgemischen oder wesentlich über 400° hinaus, z. B. etwa bei 450°, behandelt.

Im ersten Falle fehlt es an der nötigen Menge Sauerstoff, um sofort das hydratisierbare Gemisch oder den Komplex der höchsten Blei- und Mangansauerstoffverbindungen zu geben. Das im normalen Betriebe nur vorübergehend auftretende Gemisch, das Zwischenprodukt  $\text{BaO}_2 \cdot \text{Pb} \cdot \text{BaMnO}_3$ , wird dann stationär, ja der ganze Katalysator in dasselbe verwandelt. Es setzt alsdann die weniger Sauerstoff verbrauchende schädliche Verbrennung am Manganoxyd ein.



Im zweiten Falle, bei höherer Temperatur, ist die Fähigkeit des Plumbats, Wasser anzulagern, beeinträchtigt und damit wohl die Möglichkeit genommen, einen für Nitratbildung und Nitratspeicherung wirksamen Komplex zu bilden; ebenso scheint die Regenerierung des Metaplumbats aus dem Plumbit an einen bestimmten Wassergehalt gebunden zu sein.

#### Die Katalyse bei höheren Temperaturen.

Übertragen wir die Anschauungen, welche aus den bei niedrigeren Temperaturen (bis etwa 450°) erhaltenen Versuchsergebnissen und Beobachtungen gewonnen wurden, auf die Wirkungsweise des Nitroxans bei höheren Temperaturen (5–600° und darüber), so wird man zwar sagen müssen: die Bildung von Bariumnitrat ist jetzt, wo die Zersetzungstemperatur dieses Salzes überschritten ist, in nennenswertem Betrage nicht mehr möglich. Ebenso wenig vermag sich Wasser zur Hydratbildung an das Plumbat anzulagern, so daß also auch kein Ammoniumsalz entstehen kann.

Immerhin aber kann man sich vorstellen, daß der stöchiometrisch zusammengesetzte Komplex von Plumbat und Manganat eine orientierende Wirkung auf die Gase Ammoniak, Wasserdampf und Sauerstoff oder auf deren Atome ausübt, derart, daß gewissermaßen in statu nascendi die bei niedrigeren Temperaturen existierenden und beobachteten Verbindungen auch bei höheren auftreten und die Oxydationsprodukte des Ammoniaks als Zersetzungsprodukt des während der Katalyse sozusagen schemenhaft erscheinenden Nitrats gelten können. Zersetzbare Nitrats wie Blei-, Kupfer- und Bariumnitrat liefern nämlich beim Erhitzen neben Sauerstoff hauptsächlich Stickstoffdioxid als Spaltungsprodukt.

Auf diese Weise erklärt es sich gut, weshalb die bei wenig über der Zersetzungstemperatur des Bariumnitrats vorgenommene Oxydationskatalyse des Ammoniaks reichlich Stickstoffdioxid, ja selbst Salpetersäuredampf und -nebel liefert und sich daher die mit Nitroxan erhaltenen nitrosen Gase mit Luft und Wasser leichter und schneller zu Salpetersäure kondensieren lassen, als wenn in der Hauptsache nur Stickoxyd gebildet wäre, wie es bei so vielen andern Katalysatoren der Fall ist.

Man könnte hiernach das Nitroxan auch als einen Katalysator für die Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffdioxid, ja selbst zu Salpetersäure, wenn dampfförmiges Wasser zugegen ist oder gebildet wird, bezeichnen.

Im übrigen ist die Oxydationskraft und die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges bei höheren Temperaturen erheblich gesteigert.

Doch wird man mit Rücksicht auf die beste Ausbeute und möglichst hohen Gehalt an Salpetersäure und an Stickstoffdioxid im Ge-

menge der Oxydationsprodukte des Ammoniaks möglichst nahe an der Zersetzungstemperatur des Bariumnitrats bleiben müssen, sie also wenig überschreiten dürfen.

Als günstiger Umstand kommt dabei noch in Betracht, daß innerhalb des Katalysators durch seine säureaustreibende Wirkung unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes und der Reaktionsgase während des Betriebes die Zersetzungstemperatur des Bariumnitrats niedriger liegt als die des reinen, nicht mit dem Katalysator gemischten Salzes.

Durch solche Nebenwirkung, welche gewissermaßen derjenigen der Schwefelsäure im Gemisch mit Salpeter vergleichbar ist, kann es erklärt werden, daß man schon dicht hinter dem Katalysator fertig gebildete Salpetersäure nachweisen, und daß man dieselbe durch hintergeschaltete trockene Absorptionsmittel wie Natronkalk, Kalkpulver, Soda u. dgl. in bedeutender Menge aus dem heißen Gasstrom abfangen kann.

#### Zusammenfassung.

Der neue Oxydationskatalysator Nitroxan, im wesentlichen eine Verbindung oder Mischung von Bariummetaplumbat und Bariummanganat, ist ein Katalysator für die Oxydation des Ammoniaks, indem er Sauerstoff aus Luft auf letzteres überträgt, und zwar in zwei verschiedenen Temperaturintervallen. Bei niedrigen Temperaturen von etwa 260–450° bildet er aus Ammoniak sofort Bariumnitrat, solange sein disponibler, hydrolytisch abspaltbarer Betrag an Bariumhydrat ausreicht; bei höheren Temperaturen (über 500°) oxydiert er das Ammoniak zu Salpetersäure und zu nitrosen Gasen, in denen der Gehalt an Stickstoffdioxid gegenüber dem an Stickoxyd um so mehr zunimmt, je näher die Betriebstemperatur an die Zersetzungstemperatur<sup>11)</sup> des Bariumnitrats (etwa 550°) heranreicht.

Demgemäß ist das Nitroxan in zweifacher Weise als Katalysator verwendbar, nämlich

1. in kontinuierlichem Betriebe, bei welchem bei höherer Temperatur Gemische von Ammoniak mit Luft oder sauerstoffreicherer Luft in Salpetersäure und nitrose Gase mit hohem Gehalt an Stickstoffdioxid übergeführt und letztere in bekannter Weise zu Salpetersäure verdichtet werden oder

2. in periodischem Betriebe, bei welchem bei niedrigen Temperaturen (von etwa 260–450°) das aufgeschlossene, d. h. hydratisierte Nitroxan mit Ammoniakluftgemischen behandelt wird. Das in ihm gebildete Bariumnitrat wird von Zeit zu Zeit aus dem nitrat-haltigen Katalysator durch Auslaugen (weniger empfehlenswert durch Ausglühen) entfernt, das verlorengegangene Barium durch Zusatz von Bariumhydratpulver ergänzt. Diese Ausführungsweise ermöglicht eine nahezu 100%ige Überführung des Ammoniaks in Nitrat, d. h. ohne Zerstörung zu Stickstoff.

Es wird schließlich eine durch die Beobachtung und den Nachweis der bei der Katalyse auftretenden Zwischenkörper gestützte Theorie über die Wirkungsweise des Nitroxans als eines Katalysators für Ammoniakoxydation sowie auch für Stickoxydoxydation aufgestellt und entwickelt. [A. 60.]

<sup>11)</sup> Die Zersetzungstemperatur des  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , innerhalb des Nitroxans und im Strome sauerstoffhaltiger Gase ist niedriger als die Schmelztemperatur des reinen Nitrats, welche Ramsay bei 575° liegend fand, was in Verbindung mit dem Umstande, daß in den Reaktionsgasen Salpetersäuredampf enthalten ist, ein Beweis für die säureaustreibende Wirkung des Hauptbestandteils des Katalysators ist.

## 37. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker.

Rostock-Warnemünde, vom 11.–14. Juni 1924.

Die ursprünglich für Westdeutschland geplante Tagung mußte aus äußeren Gründen<sup>1)</sup> in letzter Stunde nach dem Norden verlegt werden. Diese Erschwerung der Organisation des Kongresses wurde durch das Geschick des Vorstandes und des Generalsekretärs sowie durch das Entgegenkommen der leitenden Rostocker Männer reibungslos überwunden. 768 Teilnehmer, darunter 150 Damen, fanden sich in Rostock und dem benachbarten Warnemünde zusammen. Das Ausland war durch je einen Fachgenossen aus Österreich, Schweden, Dänemark, Finnland, Holland und zwei aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika vertreten.

Den Ehrenausschuß bildeten die Herren: Staatsminister für Unterricht Lic. Stammer, Schwerin, Ministerialdirektor Geheimrat Dr. jur. h. c. Krause, Schwerin, Regierungsbevollmächtigter an der Universität Rostock Wirkl. Geheimrat Dr. v. Buchka, Se. Magnifizenz Prof. Dr. med. Rosenfeld, Rektor der Universität Rostock, Bürgermeister Dr. Heydemann, Fabrikbesitzer Dr. phil. und Dr. med. h. c. F. C. Witte, Rostock.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 210 [1924].

Im Ortsausschuß befanden sich: Prof. Dr. P. Walden, Vorsitzender, Prof. Dr. Störmer, die Assistenten Dr. R. Capobius und Dr. Klossmann, Dr. Danneel, Dr. S. Witte und Dr. A. Roß.

Die geschäftlichen Angelegenheiten erledigten am Mittwoch, den 11. Juni, im Hotel Kurhof (Warnemünde) vorm. der Vorstand, nachmittags die Vorstände der Fachgruppen und der Vorstandsrat<sup>2)</sup>. Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. Quincke versammelte man sich im Kurhotel zum „Begrüßungsabend“. Prof. Dr. Walden bewillkommnete die Gäste, darunter insbesondere auch diejenigen, die übers Wasser und sogar übers große Wasser gekommen waren. Rostock habe im Laufe seiner Geschichte viele Anstürme über sich ergehen lassen müssen, dänische Seefahrer seien gekommen und hätten behalten, was ihnen gefiel. Diesmal komme der Ansturm von der Landseite, aber nicht ausgerüstet mit kriegerischen Waffen, sondern mit den Waffen des Geistes. Zuerst kam ein Kundschafter, scharf und schneidig, welcher die auftauchenden Bedenken zerstreute,

<sup>2)</sup> Die Protokolle dieser Sitzungen werden in einem der nächsten Hefte veröffentlicht; Protokoll der Vollversammlung s. S. 388.

und man sei dem Eroberer dankbar, denn zum ersten Male sehe Rostock die Kapitäne der Industrie und die Fürsten der Gelehrsamkeit in seinen Mauern. Für die Rostocker sei das ein historisches Ereignis, ein inneres und äußeres Erlebnis. In der Kritik der Organisation und der Veranstaltung müsse man nachsichtig sein, denn gut Ding wolle Weile haben, diesmal aber sei mit Eile und nicht Weile gearbeitet worden. 500 Jahre seit Bestehen der Universität habe Rostock auf die Chemiker gewartet. Hoffentlich werde es nicht weitere 500 Jahre dauern, bis sie wiederkommen. Prof. Walden schloß mit den Versen:

So viel Molekeln zählt das Weltall,  
So viel Mole groß und klein,  
Nimmt alljährlich wohl als Labsal  
Unser Beilstein neu hinein,  
So viel Male seid begrüßt.

So viel positive Kerne  
Fest in den Atomen thronen,  
Und gewiß nur gar zu gerne  
Bummeln möchten als Protonen,  
So viel Male seid begrüßt.

So viel negative Elektronen  
Ruh'los um die Kerne kreisen,  
Sei's als Sterne, sei's als Ionen,  
Quantenhaft den Schöpfer preisen,  
So viel Male seid begrüßt.

Im Auftrage des am Erscheinen verhinderten Mecklenburgischen Unterrichtsministers sprach Ministerialdirektor Geheimrat Dr. b. c. Krause. Das Ministerium verfolge mit großer Aufmerksamkeit die Entwicklung der Chemie, da keine andere Wissenschaft eine derartig bedeutsame Verbindung zwischen Lehre, Forschung und Praxis zeige. Das Ministerium ist sich der Verantwortung bewußt, darin bestehend, daß die Universität Rostock als Glied in der Reihe deutscher Universitäten und Hochschulen einen Nachwuchs im Sinne seiner Führer heranzubilden habe. Nicht alles sei in der Hochschule zum Besten bestellt, insbesondere das Chemische Institut bedürfe des Ausbaues. Indessen sei zu bedenken, daß nicht immer aus den best eingerichteten Instituten die wertvollsten Ergebnisse gefördert werden. Ferner müsse man berücksichtigen, daß Mecklenburg mit einer überwiegend agrarischen Bevölkerung und nur 600 000 Einwohnern allein die Kosten der Universität trage. Man habe davon gesprochen, es bestehe die Absicht, die Universität zu schließen. Davon sei aber niemals ernstlich die Rede gewesen. Jahrhundertlang hätten die Mecklenburgischen Fürsten die Hochschule durch die Stürme der Zeit hindurchgehalten und sie uns gesund überliefert. Auch wir werden darum nicht verzagen, und trotz der Not der Gegenwart unser Kleinod wahren. Allerdings sei es unter den heutigen Umständen schwer, Verbesserungen durchzuführen; wenn aber erst die Zeitumstände es gestatteten, so werde das Ministerium die Universität und das, was sie an Neuerungen bedürfe, nicht vergessen. Das Ministerium gibt die Zusicherung, daß es nach besten Kräften stets bestrebt sein wird, für eine allseitige und gründliche Durchbildung des Nachwuchses zu sorgen. Diese Versicherung sei die Begrüßungsformel, mit der das Unterrichtsministerium den Verein deutscher Chemiker herzlich willkommen heiße.

Se. Magnifizienz Prof. Dr. Rosenfeld begrüßte die Gäste im Namen der Landesuniversität. Unter Hinweis auf die Bedeutung der Chemie betonte er das persönliche Verhältnis der Universität zu der großzügigen Veranstaltung des Vereins deutscher Chemiker. Es sei besonders erfreulich, daß der Verein diesmal Rostock als Versammlungsort erwählt habe, dessen Hochschule auf die Tradition eines halben Jahrtausends zurückblicke. Trotz dieses hohen Alters sei vieles in der Universität noch im Entstehungszustande. Mancherlei fehle: ein Studentenheim, ein neues chemisches Institut, die innere Einrichtung der chirurgischen Klinik. Von einer so bedeutsamen Vereinigung wie dem Verein deutscher Chemiker gehe aber eine große wissenschaftliche Welle aus, die neues Leben bringe. Es sei deshalb zu hoffen, daß diese Tagung nicht ohne Nachwirkung bleibe, sondern günstige Ergebnisse auch für die Rostocker Universität zeitigen werde. Der Rektor schloß, indem er die Gäste bat, im Reiche von der Rostock-Warnemünder Versammlung zu erzählen, und es auch die Vertreter anderer großer Wissenschaften wissen zu lassen, daß Rostock sich zur Kongreßstadt eigne.

Bürgermeister Dr. Heydemann sprach im Namen der Stadt Rostock, zu der auch Warnemünde gehört. Da die chemische Industrie in Mecklenburg nicht so entwickelt sei, wie in manchen anderen Teilen Deutschlands, so habe noch nie eine chemische Versammlung in Rostock getagt. Um so erfreulicher sei es, daß diesmal der Kongreß hier stattfinde. Wohl keine Wissenschaft und keine Industrie habe in den letzten Jahrzehnten in Deutschland solche Erfolge aufzuweisen, wie die Chemie. Deshalb sei der Ruf deutscher chemischer Arbeit in alle Welt gedrungen und ein wertvolles Aktivum für unser Vaterland geworden. Das deutsche Volk blicke darum mit Bewunderung und Dank auf seine Chemiker, welche wesentlich dazu beigetragen, unser zerrüttetes Wirtschaftsleben zu neuer Entfaltung zu bringen. Möge die Tätigkeit des Vereins auf der hiesigen Tagung erneut dazu beitragen.

Der Dekan Prof. Dr. Teuchert überbrachte die Grüße der philosophischen Fakultät, welche es als eine hohe Ehre betrachte, daß der Verein der Einladung der Fachvertreter der Fakultät gefolgt sei. Trotzdem Rostocks Universität klein sei, so sei doch ihr chemischer Betrieb ein vortrefflicher, und die Zahl der studierenden Chemiker eine erhebliche. Infolgedessen freue man sich, wenn auch innerhalb der beschränkten Mittel, über welche die Universität verfüge, die Chemie nach Gebühr bedacht werde.

Prof. Dr. v. Euler aus Stockholm überbrachte den Dank der auswärtigen Gäste und besonders der beiden schwedischen Chemikerverbände für die Einladung zur Teilnahme am Kongreß. Die Schweden, ebenso wie alle anderen Völker, welche imstande sind, internationale Verhältnisse objektiv zu beurteilen, wissen, daß die Mitarbeit der deutschen Wissenschaft nicht entbehrt werden kann, und der Redner sprach die Versicherung aus, daß man sie in Schweden auch nicht entbehren wolle. (Bravorufe!). Darüber hinaus komme bei den schwedischen Chemikern noch das Gefühl der Bewunderung hinzu für die Leistungen deutscher Wissenschaft und Technik unter so außerordentlich schwierigen Verhältnissen, durch welche sich die deutschen Chemiker nicht hätten einschüchtern lassen. Der Redner schloß mit dem Wunsche, die Chemie möge in Deutschland weiter fortschreiten, nicht nur zum Wohle des eigenen Landes, sondern auch zu dem der ganzen Menschheit.

Prof. Dr. Winterstein übermittelte die Grüße der naturforschenden und medizinischen Gesellschaften zu Rostock. Ähnlich dem Januskopfe habe die Chemie ein zweifaches Gesicht, das eine sei der Forschung zugewendet, das andere der Praxis. Das gleiche gelte von den wissenschaftlichen Gesellschaften, die der Redner vertrete, und die Tagung werde beweisen, daß der energische Blick des Praktikers in Deutschland nicht verloren gegangen sei.

Der Vorsitzende des Vereins deutscher Chemiker, Prof. Dr. Quincke, dankte den Vorrednern und gab in launiger Weise eine Erklärung dafür, warum man nach Rostock gekommen sei, anstatt, wie ursprünglich geplant, nach Nauheim. Das sei eben eine nahe-liegende Waldensche Umlagerung gewesen. Auch die Tatsache, daß 700 Chemiker sich in Rostock zusammengefunden haben, sei nicht ohne Beziehung zur Waldenschen Umkehrung, denn diese sei bekanntlich ein optischer Effekt mit chemischen Mitteln, und ein solcher ist eben durch die Ankündigung der Hauptversammlung für Rostock erreicht worden, denn innerhalb 6 Wochen sei das Waldensche Institut neu gestrichen worden, was sonst sicher 6 Jahre gedauert hätte. Noch in anderer Weise sei Rostock mit der Chemie verknüpft: Michaelis hat sich bekanntlich jahrelang damit beschäftigt, das Arsen in mannigfaltigster Weise in chemische Verbindungen hineinzubringen, und im Zusammenhang damit werden zwei Vorträge in der gemeinsamen Sitzung zeigen, wie man mit und ohne Arsen chemotherapeutische Wirkungen erzielt. Schließlich sei daran erinnert, was die mecklenburgischen Landwirte dem Kunstdünger verdanken, den die Chemiker so mühsam für sie bereiten müssen.

Nach diesen Ansprachen verblieben die Teilnehmer noch lange in angeregter Unterhaltung in den Räumen des Kurhofes.

**Donnerstag, den 12. Juni, vormittags um 9 Uhr, begann in der Tonhalle in Rostock die**

#### **erste allgemeine Sitzung.**

Der Vorsitzende, Prof. Dr. Quincke, gab seiner Freude darüber Ausdruck, daß man trotz aller Hemmnisse zusammengekommen sei, und zwar gerade in Rostock, dem Geburtsort Blüchers. Auf seinem Denkmal stehe der Goethesche Spruch:

In Harren und Sieg,  
In Sturz und Krieg,  
Bewußt und groß,  
So riß er uns vom Feinde los.

Diese Worte mahnen auch uns zum Zusammenschluß und zur Tatkraft.

Nach diesen einleitenden Worten verkündete der Vorsitzende die vom Verein beschlossenen Ehrungen.

Die Adolf-von-Baeyer-Denk Münze der Carl-Duisberg-Stiftung wurde Dr. B. Heymann, Dr. O. Dresel und Dr. R. Kothe in Leverkusen verliehen, welche, gestützt auf jahrzehntelange erfolgreiche Forschung auf dem Gebiet der Zwischenprodukte der Teerfarbstoffe in zielbewußtem Streben die zahllosen Kombinationen derartiger Produkte im Hinblick auf ihre therapeutische Wirksamkeit unermüdlich aufbauten, bis ihren Arbeiten das schlafkrankheitheilende Mittel „Bayer 205“ zum Ruhme deutscher systematischer Forschung entsprossen ist.

Die Liebig-Denk Münze wurde dem Veteran der anorganisch-chemischen Industrie, Dr. M. Schroeder aus Oberhausen, zuerkannt, der vor vierzig Jahren das erste Verfahren lehrte, um Schwefeldioxyd aus Röstgasen zu gewinnen und zu verflüssigen, und welcher der Technik zwei Wege zur Erzeugung von Oleum gegeben hat: mit Platinbimsstein aus konzentriertem Schwefeldioxyd und mit platinisiertem Magnesiumsulfat aus verdünnten Gasen (vgl. auch S. 408 den Artikel von Dr. F. Raschig: „Max Schroeder und seine Erfindungen: Flüssiges Schwefeldioxyd und Oleum“).

Zum Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker wurde Prof. O. Loew in München ernannt, der die Arbeits-

weisen der organischen Chemie seit 1878 bahnbrechend auf physiologische Probleme anwandte, der Formose aus Formaldehyd gewann, der Zucker- und Eiweißstoffe, Ammoniak und Superoxyde, Protosplasma und Katalyse in chemischer Umsetzung und im Aufbau der organischen Natur studierte. —

G. Giemsa, Hamburg: „Über die chemotherapeutische Wirkung des Arsens, Antimons und Wismuts“.

Es wird zunächst im allgemeinen über Ziele und Methoden der experimentellen Chemotherapie gesprochen, die sich von denen der allgemeinen Pharmakologie wesentlich unterscheiden. Während sich letztere Wissenschaft vornehmlich mit Studien rein toxikologischer Art und mit der Prüfung symptomatisch wirkender Mittel beschäftigt, sind die Ziele der Chemotherapie auf Beseitigung der Krankheitsursache gerichtet, d. h. auf Vernichtung der Krankheitserreger, auf eine „innere Desinfektion“. Zur Prüfung auf Brauchbarkeit der Mittel dient der Versuch am entsprechend infizierten Tier, und die dort erhaltenen Werte pflegt man zahlenmäßig festzustellen, indem man die bei einer einmaligen Applikation sterilisierende Dosis (Dosis curativa) mit der eben noch gut ertragenen Maximaldosis (dosis maxima bene tolerata) in Relation bringt. Je größer diese ist als jene, desto aussichtsreicher ist das Mittel (chemotherapeutischer Index).

Das Verwendungsgebiet für derartige Präparate erstreckt sich hauptsächlich auf Infektionskrankheiten, die durch Parasiten protozoischer Natur oder durch Spirochäten hervorgerufen werden. Solche Krankheiten sind besonders in den warmen Ländern weit verbreitet und dort bisweilen von so eminenter Bedeutung, daß sie die wirtschaftliche Erschließung mancher wertvollen Gebiete in Frage stellen.

Unter den Arsenpräparaten nehmen nach wie vor die Präparate der Salvarsangruppe (Salvarsan, Neosalvarsan, Silbersalvarsan, Neosilbersalvarsan) eine dominierende Stellung ein. Aber auch einige Derivate des Hexaminoarsenobenzols, die sogenannten Arsalyte, verdienen vollste Beachtung, einmal wegen ihrer Wirksamkeit, die der des Salvarsans sehr nahe steht, ferner wegen der Haltbarkeit ihrer gebrauchsfertigen Lösungen in geschlossenen Ampullen.

Während Ehrlich die Verbindungen des dreiwertigen Arsens (Arsenobenzole) generell für therapeutisch wertvoller hielt als die des fünfwertigen (Phenylarsinsäuren), haben sich Fournéau und Levaditi durch eingehende Studien davon überzeugen können, daß doch auch manche Arsinsäuren im Tierversuch wie klinisch Hervorragendes leisten können. Als antiluetisch sehr wirksam wurde hierbei die 3-Acetyl-amino-4-oxypheylarsinsäure erkannt, die seit etwa einem Jahr unter dem Namen „Stovarsol“ namentlich als Vorbeugungsmittel gegen syphilitische Infektionen verwendet wird.

Wie beim Arsen, so sind auch beim Antimon die organischen Verbindungen die therapeutisch wertvolleren. Unter den wenigen bis vor kurzem bekannt gewesenen dieser Art spielte hauptsächlich das Kaliumantimonyltartarat, der Brechweinstein, eine ziemlich große Rolle. Er fand als Heilmittel bei verschiedenen Trypanosomeninfektionen Verwendung, hat sich aber besonders bei einer durch ein anderes Protozoon (Leishmania) hervorgerufenen Krankheit, Kala-azar genannt, gut bewährt, ferner bei der Bilharziosis, einer schweren Erkrankung der Harnwege, die durch einen parasitären Wurm oder durch dessen Eier verursacht wird.

Seit einigen Jahren hat die Synthese von Antimonkohlenstoffverbindungen jedoch erhebliche Fortschritte gemacht und zu einer großen Anzahl neuer Präparate geführt. Als optimales unter ihnen hat sich die p-Acetylaminophenylstibinsäure, das Analogon zum Arsazetin, erwiesen, die als Natriumsalz unter dem Namen „Stibenyl“ seit längerer Zeit klinische Verwendung findet. Das Indicationsgebiet ist das gleiche wie beim Brechweinstein.

Eines der jüngsten Kinder der Chemotherapie ist das Wismut, dessen wertvolle antiluetische Eigenschaften im Jahre 1921 von Sazerac und Levaditi entdeckt wurden. Trotzdem erst 2½ Jahre seit dieser Feststellung ins Feld gegangen sind, ist unter Arzneimittelschatz um eine fast unübersehbare Zahl von neuen Wismutpräparaten verschiedenster Herkunft bereichert worden. Diejenigen, die beim Menschen schon längere Zeit erprobt sind, werden näher beschrieben.

Den vielen Veröffentlichungen über klinische Versuche stehen auffallenderweise nur wenige über Experimente an Tieren gegenüber. Von besonderem Interesse sind hierbei die mit einem Mono-, Di- und Tribismutyltartarat beim Syphiliskaninchen erhaltenen Toxizitäts- und Heilwerte, welche zeigen, daß die drei Präparate trotz ihrer nahen Verwandtschaft ganz verschiedene therapeutische Qualitäten aufweisen, und daß die Tribismutylverbindung, also die metallreichste, die wertvollste ist. Als recht wirksam bei verschiedenen Infektionen erwies sich im Tierversuch auch eine durch große Lipidlöslichkeit ausgezeichnete Verbindung der aromatischen Reihe, das Triphenylwismut.

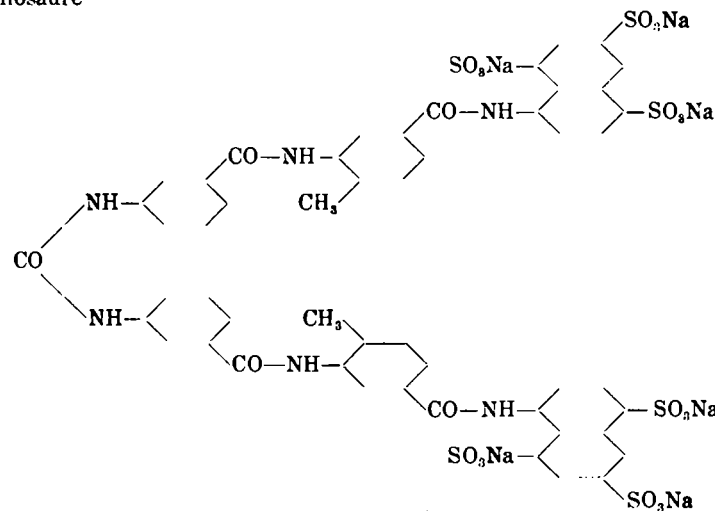
Der Vortrag wurde durch eine Reihe von Lichtbildern ergänzt.

B. Heymann, Leverkusen: „Über chemotherapeutisch wirkende organische Verbindungen, insbesondere über ‚Bayer 205‘“.

Vortr. weist einleitend auf die vor kurzem in den Annales de l'Institut Pasteur erschienene ausführliche Arbeit von Fournéau und drei Mitarbeitern über Bayer 205 hin, in der die Autoren die mutmaßliche Zusammensetzung des Präparates veröffentlichten. Er lehnt es ab, sich über die Frage zu äußern, ob die Angabe Fournéaus zutrifft oder nicht, und spricht sein Bedauern darüber aus, daß die französischen Forscher, den Absichten der Farbenfabriken entgegen, den Versuch unternommen haben, vorzeitig die Konstitution des Mittels bekanntzugeben, und dadurch, mag nun die angegebene Formel richtig sein oder nicht, die Gefahr einer mißbräuchlichen Verwendung eines nicht harmlosen Mittels oder der Verwendung unreiner Präparate herbeigeführt haben.

Bayer 205 gehört zu der großen, fast unerschöpfliche Variationsmöglichkeiten bietenden Klasse der aromatischen Harnstoffsulfosäuren, welche in einer größeren Zahl von Patenten, die von den Farbenfabriken im Jahre 1913 und 1914 entnommen wurden, beschrieben sind. Vortragender schildert, wie er zu dem Gedanken gelangt ist, derartige Verbindungen für chemotherapeutische Zwecke herstellen zu lassen. Die Erfindungsidee ist danach nicht, wie Fournéau nachweisen zu können glaubt, der Endpunkt einer sich in logischer Weise abspielenden Entwicklung, sondern verdankt, wie das so häufig auf dem Erfindungsgebiete der Fall ist, einem gesprächsweise hingeworfenen Worte, das blitzartig im Vortragenden neue Gedankenverbindungen auslöste, ihre Entstehung. Der Weg zum Bayer 205 war ein äußerst mühevoller und an Enttäuschungen reicher. Kothe und Dressel, zeitweise unterstützt durch Ossensbeck, mußten erst zahllose, zum Teil recht schwierig herstellbare Kombinationen aufbauen, und Röhl viele Reihen von Tierversuchen durchführen, ehe es gelang, ein für die Praxis brauchbares Präparat zu finden.

An dem Beispiel der von Fournéau für identisch mit Bayer 205 gehaltenen Verbindung, dem Natriumsalz des Harnstoffes aus m-Aminobenzoyl-m-amino-p-methylbenzoyl-1-Naphthylamin-4, 6, 8-trisulfosäure



schildert Vortr. die Eigenschaften der neuen Klasse von chemotherapeutisch wirkenden Substanzen. Die Verbindung stellt einen Atomkomplex vom Molekulargewicht 1428 vor, der in seinem Aufbau an die Polypeptide erinnert, und ist in Wasser leicht löslich, geruchlos und fast geschmacklos. Die geringste Veränderung am Aufbau des komplizierten Moleküls, wie Änderung der Stellung einer Sulfogruppe, Vertauschung der Benzoyl- mit den Toluylsäureresten, oder das Weglassen der Methylgruppen kann bereits eine durchgreifende Änderung in der therapeutischen Wirkung herbeiführen. Vortr. sieht sich nach den jahrelangen Versuchen auf diesem Gebiete weiter von der Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung entfernt, denn je. Zu Erfolgen kann auch weiterhin nur mühevoller, systematisches Durcharbeiten großer Gebiete führen.

Es wird dann die therapeutische Wirkung von Bayer 205 selbst geschildert, das bei mit Naganatrypanosomen infizierten Mäusen den fast phantastischen Quotienten  $1/107$  erreicht und außerdem in genügenden Dosen angewendet, kleine Versuchstiere drei Monate und darüber gegen Trypanosomeninfektionen zu schützen vermag. Bei großen Tieren werden diese günstigen Zahlen nicht erreicht, doch haben umfangreiche Versuche bei der Dourine in Deutschland, sowie bei den verschiedensten, in tropischen und subtropischen Gegenden herrschenden Tierseuchen ergeben, daß das Mittel mit Erfolg zur Sanierung weiter Landstrecken verwendet werden kann und als wichtiger Kulturfaktor zu bewerten ist.

Am Menschen ist es zuerst im Hamburger Tropeninstitut, dann in London, Liverpool und Brüssel an weiteren Schlafkranken mit Erfolg versucht worden. Durch eine von den Farbenfabriken ausgerüstete Expedition nach dem Innern Afrikas unter Kleine und Fischer wurde dann in zweijähriger Prüfung die Eignung des Mittels zur Bekämpfung der verheerenden Schlafkrankheit endgültig festgestellt. Die beiden Forscher sahen Erfolge, die an biblische

Heilungen erinnerten, und erklären, daß die Ausrottung der Schlafkrankheit nur noch eine Frage der Organisation sei.

Die auffälligen chemotherapeutischen Eigenschaften des Mittels haben die Mikrobiologen viel beschäftigt. Nach Mayer verhindert das Mittel die Vermehrung der Parasiten durch Teilung und bringt dadurch die Infektion zum Erlöschen. Von anderer Seite wird die Wirkung im wesentlichen darauf zurückgeführt, daß das Mittel die Abwehrkräfte des Organismus anregt. Vielleicht sind beide Wirkungen gleich bedeutungsvoll. Die Frage, ob eine Festigung der Trypanosomen gegen das Mittel auftreten kann, ist durch die Erfahrung in bejahendem Sinne beantwortet worden. In diesen Fällen geht man zweckmäßig zu einem Antimonpräparat über, das dann im Sinne der Theorie von Morgenroth und Freund besonders günstig zu wirken scheint.

Zum Schluß weist der Vortr. darauf hin, daß Bayer 205, und zwar für die Zwecke der Humantherapie unter der Bezeichnung „Germanin“ nunmehr in die Welt hinausgeht, und spricht die Erwartung aus, daß das Präparat dem deutschen Namen Ehre machen wird.

Im Anschluß an den Vortrag wurde das Wesen der Schlafkrankheit und ihre Behandlung durch eine Anzahl von Kleinen in Afrika aufgenommener Lichtbilder veranschaulicht. Auch wurden an einem kleinen Film die Prüfung von Heilmitteln im chemotherapeutischen Institut der Farbenfabriken, sowie lebende Trypanosomen vorgeführt.

H. Thoms, Berlin: „Über die wirtschaftliche Entwicklung der Chemie in Japan und China“.

Während vor dem Kriege die deutsche chemische Industrie mit vielen ihrer Erzeugnisse im Ausland eine Vor-, ja Alleinherrschaft besaß, haben während des Krieges die feindlichen Länder große Anstrengungen gemacht, chemische Stoffe, mit denen Deutschland sie bisher belieferte, in eigenen Betrieben herzustellen oder aus anderen Ländern zu beziehen.

Daß diese mit erheblichem geldlichen Aufwand betriebenen Bemühungen nicht vollen Erfolg gehabt haben, und daß chemische Produkte aus Deutschland, besonders solche der Farbenindustrie und synthetisch hergestellte Heilstoffe nach dem Kriege allmählich wieder ihren Eingang in fremde Länder finden und die Konkurrenzprodukte verdrängen, davon hat sich Redner unlängst im fernen Osten, in Japan und China, persönlich überzeugen können.

Einer Einladung seiner japanischen Freunde folgend, ist er im Sommer vorigen Jahres in Begleitung seiner Frau nach Japan gereist. Sie trafen wenige Tage nach der gewaltigen Erdbebenkatastrophe, mit dem Schiffe von San Francisco kommend, vor Yokohama ein und waren Zeuge der ungeheuren Verwüstung, die das große Naturereignis im Gefolge gehabt hat.

Während eines zweimonatigen Aufenthalts in Japan studierte Thoms die wissenschaftlichen Bildungsanstalten von der Volksschule bis zu den Universitäten hinauf, sah sich in den großen Handelszentren Osaka und Kobe und denen der südlichen Insel Kyushu um und besuchte zahlreiche technische Betriebe. Er fand nichts, was ihm nicht schon aus deutschen Bildungsstätten und deutschen chemischen Betrieben an Apparatur und Behandlung solcher bekannt und geläufig war. Die Japaner sind eben gelehrige Schüler deutscher Meister gewesen, sowohl in militärischer, wie wissenschaftlicher und technischer Hinsicht.

Wenn man in eine Erörterung über die wirtschaftliche Entwicklung der Chemie in Japan eintritt, so kann man feststellen, daß sie technisch, wenn auch nicht in dem gleichen Ausmaß, so doch in gleichen Richtlinien wie in Deutschland sich vollzogen hat. Es läßt sich aber nicht verkennen, daß die Technik in Japan, während des Krieges auf sich selbst gestellt, mehrfach eigene Wege beschritten hat, zum Teil allerdings auch von amerikanischer Beeinflussung nicht ganz frei geblieben ist.

Die chemische Industrie Japans ist von zweierlei abhängig, von dem Schritthalten mit den wissenschaftlichen und technischen Fortschritten anderer Kulturländer, dann aber auch und besonders von dem Lande zur Verfügung stehenden natürlichen Hilfsmitteln an Rohstoffen oder der Möglichkeit, diese vorteilhaft aus eigenem Kolonialbesitz oder von fremden Ländern zu beschaffen.

Nach dem russisch-japanischen Kriege, besonders aber während des Weltkrieges, hat die chemische Industrie in Japan eine bemerkenswerte Aufwärtsentwicklung genommen, besonders auffallend waren die Fortschritte der elektro-chemischen Industrie. Im Jahre 1917 hat Dr. W. A. Dyes<sup>1)</sup> auf Grund amtlicher Berichte Groß-Japans wirtschaftliche Entwicklung mit Berücksichtigung der chemischen und verwandten Industrien in der Chemiker-Zeitung durchaus zutreffend geschildert.

Diese Entwicklung ist auch nach dem Kriege, wie die alljährlich herausgegebenen Japan Year-Books bezeugen, eine fortschreitende gewesen. Nur auf einigen Gebieten scheint sich eine Rückbildung oder Stillstand zu vollziehen.

Ein solcher ist in der Sodafabrikation und der der kaustischen Soda bemerkbar. Mit der Herstellung von Soda hat man bereits im Jahre 1884 begonnen. Da in Japan aber Steinsalzlagere kaum vorhanden sind, ist man zur Erzeugung von Soda im wesentlichen auf das Chlornatrium angewiesen, das aus dem Meerwasser gewonnen wird. Die Chlornatriumgewinnung ist in Japan aber monopolisiert

und dadurch, sowie durch die Umständlichkeit des Darstellungsverfahrens für die Weiterverarbeitung verteuert.

Der Entwicklung der chemischen Industrie in Japan sind eben durch den Mangel vieler für diese wie für die Gesamtindustrie erforderlichen Rohstoffe Grenzen gezogen. Wenn die Ausdehnungsbestrebungen der Japaner auch vorwiegend wohl auf die Vergrößerung ihrer politischen Machtsphäre gerichtet sind und daher ehrgeizigen Motiven entspringen, so tragen sie doch auch vielfach wirtschaftlichen Charakter. Während Kohle, Kupfer, Antimon, Campher, Seide, Fette und Öle, Reis usw. in hinreichender Menge in Japan gewonnen werden können, fehlen besonders Eisen- und Zinkerze. Für Japan ist daher die Sicherung seines Besitzes unter anderm in Korea von großer Bedeutung.

Kohle wird besonders auf der südlichen Insel Kyushu gewonnen, welche jährlich gegen 1000 Mill. t liefert, während Hokkaido nur ungefähr die Hälfte dieses Betrages und Iwaki, Ibaraki, Nagato usw. nur etwa 200 Mill. t produzieren. Die auf Kyushu gewonnene Kohle ist meist sehr aschen- und schwefelreich.

Hinsichtlich der Beschaffung der Eisenerze ist Japan fast ganz auf China angewiesen. So sah Redner in dem großen staatlichen Eisenwerk Yawata auf Kyushu aus China stammenden Roteisenstein für die Eisengewinnung verwendet. Das Eisenwerk beschäftigt 25–30 000 Arbeiter und erzeugt jährlich gegen 600 000 t Eisen. In dem Werk sind sechs Hochöfen, von denen Deutschland vier geliefert hat, und zwei Bessemer-Birnen im Betriebe. Eine jede Bessemer-Birne liefert halbstündlich 10 t Stahl.

Mit den japanischen Arbeitern, die selbst in dem großen Werk von Yawata bei achtstündiger schwerer Arbeit nur einen Tageslohn von 1,5–2 Yen, das sind etwa 3–4 Goldmark, verdienen, ist man im allgemeinen zufrieden. Sie sind fleißig und anspruchslos in ihren Anforderungen an das Leben — in letzterer Beziehung im Gegensatz zu ihren Kollegen in Amerika. Besorgnisse erregt indes in Japan die zunehmende bolschewistische Propaganda, welche die Arbeiterkreise zu einer regeren politischen Tätigkeit angestachelt hat und zunächst in der Forderung des allgemeinen Wahlrechts sich auswirkt. Redner hatte Gelegenheit, die großen Automobilfabrik von Ford in Detroit zu besichtigen. Dort erhalten unangelernte Arbeiter bereits einen Anfangstageslohn von 6 Dollar, das sind gegen 25 Goldmark. Man kann allerdings die verhältnismäßig billigen Lebensverhältnisse in Japan mit denen in Nordamerika wohl kaum vergleichen.

Auch in japanischen chemischen Fabriken ist die Ablohnung der Arbeiter meist eine geringe, und ein Tageslohn von 1 Yen ist keine Seltenheit. Die zunehmende Konkurrenzfähigkeit japanischer Fabriken mit denen anderer Länder, insbesondere auch Deutschland, verdient daher Berücksichtigung, um so mehr, da auch an der technischen Vervollkommenheit der Betriebe fortgesetzt gearbeitet wird. Einen Musterbetrieb dieser Art hat Thoms in Tokio in der Fabrik von Hajime Hoshi gesehen, wo neben einer Reihe pharmazeutischer Präparate besonders Alkaloide, wie Chinin aus javanischer Chinarrinde, Opiumalkaloide und Cocain mit modernsten Apparaten und unter Benutzung sorgfältig ausgearbeiteter Verfahren in ausgezeichnete Beschaffenheit dargestellt werden.

Und dennoch ist für deutsche chemische Produkte, insbesondere für Farbstoffe, chemische Feinpräparate und synthetisch dargestellte Arzneimittel noch ein großes und ergiebiges Absatzgebiet in Japan vorhanden. Die Aufnahmefähigkeit, besonders für Arzneistoffe, ist eine ungemein große.

Das gleiche ist in China der Fall. Thoms war eingeladen worden, in verschiedenen chinesischen Städten wissenschaftliche Vorträge über technische und medizinische Chemie zu halten. Er benutzte die Gelegenheit, auch in China neben der wissenschaftlichen die wirtschaftliche Entwicklung der Chemie zu studieren, soweit das im Verlauf nur weniger Wochen möglich war.

Ist Japan an chemischen Rohstoffen nicht übermäßig reich, so verfügt China über einen großen Besitz an solchen. Sie bedürfen aber noch vielfach ihrer Erkennung, ihrer Hebung und ihrer wirtschaftlichen Ausnutzung.

Die autokratische kaiserliche Regierung in China wurde 1911 gestürzt und durch eine demokratische Republik ersetzt. Nur wenige Oberschichten sind es, die zufolge ihrer Intelligenz und ihrer rücksichtslosen Tatkraft die Leitung der Geschicke des Landes in republikanischem Sinne an sich gerissen haben. Aber sie sind unter sich uneinig und eifersüchtig. Zwischen ihnen tobt ein unablässiger Kampf um die Vorherrschaft. Dazu kommen die nationalen Gegensätze des großen Landes, die sich besonders in scharfen politischen Kämpfen zwischen Süd- und Nordchina auswirken. So ist das weite Land von einer Unstetigkeit erfaßt und von einer Unruhe durchzittert, die sich vorzugsweise in den Randstaaten bemerkbar macht, während in dem von modernen Verbindungswegen fast noch völlig entblößten Innern nicht gerade paradiesische Zustände herrschen, aber doch der großen Politik nur geringes Interesse entgegengebracht wird.

Trotz aller Erschwernisse und Wirrungen, die der Kulturentwicklung des Landes infolge der politischen Zerrissenheit und auch durch finanzielle Nöte hinderlich erscheinen, vollzieht sich in China dennoch sowohl auf geistigem wie auf industriellem Gebiet eine überraschende Umwälzung. Deutschland hat als politischer Faktor in China zurzeit an Bedeutung verloren. England und Frankreich sind eifrig bemüht,

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 65/66, 445; 68/69, 473; 73, 498; 76, 518; 82, 559 [1917].



ihre geistige und wirtschaftliche Einflußsphäre zu erweitern. Ihnen ist durch die Amerikaner ein gefährlicher Konkurrent besonders in Nordchina erwachsen. Die Amerikaner haben niemals chinesischen Boden beansprucht und gelten daher im Gegensatz zu anderen Mächten den Chinesen als uneigennützig (1) Volksstamm, von welchem eine wirksame Mithilfe in der kulturellen Erschließung des Landes erwartet wird.

Im Laufe der letzten Jahre haben die Amerikaner nicht weniger als dreizehn Hochschulen für die Chinesen errichtet, und die nationalen Universitäten Peking und Nanking sind durchaus dem amerikanischen Einfluß unterworfen.

Anders in Südchina. Hier hat in den intelligenten Kreisen, und auch in der Industrie, das Amerikanertum noch keineswegs eine überragende Stellung und Vorherrschaft eingenommen, und hier scheint mit Erfolg deutsche Unternehmungslust und deutsche Tüchtigkeit einsetzen zu können. Trotz aller Schwierigkeiten haben Fleiß und Geschicklichkeit der deutschen Kaufmannschaft und Industrie schon jetzt wieder an Umfang und Ansehen derart gewonnen, daß das feindliche Lager diese Entwicklung mit Besorgnis verfolgt. Die chinesische Bevölkerung steht den Deutschen durchaus freundlich gegenüber, und die intelligente wissensbegierige Jugend will sich der Erziehung und Unterweisung deutscher Gelehrter und Techniker vertrauensvoll zuwenden.

Deutsches Unternehmertum sollte die politischen und kulturellen Vorgänge besonders in Südchina auf das aufmerksamste verfolgen und zu gegebener Zeit helfend und mitarbeitend an der Aufschließung der gewaltigen Bodenschätze eingreifen. Die zurzeit bedrängte finanzielle Lage Chinas braucht nicht abschreckend zu wirken. Man bedenke, die auswärtigen Schulden des Landes erreichen zurzeit ungefähr die Höhe von 2000 Mill. mexikanische Dollar, das sind auf den Kopf der Bevölkerung etwa 5 mexikanische Dollar, während die Reparationsforderungen, die Deutschland aufbringen soll, mehr als 1000 mexikanische Dollar pro Kopf betragen. Der Ausbau des Eisenbahnnetzes in China und eine Reform der Grundsteuern in einem Lande, das zurzeit fast gar keine Steuern kennt, würde einen gewaltigen wirtschaftlichen Aufschwung im Gefolge haben. Eine Besserung der Verkehrsverhältnisse käme besonders auch der Ausnutzung der natürlichen Bodenschätze zugute. Die Industrialisierung Chinas, die sich schon jetzt ungewöhnlich rasch vollzieht, besonders die der Eisen- und Stahlindustrie und der Textilgewerbe, würde ein weiteres erhebliches Emporschnellen erfahren.

Der Eisenreichtum Chinas ist ein sehr bedeutender. Das Gesamtvorkommen von Eisen wird auf etwa 970 Mill. t geschätzt<sup>2)</sup>. Der Abbau der Eisenerze hat in der japanischen Interessenszone der Südmandschurei die größten Fortschritte gemacht und wird von einer chinesisch-japanischen Gesellschaft betrieben, in der auch der chinesische Teil durch Anleihen in Japan aufgebracht ist. Die ganze Roh-eisenausbeute, die gegen 75 000 t beträgt, geht nach Japan und wird in den dortigen Stahlwerken verarbeitet.

Das bedeutendste Gebiet des chinesischen Eisenbergbaues ist aber wohl das Yangtsetal südlich von Hankow. Diese Eisenerze enthalten etwa 60 % reines Eisen.

Von großer Bedeutung ist das Kohlenvorkommen Chinas, das rund 23,5 Milliarden t beträgt<sup>3)</sup>. Die Förderung wird als verhältnismäßig gering angenommen, nur ein kleiner Teil der Lager soll bergmännisch einwandfrei abgebaut werden.

Überraschend reich ist China an Mineralien. Kupfer-, Blei-, Zink-, Zinn-, Molybdän-, Wolfram-, besonders Quecksilber- und Antimonerze kommen in fast allen Provinzen vor. Die Golderzeugung Chinas wird auf 108 000 Taels oder chinesische Unzen geschätzt<sup>4)</sup>. Die Provinz Amur ist der größte Produzent. Antimon findet sich besonders als Schwefelverbindung, seltener in der Oxydform. Kein Land der Welt verfügt über solch einen Reichtum an Antimon wie China. Es versieht damit mehr als 50 % des Weltbedarfs. Die größte Menge kommt in Hunan vor. Nächste den malaisischen Staaten und Bolivien ist China auch der größte Produzent an Zinn.

Von Quecksilberminen sind die in dem Changsha-Konsulardistrikt<sup>5)</sup> in West-Hunan nahe der Kweichowgrenze gelegenen ununterbrochen seit vielen Hundertjahren in Betrieb. In diesem Distrikt finden sich auch Schwefel, Manganerze, Graphit und Alaun. Bekannt sind die Salzsolequellen von Szechwan. Die Salzerzeugung hat sich dort zu einer der wichtigsten Industrien entwickelt. Auch Petroleum ist in der Salzregion gefunden worden.

Natürliche Soda gibt es in China in großen Mengen. Sie besteht aus einem Gemisch von Mono- und Bicarbonat. Ihr Vorkommen in den Salzseen Tapusu, Polishan und Kalgan der Mongolei ist bemerkenswert. Die in Shantung gewonnene Soda wird von den Bauern vor Sonnenaufgang in den Niederungsgebieten vom Boden aufgekehrt,

<sup>2)</sup> S. Karl Knoll, Ztschr. f. Bergbau, Hütten- und Salinenwesen, Mai 1923.

<sup>3)</sup> S. Wirtschaftl. Nachrichtendienst „Das Wirtschaftsleben Chinas“, 30. Nov. 1923.

<sup>4)</sup> The China Year book 1921/22. Edited by H. G. W. Woodhead. Printed and published by the Tientsien Press Limited Peking and Tientsin.

<sup>5)</sup> Commercial Handbook of China. Vol. I. By Julian Arnold, Commercial Attaché and Various American Consular officers. Washington, Government printing office 1919.

auf dem sie sich nach sonnigen trockenen Tagen ausscheidet<sup>6)</sup>. Eine moderne Sodafabrik, die Lu Tang Sodafabrik, ist übrigens im August vorigen Jahres in China begründet worden.

In der Chekiangprovinz, deren Hauptstadt Hangchow ist, hat Redner die Mineralvorkommnisse eingehender studiert. Unter ihnen sind besonders zu nennen Antimonerze aus dem Weipingdistrikt, Roteisenerz vom Cha-Yuendistrikt, stark silberhaltige Bleierze, Magnetkies und vieles andere.

Die chemische Industrie hat sich in China wie in anderen Ländern während des Weltkrieges lebhaft entwickelt, steht aber noch immer in keinem Verhältnis zu dem Reichtum, den das Land an Rohstoffen zur Verfügung stellen kann.

Auch mit der Darstellung synthetischer Farbstoffe hat man begonnen, als der Krieg die deutsche Zufuhr abschnitt. In Shantung sind zwei solcher Fabriken entstanden, die sich mit der Herstellung von Schwefelschwarz beschäftigen. Seitdem aber wieder von Deutschland Farbstoffe in China eingeführt werden, können die chinesischen Fabriken die Konkurrenz mit den deutschen Produkten wohl nicht mehr lange aushalten.

Auf den drohenden erfolgreichen Wettbewerb deutscher Firmen weist der Handelssachverständige der englischen Gesandtschaft in Peking H. H. Fox<sup>7)</sup> bereits schon vor zwei Jahren in einem der englischen Regierung erstatteten Bericht hin.

Hemmend für die Entwicklung wirken die fehlenden Verbindungsmöglichkeiten, aber auch eine gewisse Feindseligkeit in einigen Provinzen gegen fremde Einmischung.

Aus wiederholten Rücksprachen mit dem Vorsitzenden und verschiedenen Vertretern der deutschen Handelskammer in Shanghai hat Redner in Erfahrung gebracht, daß der Handel, insbesondere auch der mit Chemikalien deutschen Ursprungs in China in verheißungsvollem Aufblühen begriffen ist, und daß auch die finanzielle Beteiligung deutscher Kreise an industriellen Unternehmungen Chinas, wenn auch zögernd, so doch immerhin bemerkbar sich wieder eingestellt hat.

Für synthetische Arzneistoffe und andere Heilmittel scheint China eine große Aufnahmefähigkeit zu besitzen, ungeachtet der Tatsache, daß weite Volkskreise noch an den uralten Heilmittelgebräuchen und der sonderbar anmutenden Arzneiversorgung durch alchemistische Apotheken auf Grund von Rezepten chinesischer Ärzte mit großer Zähigkeit festhalten.

Die Randstaaten Chinas entwickeln sich in schnellem Tempo in wissenschaftlich und technisch modernem Sinne. Wir Deutsche sollten diese Entwicklung nach dem Maß der uns verbliebenen Kräfte unterstützen und gemeinsam mit den durchaus praktisch veranlagten, den Deutschen freundlich gesinnten Chinesen an der Nutzbarmachung der Bodenschätze des reichen Landes mitwirken.

Notwendig erscheint Thoms aber, daß wir unsere deutschen amtlichen Vertretungen im Auslande, die Botschaften, Gesandtschaften und Konsulate, die nicht nur politisch, sondern auch volkswirtschaftlich in deutschem Interesse zu wirken berufen sind, weiter „ausbauen“ und nicht etwa „abbauen“. Redner erfährt in China, daß unsere Regierungszentrale sich allen Ernstes mit Gedanken des „Abbaues“ getragen hat. Das hieße, auf eine Weltgeltung Deutschlands fürderhin verzichten. Thoms hat Gelegenheit genommen, auf Grund seiner im fernen Osten gemachten Beobachtungen und Erfahrungen im Auswärtigen Amt auf die Gefährlichkeit derartiger Gedankengänge nachdrücklich hinzuweisen. —

Im Anschluß an seinen Vortrag erläuterte Redner eine größere Zahl Lichtbilder, die ihm nach eigenen photographischen Aufnahmen in Japan und China die A.-G. J. D. Riedel, Berlin, mit Riedel-Platten freundlichst hergestellt hatte.

Eine von Prof. O. Loew geplante Mitteilung fiel infolge eines äußeren Umstandes (Versagen des Projektionsapparates) aus. Der wesentliche Inhalt ist indessen in den untenstehenden Referaten wiedergegeben.

O. Loew, München: 1. „Stimulierung des Pflanzenwachstums durch Manganosulfat“.

Es erhielten acht Kryptomeria-Bäumchen von 20 cm Höhe im Verlauf von zwei Jahren allmonatlich (mit Ausnahme des Winters) Manganosulfat in 0,1%iger Lösung, so daß auf jedes Bäumchen 1,4 g im ganzen kam. Die so behandelten Pflanzen überragten weit die Zentralpflanzen. Die Wägung ergab um mehr als das Doppelte. Diese stimulierende Wirkung wurde von dem bekannten landwirtschaftlichen Forscher B. Schulze in Breslau bestätigt, welcher verschiedene Mangansalze bei der Zuckerrübe anwandte, ferner von G. Bertrand in Paris, von Greisenegger und Fallada in Wien, von Stoklasa in Prag, von E. Hittner in München und Popoff in Sofia, sowie von italienischen, spanischen und amerikanischen Forschern.

2. „Vorkommen eines sehr labilen Eiweißkörpers im Zellsaft vieler pflanzlicher Objekte“.

Viele pflanzliche Objekte geben bei Behandlung mit sehr ver-

<sup>6)</sup> „Wirtschaftlicher Nachrichtendienst“, „Das Wirtschaftsleben Chinas“, 30. November 1923.

<sup>7)</sup> Report on the Commercial, industrial and economic Situation of China. July 1922. By Mr. H. H. Fox, Commercial Counsellor to his Majesty's Legation, Peking 1922.

dünntem Ammoniak, mit Hydroxylamin, Hydrazin und organischen Basen starke Trübung im Zellsaft, mit sehr schwachen Basen aber, wie Coffein und Antipyrin kleine Tröpfchen, die sich allmählich zu großen lichtbrechenden Tropfen vereinigen. Diese enthalten einen sehr labilen Eiweißkörper in Verbindung mit bedeutenden Mengen Wasser. Sterben die Zellen ab, so verändern sich bald oder im Verlauf einiger Stunden auch diese Tropfen, sie koagulieren und werden unter bedeutendem Wasserverlust fest, wobei die Veränderung meist von der Peripherie nach dem Innern fortschreitet, und es resultiert eine feste Hohlkugel von großer Sprödigkeit, so daß geringer Druck sie in Stücke zerbricht. Werden die Objekte mit frisch erzeugten Tropfen in eine Lösung von 1:100 000 Ammoniak gebracht, so entsteht eine intensive Trübung unter Festwerden derselben. Die Tropfen koagulieren ferner durch verdünnten Alkohol, Säuren und höhere Temperatur und geben die wichtigsten Eiweißreaktionen. Es ist nicht denkbar, daß dieser labile Eiweißkörper, der im chemischen Verhalten zu Giften große Ähnlichkeit mit dem lebenden Protoplasma selbst hat, aus 16 Aminosäuren aufgebaut wird, denn ein Polypeptid würde niemals von kinetisch labiler Natur sein. Es sei hier besonders auf die klassischen Arbeiten von E. Schulze über den Eiweißstoffwechsel bei der Keimung hingewiesen. Der erwähnte labile Eiweißkörper ist beschrieben in der Biochemischen Zeitschrift 1916 und 1924, ferner in meiner Schrift: „Die chemische Energie der lebenden Zellen“.

### 3. „Kalkgehalt des Zellkerns“.

Seit langem ist die Giftwirkung von oxalsauren Salzen bekannt, ferner von Fluoriden und in neuerer Zeit auch die von pyro- und metaphosphorsäuren Alkalien; für alle diese Salze ist die kalkfüllende Eigenschaft charakteristisch. Im Jahre 1890 zeigte Schimper, daß auch Pflanzen durch lösliche oxalsäure Salze leicht getötet werden. Das veranlaßte mich, einmal unter dem Mikroskop die Giftwirkung einer 1–2%igen Lösung von oxalsaurem Kali zu verfolgen. Dabei ergab sich eine auffallende Kontraktion innerhalb 5 Minuten bei den Zellen von *Spirogyra majuscula*; ebenso wirken alle kalkfüllenden Salze, am schwächsten aber das orthophosphorsäure Kali. Es folgt aus dem ganzen Verhalten des Zellkerns, daß der Kalk in sehr wichtiger Bindung im Zellkern vorhanden ist, und es erklärt sich die Wichtigkeit der Kalktherapie bei so vielen verschiedenen Krankheiten, da nur Organe, die ihren vollen Kalkgehalt für den normalen Zustand besitzen, normal funktionieren können. Ausführliches findet der Leser in meiner Schrift: „Der Kalkbedarf von Mensch und Tier“, die bald in 3. Auflage erscheinen wird. —

Daran schlossen sich die **geschäftlichen Sitzungen der Fachgruppen** sowie des **Vereins deutscher Chemikerinnen** in den Hörsälen der Universität.

Nach dem Frühstück wurde der **Braunkohlenfilm** (Obering. Kayser) vorgeführt. Man sah im Trickfilm die Entstehung der Braunkohlenlager, ferner Tagebau und Tiefbau und die Verarbeitung der Braunkohle in mechanischer und chemischer Weise; statistisches Material gab einen Überblick über die volkswirtschaftlichen Werte der Braunkohle.

Am Nachmittag fand die **Mitgliederversammlung** zur Erledigung geschäftlicher Dinge in der Aula der Universität statt. Protokoll wird in einer der nächsten Nummern veröffentlicht.

Am Abend gab man im Stadttheater eine wohlgelungene **Sondervorstellung** von „Tannhäuser“.

Am Freitag, den 13. Juni, erfolgten in vier Parallelsitzungen von vormittags 9 bis abends 6 Uhr die **Vorträge der Fachgruppen**, vgl. S. 389, in der Aula der Universität, dem großen Hörsaal des physikalischen Instituts und in der Tonhalle. Am Vormittag tagte der **Verband selbständiger öffentlicher Chemiker**, und am Nachmittag veranstaltete derselbe Verband eine gemeinsame Sitzung mit der Fachgruppe für analytische Chemie.

Am Abend fanden sich die Teilnehmer der Versammlung im Kurhof und in Stralendorfs Hotel gesellig zusammen.

Sonnabend, der 14. Juni, brachte am Vormittag 9 Uhr weitere **Vorträge in Fachgruppen** sowie die

### zweite allgemeine Sitzung,

in der folgende Vorträge gehalten wurden:

P. Walden, Rostock: „Die Chemie der Gegenwart und die Kultur der Zukunft“.

J. v. Liebig sprach im Jahre 1840 folgende schmerz erfüllte Worte aus: „Die Zeit ist noch nicht aus unserem Gedächtnis entschunden, wo durch schwere Kriege und Lasten der Wohlstand, die Industrie, der Handel abnahm, wo in den Adern aller Staaten das Blut und die Lebenskraft stockte“. Nicht zum geringsten ist es aber das Verdienst Liebig's und der von ihm begründeten Lehrmethode, daß Deutschland aus dieser Zeit der tiefsten Erniedrigung heraus zu einer ungewöhnlichen Blüte der reinen und angewandten chemischen Forschung sich durchrang. Dank dieser Durchgeistigung der chemischen Forschung ist die Chemie von heute eine Geistesmacht und Wirklichkeitswissenschaft, die an der Gestaltung der materiellen Kultur der Gegenwart den tatkräftigsten Anteil nimmt. Neben diesen zeitlichen Aufgaben, die Kultur zu erhalten und vor Erschütterungen zu beschützen, sowie zu erweitern, kommen aber der Chemie noch überzeitliche Aufgaben zu: sie muß

in bewußter Weise der drohenden Gefahr der Erschöpfung oder dem in naher Zukunft bevorstehenden Abbau der natürlichen Vorkommen lebenswichtiger Rohstoffe entgegentreten. Vortr. zeigt zahlenmäßig, wie seit Mitte des 19. Jahrhunderts bis heute namentlich die Weltproduktion und der Weltbedarf des Eisens, der Steinkohle und des Erdöls sich erhöht haben, welchen Betrag schätzungsweise die Weltvorräte an diesen Rohstoffen aufweisen und wann daher eine Erschöpfung der letzteren eintreten muß. Dieser Zeitpunkt wird im Abendlande für das Eisen etwa nach einem halben Jahrhundert anbrechen, für die Steinkohle in England nach einem Menschenalter, für das Erdöl in der ganzen Welt ebenfalls nach einigen Jahrzehnten. Damit bereitet sich für das Abendland eine Kulturkatastrophe vor, die in ihrer Auswirkung von unübersehbaren Folgen sein wird. Der Untergang des Abendlandes als der führenden Kulturmacht wird durch die Erschöpfung seiner Rohprodukte bedingt werden. Die materielle Kultur des Abendlandes muß demnach infolge ihrer glänzenden Entfaltung und Weiterentwicklung ihren eigenen Untergang herbeiführen, wenn nicht beide, die reine und angewandte Forschung, insbesondere aber die Chemie, rechtzeitig und zielbewußt eine Umgestaltung dieser materiellen Kultur vorbereiten. Es gilt daher, Ersatzmittel für den Metallhunger und Brennstoffhunger zu schaffen, namentlich für das Eisen und die flüssigen Brennstoffe. Die Chemie muß lehren, aus den Gesteinsarten unserer Erdrinde die häufig vorkommenden Elemente billig darzustellen und unserer Kultur einzuverleiben. Aus dem Sande und den Silicaten muß das Silicium, aus den Tonen das Aluminium, aus den Kalksteinen das Calcium usw. in Form von Legierungen den technischen Anwendungen im größten Ausmaße zugeführt werden. Dem Zeitalter der Schwermetalle (Eisen, Kupfer, Zink u. a.) muß ein Zeitalter der Leichtmetalle folgen. Vortr. hebt hervor, wie tatsächlich die chemische Industrie, voran die deutsche Metallchemie, bereits am Werke ist, diese Umwandlung erfolgreich zu gestalten und damit in der Motorenindustrie, in der Automobil- und Luftfahrzeugindustrie, Feinmechanik, elektrischen Industrie die Kultur auf neue Formen hinüberzuleiten. Die Frage nach den flüssigen Brennstoffen oder nach dem Ersatz des Erdöls durch künstliche Produkte, ist ebenfalls ein intensiv bearbeitetes wissenschaftlich-technisches Problem, das meist von der Kohle ausgeht und bereits zu vielfachen, vielversprechenden Verfahren geführt hat. Durch Variation von Druck und Temperatur bei der Destillation der Steinkohle (Tiefemperaturteer), durch gleichzeitige Wasserstoffanlagerung (Bergius-Verfahren), Extraktion der Steinkohle mit Schwefeldioxyd (F. Fischer), Reduktion von Wassergas („Synthol“ von F. Fischer), Hydrierung von Acetylen (N. Zelinsky), dunkle elektrische Entladung (Vogel und Eichwald) usw. sind bereits erdölartige Produkte, vom Leichtöl bis zum Schwerpetroleum reichend, erhalten worden. In dem synthetischen Methan hat die deutsche chemische Industrie (Meister Lucius & Brüning, Bad. Anilin- u. Sodafabrik) einen wichtigen gasförmigen Brennstoff zugänglich gemacht. So sehen wir, daß und wie die reine und angewandte chemische Forschung, insbesondere die Metall- und Brennstoffchemie, bereits am Werke sind, das Steuer der modernen materiellen Kultur vorsichtig für die kommende Zeit herumzuwerfen. Die volle Sicherstellung der Weiterbildung dieser Kultur verlangt aber noch mehr; sie mündet letzten Endes in das große Problem der künstlichen Umwandlung der Elemente aus, damit die Menschheit beliebig von einem elementaren Naturstoff zum andern übergehen, aus einem Urstoff alle gewünschten Stoffe künstlich bereiten kann. Diesem Problem schließt sich das andere große Problem an, die in den Atomen aufgespeicherte riesige Energiemenge etwa durch Zertrümmerung der Atome direkt und technisch den menschlichen Kulturbedürfnissen zugänglich zu machen. Diese Probleme werden durch die moderne Atomphysik und Relativitätstheorie in vielversprechender planvoller Weise erforscht. Ihre praktische Lösung wird noch viel Zeit erfordern, sie muß aber erreicht werden. Doch sollen wir des Mahnwortes v. Liebig eingedenk bleiben: „Die jetzige Naturforschung legt auf die scharfsinnigsten Erfindungen des Geistes kein Gewicht; sie betrachtet als ihre Aufgabe eine Erkenntnis, welche nur erworben wird durch unermüdete Arbeit und Anstrengung.“

F. Quincke, Hannover: „Der Stoffwechsel der Atmosphäre einst und jetzt“.

Ausgehend von den Kohlensäurebestimmungen in der Luft, deren Werte so starke Schwankungen zeigen, daß es schwer ist, einen genauen Mittelwert aufzustellen, entwickelt Vortr. die Fragen, wieso statt des überwiegenden Gehaltes an Stickstoff und Wasserstoff, den wir nach der Zusammensetzung der Sonnenatmosphäre in der heutigen Erdatmosphäre erwarten müßten, der hohe Sauerstoffgehalt und der geringe Kohlensäuregehalt entstanden sind und den heutigen Stoffwechsel des organischen Lebens regulieren.

Die Mengen von Sauerstoff und Kohlensäure in unserer Luft berechnen sich zu 5260 Billionen Tonnen Sauerstoff und 2,3 Billionen Tonnen Kohlensäure. Die Kohlensäure vermittelt den Aufbau des ganzen Pflanzenlebens, welches bei einem Jahreswachstum von durchschnittlich zwei Tonnen Kohlenstoff in Form von Cellulose und anderen Kohlehydraten pro Hektar jährlich 110 000 Millionen Tonnen Kohlensäure aus der Luft verbraucht, und durch Vermoderung und Verbrennung wieder in die Luft zurückgibt. Das Kohlensäurereser-

voir der Luft könnte also ohne solche Erneuerung des Pflanzenwachstums für 21 Jahre unterhalten. Die Atmung von Menschen und Tieren erzeugt zwar Kohlensäure, bedeutet aber nur eine indirekte Verbrennung des Pflanzenkohlenstoffs, der die Tierwelt ernährt. Der Mensch atmet im Laufe des Jahres über 300 kg Kohlensäure aus, die 1700 Millionen Menschen produzieren also etwa 500 Millionen Tonnen jährlich. Die Atemkohlendioxid der Tiere wird auf das Vierfache veranschlagt, so daß der animalische Stoffwechsel 2500 Millionen Tonnen jährlich erzeugt, und erst in 1000 Jahren die Gesamtmenge der Luftkohlendioxid erreichen würde. Neue Kohlensäure kommt in unsere Atmosphäre dagegen einerseits durch die Tätigkeit der Vulkane, andererseits durch die Verbrennung fossiler Kohle. Läßt man die Bildung neuer Kalksteine durch den Verwitterungsprozeß der Feldspate und die neue vulkanische Kohlensäure andererseits außer Betracht, so vermehrt sich also die augenblickliche atmosphärische Kohlensäure um die Menge der Verbrennungskohlensäure der geförderten Kohlen und, wenn man diese zu 1650 Millionen Jahrestonnen mit einem mittleren Kohlenstoffgehalt von 75 % ansetzt, beläuft sich dieser auf 4600 Millionen Tonnen, welche schon in 500 Jahren eine Verdoppelung der heutigen Menge der Luftkohlendioxid ausmachen würden.

Ebenso wie wir hieraus auf eine augenblickliche langsame Steigerung der Luftkohlendioxid schließen dürfen, muß auch in früherer Zeit der Kohlendioxidgehalt größer gewesen sein und damit einen höheren Pflanzenwuchs erzeugt haben. So in der Carbonzeit und im Eozän, während in der Eiszeit ein geringerer Kohlendioxidgehalt zu vermuten ist. Der höhere Kohlendioxidgehalt steigert nicht nur direkt die Geschwindigkeit des Pflanzenwachstums, sondern er wirkt nach Arrhenius auch temperaturerhöhend ein, indem, wie das Glas eines Treibhauses, Wasserdampf und Kohlensäure der Atmosphäre die Zurückstrahlung der von der Sonne zugestrahlten Wärme in das Weltall verhindern, so daß eine Verdoppelung des Kohlendioxidgehaltes der Luft die heutige mittlere Erdoberflächentemperatur von 16 auf 20° erhöhen und gleichzeitig die Assimilation der Pflanzen verdreifachen würde. Es verspricht also die Verbrennung der fossilen Kohle der Menschheit für die nächsten Jahrhunderte eine Erhöhung der Ernten.

Bei der Umsetzung von Kohlensäure und Wasser zu Kohlehydraten wird das der Kohlensäure entsprechende Volum Sauerstoff frei. Wäre aber aller Luftsauerstoff auf diese Weise entstanden, so müßte die Menge der sämtlichen Kohlenlager unserer Erde in einem äquivalenten Verhältnis zur Menge des Luftsauerstoffes stehen. Die Maximalmenge der Kohle auf der Erde kann wohl höchstens 75 Billionen Tonnen betragen, und diesen können nur 200 Billionen Tonnen Sauerstoff ihre Entstehung verdanken. Von den 1200 Billionen Tonnen müssen demnach 1000 Billionen Tonnen in anderer Weise entstanden sein. Die Erklärung hierfür kann bisher nur in der Dissoziation des Wasserdampfes der Atmosphäre während der Abkühlung der Erde in ihren Urzeiten gesucht werden; gegenüber einer Wassermenge von 1,33 Trillionen Tonnen auf unserer Erde macht die Wassermenge von 1125 Billionen Tonnen, welche den 1000 Billionen Tonnen Sauerstoff entspricht, nur 0,08 % aus. Die Wasserdampfdissoziation beträgt aber bei etwa 1400° so viel, und bei dieser Temperatur müßte infolge des langsamen Erstarrens der Erdrinde die Erde während ihres Abkühlungsprozesses längere Zeitperioden verharren haben, um den gesamten Wasserstoff, ähnlich wie wir es bei Mond und Merkur beobachten, unterdessen in das Weltall entweichen zu lassen und nur die schwereren Gase Sauerstoff und den reaktionsträgen Stickstoff zurückzubehalten.

Wenn wir auch die absolute Menge des verhältnismäßig so hohen Sauerstoffgehaltes und der verhältnismäßig so niedrigen Kohlendioxidmenge unserer Atmosphäre hiermit noch nicht geklärt haben, so bietet die Summe der vorgetragenen Schätzung doch wenigstens eine Erklärung ihres Vorkommens und ihrer Beteiligung am Stoffwechsel — für den konstanten Sauerstoffgehalt ebenso, wie für den wechselnden Kohlendioxidgehalt. —

In der sich unmittelbar anschließenden **Schlußsitzung der Mitglieder** wurde gemäß den Anträgen der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz sowie der Fachgruppe für Unterricht und Wirtschaftchemie folgende Entschlüsse gefaßt.

#### 1. Anträge der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz:

a) „Der Verein deutscher Chemiker mißbilligt den Grundsatz, das Patentamt zu einer Überschußbehörde zu machen und damit eine im Gesetz nicht begründete Sondersteuer auf die geistigen Leistungen der Förderer der Technik zu legen. Der Verein deutscher Chemiker sieht in dem jetzt bestehenden übermäßig hohen Gebührentarif — namentlich betreffend die mittleren und letzten Jahresgebühren — eine Gefahr für die Weiterentwicklung der Technik und hält eine erhebliche Verringerung für nötig und möglich. Die im Jahre 1923 neu eingeführte Gebührenpflicht für Zusatzpatente ist wieder aufzuheben.“

b) Zu Prozessen des gewerblichen Rechtsschutzes sind Patentanwälte, die Prozessparteien und ihre technischen Angestellten in den Verhandlungen zum Worte zuzulassen.

Dies soll durch Rundverfügung des Reichsjustizministeriums beschleunigt durchgeführt werden.“

#### 2. Antrag der Fachgruppe für Unterricht und Wirtschaftchemie:

„Die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker nimmt gegenüber der Neuordnung des preußischen höheren Schulwesens folgenden Standpunkt ein:

1. Die Neuordnung bedeutet zwar in mancher Hinsicht Einschränkung des Unterrichtsstoffes, Lockerung der Starrheit des Unterrichtsplanes einen Fortschritt, sie vernachlässigt aber berechnete Forderungen der mathematischen und naturwissenschaftlichen Fächer.

2. Das Verständnis für Naturwissenschaften, Mathematik, Technik und Wirtschaft ist ein wesentlicher Bestandteil der Kultur, mit der die Schüler vertraut zu machen die Neuordnung als vornehmstes Ziel betrachtet. Mathematik und Naturwissenschaften sind kulturkundliche Fächer, die auf allen Schularten als Kernfächer voll zu berücksichtigen sind.

3. Die Möglichkeit des Überganges von einer Schulart zur andern muß für die unteren Klassen gewahrt werden.

4. Schülerübungen bilden für alle Schularten einen notwendigen, didaktisch besonders wertvollen Teil des naturwissenschaftlichen Unterrichts.

5. Diese Forderungen sollen im Einvernehmen und möglichst gemeinsam mit den übrigen, die Mathematik und die Naturwissenschaften vertretenden Kreisen beim Ministerium nachdrücklichst zur Geltung gebracht werden.“ — Schluß der Versammlung 12,45 Uhr.

Um 2 Uhr nachmittags erwartete ein Dampfer die Teilnehmer zu einer **Fahrt nach Heiligendamm**, welche ebenso wie die übrigen Veranstaltungen durch das Wetter begünstigt wurde. In Heiligendamm traf man sich an gemeinsamer Tafel, und Prof. Dr. Quincke spendete in seiner Tischrede allen, die sich um die Organisation der Hauptversammlung verdient gemacht haben, insbesondere aber Herrn Dr. S. Witte vom Ortsausschusse, das wohlverdiente Lob.

#### Wahlverhandlung in der Vorstandsratssitzung

zu Warnemünde, Hotel „Kurhof“, am Mittwoch, den 11. Juni, nachm. 3 Uhr.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Quincke; Protokollführer: Dr. F. Scharf.

Nachdem im Vorjahr sich der Vorstandsrat wegen Ausfalls der Hauptversammlung einstimmig damit einverstanden erklärt hatte, daß die Dauer des Mandates sämtlicher Vorstandsmitglieder um ein Jahr verlängere, scheiden satzungsgemäß aus dem Vorstande aus die ursprünglich bis Ende 1923 gewählten Herren, und zwar: Prof. Quincke, der als Arbeitgeber gewählt war, jetzt aber durch Berufswechsel in die Gruppe der nichtgewerblichen Chemiker übergetreten ist; Dr. A. Engelhardt, als Arbeitnehmer; Dr. H. Wimmer als nichtgewerblicher Chemiker.

Da die Bezirksvereine sich sämtlich, mit einer Ausnahme hinsichtlich des Arbeitnehmers, den Wahlvorschlägen des Vorstandes angeschlossen, eigene besondere Wahlvorschläge mithin nicht gemacht haben, standen lediglich zur Wahl: Dr. F. Hauff, Feuerbach, als Arbeitgeber; Dr. A. Fürth, Köpsen, und Dr. J. Metzger, Webau, als Arbeitnehmer; Prof. Dr. F. Quincke, Hannover, als nichtgewerblicher Chemiker.

Da für die beiden Gruppen der Arbeitgeber und der nichtgewerblichen Chemiker nur je ein einziger Kandidat benannt ist, fällt schriftliche Abstimmung fort. Bei keiner Stimmenthaltung ergibt sich einstimmige Wahl von Hauff und Quincke.

In gesondertem Wahlgang wird dann die Wahl des Arbeitnehmers schriftlich vorgenommen. Es entfallen auf Dr. Fürth 39 Stimmen, Dr. Metzger 20 Stimmen. Mithin ist Dr. A. Fürth gewählt.

Der Vorstand setzt sich hiernach folgendermaßen zusammen: Vorsitzender: Prof. Dr. F. Quincke, Hannover, gewählt bis 31. 12. 1927; Stellvertreter: Dr. W. Urban, Berlin, gewählt bis 31. 12. 1925; Schatzmeister: Prof. Dr. A. Klages, Magdeburg-Südost, gewählt bis 31. 12. 1925; Beisitzer: Prof. Dr. M. Busch, Erlangen, gewählt bis 31. 12. 1926, Dr. F. Hauff, Feuerbach, gewählt bis 31. 12. 1927, Dr. P. Hoffmann, Bövinghausen, gewählt bis 31. 12. 1926, Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, gewählt bis 31. 12. 1926, Prof. Dr. Stock, Berlin-Dahlem, gewählt bis 31. 12. 1925, Dr. A. Fürth, Köpsen, gewählt bis 31. 12. 1927.

Der Vors.: Dr. F. Quincke. Der Protokollführer: Dr. F. Scharf.

#### Aus den Sitzungen der Abteilungen.

**Verband selbständiger öffentlicher Chemiker.** Sitzung, Freitag, den 13. Juni 1924, 10 Uhr.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. Popp, Frankfurt a. M., eröffnet die Sitzung und verliest zunächst das Protokoll der vorjährigen Hauptversammlung und erstattet dann den Jahresbericht. Die dann vorgenommenen Wahlen ergaben die Wiederwahl der satzungsgemäß ausscheidenden Ausschußmitglieder und deren Ersatzmännern, Popp, Fritzmann, Prof. Fresenius, Dr. Fresenius, Haupt, Wolff, Zoernig, Warmbrunn, Ahrens, Schulz. Für Hofrat Prof. Wagner wird Dr. Vaubel, Darmstadt, gewählt.

Nach Erstattung des Kassenberichtes wird die beantragte Entlastung erteilt. Der Jahresbeitrag wird mit Wirkung vom 1. Juli d. J. ab auf 12 M. für das Kalenderjahr festgesetzt. Es wurde dann beraten über die Frage der Beerdigung von Stellvertretern beeidigter Handelschemiker und beschlossen, eine Änderung der jetzigen gesetzlichen Bestimmung anzustreben. Zur Frage, ob eine besondere Verteidigung der beeideten Handelschemiker zur Probeentnahme stattfinden müsse, wird darauf hingewiesen, daß es wünschenswert ist, zu erstreben, daß im Verzeichnis der Probennehmer der Handelskammern die Handelschemiker an erster Stelle geführt werden. Weiter beschäftigte sich die Fachgruppe mit der Frage, ob die chemischen Handelslaboratorien der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie angehören müssen. Nach einer Information, die der Vorsitzende von der Berufsgenossenschaft erhielt, sind die chemischen Laboratorien grundsätzlich versicherungspflichtig, da sie zu jenen Betrieben gehören, die vom Reichsversicherungsamt den Fabriken gleichgestellt werden.

In einer gemeinsamen Sitzung mit der Fachgruppe für analytische Chemie wird ausführlich über das Gebührenverzeichnis diskutiert.

Schluß der Sitzung 12,45 Uhr.

**Fachgruppe für analytische Chemie.** Geschäftliche Sitzung am Donnerstag, den 12. Juni, 3,45 Uhr nachmittags.

Vorsitzender: Prof. Fresenius. Schriftführer: Dr. Stadlmayr.  
Anwesend: 22 Mitglieder.

Die Tätigkeit der Fachgruppe im vergangenen Jahre war ausschließlich dem Gebührenverzeichnis gewidmet. Die wechselnde Valuta machte anfangs eine wöchentliche Mitteilung der Zuschläge erforderlich. Seit Stabilisierung der Mark sind diese Mitteilungen unterblieben. Es handelte sich darum, die allgemeine Anerkennung sowohl seitens der Auftraggeber, Behörden und Gerichte, als auch seitens der analytischen Chemiker durchzuführen. Die Arbeiten spiegeln sich am besten wieder in den Verhandlungen des Gebührenausschusses, die im Mai in Berlin stattfanden. Der Vorsitzende macht auf das in der Z. ang. Ch. veröffentlichte abgekürzte Protokoll aufmerksam und verliest die wesentlichsten Teile des ausführlichen Protokolls. Die Frage der Herabsetzung der Preise des Gebührenverzeichnisses wurde ebenso wie in der Sitzung des Gebührenausschusses auch seitens der Versammlung einstimmig abgelehnt, da die Idee auf diese Weise die Unterbietung zu bekämpfen als unrichtig anerkannt wurde, und die Herabsetzung in keiner Weise gerechtfertigt erscheint. Außerdem würde die durch die Entscheidung des Reichsgerichts und Kammergerichts dokumentierende Anerkennung der Sätze als übliche Preise durch eine derartige Herabsetzung ebenso wie das Ansehen des ganzen Gebührenverzeichnisses in Frage gestellt werden. Als wesentliches Mittel, gegen die Unterbietung vorzugehen, wird die Aufstellung eines möglichst alle Laboratorien umfassenden Verzeichnisses der Laboratorien, die sich verpflichten, das Gebührenverzeichnis einzuhalten, auch von der Versammlung gebilligt. Es wird bei dieser Gelegenheit beschlossen, dem Verpflichtungsschein einen Zusatz zu machen, wonach bei Nichteinhaltung eine Konventionalstrafe zu zahlen ist. Die Festsetzung der Höhe derselben wird dem Ausschuß überlassen. Hinsichtlich der Abänderung des Punktes 4 der Allgemeinen Bestimmungen des Gebührenverzeichnisses wird die Angabe, daß besondere Abmachungen der Genehmigung des Gebührenausschusses bedürfen, dahin präzisiert, daß, sofern nicht die Geschäftsstelle selbst die Abmachungen ohne weiteres als einwandfrei anerkennt, eine Kommission von drei Mitgliedern des Gesamtausschusses die Entscheidung zu treffen hat. Dabei ist unbedingt dafür Sorge zu tragen, daß jede Möglichkeit einer Beeinflussung der Entscheidung durch Konkurrenzrücksichten oder auch nur eine Schädigung des Vertragschließenden durch Bekanntgabe des Vertrages an auf dem gleichen Gebiet Arbeitende ausgeschlossen wird.

Die Versammlung erklärt sich damit einverstanden, daß die Kosten für die Aufstellung des Verzeichnisses der den Gebührentarif anerkennenden Chemiker sowie für die Arbeit und Sitzungen des Gebührenausschusses entstehenden Kosten auf die in das Chemikerverzeichnis aufgenommenen Laboratorien umgelegt werden.

Die Wahlen zum Vorstand ergaben, daß von den ausscheidenden Mitgliedern Prof. Fresenius, Prof. Rau und Dr. Stadlmayr wiedergewählt und an Stelle von Dr. Ahrens Prof. Haupt gewählt wurde. Aus dem Gebührenausschuß sind auf ihren Wunsch die Herren Prof. Binz und Dr. Grethe ausgeschieden, an deren Stelle wurden gewählt Prof. Rassow und Prof. Haupt. Den Kassenbericht erstattete Prof. Rau, danach hatte die Kasse einen Bestand von 71 Goldpfennigen. Durch die anderweitige Regelung der Beitragszahlung ist eine besondere Kassenführung für die Fachgruppe in Zukunft überflüssig geworden, dementsprechend sind auch Rechnungsprüfer nicht wiedergewählt worden. Dr. Alexander hat die Rechnung des Herrn Prof. Rau geprüft und richtig befunden, demselben wird Entlastung erteilt.

Prof. Rau schlägt vor, bei der Reichsregierung zu beantragen, daß das Gebührenverzeichnis behördlicherseits anerkannt werde, und daß die Reichsregierung gebeten wird, gegebenenfalls ein Mitglied in den Gebührenausschuß zu entsenden. Die Versammlung stimmt diesem Antrage zu. Schluß der Sitzung 5 Uhr. Prof. W. Fresenius.

**Fachgruppe für anorganische Chemie.** 1. Geschäftliche Sitzung am Donnerstag, den 12. Juni, 3,45 Uhr nachmittags.

Die Neuwahl des Vorstandes ergab: Vorsitzender: Prof. Gutbier, Jena; Stellvertreter: Dr. Kühne, Leverkusen; Schriftführer: Prof. Hüttig, Jena.

2. Vorträge. Sitzung am Freitag, den 13. Juni, vormittags 9 Uhr.

M. Trautz, Heidelberg: „Die Reaktion von Stickoxyd mit flüssigem Chlor“. (Ein Beispiel für Verlegung einer Gasreaktion in ein Lösungsmittel.)

Die Reaktion bei  $-58^\circ$  durchgeführt, entspricht in ihrem Zeitverlauf der Gleichung  $\text{NOCl}_2 + \text{NO} = 2\text{NOCl}$  und geht weit schneller, als der van 't Hoff-Dimrothsche Beziehung zur Löslichkeit der Ausgangsstoffe in  $\text{NOCl}$  oder Gemischen von  $\text{NOCl}$  mit  $\text{NOCl}_2$  entspräche. Sie geht ungefähr so rasch oder noch rascher als der gleiche Vorgang im freien Gasraum. Zur Konzentrationsbestimmung dienten Hilfsmessungen der Dampfdrucke und Löslichkeiten. Die Existenz von  $\text{NOCl}_2$  wurde auch durch ein rasch nach der Mischung aufgenommenes Schmelzdiagramm  $\text{NO}-\text{Cl}_2$  erhärtet. Die Konzentrationen dieses Stoffes bei Durchführung der Gasreaktion sind durch eine Präzisionsuntersuchung bereits auf Beträge festgelegt, die 60 mm erreichen können.

Die Notwendigkeit so zahlreicher Hilfsmessungen und die Verwicklung der rechnerischen Behandlung der Ergebnisse legt den Gedanken bis zur Notwendigkeit nahe, anstatt wie bisher die Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösungen mittels des Massenwirkungsgesetzes an das Gleichgewicht in Lösungen oder wie hier an die Reaktionsgeschwindigkeit in Gas anzuschließen, das Massenwirkungsgesetz und die Betrachtung intermediär entstehender oder verschwindender Stoffe ganz zu verlassen und die Zeitfunktion nur unmittelbar meßbarer Eigenschaften der Lösungen bei ihrer chemischen Veränderung aufzusuchen.

M. Trautz, Heidelberg: „Neubestimmung der Zerfallswärme des Chlors“.

Aus einer großen Chlormenge, die nach Schluß der Messungen auf ihren Luftgehalt analysiert wurde, wurden Proben in ein Porzellangefäß gefüllt, dessen Chlorresistenz für die Versuchstemperaturen besonders festgestellt war. Das Chlor gelangte bei Atmosphärendruck alsdann auf die Versuchstemperaturen und wurde nach Abschließung des Volumens mit Stickstoff durch Kalilauge ausgeblasen. In der Lauge wurde das Chlor als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Druck, Volumen, Temperatur aller Apparateile wurden ebenfalls gemessen, und aus diesen Angaben die Zerfallsgrade des Chlors bei den Versuchstemperaturen unter Berücksichtigung der Abweichungen vom Gasgesetz und des Luftgehaltes berechnet. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Zerfallsgrade ergab sich praktisch unbeeinflusst von den nur ungenau bekannten spezifischen Wärmen des Chlors seine Zerfallswärme in die Atome mit 59,5 Cal. Die Fehlergrenze dürfte höchstens  $\pm 1,5$  bis 2 Cal. betragen. Neumessungen der spezifischen Wärme des Chlors sind seit vielen Jahren in Arbeit; die Methode dazu hat jetzt eine Genauigkeit nicht bloß des Mittels sondern der Einzelwerte von 0,4 pro Mille erreicht.

G. Grube, Stuttgart: „Die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans in saurer Lösung“.

Um die Gleichgewichte, die zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans in saurer Lösung auftreten, quantitativ zu bestimmen, wurden die Oxydationspotentiale der einzelnen Stufen gemessen. Bezeichnet man das Normalpotential des Vorganges



mit  $\epsilon_{\text{O}_1}$  und jenes des Vorganges



mit  $\epsilon_{\text{O}_2}$  und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



mit K, so gilt:

$$K = \text{num} \left[ \frac{\epsilon_{\text{O}_1} - \epsilon_{\text{O}_2}}{0,0002 T} \right]$$

Die Ermittlung von K nach dieser Methode ergab, daß das Gleichgewicht (1) sich mit steigender Schwefelsäurekonzentration nach links verschiebt. Verdünnt man dagegen eine Lösung von Mangan-(3)-sulfat mit Wasser, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Das hierdurch entstehende Mangan-(4)-sulfat verfällt schon in 9 n-schwefelsaurer Lösung der Hydrolyse und die Folge ist, daß eine Mangan-(3)-sulfatlösung beim Verdünnen mit Wasser quantitativ in eine Lösung von Mangan-(2)-sulfat und in Braunstein zerlegt wird.

In phosphorsaurer Lösung liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, indem das Gleichgewicht (1) sich mit steigender Phosphorsäurekonzentration nach rechts verschiebt. Je verdünnter also die Mangan-(3)-phosphatlösung an Phosphorsäure ist, um so mehr liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite. Aus diesem Grunde zerfällt auch eine konzentriert phosphorsaure Mangan-(3)-phosphatlösung



beim Verdünnen mit Wasser nicht unter Abscheidung von Braunstein; dagegen fällt als graugrünes Pulver das reine Mangan-(3)-phosphat  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus, das in verdünnter Säure weniger löslich ist, als in konzentrierter, weil es mit der Phosphorsäure sich zu der Diphosphato-manganisäure vereinigt.

Auch eine reine Lösung von Mangan-(4)-phosphat in konzentrierter Phosphorsäure scheidet beim Verdünnen mit Wasser reines Mangan-(3)-phosphat ab. Es konnte gezeigt werden, daß dies darauf beruht, daß in den Lösungen des Mangan-(4)-phosphates das Gleichgewicht



vorliegt, das sich mit steigender Phosphorsäurekonzentration nach links verschiebt. Verdünnt man daher eine Lösung des reinen Mangan-(4)-phosphates in konzentrierter Phosphorsäure mit Wasser, so zerfällt sie in eine Lösung von Permangansäure und einen Niederschlag von Mangan-(3)-phosphat. Unter den Versuchsbedingungen, unter denen dieser Zerfall eintritt, ist daher auch das Mangan-(4)-phosphat ein stärkeres Oxydationsmittel, als die Permangansäure.

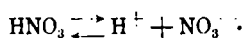
R. J. Meyer, Berlin: „Der Nachweis und die Bestimmung kleiner Mengen Fluor“.

Der Nachweis und die Bestimmung kleiner Mengen Fluor auf colorimetrischem und gasvolumetrischem Wege oder durch Methoden, die auf Glasätzung beruhen, ist umständlich oder unsicher. Es wurde erstrebt, eine empfindliche Fällungsmethode aufzufinden, die wesentlich mehr leisten mußte als die bekannte und zur Bestimmung größerer Fluormengen auch brauchbare Fällung mit Calciumchlorid. Die Versuche von Pisany, C. r. 162, 791 [1916], die Schwerlöslichkeit des Thoriumfluorids zu benutzen, können ebensowenig zu einem brauchbaren Ergebnis führen, wie die Verbesserungsvorschläge von Gooch und Kobayashi, Am. J. Science (4), 45, 370 [1918], weil  $\text{ThF}_4$  im Überschuß des Fällungsmittels (Thoriumnitrat) unter Bildung von Komplexen oder Solbildung löslich ist. Dagegen wurde im Lanthanacetat ein überaus empfindliches Reagens auf Fluorionen aufgefunden. Lanthanacetat fällt in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat als Ausflockungsmittel Fluorionen quantitativ in Form eines voluminösen Niederschlages von Lanthanfluorid, der aber unter allen Umständen Lanthanacetat absorbiert enthält, also schematisch der Zusammensetzung  $\text{LaF}_3 + \text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  entspricht. Die Verfolgung der Adsorptionisotherme läßt eine einfache Deutung der bei der Absorption sich vollziehenden Vorgänge nicht zu.

Eine quantitative Bestimmung wurde auf Grund folgender Erfahrungen ausgearbeitet: Die Fällung von Lanthanfluoridacetat ist bei 130° vollkommen beständig, kann also nach dem Trocknen bei dieser Temperatur bis zur Gewichtskonstanz gewogen werden. Beim Glühen auf dem Bunsenbrenner wird sie unter Zersetzung der Essigsäure in  $\text{LaF}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$  verwandelt. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich der Gehalt an  $\text{LaF}_3$  und somit an Fluor. Die Prüfung der Methode auf die quantitative Fällung des Fluors innerhalb der Grenzen von 0,14 bis 0,001 g ergab befriedigende Resultate.

P. Walden, Rostock: „Konzentrierte Salpetersäure als Ionisierungsmittel“. (Vorläufige Mitteilung.)

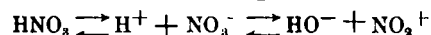
Eigenleitfähigkeit der Salpetersäure. Unsere geringen Kenntnisse vom Lösungs- und Ionisationsvermögen der Salpetersäure für gelöste Elektrolyte stehen in einem sichtbaren Mißverhältnis zu der ausgedehnten Benutzung und technischen Bedeutung dieses Stoffes. Über den Zustand der in ihr gelösten Salze fehlen uns bisher die einfachsten Unterlagen. Für sich selbst betrachtet, bietet sie schon ein wissenschaftlich interessantes Objekt dar, indem sie — entgegen der Annahme von F. Kohlrausch — eine bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch gut leitende reine Flüssigkeit ist. Nach Veley und Manley (1898) besitzt die 99,97%ige Salpetersäure bei 18° eine spezifische Leitfähigkeit  $\kappa = 415 \times 10^{-4}$ ; Saposchnikow (1904) gibt für 100%ige Säure bei 25° den Wert  $\text{II} = 479,7 \times 10^{-4}$  rez. Ohne an. Wenn das Leitfähigkeitswasser die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa_{18} = 1-2 \times 10^{-6}$  aufweist, so leitet die reine Salpetersäure etwa 40 000 mal besser als dieses reine Wasser, sie besitzt also eine ganz erhebliche Autoionisation. Die Eigenleitfähigkeit der reinen Salpetersäure entspricht z. B. derjenigen einer 10%igen wässrigen Silbernitratlösung, für welche  $\kappa_{18} = 476 \times 10^{-4}$  (F. Kohlrausch) beträgt. Vergleichen wir die Salpetersäure mit echten flüssigen Elektrolyten, etwa mit geschmolzenen Salzen, so besitzt beispielsweise geschmolzenes Zinkchlorid (etwa 150° oberhalb seines Schmelzpunkts) die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa = 445 \times 10^{-4}$  (bei 430°). Die flüssige Salpetersäure kann demnach als Stromleiter den flüssigen Salzen angereicht werden. Was nun die Art der Ionenspaltung betrifft, so nehmen wir bekanntlich in wässriger Lösung das folgende Dissoziationsgleichgewicht an:



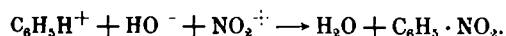
Daneben kann noch die folgende Dissoziationsart erwogen werden:



Hiernach wäre die konzentrierte Salpetersäure als ein amphoterer Elektrolyt zu behandeln. Das Gleichgewicht

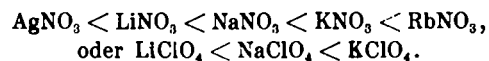


macht es verständlich, daß die konzentrierte Salpetersäure so leicht unter Wasserabspaltung das Anhydrid  $\text{N}_2\text{O}_5$  ( $= \text{NO}_3^- \cdot \text{NO}_2^+$ ) bildet, mit  $\text{HCl}$  in  $\text{NO}_2\text{Cl}$  ( $= \text{NO}_2^+ \cdot \text{Cl}^-$ ) sich umsetzt, die aromatischen Kohlenwasserstoffe nitriert:



Für die letztere Reaktion haben schon L. Meyer und Fr. Arrhenius (1912) das Kation  $\text{NO}_2^+$  als wahrscheinlich angenommen. Die  $\text{NO}_2$ -Gruppe kann demnach auch als eine basische (Elektronen abgebende) betrachtet werden. D. J. Thomson (1923) betrachtet elektronentheoretisch  $\text{NO}_2$  als eine positive Gruppe. Ist hiernach die reine Salpetersäure als ein Elektrolyt (Autolyt) anzusprechen, der einen heteropolaren Charakter hat, so steht dies im Widerspruch mit den Befunden von K. Schaefer und Hantzsch, welche auf Grund des optischen Verhaltens für die 98,6%ige flüssige, sowie die dampfförmige Säure eine den Estern ähnliche Konstitution, also die einer Pseudosäure ( $\text{NO}_3\text{H}$ ), d. h. eines Nichtelektrolyten ableiteten.

Als Lösungs- und Ionisierungsmittel für Salze zeigte (nach Versuchen von W. Cohn) die durch Destillation mit der 3 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Salpetersäure vom spezifischen Gewicht  $d_4^{15} = 1,511$  (98,5%  $\text{HNO}_3$ , spezifische Leitfähigkeit  $\kappa_0 = 136 \times 10^{-4}$  rez. Ohms) die nachfolgenden Eigenschaften. Löslich sind die Salze:  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ , weniger löslich: Silbernitrat, Uranyl nitrat; sehr schwer löslich:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; zu den weniger löslichen Salzen gehören auch  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  und  $\text{LiClO}_4$ , zu den sehr schwer löslichen oder unlöslichen die Jodate  $\text{KJO}_3$  und  $\text{NaJO}_3$ . Löslich war auch Tetraäthylammoniumjodat (jedoch farblose Lösung!). Während aber in den meisten anderen Lösungsmitteln die Löslichkeit mit der Zunahme der Atomgewichte der Kationen abnimmt, also vom Li- oder Na-Salz bis zum K- und Rb-Salz fällt, tritt hier das umgekehrte Verhalten auf, und zwar werden gelöst vom Gewicht der Salze auf gleiche Volumen der lösenden Säuren bezogen:



Das elektrolytische Leitungsvermögen in Salpetersäure als Lösungsmittel scheint bisher nur einmal, und zwar von Bouty (1888), geprüft worden zu sein. Die von ihm in abweichenden Einheiten mitgeteilten Ergebnisse haben wohl nur ein historisches Interesse. Bei unseren Messungen wurde sorgfältigst jede Lösung getrennt bereitet und untersucht. Die Versuchstemperatur war  $t = 0^\circ$ ; die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels wurde immer in Abzug gebracht, da sie aber einen sehr erheblichen Betrag der Gesamtleitfähigkeit der Lösung ausmachte, so sind die erhaltenen Molarleitfähigkeiten  $\lambda_v$  naturgemäß innerhalb mehrerer Prozente unsicher. Eine Korrektur auf die Viskosität ist bei den nachfolgenden  $\lambda_v$ -Werten nicht angebracht worden.

Aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen sei kurz folgendes mitgeteilt:

#### Molares Leitvermögen $\lambda_v$

t = 0° C	Verdünnung v in Litern				
	v = 5	10	20	50	$\infty$
$\text{RbNO}_3$	62,8 (105,8)	66,4 (112,7)	69,5 —	72,8 —	78 (129,2)
$\text{KNO}_3$	61,9 (98,7)	63,6 (104,8)	65,6 (109,9)	68,5 (115,2)	76 (126,3)
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	60,7 (100)	—	—	—	— (125,7)
$\text{TiNO}_3$	61,6 (93,5)	62,8 (101,2)	64,3 (107,9)	67,0 (113)	77 (127,7)
$\text{KClO}_4$	—	58,8 —	60,2 (105,7)	65,3 (111,1)	74 (122,8)
$\text{NaNO}_3$	53,4 (82,3)	—	—	32,8? (95,7)	64 (105)

Das molare Leitvermögen  $\lambda_v$  der verschiedenen Salze, insbesondere der Nitrate, fügt sich für die  $\text{HNO}_3$ -Lösungen im allgemeinen in dieselbe Reihenfolge wie in wässrigen Lösungen, und zwar gilt bei gleichem  $\text{NO}_3$ -Ion die Reihenfolge



Die Perchlorate sind schlechter leitend als die Nitrate (bei gleichem Kation), was ebenfalls (nach Walden und Ulich [1923]) für wässrige Lösungen feststeht.

Um die Grenzwerte  $\lambda_\infty$  in Salpetersäurelösungen zu ermitteln, haben wir für die einzelnen Salze und Verdünnungen die Verhältniszahl  $\frac{\lambda_v(\text{H}_2\text{O})}{\lambda_v(\text{HNO}_3)}$  ermittelt.

	v = 5	10	50	
$\text{RbNO}_3$	1,67	1,69	1,61	Augenscheinlich schwankt der Quotient um einen Mittelwert, den wir $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 1,65$ setzen. $\text{HNO}_3$
$\text{KNO}_3$	1,59	1,65	1,68	
$\text{TiNO}_3$	—	1,61	1,67	
$\text{NaNO}_3$	1,54	—	—	
$\text{KClO}_4$	—	—	1,70	

Machen wir nun die Annahme, daß diese für  $\lambda_v$  bei endlichen Verdünnungen ( $v = 5-50$ ) gültige Beziehung auch für die Grenzwerte  $\lambda_\infty$  zutrifft, so erhalten wir für die Grenzwerte in Salpetersäure die Gleichung  $\lambda_\infty^0(\text{HNO}_3) = \frac{\lambda_\infty^0(\text{H}_2\text{O})}{1.65}$ . Derart sind die in der letzten Vertikalreihe der obigen Tabelle aufgeführten abgerundeten Grenzwerte (aus den eingeklammerten Kohlrauschschen Grenzwerten für wässrige Lösungen) berechnet worden.

Die Dissoziationsgrade in Salpetersäure können wir nunmehr berechnen und mit denjenigen in wässrigen Lösungen (bei 18°) vergleichen, z. B.:

		$v = 10$	20	50
RbNO <sub>3</sub>	in HNO <sub>3</sub> (0°)	$\alpha = 0.85$	—	—
	H <sub>2</sub> O (18°)	$\alpha = 0.87$	—	—
KNO <sub>3</sub>	„ HNO <sub>3</sub> (0°)	$\alpha = 0.84$	—	0.90
	H <sub>2</sub> O (18°)	$\alpha = 0.82$	—	0.91
KClO <sub>4</sub>	„ HNO <sub>3</sub> (0°)	$\alpha = 0.81$	—	0.88
	H <sub>2</sub> O (18°)	$\alpha = 0.83$	—	0.91
TiNO <sub>3</sub>	„ HNO <sub>3</sub> (0°)	$\alpha = 0.81$	0.84	—
	H <sub>2</sub> O (18°)	$\alpha = 0.79$	0.83	—

Die Dissoziationsgrade  $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$  sind für die einzelnen Salze in beiden Lösungsmitteln praktisch übereinstimmend. Die dissoziierende Kraft der Salpetersäure bei 0° binären Alkalinitraten gegenüber ist demnach von derselben Größenordnung wie diejenige des vorzüglichen Ionisierungsmittels Wasser bei 18°.

Verhalten der Säuren in Salpetersäure. Ganz anders äußert sich aber die dissoziierende Kraft der Salpetersäure den Säuren gegenüber. Die in wässriger Lösung sehr starken Säuren Trichloressigsäure CCl<sub>3</sub>COOH und Pikrinsäure C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH erhöhen nicht die Eigenleitfähigkeit der Salpetersäure, müssen demnach praktisch als nichtdissoziiert angesprochen werden (die Pikrinsäure löste sich in Salpetersäure ohne sichtbare Gelbfärbung auf, was bekanntlich für das Pikrinsäureion charakteristisch ist), dagegen gaben leitende Lösungen (wurden also ionisiert) die Phosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und die  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>H (teilweise Zersetzung). Es sei daran erinnert, daß Trichloressigsäure und Pikrinsäure nach A. Hantzsch (Z. phys. Ch. 61, 295 [1908]) auch in der vorzüglich ionisierenden Schwefelsäure als Solvens keine meßbare Leitfähigkeit aufweisen.

Ganz allgemein sei bemerkt, daß bei 0° die Viskosität der als Lösungsmittel dienenden Salpetersäure nur etwa ein Drittel derjenigen von Wasser beträgt, trotzdem aber die Leitfähigkeitswerte in beiden Medien bei 0° nur wenig voneinander verschieden sind. Ebenso bemerkenswert ist es, daß, obgleich die gelösten Salze (Nitrate) das Anion NO<sub>3</sub> gemeinsam mit dem Lösungsmittel HNO<sub>3</sub> haben, die  $\lambda_v$ -Werte dieser Nitrate relativ gering sind und kaum größer als die der Perchlorate. Hierdurch wird die Annahme einer weitgehenden Solvation der in HNO<sub>3</sub> gelösten Molekeln und Ionen, etwa AlNO<sub>3</sub> (HNO<sub>3</sub>), nahegelegt, diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß Bouty, Ditté, Wells und Metzger, Groschuff u. a. saure Nitrate der Alkalimetalle isoliert haben.

Th. Sabalitschka, Berlin: „Die Bedeutung des Kaliums für die pflanzliche Kohlehydratproduktion“.

Vortr. knüpft an an einen Vortrag von W. Mayer auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Stuttgart und eine Abhandlung von P. Krichke (Z. ang. Ch. 34, 589; 35, 423). Danach nahm bereits J. v. Liebig eine Beziehung zwischen dem Kalium- und den Kohlehydraten in den Pflanzen an. Zahlreiche Forscher, so Maerker, Hellriegel, Wilfarth, Stoklasa, Wiessmann und Rippel gingen dieser Beziehung nach und konnten durch ihre Forschungsergebnisse die Annahme Liebigs stützen. Man hat dem Kalium aber auch noch verschiedene andere Funktionen im Pflanzenkörper zugeschrieben, wobei man seine Beziehung zu den Kohlehydraten teilweise verneinte. Sabalitschka studiert seit mehreren Jahren den Chemismus der pflanzlichen Kohlehydratsynthese, wobei es ihm gelang, durch Zufuhr von Formaldehyd den Gehalt der Pflanzen an Zucker und Stärke im Dunkeln zu erhöhen. Er dehnte seine Untersuchungen auch auf den Einfluß anorganischer Stoffe auf die Kohlenstoffassimilation aus, insbesondere auf die Beziehung des Kaliums zu dieser.

Gemeinsam mit Wiese bot Vortr. verschiedenen Pflanzen sowohl in Gefäß- wie in Freilandversuchen unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene Mengen von Kaliumsulfat. In den kalifreien und kaliarmen Beeten gingen die Samen meist schneller auf als in den Beeten von höherem Kaligehalt. In den stark mit Kali überdüngten Beeten kamen die Keimlinge überhaupt nicht zur Entwicklung, oder die jungen Pflänzchen gingen bald ein. Im weiteren Verlauf der Vegetation zeigten die Pflanzen mit mittleren Kalidüngungen die kräftigste Entwicklung. Hier erhielt man auch die größten Ernteerträge; geerntet wurden meist die ganzen Pflanzen, nur in Freilandversuchen bei der Bohne die grünen Früchte, bei der Kartoffel die Knollen. Die Kurven der Ernteerträge stiegen von den Beeten ohne Kalidüngung an bis zur optimalen Kalidüngung, um dann wieder zu fallen. Das Optimum war bei einer der drei mittleren Kaligaben, also nicht bei allen Pflanzen bei derselben Kaligabe. Ähnlich ver-

liefen auch die für den Gehalt der Blätter an Zucker und Stärke gefundenen Kurven, wenn auch keineswegs immer vollkommen gleichmäßig mit den Kurven der Ernteerträge. Aber nicht aus diesen beiderlei Kurven, sondern nur aus den Kurven der jeweils erhaltenen absoluten Zucker- und Stärkemenge kann man den Einfluß des Kalis auf die pflanzliche Kohlehydratproduktion klar erkennen. Auch diese Kurven stiegen von den kalifreien oder kaliarmen Beeten zuerst mit der Steigerung der Kalimengen dauernd an bis zur günstigsten Kalidüngung, um dann bei Überdüngung wieder zu fallen; bei Überdüngung mit Kali wird die Produktion der übrigen Pflanzensubstanz stärker herabgesetzt als die Produktion der Kohlehydrate, so daß der prozentuale Gehalt der Pflanzen an den Kohlehydraten bei extremen Düngungen wieder zunehmen kann, während die absolute Kohlehydratmenge infolge der schwachen Ausbildung der Pflanzen sehr gering ist. Der Kaliüberschuß schädigt wohl andere Vorgänge des Pflanzenlebens, nicht die Kohlehydratsynthese. Bei günstigster Kalidüngung erhielten Sabalitschka und Wiese für 10 qm Fläche 13.5 kg Kartoffel mit 3.1 kg Stärke, bei kaliarmem Boden 9 kg Kartoffel mit 1.9 kg Stärke. In kaliarmem Boden ist das durchschnittliche Gewicht der einzelnen Knollen wesentlich geringer als in Böden von höherem Kaligehalt; ferner enthalten die Knollen der günstigsten Kaligabe hauptsächlich mittlere Stärkekörner, während bei Unter- und Überdüngung die kleinen Stärkekörner weitaus in der Überzahl sind. Der prozentuale Stärkegehalt der Knolle ändert sich mit der Kalidüngung nur wenig.

Ferner stellte Vortr. fest, daß die Blätter von Populus nigra L. vor dem Abfallen ungefähr zwei Drittel ihres Kaligehaltes an die Zweige oder den Stamm abgeben, ebenso die gelb werdenden und abfallenden Efeublätter, während in den grün bleibenden Efeublättern sich der Kaligehalt im Herbst nur wenig verändert.

Von der Versorgung der Pflanzen mit der zusagenden Kalimenge hängt nicht nur der Ernteertrag ab, sondern auch der Ertrag an Zucker und Stärke, ja sogar die Größe der Kartoffelknolle und der Stärkekörner in dieser Knolle. Sowohl bei Überdüngung mit Kali wie bei Kalimangel leidet die Entwicklung der Pflanzen. Das Kalium dürfte für die Umwandlung des Kohlendioxydes zu Zucker und Stärke, vielleicht auch für die weiteren Umwandlungen der Kohlehydrate im Pflanzenkörper notwendig sein.

E. Weitz, Halle: „Aus Komplexchemie des Eisens, Mangans und Magnesiums“. (Nach Versuchen von H. Müller (Fe) und M. Kampf (Mn, Mg).)

Ammoniakalische Ferrolösungen addieren, genau wie die neutralen oder sauren, Stickoxydgas; es bilden sich dabei Nitrosopentamminferrosalze [Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO]X<sub>2</sub>, die in braunschwarzen Kristallen isoliert werden konnten. Auch die stickoxydfreien ammoniakalischen Ferrolösungen enthalten FeNH<sub>3</sub>-Komplexe; leitet man nämlich in Eisenlösungen, bei nicht zu hohem Gehalt an Ammonsalz, Ammoniakgas ein, so fällt zunächst Ferrohydroxyd aus, erst bei größerer Ammoniakkonzentration geht dies wieder in Lösung, und schließlich scheiden sich dann kristallisierte Ammine aus. Beim Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrit und Perchlorat werden so Hexammine [Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]X<sub>2</sub> erhalten, beim Sulfat hingegen eine Pentamminverbindung [Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]SO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die nicht zu kleinen Kristalle dieser Körper sind, ebenso wie ihre Lösungen, blaßgrün gefärbt.

Genau wie beim Eisen liegen die Dinge beim zweiwertigen Mangan: auch hier fällt durch Ammoniakgas zunächst das Hydroxyd Mn(OH)<sub>2</sub> aus, hernach geht es wieder in Lösung und schließlich kristallisieren die farblosen Hexammine [Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]X<sub>2</sub>, und beim Sulfat eine Diaquotetramminverbindung, aus.

Beim Magnesium lassen sich aus stark ammoniakalischen Lösungen ebenfalls Ammine [Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]X<sub>2</sub> erhalten, eine primäre Ausfällung von Hydroxyd tritt jedoch hier nicht auf. Nur hier bei dem relativ leicht löslichen Magnesiumhydroxyd besteht also die alte, von Lovén stammende Erklärung mit Recht, daß die Hydroxydfällung ausbleibt, weil das Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalz nicht mehr genügend Hydroxylionen liefert; beim Eisen und beim Mangan hingegen, deren Hydroxyde erheblich schwerer löslich sind, ist von vornherein die Bildung von NH<sub>3</sub>-Komplexen ausschlaggebend.

Mittagspause.

Kautsky, Berlin: „Chemische Umsetzungen des Siloxans mit Halogenverbindungen“. (Nach Versuchen von Kautsky und Thiele.)

W. Biltz, Hannover: „Über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen“.

Eine Verwandtschaftslehre intermetallischer Verbindungen kann auf Messung der Wärmemengen begründet werden, die entstehen, wenn sich feste Metalle zu gleichfalls festen Verbindungen vereinigen. Von einer Energetik der Legierungen war unter andern eine Deutung für die anscheinende Sonderstellung zu erwarten, die sich insbesondere in den auffallenden Valenzzahlen ausspricht, nach denen sich Metalle chemisch binden. Vorarbeiten hierfür standen nur in sehr geringer Zahl zur Verfügung. Die Untersuchungen wurden in Gemeinschaft mit G. Hohorst, C. Haase, W. Wagner, H. Pieper und W. Holverscheid<sup>1)</sup> seit 1920 in Angriff genommen.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 121, 1 [1922]; 129, 141 [1923]; 134, 1, 13, 25, 37 [1924].

Die Bildungswärmen der intermetallischen Verbindungen wurden als Differenzen der Lösungswärmen der Einzelmetalle und der verbundenen Metalle bestimmt. Die Differenzbildung erforderte möglichst zuverlässige Absolutmessungen; sie waren zum Teil bis auf 0,1% genau. Als Lösungsmittel diente für unedle Metalle Salzsäure verschiedener Stärke; für Kupfer und Antimon enthaltende Legierungen Brom-Bromkalium; für zinnhaltige Verbindungen Ferrichlorid-Salzsäure.

Die bisher gemessenen Stoffe, zu denen noch die von v. Wartenberg und Mair gemessene Verbindung  $\text{Na}_2\text{Hg}$  kommt, sind in Tabelle 1 enthalten.

Formel	Q Cal.	Formel	Q Cal.	Formel	Q Cal.
$\text{MnZn}_2$	12,6	$\text{Sb}_2\text{Cd}_3$	4	$\text{Ce}_3\text{Al}$	22
$\text{MgCd}$	9,2	$\text{CaZn}_{10}$	48	$\text{CeAl}_4$	39
$\text{Mg}_2\text{Al}_3$	49,0	$\text{CaZn}_4$	29,5	$\text{Cu}_3\text{Zn}_2$	16
$\text{Mg}_2\text{Ca}_3$	43	$\text{Ca}_2\text{Zn}_3$	40	$\text{Cu}_3\text{Sn}$	8
$\text{NaCd}_2$	12,4	$\text{Ca}_2\text{Zn}$	32	$\text{Co}_2\text{Al}_3$	86
$\text{CaCd}_2$	8,5	$\text{CaCd}_3$	30	$\text{CoAl}$	32
$\text{FeAl}_3$	25	$\text{CaAl}_3$	51	$\text{Cu}_2\text{Cd}_3$	etwa 3
$\text{Cu}_2\text{Sb}$	2 bis 3	$\text{CeMg}_3$	17	$\text{Na}_2\text{Hg}$	12,9
$\text{SbCd}$	3	$\text{CeMg}$	13	$\text{CaSn}_3$	36

Die Ordnung dieser Zahlen führt zu zwei Ergebnissen:

I. Vergleich mehrerer Verbindungen verschiedener Zusammensetzung aus ein und demselben Metallpaare (Variation der quantitativen Zusammensetzung). Sechs Metallpaare, die mehr als zwei Verbindungen geben, sind gemessen. Zur Auswertung wurden die Bildungswärmen auf das Grammatom Metall bezogen.

Es gilt dann der Satz: Die Wärmeentwicklung ist um so kleiner, je weiter die Absättigung vorgeschritten ist; der Zuwachs an Wärmegehalt bei weiterer Absättigung ist um so niedriger, je geringer der Absolutbetrag aus dem vorhergehenden Sättigungsvorgang war. Da derselbe Satz für die Komplexverbindungen unter andern durch umfassende Untersuchungen an Ammoniakaten erwiesen ist, so erscheinen somit die intermetallischen Verbindungen energetisch den Komplexverbindungen zugeordnet. Eine solche Zuordnung hat bereits 1894 Fr. Foerster<sup>1)</sup> gewissermaßen vornehmend vorgenommen. Eben das folgerte Ch. Kraus aus einer Arbeitsreihe über die Analogie von Sulfiden, Telluriden und intermetallischen Verbindungen.

II. Vergleich von Verbindungen verschiedener Metallpaare (Variation der qualitativen Zusammensetzung). Der Vergleich ist nur da exakt, wo der Formeltypus der Verbindungen der gleiche ist. Dies ist der Fall bei den neuen Verbindungsparen der Tabelle 2.

	Q	Volt		Q	Volt
1. $\text{Zn}_2\text{Ca}_3$	40	etwa - 2,5	6. $\text{Cd}_2\text{Sb}_3$	4	+ 0,1
$\text{Zn}_2\text{Cu}_2$	60	+ 0,34	$\text{Cd}_2\text{Cu}_2$	etwa 3	+ 0,34
2. $\text{CdMg}$	9,2	- 1,55	7. $\text{CaAl}_3$	51	
$\text{CdSb}$	3	+ 0,1	$\text{CaCd}_2$	30	
3. $\text{Al}_2\text{Ca}$	51	etwa - 2,5	8. $\text{MgCe}$	13	
$\text{Al}_2\text{Fe}$	25	- 0,43	$\text{MgCd}$	9,2	
4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$	16	- 0,76	9. $\text{Mg}_2\text{Al}_3$	49	
$\text{Cu}_2\text{Cd}_3$	3	- 0,40	$\text{Mg}_2\text{Ca}_3$	43	
5. $\text{Cu}_2\text{Sn}$	8	- 0,1			
$\text{Cu}_2\text{Sb}$	2,5	+ 0,1			

Aus der Tabelle, in der die Elektroaffinität des an zweiter Stelle stehenden Metalles, wo das möglich war, durch die Zersetzungsspannung gekennzeichnet ist, folgt der Satz: Die untersuchten vergleichbaren intermetallischen Verbindungen bilden sich mit um so größerer Wärmeentwicklung, je unedler die Metalle sind. Eine minder exakte Statistik über Metallverbindungen verschiedener Zusammensetzung zeigt die gleiche Reihenfolge ihrer Festigkeit.

Die Energetik der Legierungen lehrt also bisher in Summa, daß die Arten der Kräfte in intermetallischen Verbindungen die gleichen sind, wie in den Komplexverbindungen und in den Salzen.

Wilke-Dörfurt, Stuttgart: „Zur Kenntnis der Borfluorwasserstoffsäure“.

Schluß der Sitzung 3 Uhr.

**Fachgruppe für organische Chemie.** 1. Geschäftliche Sitzung am Donnerstag, den 12. Juni, 3,45 Uhr nachmittags.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. R. Anschütz, Bonn.

Schriftführer: Prof. Skita, Kiel.

Der bisherige Vorstand der Fachgruppe für organische Chemie (Vorsitzender Geheimrat Prof. Dr. Anschütz, Bonn; stellvertr.

1) B. 14, 1806 [1881].

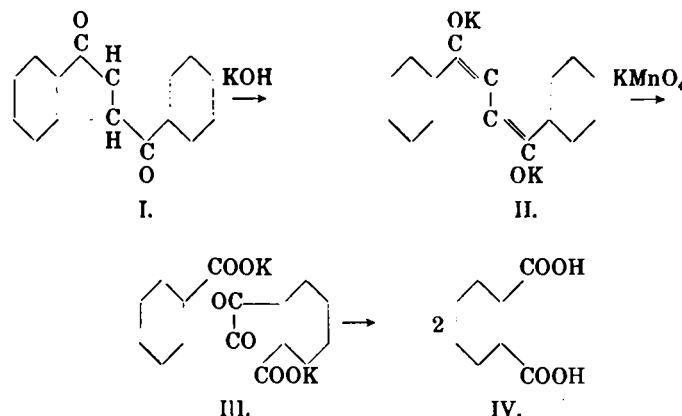
Vorsitzender Prof. R. Scholl, Dresden; 1. Schriftführer: Prof. A. Skita, Kiel; 2. Schriftführer Prof. F. Henrich, Erlangen; Kassenwart: Dr. Liebknecht, Frankfurt) tritt nach Ablauf seiner Amtsperiode von den Ämtern zurück. Die Neuwahl des Vorstandes hatte folgendes Ergebnis: Prof. Dr. P. Walden, Rostock, 1. Vorsitzender; Prof. Dr. H. Fischer, München, stellvertr. Vorsitzender; Prof. Dr. K. Brand, Gießen, 1. Schriftführer; Prof. Dr. Scheibler, Berlin-Lichterfelde, 2. Schriftführer; Dr. F. Merck, Darmstadt, Kassenwart. Die weitere Verhandlung ergab die Festsetzung eines Beitrages von 50 Pfg. als Mitgliedsbeitrag für die organische Fachgruppe.

2. Vorträge. Sitzung am Freitag, den 13. Juni, 9 Uhr vorm. K. Brand, Gießen: „Über Diphensuccindandion und Diphensuccindendion“.

Das von Reimer<sup>1)</sup> entdeckte Dibenzylidicarbonyl hat Roser<sup>2)</sup> auf Grund seines Verhaltens gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin — es bildet ein Dioxim und ein Diphenyldihydrazon — als Diphensuccindion (Diphensuccindandion-9,12) von der Formel I angesprochen. Die von Brand und Ludwig<sup>3)</sup> gefundene glatte Oxydation des 9,12-Diphenyldiphensuccindandions-9,11 zu o,o'-Dibenzoylbenzil steht mit dieser Formel in bestem Einklang.

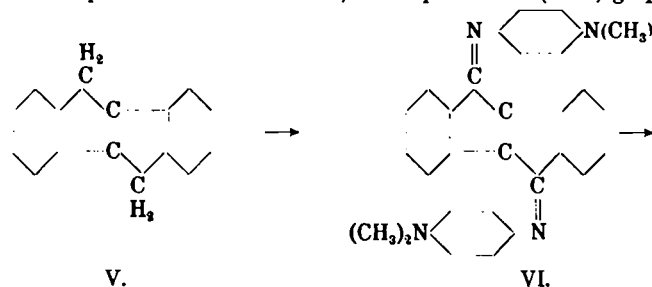
Um die Konstitution des Diphensuccindandions noch weiter zu stützen, hat der Vortr. gemeinsam mit Herrn Dr. O. Loehr das Diphensuccindandion selbst oxydiert. Gegen saure Oxydationsmittel ist das Diketon recht beständig. Von Eisessig-Chromsäure wird es nicht angegriffen, und aus kochender konzentrierter Salpetersäure kristallisiert es unverändert aus. Erst bei langem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure wird Diphensuccindandion zu o-Phthalsäure (IV) und Benzil-o,o'-dicarbonsäure (III) abgebaut. Glatt erfolgt dagegen die Aufspaltung der beiden kondensierten Indenringe des Diphensuccindandions durch kochende Kaliumpermanganatlösung, es entsteht vorwiegend Benzil-o,o'-dicarbonsäure (III).

Da sich Diphensuccindandion in Alkalilauge mit oranger Farbe löst, so sieht der Vortr. den Grund dafür, daß Diphensuccindandion gegen saure Oxydationsmittel beständiger ist als gegen alkalische — Kaliumpermanganatlösung wird im Verlaufe der Oxydation alkalisch — in der Umlagerung des Diphensuccindandions in Alkalisalze des 9,12-Dioxydiphensuccindandions-9,11 (II). Diese verhalten sich bei der Oxydation genau so wie die 9,12-Diaryldiphensuccindandione-9,11, sie werden an den Doppelbindungen geöffnet:



Die Oxydationsergebnisse stehen mit der Struktur des Diphensuccindandions-9,12, mit der Farbe seiner Alkalisalzlösungen und mit dem Verhalten der Diaryldiphensuccindandione gegen Oxydationsmittel im Einklang.

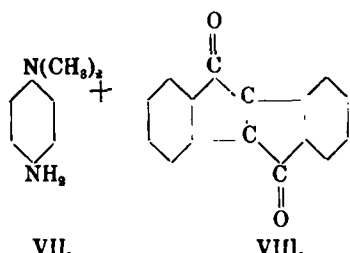
Vor einiger Zeit hat der Vortr. gemeinsam mit K. O. Müller<sup>4)</sup> das Diphensuccinden-10 beschrieben und festgestellt, daß dieses zwei reaktionsfähige Methylengruppen enthält, welche mit Benzaldehyd und Nitrosodimethylanilin leicht in Wechselwirkung treten. Schüttelt man das aus Diphensuccinden-10 (V) und p-Nitrosodimethylanilin erhaltene p,p'-Tetramethyldiamino-diphenyl-diphensuccinden-diimid — Fp. 277,5° — (VI), mit verdünnter Salzsäure, so wird es in p-Aminodimethylanilin (VII) und in das in schönen, zinnoberroten Kristallen kristallisierende Diphensuccinden-10-dion-9,12 — Fp. 284° — (VIII) gespalten:



2) A. 247, 152 [1888].

3) B. 53, 809 [1920].

4) B. 55, 601 [1922].

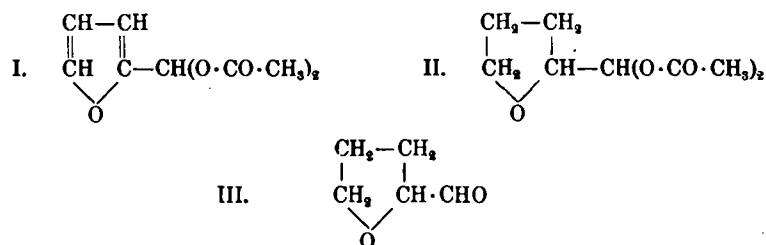


An der Aussprache beteiligten sich: Anschütz-Bonn, Dekker-Jena, Pummerer-Greifswald, Scheibler-Berlin, Stoermer-Rostock, Henle-Höchst a. M. und Brand-Gießen.

H. Scheibler, Charlottenburg: „Über Tetrahydrofurfurol“.

Bei der katalytischen Hydrierung von Furfurol wird stets eine größere Wasserstoffmenge aufgenommen, als die beiden Doppelbindungen im Furanring erfordern, und es werden so je nach den Versuchsbedingungen durch Wasserstoffaddition an die Doppelbindungen, Reduktion und Abspaltung der Seitenkette sowie durch Ringsprengung am Äthersauerstoffatom die verschiedensten Reaktionsprodukte gebildet.

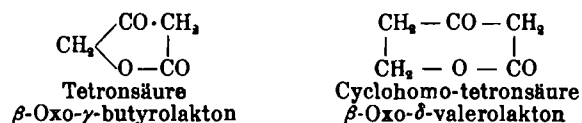
Wird die empfindliche Aldehydgruppe durch Acetalisierung geschützt, so gelingt es, die Hydrierung auf die Anlagerung von vier Wasserstoffatomen zu beschränken. Besser als das schwer von Beimengungen zu befreiende Acetal eignet sich Furfurol-diacetat (I) zur Darstellung von Tetrahydrofurfurol. In Gegenwart von palladierter Tierkohle liefert Furfurol-diacetat, in Eisessig oder Äther gelöst, beim Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre Tetrahydrofurfurol-diacetat (II), das sich zu Tetrahydrofurfurol (III) verseifen läßt. Dies hat völlig den Charakter eines aliphatischen Aldehyds, riecht wie Acetaldehyd und polymerisiert sich leicht. Zu seiner Charakterisierung eignet sich das Benzyl-phenylhydrazon.



An der Aussprache beteiligte sich Pummerer-Greifswald.

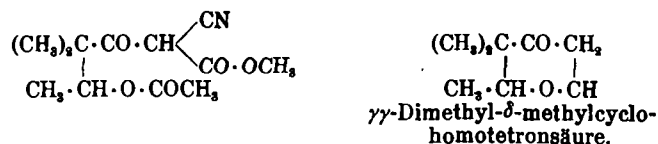
R. Anschütz, Bonn (gemeinsam mit H. Quitmann): „Über die Synthese der  $\gamma\gamma$ -Dimethyl- $\delta$ -methylcyclohomotetronsäure“.

Im Anschluß an seine Versuche über die Synthese der Tetronsäure aus Acetoylglykolsäurechlorid mit Natriummalonsäure- oder Natriumcyanessigester versuchte Votr. eine durch Erweiterung des fünfgliedrigen zu einem sechsgliedrigen Ring mit der Tetronsäure ringhomologe Verbindung darzustellen, die man als Cyclohomotetronsäure bezeichnen könnte, was die folgenden Schemata veranschaulichen:

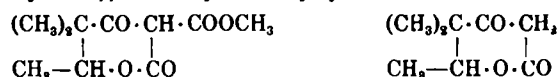


Versuche, aus Acetyl- $\beta$ -oxybuttersäurechlorid und den beiden obengenannten Natriumverbindungen zu der  $\delta$ -Monomethylcyclohomotetronsäure zu gelangen, bei denen Votr. von E. Kres und später von P. Bollmann unterstützt wurde, schlugen fehl, weil die Abspaltung der Essigsäure unter Bildung einer doppelten Kohlenstoffbindung des Crotonyls leichter eintrat als die Bildung des Laktoneinges unter Abspaltung von Essigester.

Um die erstere Reaktion unmöglich zu machen, ersetzte Votr. im Verein mit H. Quitmann das Acetyl- $\beta$ -oxybuttersäurechlorid durch das  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -acetoxybuttersäurechlorid, das man vom Dimethylacetessigester ausgehend bereitet, und das sich mit Natriumcyanessigester zu  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -acetoxybutyrylcyanessigester umsetzt. Behandelt man diese Verbindung mit rauchender Salzsäure, so geht sie in die gesuchte  $\gamma\gamma$ -Dimethyl- $\delta$ -methylcyclohomotetronsäure über, indem sich nacheinander eine Reihe von Reaktionen vollziehen: Umwandlung des Cyanyls in Carboxyl, Abspaltung von Essigester, Abspaltung von Kohlendioxyd. Ich stelle die Formel des ersten Kondensationsproduktes der Formel des Endproduktes gegenüber:



Läßt man das Chlorid auf Natriummalonsäuremethylester einwirken, so entsteht sofort unter Abspaltung von Essigsäuremethylester  $\gamma\gamma$ -Dimethyl- $\delta$ -methyl- $\alpha$ -carboxymethylcyclohomotetronsäure, die mit Natronlauge behandelt, unter Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd in  $\gamma\gamma$ -Dimethyl- $\delta$ -methylcyclohomotetronsäure übergeht:



In ihren Eigenschaften ist die trimethylierte Cyclohomotetronsäure der Tetronsäure sehr ähnlich, so reagiert sie wie diese mit Ferrichlorid und kondensiert sich mit Aldehyden zu Biscyclohomotetronsäurederivaten. Noch näher wie mit der Tetronsäure ist die Trimethylcyclohomotetronsäure mit der Benzotetronsäure verwandt, da sie wie diese ein  $\beta$ -Oxo- $\delta$ -laktone ist.

An der Aussprache beteiligten sich Scheibler und Pummerer.

A. Skita, Kiel: „Über die geometrische und optische Isomerie bei hydrierten Chinaalkaloiden“.

Die katalytische Perhydrierung des Chinins<sup>1)</sup> führte unter Aufnahme von 7 Mol. Wasserstoff zu dem wohlcharakterisierten Dodekahydrocinchonidin, eine gemäßigte Einwirkung zu dem Hexahydrocinchonidin. Gemeinsam mit Dr. Miss wurde versucht, durch weitere Mäßigung der katalytischen Wasserstoffzufuhr unter Erhalt des gesamten Kohlenstoffskeletts des Chinins zu einem Hexahydrochinin zu gelangen. Die nach Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff erhaltene Base zeigte die gewünschte Zusammensetzung: Nitrosoverbindung, sowie ein Phenylharnstoff-Phenylurethan lassen keinen Zweifel, daß es sich um ein pyhydriertes Hexahydrochinin handelt. Die optische Untersuchung zeigte, daß die Linksdrehung des Chinins von  $\alpha_D^{20} = -168,7$  auf  $\alpha_D^{20} = -23^\circ$  abgenommen hatte.

Aus dem Rockefeller-Institut in New York veröffentlichten kürzlich Jacobs und Heidelberger<sup>2)</sup> eine Arbeit, in der sie ein öliges Hexahydrochinin beschreiben, das sie bei der Chininreduktion mit Amylalkohol und Natrium erhalten hatten. Auch hier ließ eine Nitrosoverbindung keinen Zweifel an der Konstitution eines pyhydrierten Chinins, doch waren die Angaben über verschiedene Derivate, z. B. des Hydrochlorids so verschieden von den unseren, daß eine Prüfung dieser Isomerie lohnend erschien, die ich gemeinsam mit W. Hell ausgeführt habe.

Zunächst wurde gefunden, daß das reine Hexahydrochinin nach Jacobs und Heidelberger kein Öl ist, sondern in Kristallen vom Schmelzp.  $84^\circ$  erhalten wird, welche bei der optischen Untersuchung eine Rechtsdrehung zeigen, sich also dem von uns erhaltenen isomeren Hexahydrochinin optisch entgegengesetzt verhalten. An der Identität der salpetrischen Nitrosoverbindung haben wir ferner gefunden, daß diese Base schon im Jahre 1896 von Konek von Norwall<sup>3)</sup> erhalten wurde, der sie in gleicher Weise hergestellt, ihr aber die heute unmögliche Formel eines pyhydrierten Tetrahydrochinins erteilt hatte. Die übrige Untersuchung zeigte eine völlige Differenz der Derivate beider Basen.

Hexahydrochinine	Schmelzp. $\alpha_D^{20}$	Hydrochlorid	Pikrat	Phenylharnstoff-Phenylcarbaminsäureester
Chinin sauer reduziert	$94^\circ - 23^\circ$	zerfl.	$97^\circ$	$75/6^\circ$
„ alkalisch „	$92^\circ + 13^\circ$	$27\frac{1}{2}^\circ$	$13\frac{1}{2}^\circ$	$98/100^\circ$

Daß den beiden Basen dieselbe Konstitution zukommt, kann besonders schön an der Thallinreaktion gesehen werden, welche sie als 6-Methoxy-py-tetrahydrochinoline mit tiefgrüner Farbe eingehen.

Um festzustellen, ob diese Isomerie auch bei andern Chinaalkaloiden auftritt, wurde Dihydrocuprein in gleicher Weise sowohl sauer als auch alkalisch reduziert, wobei ebenfalls zwei optisch verschiedene pyhydrierte Hexahydrocupreine erhalten wurden.

Hexahydrocuprein	Schmelzp. $\alpha_D^{20}$	Hydrochlorid	Pikrat	Phenylharnstoff-Di-phenylcarbaminsäureester
Dihydrocuprein sauer reduziert	$146^\circ$ etwa $+50^\circ$	zerfl.	$205^\circ$	$132^\circ$
Dihydrocupreine alkalisch reduziert	$168^\circ$ „ $-27^\circ$	$200^\circ$	$222^\circ$	$232^\circ$

Die Bestimmung der physikalischen Konstanten zeigte, daß das spezifische Gewicht der in saurer Lösung reduzierten Chinaalkaloide nicht unwesentlich größer als das ihrer Isomeren ist. Auch der Brechungsindex dieser Stoffe ist, wenn auch nur um ein geringes, höher gefunden worden; er wurde nach der Methode von Le Blanc

<sup>1)</sup> A. Skita u. W. Brunner, B. 49, 1802 [1916].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 1922, 1079.

<sup>3)</sup> B. 29, 801 [1896].



bestimmt<sup>4)</sup>, durch Mischung von Bromnaphthalin und Toluol in der suspendierten Base oder dem Phenylharnstoff, bis eine scharfe Linie in Pulfrichs Refraktometer den genauen Brechungsindex anzeigte.

Physikalische Konstanten.	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$	$E\sigma_D$
cis-Hexahydrochinin <sup>*)</sup> . . . .	1,153	1,5467	0,221
trans-„ <sup>*)</sup> . . . .	1,135	1,5443	0,253
cis-Hexahydrocuprein <sup>**)</sup> . . . .	1,104	1,521	0,857
trans-„ <sup>**)</sup> . . . .	1,066	1,518	0,560

<sup>\*)</sup> Am Phenylurethan bestimmt.

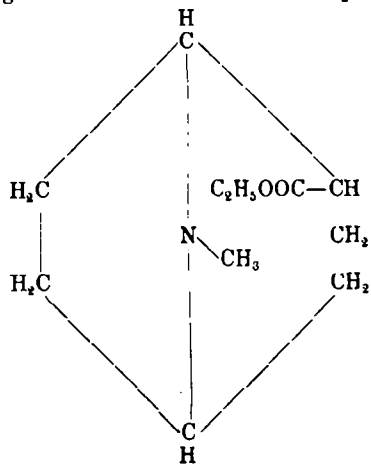
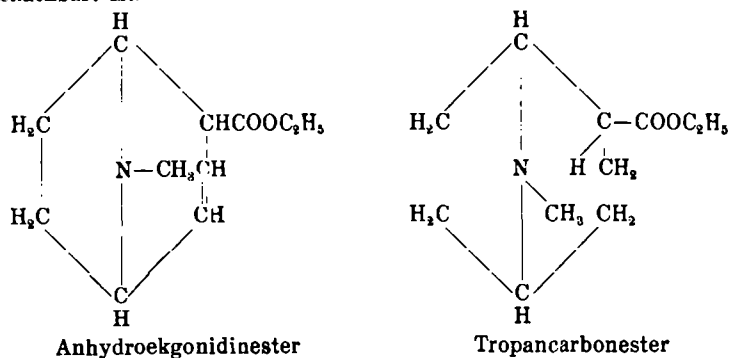
<sup>\*\*)</sup> An der freien Base bestimmt.

Wie bei den bisubstituierten Benzolen hat sich auch bei dem Heterocyclus des Chinins gezeigt, daß bei der sauren Reduktion cis-Formen der Reduktionsprodukte im Sinne der Auwersschen Regel<sup>5)</sup> mit größerer Dichte und größerem Brechungsindex entstehen können, und daß bei der alkalischen Reduktion entsprechende trans-Formen mit größeren Molekularvolumen gebildet werden.

Um ein Bild von der Natur dieser Isomerie zu bekommen, können wir einmal annehmen, daß die asymmetrischen Kohlenstoffatome des Chinins bei der Reduktion völlig unverändert geblieben sind. In diesem Fall könnte die Isomerie nur unter der optischen und sterischen Wirkung des asymmetrischen Stickstoffatoms im hydrierten Pyridin-kern erfolgen, welches letzteres sein Wasserstoffatom im Falle der cis-Konfiguration dem aus der Chinolinebene heraustretenden Chinuclidinring nähert, im Falle der trans-Form aber entfernt. Eine ähnliche Anschauung, welche im Falle des Tropins schon von J. Gadamer<sup>6)</sup> vertreten wurde, leidet aber an dem Mangel, daß die Voraussetzung — die drei Valenzen des Stickstoffatoms liegen nicht in einer Ebene — noch nicht bewiesen ist. Wäre diese Anschauung richtig, so müßte auch ein optisch inaktiver Substituent im Py-Ring des Chinolins eine geometrische Isomerie bedingen. Tatsächlich haben wir aber bei den ganz analog ausgeführten sauren und alkalischen Reduktionen des Chinidins immer nur ein und dasselbe pyhydrierte Tetrahydrochinidin erhalten.

Wir müssen daher die Annahme machen, daß unter dem Einfluß der Reduktion ein asymmetrisches Kohlenstoffatom verändert werden kann und finden dann, daß diese Isomerie des Chinins nicht ganz ohne Analogie dasteht.

R. Willstätter<sup>7)</sup> hat den Ester des Anhydroekgonidins mit Natrium und Amylalkohol, v. Braun<sup>8)</sup> katalytisch mit Palladiumchlorür reduziert. Hierbei wurden zwei isomere Tropancarbonester erhalten, deren optische und geometrische Isomerie auf die verschiedene Stellung der Carboxäthylgruppe in optisch aktivem Kohlenstoffatom zurückzuführen ist, welche der reduzierten Doppelbindung benachbart ist.



<sup>4)</sup> Ph. Ch. 10, 433 [1892].

<sup>5)</sup> A. 420, 92 [1920].

<sup>6)</sup> Arch. d. Pharm. 239, 294, 663 [1901]; 242, 1 [1904].

<sup>7)</sup> B. 30, 702 [1897].

<sup>8)</sup> B. 51, 235 [1918].

Nehmen wir in Analogie dazu an, daß auch bei der Chininreduktion eine solche Umgruppierung der Substituenten an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom erfolgen kann, welches den reduzierten Doppelbindungen benachbart ist, so wird die optische und geometrische Isomerie der Hexahydrochinine ohne jede unbewiesene Annahme klar durch die verschiedene relative Stellung der Substituenten dieses Kohlenstoffatoms zueinander (optische Isomerie), sowie zu irgendeinem fixen Bezugspunkt im Chininmolekül cis-trans-Isomerie.

Nachdem sich noch herausgestellt hat, daß sich das stark rechtsdrehende Chinidin bei der sauren und alkalischen Reduktion in ganz ähnlicher Weise in zwei optisch und sterisch verschiedene Hexahydrochinidine umwandeln läßt, darf man wohl annehmen, daß diese neue Isomerie ziemlich allgemeiner Natur zu sein scheint.

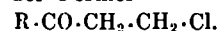
An der Aussprache beteiligten sich: Brauns, Stoermer-Rostock, Skita-Kiel, Bockmühl-Höchst a. M. und Anschütz-Bonn.

F. Mayer, Frankfurt a. M.: „Einige Versuche mit  $\beta$ -Chlorpropionsäure, einem Produkt der chemischen Großindustrie.“

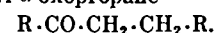
Die bisherigen Darstellungsweisen der  $\beta$ -Chlorpropionsäure waren unbequem. Versuche, welche ich mit Dr. F. Brunntäger im Verein mit der Aktiengesellschaft Röhm & Haas, Darmstadt, unternommen habe, führten dazu, durch Kombination verschiedener Reaktionen ein Verfahren auszuarbeiten, welches die Herstellung beliebiger Mengen reiner Säure gestattet, die von der genannten Firma in den Handel gebracht wird.

Mit der so leicht zugänglichen Säure habe ich mich seit einiger Zeit näher beschäftigt und unter anderem in Gemeinschaft mit den Herren Dr. F. Brunntäger und Dr. L. van Zütphen das Verhalten des Säurechlorides der  $\beta$ -Chlorpropionsäure bei der Friedel-Craftschen Reaktion näher studiert.

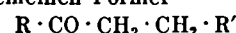
Durch sinngemäße Anordnung gelingt es, diese so zu leiten, daß entweder Verbindungen der Formel



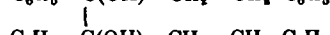
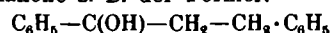
entstehen oder  $\alpha$ - $\gamma$ -Diaryl- $\alpha$ -oxopropene



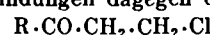
Die letzteren Verbindungen sind nicht ganz ohne Interesse, weil man die Phloroglucingerbstoffe auf die Grundverbindung eines  $\alpha$ - $\gamma$ -Diphenylpropan zurückführt. Solche Propanderivate entstehen nun leicht bei der Reduktion der genannten Verbindungen. Auch unsymmetrische Verbindungen der allgemeinen Formel



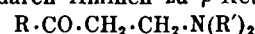
sind von uns dargestellt worden. Die Reduktion mit Aluminiumamalgam ergab Pinakone z. B. der Formel:



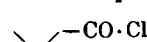
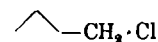
Die erstgenannten Verbindungen dagegen der Konstitution



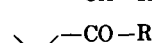
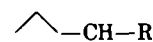
setzen sich mit sekundären Aminen zu  $\beta$ -Ketobasen der Formel



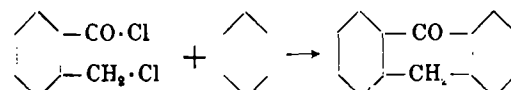
um, welche bereits von C. Mannich auf anderem Wege (D.R.P. 379 950) dargestellt wurden. — Überträgt man nun diese Reaktion von der  $\beta$ -Chlorpropionsäure, bei welcher also gleichzeitig eine  $CH_2 \cdot Cl$ -Gruppe und eine  $CO \cdot Cl$ -Gruppe in Wirksamkeit tritt, auf Verbindungen, bei welchen solche Gruppen in o-Stellung zueinander an einem aromatischen Rest haften, z. B. auf o-Chlortoluylsäurechlorid:



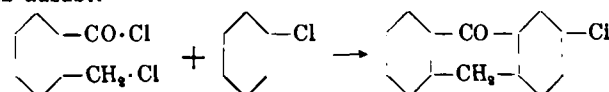
so kann man je nach den Versuchsbedingungen entweder Verbindungen der Form:



erhalten, oder im Falle der Eingriff sich an ein und demselben Rest vollzieht, Anthrone, z. B.:



Bei der Verwendung von Chlorbenzol ließ sich feststellen, daß die  $CH_2$ -Gruppe in p-Stellung zum Chlor tritt, somit den bestimmenden Einfluß ausübt:



Über die zu Anthronderivaten führende Reaktion sind weitere Untersuchungen mit Herrn Fischbach im Gange.

An der Aussprache beteiligten sich: Schönberg-Charlottenburg, Anschütz-Bonn und Mayer-Frankfurt.

F. Moll, Berlin: 1. „Entwicklung der deutschen Holzimprägnierungsindustrie von 1838—1924“.

In alten nordischen Quellen, wie der Geschichte der ersten Amerikafahrt Eiriks des Roten (1025 n. Chr.) und der Fridjofsaga lesen wir, daß Schiffe, Häuser usw. mit Holzteer gestrichen wurden. Bauhölzer für Kirchen wurden im Jahre 1445 in Salzsole gesotten. Von einer Imprägnierungsindustrie können wir aber erst seit 1838 reden, als mit dem ersten Bahnbau in Deutschland auch zum ersten Male Holz nach vorgefaßtem Plane „imprägniert“ wurde. Die Vorbilder bekamen wir anfangs aus England. Die Verfahren der englischen Marine, die von Kyan und Burnett und später Bethell, die der Imprägnierung der Schwellen in der Heimat gedient hatten, wurden auch bei uns zuerst ausgeübt. Allerdings setzte sich die Imprägnierung nur langsam durch. Unsere wohlgepflegten Eichenwälder schienen unerschöpflich und noch bis 1880 hin lagen fast die Hälfte aller deutschen Gleise auf rohen Eichenschwellen. In vorbildlicher Weise führte zuerst seit 1840 die badische Eisenbahn die Imprägnierung von Schwellen mit Sublimat nach dem Verfahren von Kyan durch. Die hannoverschen Bahnen besaßen seit 1851 eiserne Zylinder zum Imprägnieren mit Chlorzinklaug nach dem Vorbilde von Burnett. Eine ganze Anzahl Bahnen tauchten in primitiver Weise die Schwellen in Lösungen von Chlorzink, Kupfervitriol usw. Hier greift seit 1856 J. Rütgers an und baut in schneller Folge dort, wo neue Bahnen entstehen, auch Imprägnierungswerke für Chlorzinkimprägnierung. Im Jahre 1859 findet auch die Kyanisierung ihren ersten privaten Vertreter in Katz in Gernsbach. Die nächsten Jahre von 1860—1880 dienen vor allem dem Aufbau einer Imprägnierungsindustrie. An ihm sind hauptsächlich die Firmen von Rütgers und Katz, zu denen sich seit 1869 auch noch Himmelsbach in Baden gesellt, beteiligt. Immer mehr heben sich vier Imprägnierverfahren aus der Masse heraus. Zunächst nimmt die Druckimprägnierung mit Chlorzink einen gewaltigen Aufschwung, und die Kyanisierung gewinnt viele Freunde. Aber auch die Imprägnierung mit Teeröl nimmt stetig zu, seitdem es dank der unermüdeten Tätigkeit von J. Rütgers gelungen war, sich im Bezuge des Teeröles von England unabhängig zu machen. Die Telegraphenverwaltung endlich schreibt für ihre Masten fast ausschließlich das Saftverdrängungsverfahren von Boucherie (mit Kupfervitriollösung) vor. Bereits 1847 hatte Morse bei Gelegenheit des Umbaus der ersten Leitung in Deutschland nach seinem System auch die Verlegung der Drähte auf Holzmasten und deren Imprägnierung angegeben. Doch erst seit 1859 nahm die preußische Telegraphenverwaltung die Imprägnierung ernsthaft auf. Das Boucherie-Verfahren blieb seither bis 1905 das besondere Kennzeichen dieser Verwaltung. Bei den Eisenbahnschwellen setzt inzwischen der Kampf zwischen Chlorzink und Teeröl ein. Rütgers hatte eine Zeitlang einen Ausgleich geschaffen, indem er seit 1875 Mischungen von Chlorzink und Teeröl anwendete. Der Kampf entschied sich 1903 zugunsten des Teeröles, nachdem es durch das Rüping-Verfahren gelungen war, Holz restlos mit beschränkten Mengen an Teeröl durchzuimprägnieren. Inzwischen bereitete sich auch bei der Telegraphenverwaltung und dieser folgend bei der Elektrizitätsindustrie ein Umschwung in der Beurteilung des Boucherie-Verfahrens vor. Dieser betrifft einerseits die Verfahren, andererseits die Wirtschaftsform. Sowohl die Telegraphenverwaltung wie die Eisenbahnverwaltungen geben den größten Teil ihrer Imprägnierungswerke auf und gehen zum Bezuge imprägnierten Holzes aus dem Handel über. Die Eisenbahn läßt ihre Schwellen, jährlich rund 4,5 Millionen, ausschließlich mit Teeröl nach dem Rüping-Verfahren tränken, während Telegraphenstangen und Leitungsmasten, deren Jahresverbrauch etwa 600 000 Stück beträgt, zur Hälfte nach Kyan und zur andern Hälfte nach Rüping imprägniert werden. Im Bergbau hat sich daneben seit etwa 10 Jahren die Imprägnierung mit Gemisch von Fluornatrium und Dinitrophenolverbindungen (Basilit, Triolit, Fluoxyt) sehr stark eingeführt. Die Telegraphenverwaltung hat seit 1847 bis heute etwa 13 Mill. Masten verbraucht, gleich 3,3 Mill. cbm Holz, davon etwa 5 Mill. nach Boucherie, und je 3—4 Mill. nach Kyan und Rüping imprägniert. Den Verbrauch der deutschen Eisenbahnen seit 1837 kann man auf 320 Mill. Schwellen gleich 30 Mill. cbm Holz schätzen. Von diesen waren etwa 52 Mill. rohe Eichen, 18 Mill. rohe Kiefern. Auf die Chlorzinkimprägnierung entfallen etwa 20 Mill. Eichen und 57 Mill. Kiefer, auf die Rütgersche Mischung 34 Mill. Kiefer und endlich auf die reine Teeröl-Imprägnierung 25 Mill. Eiche, 78 Mill. Kiefer und 10 Mill. Buche. Im Bergbau wird die Menge des jährlich imprägnierten Holzes auf etwa 600 000 cbm gleich ein Zehntel des Gesamtverbrauches geschätzt. Hierzu kommen noch beträchtliche Mengen an Holzpflaster, Weinbergspfählen, Wasserbauhölzern usw.

2. Wasserlösliche, öllösliche und unlösliche Bestandteile des Imprägnieröles.

Bisher ist die Frage nicht zur Ruhe gekommen, auf welchen Bestandteilen die anerkannt hohe Schutzwirkung des Teeröles als Holzimprägniermittel beruhe. Ist es das „Kreosot“ (Phenol oder Kresol), ist es das Naphthalin, sind es die hochsiedenden sauren Verbindungen oder die neutralen Öle? Deutsche Forscher haben die Frage durch die Untersuchung der Giftwirkung chemischer Verbindungen zu lösen versucht, amerikanische Forscher haben in den letzten Jahren dagegen Teeröle und ihre Fraktionen, Mischungen usw. bearbeitet. In beiden Fällen liegt aber die Schwierigkeit vor, daß das schwere Steinkohlen-

teeröl, so wie wir es bekommen, ein höchst kompliziertes Gemisch ist, dessen einzelne Grundbestandteile sich gegenseitig beeinflussen, so daß sie isoliert ganz andere Wirkungen haben können wie im Imprägnieröl. Auch werden sie durch die Isolierung vielfach verändert. Das Batemansche Barrenoil, welches aus Schweröl durch wochenlange Behandlung mit heißen Säuren und Alkalilauge gewonnen wurde, ist sicher nicht durch diese Behandlung unbeeinflusst geblieben.

Nachdem Boulton 1881 die Frage nach dem Wirkungsträger zuerst aufgeworfen und auf Grund praktischer Erfahrungen zu beantworten versucht hatte, suchten Alleman (1907) und Bateman (1912) im Forstlaboratorium zu Madison die Wirkungsträger durch Analyse des Öles aus Hölzern festzustellen, welche 30 und mehr Jahre in Benutzung als Rammpfähle oder Schwellen gewesen waren. Sie fanden beide übereinstimmend den Gehalt des aus dem Holze gezogenen Öles stark verändert, und zwar die niedrigsiedenden Anteile (unter 205°), sowie die Phenole fast ganz verschwunden, die hochsiedenden Öle stark vermehrt. Aber der Naphthalingehalt war z. B. ganz unregelmäßig. So kommt Alleman zu dem Schluß, daß die verschwundenen niedrigsiedenden Öle und Teersäuren insofern gewirkt haben, als eben durch ihr Verdunsten oder die Auflösung in Wasser Holzangreifer getötet haben. Aber auch die hochsiedenden Öle hätten gewirkt, indem sie nämlich Wasser und Holzzerstörer vom Eindringen in das Holz abhielten. Bateman streitet den hochsiedenden Ölen seinerseits die Wirkung ab.

Humphrey und seine Schüler setzten seit 1901 Tausende von Gelatinekulturen von *Fomes annosus* (*polyporus annosus*) an, denen bestimmte Mengen von Teeröl und andern Ölen, bzw. Fraktionen zugesetzt waren. Die höchste Wirksamkeit, bezogen auf das Gewicht, zeigten die mittleren Fraktionen des Steinkohlenschweröles und Buchenholzteer. Aus Untersuchungen mit Mischungen von vollkommen neutralem Asphaltöl und Kresol kommt Bateman, welcher als Chemiker die letzten Serien von Humphrey mit bearbeitete, zu dem Schluß, daß die Giftwirkungskurve des Schweröles in Wirklichkeit die Verteilungskurve der Kresole auf Öl und Wasser sei. Jeder Stoff, welcher eine Giftwirkung ausüben soll, muß in den Körpersäften des Körpers, auf den er wirken soll, löslich sein. Da die Körpersäfte der holzerstörenden Pilze vor allem Wasser sind, so muß der Giftstoff wasserlöslich sein. Die Wirkung muß demnach von wasserlöslichen Anteilen des Teeröles ausgehen. Diese müssen aber wirken nach dem Maße, wie sie sich zwischen den neutralen Ölen des Imprägnieröles und dem Wasser im Holze oder im Zellsaft der Pilze verteilen.

So einleuchtend diese Theorie anfangs erscheint, so muß ihr doch widersprochen werden. Wir wissen, daß nicht nur für Tiere, sondern auch für Pflanzen auch Stoffe als Gifte wirken können, welche kaum wasserlöslich sind. Um ganz grob zu sprechen, wir können z. B. eine Pflanze zum Sterben bringen, indem wir sie lackieren, d. h. den Gas- und Feuchtigkeitsaustausch unterbinden. Ähnlich wirken aber die neutralen Öle des Teeröles. Wir wissen ferner noch gar nicht einmal genau, was denn eigentlich diese „neutralen hochsiedenden Öle“ sind. Wir wissen noch gar nicht, welchen Einfluß Kondensation, Polymerisation, Oxydation usw. auf die Bildung neuer Verbindungen im Schweröl und damit auf die Giftwirkung haben. Wir wissen sicher heute nur das eine, nämlich, daß die Teeröle, welche den Anforderungen unserer Eisenbahn- und Postbehörden entsprechend hergestellt sind, ganz vorzügliche Schutzmittel gewesen sind. So erscheint es angebracht, an diesen Bestimmungen vorderhand auch nichts zu ändern.

C. Brockmann, Rostock: „Neues Tatsachenmaterial zur optischen Umkehrung (nach Versuchen von Heiken und eigenen Versuchen)“.

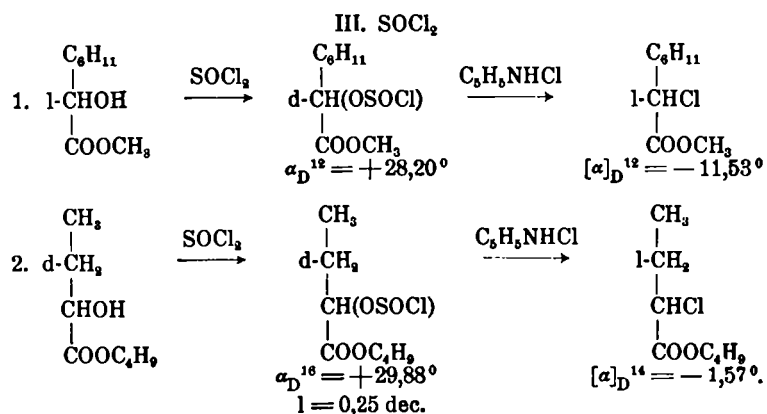
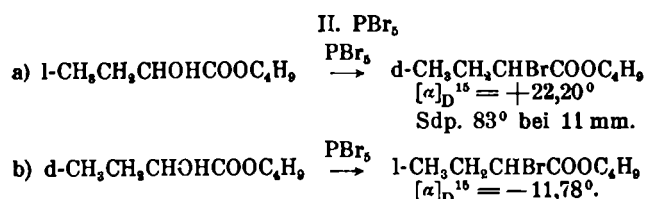
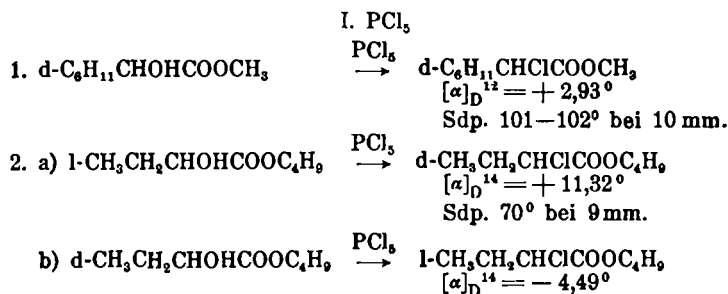
Um neues Tatsachenmaterial zur optischen Umkehrung zu liefern, wurden Untersuchungen an der Hexahydromandelsäure  $C_6H_{11}CHOHCOOH$  und der  $\alpha$ -Oxybuttersäure  $CH_3CH_2CHOHCOOH$  ausgeführt.

Zur Darstellung der Hexahydromandelsäure wurde der Mandelsäureäthylester  $C_6H_5CHOHCOOC_2H_5$  unter Anwendung der Skittaschen Impfmethode mittels kolloidem Platin in essigsaurer Lösung hydriert. Die durch Verseifung des hydrierten Esters erhaltene Säure zeigte, aus Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 135°. Sie wurde in wässriger Lösung mit Cinchonin in ihre optischen Antipoden zerlegt. Für die Linkssäure wurde  $[\alpha]_D^{16} = -27,5^\circ$  in  $CHCl_3$ , und für die Rechtssäure  $[\alpha]_D^{16} = +25,34^\circ$  in  $CHCl_3$  gefunden. Nunmehr wurden die aktiven Methylester  $C_6H_{11}CHOHCOOCH_3$  durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die methylalkoholische Lösung der aktiven Säuren dargestellt. Die rektifizierten Ester siedeten unter 10 mm Druck bei 115—116°. Die Drehung für den l-Ester betrug  $[\alpha]_D^{18} = -14,4^\circ$ , für den d-Ester  $[\alpha]_D^{18} = +4,11^\circ$ .

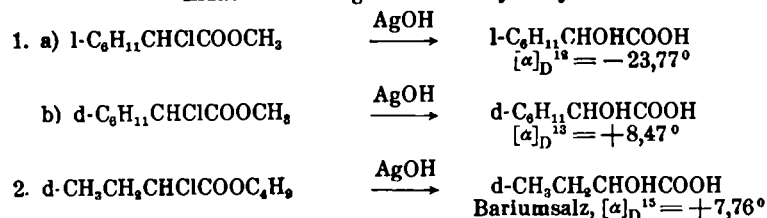
Die  $\alpha$ -Oxybuttersäure wurde in wässriger Lösung mit Brucin gespalten. Mittels Bariumhydroxyd wurden die entsprechenden Brucinsalze in das l- und d- $\alpha$ -oxybuttersaure Barium ( $CH_3CH_2CHOHCOO$ ), Ba übergeführt. Für ersteres wurde  $[\alpha]_D^{18} = -11,72^\circ$ , für letzteres  $[\alpha]_D^{18} = +6,32^\circ$  gefunden. Aus dem Bariumsalz wurde durch Ein-

leiten von Chlorwasserstoffgas in die Suspension des Salzes in Isobutyl-  
 $\text{CH}_3$   
 alkohol der Isobutylester  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  dargestellt.  
 Für den l-Ester war  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -11,88^\circ$ , für den d-Ester  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +5,88^\circ$ .

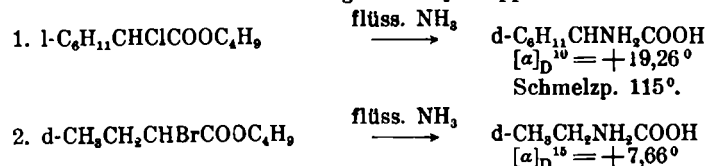
### Ersatz des Hydroxyls durch Halogen.



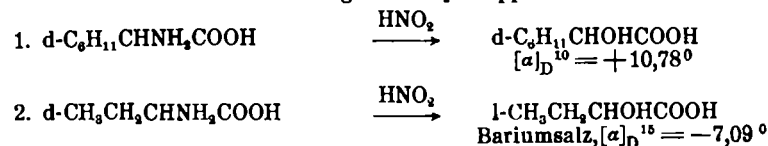
### Ersatz des Halogens durch Hydroxyl.



### Einführung der $\text{NH}_2$ -Gruppe.



### Verseifung der $\text{NH}_2$ -Gruppe.



**Durch diese Versuche wurde folgendes festgestellt:**

1. Phosphorpentachlorid, Phosphorpentabromid und Thionylchlorid wirken optisch gleichwertig.

2. Bei der  $\alpha$ -Oxybuttersäure bewirken Phosphorpentachlorid und Silberoxyd eine Walden'sche Umkehrung, nicht bei der Hexahydro-mandelsäure.

3. Bei der Einführung der Aminogruppe und nachheriger Verseifung derselben tritt bei der Hexahydromandelsäure eine Umkehrung ein, keine bei der  $\alpha$ -Oxybuttersäure.

An der Aussprache beteiligten sich: Anschütz-Bonn, Skita-Kiel und Stoermer-Rostock.

Pummerer, Greifswald: *Dehydrierung des p-Kresols.*

An der Aussprache beteiligten sich: Skita-Kiel, Anschütz-Bonn und Stoermer-Rostock.

**Sitzungsschluß um 12 Uhr.**

**Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie. Schriftführer:**  
Dr. F l i m m. Geschäftliche Sitzung am Donnerstag, den 12. Juni 1924,  
3.45 Uhr.

Dr. Flimm verliest den Jahres- und Kassenbericht 1923/24.

Das aus Papiermark bestehende Vermögen der Fachgruppe soll auf Null abgebucht werden. Die satzungsgemäß aus dem Vorstand ausscheidenden Herren Dr. Beckmann (1. Vorsitzender), Dr. Ammelburg und Dr. Eichengrün werden wiedergewählt. Das Amt des Kassiers, aus dem Dr. Flimm ausscheidet, soll nicht besetzt werden, da von den Mitgliedern bis auf weiteres keine Beiträge erhoben werden. Dr. Flimm soll wie bisher die sich vielleicht ergebenden Kassengeschäfte in seinem Amte als Schriftführer mit erledigen. Im Laufe des Jahres soll ein neues Mitgliederverzeichnis herausgegeben und an die Mitglieder versandt werden.

**Geschäftliche Sitzung am Sonnabend, den 14. Juni, vormittags 9 Uhr**

Der Vorsitzende, Dr. Beckmann, eröffnet die Sitzung. Der Geschäftsbericht wird durch den Schriftführer verlesen. Dr. Beckmann macht auf die abgekürzte Redezeit aufmerksam, und teilt mit, daß er in Rücksicht hierauf den von zahlreichen Kollegen gewünschten Vortrag über Amerika zu einer anderen Zeit halten wird. Er warnt die deutschen Chemiker vor allzu optimistischen Erwartungen bezüglich der Anstellungsmöglichkeiten in den Vereinigten Staaten. Weder die Gehalts- noch Vertragsverhältnisse rechtfertigen solche Hoffnungen. Eine Änderung der durch die Foundation geschaffenen Lage, etwa durch ein Gerichtsurteil in zweiter Instanz ist nicht zu erwarten. Die Absatzmöglichkeiten für deutsche chemisch-pharmazeutische Präparate und Arzneimittel sind sehr günstig, da auf diesem Gebiet in den Staaten während der verfloßenen 10 Jahre nichts Besonderes geschaffen worden ist.

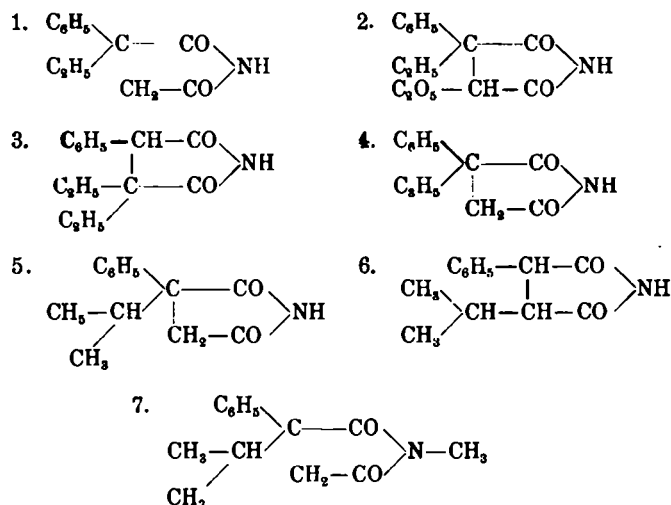
Anschließend wissenschaftliche Sitzung.

**Vorträge:**

M. Bockmühl, Höchst a. M.: „Studien in der Bernstein-säurereihe“.

Die meisten Schlafmittel bestehen aus Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom, das von verschiedenen Gruppen blockiert ist. Als solche kommen z. B. in Frage Alkyle, Alkyl + Aryl, Alkyle + Halogen, oder auch ausschließlich Halogen.

Bei den Schlafmitteln der Carbonsäureabkömmlinge ist ein solches Kohlenstoffatom verknüpft mit einer Carbonsäure-Amid- oder Ureidgruppe (in Ketten- oder cyclischer Form) oder eine Dicarbonsäureureidgruppe in cyclischer Form. Zweck der vorliegenden Untersuchung war nun, festzustellen, ob auch c y c l i s c h e I m i d e zu einer hypnotischen Wirkung befähigt sein können. Durch Kondensation von Benzylcyaniden oder Phenylmalonitril mit  $\alpha$ -Halogenfettsäureestern und Natriumamid, erhält man Bernsteinsäurenitrilester, die durch Verseifung und Ringschluß in Succinimide überführbar sind. Auf diese Weise wurden unter andern folgenden Verbindungen dargestellt:



Nr. 1 und 5 zeigen gute Schlafwirkung, während die übrigen zu schwach wirken. Nr. 1—6 bilden Na-Salze (wasserlöslich). Daraus folgt auch für diese Reihe die Bedeutung des blockierten Kohlenstoffatoms, andererseits bietet das Vorhandensein eines solchen noch keine Gewähr für eine genügende Schlafmittelwirkung. Nr. 5 wurde klinisch geprüft und erwies sich in Gaben von 0,5 g als brauchbares Schlafmittel ohne Nebenwirkungen.

Thoms: „Strophantine“. Der Vortrag erscheint demnächst im Original in dieser Zeitschrift.

Taub, Elberfeld: „Über arzneiliche Aromatica“.

Vortr. gibt in einem Ausschnitt aus der Geschichte der Riechstoffe ein Bild unseres Arzneimittelbestandes an ätherischen Ölen und Aromatics, zeichnet den Weg, der ihre Darstellung aus der Enge des Apothekenlaboratoriums zur synthetischen Erzeugung in die chemischen Großbetriebe von weltumfassender Bedeutung führt und streift die Wandlungen, denen unsere Anschauungen über Struktur und Wesen der Gerüche seit Scheeles Zeiten unterworfen waren.

Th. Sabalitschka, Berlin: „Einfluß des Adsorbendums auf die Wirkung des Adsorbens und Bestimmung des Adsorptionsvermögens“.

Die Bedeutung der Adsorption für die Pharmazie und Pharmakologie wird jetzt immer mehr erkannt. Die entgiftende Wirkung des Eisenhydroxydes bei Vergiftungen durch arsenige Säure, die man bisher auf die Entstehung eines unlöslichen Ferriarsenites zurückführte, beruht nach W. Biltz auf der Adsorption der arsenigen Säure durch das Kolloid Eisenhydroxyd. Bechhold, J. Traube, Schoeller und Heck, Keeser u. a. wiesen Beziehungen zwischen der Adsorption und der Wirkung von Narcoticis, Desinfektionsmitteln und Arzneimitteln nach. Adsorption kann sich unangenehm bemerkbar machen bei der Herstellung pharmazeutischer Präparate aus Drogen, bei der Filtration von Alkaloid- oder Glykosidlösungen, bei Verabfolgung von Alkaloiden mit Pflanzenpulvern u. dgl.

Die Therapie bedient sich heute, dank den Anregungen von Wiechowski, O. Adler, J. Stumpf, Starkenstein u. a. immer mehr der Adsorption, indem sie adsorbierende Pulver, wie Bolus, Tierkohle, Pflanzenkohle u. dgl. in oder an den menschlichen oder tierischen Körper bringt, um durch diese Pulver Bakterien oder deren giftige Stoffwechselprodukte oder andere Gifte zu adsorbieren und so den Körper der Einwirkung derselben zu entziehen. Da die Wirkung dieser Mittel auf ihrem Adsorptionsvermögen beruht, gab Wiechowski eine Methode zu seiner Ermittlung an. Er prüft das Entfärbungsvermögen gegenüber einer Methylenblaulösung im Reagensglas und im menschlichen Körper. Diese Methode wurde sowohl vom damaligen österreichischen Ministerium des Innern wie auch von E. Merck übernommen. Während Wiechowski einfach forderte, daß eine bestimmte Menge des Adsorbens, nämlich 0,1 g Kohle, 20 cm einer 0,15%igen Methylenblaulösung beim Schütteln vollkommen entfärbt, versetzt Rapp eine Methylenblaulösung so lange mit dem Adsorbens, bis die Lösung entfärbt ist. Man kann das Adsorptionsvermögen gegenüber Methylenblau noch genauer feststellen, indem man Methylenblau im Überschuß anwendet und nachträglich die nicht adsorbierten Methylenblaumengen colorimetrisch oder nach der vom Vortr. gemeinsam mit W. Erdmann ausgearbeiteten Methode jodometrisch bestimmt. Joachimoglu stellt das Adsorptionsvermögen von Kohle fest, indem er sie mit überschüssiger Jodlösung behandelt und dann den Überschuß titrimetrisch ermittelt.

Auf der Naturforscher-Versammlung zu Leipzig 1922 berichtete Joachimoglu von Versuchen über das Adsorptions- und Entgiftungsvermögen einiger Kohlen. Ersteres bestimmte er nach seiner Jodmethode, das Entgiftungsvermögen durch Versuche mit Strychninnitrat am Hund. Es bestand nun keineswegs eine vollkommene Parallelität in dem Jodbindungs- und Entgiftungsvermögen der Kohlen. Diese Ungleichheiten erklärte Joachimoglu damit, daß Versuche einerseits in vitro, andererseits in vivo vorliegen, und er empfiehlt, daß die in der Therapie benutzten Kohlen auch bezüglich ihres Entgiftungsvermögens am Tier gegenüber Strychninnitrat geprüft werden. Nun läßt sich aber aus den Versuchen von Lachs und Michaelis, Michaelis und Rona, Freundlich und Poser, Umetsu, Keeser u. a. von vornherein erwarten, daß auch bei Versuchen in vitro Verschiedenheiten in der Reihenfolge der Adsorptionskraft verschiedener Adsorbentien gegenüber den doch ziemlich verschiedenen Adsorbendis Jod und Strychnin bestehen. Die Adsorbentien adsorbieren oberflächenaktive Nichtelektrolyte meist ganz anders wie Elektrolyte. Bei letzteren kann das Adsorptionsvermögen gegenüber Kationen und Anionen sehr verschieden sein je nach dem basischen oder sauren Charakter des Adsorbens. Das Adsorptionsvermögen gegen Ionen ist auch abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung. Daraus ergibt sich, daß die Reihenfolge der Größe des Adsorptionsvermögens verschiedener Adsorbentien, gemessen an einem beliebigen Adsorbendum, keineswegs dieselbe bleiben muß, wenn man das Adsorptionsvermögen der Adsorbentien mit einem anderen Adsorbendum mißt. Vortr. hat diese Annahme durch gemeinsam mit W. Erdmann ausgeführte Versuche bestätigt. Es wurde das Adsorptionsvermögen von verschiedenen Adsorbentien gegenüber zwölf anorganischen und organischen Säuren, Basen und Salzen und Aceton geprüft. Wenn dabei auch gegen die verschiedenen Adsorbenda Tierkohle meist — aber keineswegs immer — das höchste, Bariumsulfat das geringste Adsorptionsvermögen zeigte, so trat aber in der Reihenfolge des Adsorptionsvermögens der anderen Adsorbentien beim Übergang von einem Adsorbendum zu einem anderen häufig eine erhebliche Verschiebung ein. Gegenüber Basen zeigte die Knochenkohle meist die stärkste Adsorption, gegenüber Säuren blieb ihr Adsorptionsvermögen hinter dem Adsorptionsvermögen von Lindenholz-, Buchenholz-, Schwamm- und Tierkohle zurück. Die meist an letzter Stelle rangierende

Kieselgur zeigte gegenüber Kaliumhydroxyd das zweitstärkste Adsorptionsvermögen. Auch gegenüber Salzen war die Reihenfolge der Adsorptionsvermögen nicht immer dieselbe.

Es ist somit nicht möglich, mit Hilfe irgendeines Adsorbendums mit Sicherheit zu erkennen, ob das Adsorbens bei seiner Verwendung in der Therapie auch die gewünschte Adsorptionskraft äußert. Das Ideal wäre, die Adsorbentien im Tierkörper gegenüber den Adsorbendis zu prüfen, gegen welche sie in der Therapie Verwendung finden sollen. Da dieses Ideal kaum erreichbar ist, müssen wir uns mit den chemischen Methoden begnügen. Da diese aber trotz genauer Ermittlung des Adsorptionsvermögens gegenüber einem Adsorbendum doch nicht den therapeutischen Wert des Adsorbens sicher erkennen lassen, hat eine genaue quantitative Bestimmung des Adsorptionsvermögens gegenüber Methylenblau oder Jod in der pharmazeutischen Praxis wenig Zweck. Bei Prüfung der therapeutisch zu verwendenden Adsorbentien genügt es, z. B. nach der Methode von Wiechowski festzustellen, ob das Adsorptionsvermögen eines Adsorbens ein bestimmtes Minimum erreicht. Dies würde dem beachtenswerten Vorschlag von Th. Paul entsprechen, der zur Vereinfachung der Prüfung der Arzneimittel die Einführung genormter Arzneimittel empfiehlt.

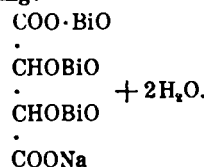
H. Bauer, Frankfurt a. M.: „Über Wismutverbindungen“.

Im Vergleich zu Arsen und Antimon zeigt Wismut metallischere Natur. Die Variationfähigkeit, die dem an Kohlenstoff gebundenen Arsen, in schwächerem Maße dem Antimon eigen ist, vermissen wir beim Wismut. Monoarylwismutverbindungen sind schwierig darstellbar, eine Neigung des dreiwertigen Wismuts zum Übergang in die fünfwertige Form ist nicht vorhanden. Dieser Mangel an Variationsfähigkeit verhindert einen synthetischen Ausbau der Wismutverbindungen in ähnlichem Umfange, wie wir ihn in der Arsenreihe kennen.

Die Fähigkeit des Wismuts zur Bildung komplexer Salze gibt jedoch die Möglichkeit zur Darstellung zahlreicher Wismutabkömmlinge an die Hand. Hydroxylhaltige organische Verbindungen vermögen Wismut in komplexer, alkalilöslicher Form zu binden.

Nachdem das „Trépol“ von R. Sazérac und C. Levaditi<sup>1)</sup> in die Therapie der Syphilis eingeführt worden war, wurde im Georg-Speyer-Hause in Frankfurt a. M. auf Veranlassung von Geh.-Rat W. Kollé eine größere Anzahl von Wismutverbindungen dargestellt und der biologischen Prüfung unterworfen, über deren Resultate Geh.-Rat Kollé demnächst in der Deutschen Medizinischen Wochenschrift berichten wird.

Hier seien die bisher noch nicht bekannten, in der chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses von Dr. E. Maschmann dargestellten Wismutverbindungen kurz besprochen. Das von Sazérac und Levaditi als weinsaures Wismut-Kalium-Natrium bezeichnete Trépol ist keine einheitliche Substanz. Wir stellen deshalb für die biologische Untersuchung das von A. Rosenheim und W. Vogel<sup>2)</sup> als tribismutylweinsaures Kalium beschriebene Salz dar und suchten auch die Natriumverbindung zu gewinnen, deren Darstellung in reiner, kristallisierter Form den genannten Forschern nicht gelungen war. Wie Dr. Maschmann fand, erhält man das Natriumsalz, wenn man weinsaures Wismut in der gerade notwendigen Menge Natronlauge auflöst und in bestimmter Konzentration der Kristallisation überläßt (D.R.P. angemeldet). Lufttrocken hat das Salz folgende Zusammensetzung:



Die von G. Giemsa und W. Weise<sup>3)</sup> kürzlich als Bi 5 beschriebene Substanz ist vielleicht mit der unsrigen identisch.

Ebenso wie Weinsäure lassen sich auch Zuckersäure und Schleimsäure in komplexe Wismutalkalisalze überführen. Diese bis jetzt noch nicht beschriebenen Verbindungen sind giftiger als die Bismutyltartrate, ohne daß ihre Wirksamkeit gesteigert wäre.

Von Oxy-carbonsäuren der aromatischen Reihe, die komplexe Wismutverbindungen liefern, seien die Di- und Trioxycarbonsäuren genannt. Auch Nucleinsäure gehört zu den Komplexbildnern.

Polyhydroxyverbindungen vermögen auch bei Abwesenheit von Carboxylgruppen Wismut zu binden. Ebenso wie Mannit<sup>4)</sup>, geben auch, wie wir gefunden haben, die Zucker, besonders Mannose, Fruktose<sup>5)</sup> und Xylose, komplexe Wismutverbindungen, die sich durch kräftige Wirksamkeit bei Kaninchensyphilis auszeichnen (D.R.P. angemeldet).

Eine unter Verwendung von Polyhydroxyverbindungen des Wismuts erhaltliche Wismutverbindung der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure unterscheidet sich von anderen, in gleicher Weise erhaltlichen Wismutverbindungen<sup>6)</sup> dadurch, daß sie bei der Darstellung als neu-

<sup>1)</sup> C. r. 172, 1391 [1921]; 173, 1201 [1921].

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. 48, 208 [1906].

<sup>3)</sup> Klinische Wochenschr. 2, 1258 [1923].

<sup>4)</sup> L. Vanino und O. Hauser, Z. anorg. Ch. 23, 210 [1901]; L. Vanino und F. Hartl, J. prakt. Ch. 74, 142 [1906].

<sup>5)</sup> Vgl. H. Winter, Liebigs Ann. d. Ch. 244, 326 [1888].

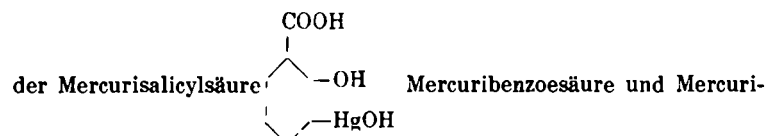


trales Natriumsalz in Lösung bleibt, also nicht erst in überschüssigem Alkali gelöst werden muß. Dieses Präparat wird nach den Untersuchungen Kollés bei intramuskulärer Applikation rasch resorbiert und zeigt einen guten Index bei Kaninchensyphilis.

Eine therapeutische Wirkung läßt sich nicht nur mit komplexen, alkalilöslichen Wismutverbindungen, sondern auch mit schwer löslichen Wismutsalzen erzielen. Dieser Umstand führt uns zu der Annahme, daß Wismutverbindungen zur Entfaltung ihrer Heilwirkung besonderer Haftgruppen nicht bedürfen. Die Wirkungsunterschiede lassen keinen Zusammenhang mit der chemischen Konstitution erkennen, sondern erweisen sich als Funktionen der Resorbierbarkeit und Ausscheidungsgeschwindigkeit. Wismut wirkt nach dieser Auffassung in gleicher Weise wie Quecksilber (Kölle).

Unter den schwer löslichen Wismutsalzen verdienen die der Zimtsäure und ihrer Substitutionsprodukte, z. B. der o- und p-Oxyzimtsäure, und der Hippursäure wegen ihres hohen chemotherapeutischen Index hervorgehoben zu werden. Daß jedoch diesen Säurekomponenten keine spezifische Wirkung zukommt, erkennt man daran, daß beispielsweise Wismutsubnitrat ebenfalls eine kräftige Wirkung zeigt.

Verbindungen, die Wismut und Quecksilber enthalten, stellten wir auf zwei Wegen dar. Quecksilberorganische Verbindungen, die gleichzeitig einen Säurerest enthalten, lassen sich in Wismutsalze überführen (D. R. P. angemeldet). Als Beispiele seien die Wismutsalze

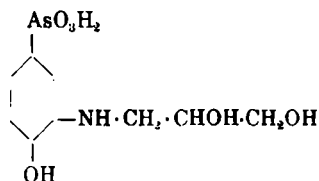


anthranilsäure, sowie der Mercurisulfosalicylsäure und Mercuriphenoxylessigsäure genannt.

Der zweite Weg besteht in der Darstellung der Mercurio- und Mercurisalze komplexer Bismutylsäuren (D. R. P. angemeldet), z. B. der Bismutylweinsäure, Bismutylgallussäure, Bismutylnucleinsäure. Die beiden letztgenannten Säuren binden sowohl das Wismut wie das Quecksilber in maskierter Form.

Läßt man anorganische Wismutsalze in schwach saurer Lösung auf Salvarsan einwirken, so erhält man eine braune, ihre Farbe nach einiger Zeit vertiefende Lösung, die die Eigenschaften der Metallsalvarsane aufweist. Mit Alkalien entsteht ein brauner Niederschlag, der im Überschuß des Alkalis mit tiefbrauner Farbe löslich ist. An Stelle der anorganischen Wismutsalze können auch Alkalisalze komplexer Bismutylsäuren Verwendung finden (D. R. P. angemeldet).

Wismutsalze der Arsinsäuren sind unlöslich. Verwendet man aber Arsinsäuren, die gleichzeitig Hydroxylgruppen enthalten, so gelangt man zu Verbindungen, die sich in lösliche Alkalisalze mit komplex gebundenem Wismut überführen lassen. Eine besonders wertvolle Verbindung leitet sich von der 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure ab. Führt man in die Aminogruppe nach einem den Höchster Farbwerken geschützten Verfahren den Dioxypopylrest ein, so läßt sich aus der so erhaltenen Dioxypopyl-3-amino-4-oxyphenylarsinsäure



eine Wismutverbindung gewinnen, die neutrale, lösliche Alkalisalze bildet und eine gute Wirksamkeit zeigt.

Diskussion hierzu vgl. S. 408.

Im Anschluß an die einzelnen Vorträge fand eine sehr interessante Aussprache statt.

Schluß der Sitzung 11,50 Uhr.

**Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.** Sitzung am Freitag, den 13. Juni, vormittags 9 Uhr.

Aufhäuser, Hamburg: „Die Eigenschaft des Kohlenstoffs und seine Stellung im periodischen System“.

Der feste Kohlenstoff bildet kein Molekül gewöhnlicher Art, sondern sehr große Atomaggregate, die reaktionsträge sind. Die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs beginnt ganz allgemein erst mit dem Glutzustand, bei welchem die Auflösung des Atomaggregates in die wahren, chemisch aktiven Atome stattfindet. Diese sind — nach der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System und nach der Art seiner chemischen Verbindungen — als gasförmig anzunehmen. Der Glutzustand an und für sich bewirkt noch keine Auflösung des Atomaggregates in die wahren Atome, da eine Verdampfung des Kohlenstoffs nicht bekannt ist. Die Auflösung erfolgt vielmehr auch im Glutzustand nur unter dem Einflusse gasförmiger Moleküle von chemischen Verbindungen oder von anderen Elementen, besonders wirksam sind dabei Sauerstoff oder einfache Sauerstoffverbindungen, wie Wasser, Kohlensäure, schweflige Säure usw.

Der glühende Kohlenstoff hat auf diese Moleküle eine aufspaltende Wirkung, die immer zur Bildung eines Sauerstoffatoms führt, welches sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlenoxyd unmittelbar verbindet. Da diese Voraussetzungen für jede technische Verbrennung von Koks oder Kohle gegeben sind, so ist auch für die technische Verbrennung ganz allgemein die primäre Bildung von Kohlenoxyd anzunehmen. Kohlensäure dagegen entsteht bei der Verbrennung immer erst sekundär, d. h. durch die Verbrennung des Kohlenoxyds. Die Erfahrungen der Feuerungstechnik lassen sich mit der primären Bildung von Kohlenoxyd sehr gut in Einklang bringen. Darüber hinaus aber hat die primäre Bildung von Kohlenoxyd und die erst sekundäre Bildung von Kohlensäure eine große Bedeutung für die Verbrennung aller festen (verkokenden) Brennstoffe; denn die Vorgänge auf dem Rost sind im wesentlichen bedingt und erklärt durch das chemische Gleichgewicht zwischen Kohlenoxydbildung und Kohlenoxydverbrennung.

A. Sander, Bad Nauheim: „Die hessischen Braunkohlen und ihre Verwertung“.

Die hessischen Braunkohlenvorkommen sind in geologischer Hinsicht schon mehrfach eingehend beschrieben worden, dagegen fehlte bisher eine systematische chemische Untersuchung. Dieser Aufgabe hat sich Votr. in Gemeinschaft mit Th. Lein unterzogen, wobei besondere Aufmerksamkeit auf die Eignung der einzelnen Kohlsorten für die Verschmelzung gerichtet wurde. In dem Gebiete des ehemaligen Großherzogtums Hessen sind im ganzen zehn Braunkohlengruben in Betrieb, davon befinden sich sieben in der Provinz Ober-Hessen und drei in der Provinz Starkenburg. Am bekanntesten von diesen Vorkommen ist die Grube Messel, wo seit bald 40 Jahren ein umfangreicher Schwelbetrieb besteht. Nicht weit davon entfernt wurde im Jahre 1908 die Grube Prinz von Hessen entdeckt, deren Förderung im Kriege in hohem Maße zur Linderung der Brennstoffnot in der Stadt Darmstadt beitrug. Diese Kohle kommt nur als Feuer- oder Generatorkohle, nicht aber für die Verschmelzung in Frage. Dagegen befindet sich bei Seligenstadt a. Main ein drittes Vorkommen, die Grube Amalie, die ziemlich bitumenreiche Kohle liefert.

Umfangreicher und wichtiger sind die oberhessischen Gruben und hier insbesondere die drei staatlichen Gruben Ludwigshoffnung, Wölfersheim und Weckesheim. Diese Vorkommen wurden von dem Votr. besonders eingehend untersucht, wobei sich zeigte, daß es sich hier um sehr wertvolle Schwelkohle handelt, die, auf wasserfreie Kohle bezogen, 22–26 % Teer liefert. Da die Kohle in den tieferen Lagen sehr aschearm ist, liefert sie auch einen sehr guten Grudekoks, ebenso sehr viel Gas von hohem Heizwert. Ein mehrtägiger Schwelversuch in dem Meguin-Drehofen ergab denn auch sehr befriedigende Ausbeuten. Das läßt den Wunsch berechtigt erscheinen, daß diese bisher nur zu Feuerzwecken benutzte Kohle künftig durch Verschmelzung veredelt wird. Nördlich an die drei staatlichen Braunkohlengruben schließt sich die Grube Friedrich an, deren Kohle wesentlich mehr Asche und Schwefel enthält; aber auch diese Kohle ist reich an Bitumen und kann sehr wohl für die Verschmelzung in Frage kommen. Die übrigen oberhessischen Braunkohlen, deren Zusammensetzung näher besprochen wurde, dürften dagegen nur als Feuerkohle verwendbar sein. Nördlich an den Volksstaat Hessen schließen sich die Braunkohlenvorkommen des Kasseler Reviers an, von denen Votr. ebenfalls einige näher untersucht hat. In diesem Gebiete wurde eine ganz vorzügliche Schwelkohle aufgefunden, die eine Teerausbeute von fast 40 % (auf wasserfreie Kohle bezogen) ergibt und auch bei der Extraktion ein sehr interessantes Verhalten zeigt. Da dieses Vorkommen ziemlich umfangreich ist, so sind auch in dem Kasseler Gebiet die Voraussetzungen für die Schaffung einer Schwelindustrie gegeben.

Arne mann, Halle: „Verschmelzung und Vergasung von Braunkohle“.

Votr. ging zunächst auf die Arten der Verschmelzung, wie sie bisher in der Industrie angewandt oder vorgeschlagen worden sind, ein, begründete sodann die günstigste Art und Weise der Verschmelzung und besprach endlich einige ausgeführte Anlagen sowie die damit erzielten Ergebnisse. Im zweiten Teil des Vortrages wurden in ähnlicher Weise die Vergasung von Braunkohle, und zwar von abgeseibter Förderkohle und Briketts unter Teergewinnung dargelegt, ebenfalls einige ausgeführte Beispiele bildlich erläutert und die Ergebnisse mitgeteilt.

G. Agde, Darmstadt: „Über die Abhängigkeit der Schwelteerausbeute vom Wassergehalt der Rohbraunkohle“. (Experimentell bearbeitet von G. Götz.)

Bei der Verschmelzung von Rohbraunkohle verschiedenen Wassergehalts treten wesentliche Unterschiede in der Teerausbeute ein, für deren Ursache es noch keine eindeutige, experimentell begründete Erklärung gibt.

Durch die im Vortrag behandelten Arbeiten ist festgestellt worden, daß die Ursache des Unterschieds darauf beruht, daß ein Teil des aus den Teerbildnern durch thermische Zersetzung entstandenen Teers zunächst durch die Adsorptionenergie der Grudekoksstücke, die durch Abdestillieren des Bitumens die Eigenschaften aktiver Kohle erhalten, festgehalten wird. Diese festgehaltenen Anteile werden, je

nach dem Vorhandensein von Wasserdampf, der aus dem hygroskopischen Wasser der inneren, noch nicht hocherhitzten Zonen des Kohlestücks entsteht, mehr oder weniger abgetrieben. Der Wasserdampf hat also nicht nur eine vor der thermischen Zersetzung des Teeres schützende Wirkung, sondern ist vor allem notwendig zur räumlichen Trennung des Teeres von den Kohlestücken.

Diese Wirkungsweise des Wasserdampfes wurde dadurch bewiesen, daß eine Teerausbeuteänderung eintritt, wenn gleiche Kohleproben, einerseits von verschiedener Korngröße und gleichen Wassergehalts und andererseits dieselben Kohlen mit verschiedenem Wassergehalt und gleichen Korngrößen verschwelt wurden.

Mit wachsender Korngröße bei gleichem Wassergehalt stieg die Teerausbeute, ebenso stieg sie mit wachsendem Wassergehalt bei gleicher Korngröße. Z. B. betrug bei einer sehr bitumenreichen Bruckdorf-Nietlebener Schwelkohle der Unterschied aus grubenfeuchten Kohlestücken von 4 mm Kantenlänge und aus bei 105° im Vakuum getrockneten Kohlen von 1 mm Kantenlänge 41 %, bezogen auf die höchste Ausbeute.

Der Nachweis des zonenweisen Vordringens der Temperaturerhöhung und der damit verbundenen Verdampfung des Wassers und Zersetzung der Teerbildner infolge überaus schlechter Wärmeleitung der Kohlestücke wurde durch fraktionierte Destillation der Schwelkohle in einem Versuchsdrehofen erbracht. Trotz mehrstündiger Erhitzung stückiger Kohle auf 450° war in allen aufgefundenen Fraktionen stets noch Schwelwasser vorhanden, außerdem standen in den einzelnen Fraktionen die übergehenden Mengen von Teer, Schwelwasser und Schwelgas stets ungefähr in dem gleichen Verhältnis.

Der Beweis für die Wirkungsweise des Grudekokses als aktive Kohle gegenüber den Entgasungsprodukten war die Tatsache, daß bei wasserarmen oder getrockneten Kohlen durch Erhöhung der Entgasungsendtemperatur die Teerausbeute erhöht werden konnte, ohne daß sich die Gesamtschwelwasserausbeute änderte. Außerdem scheint die aktive Kohle mehr Anteile an hochsiedenden und hochviscosen Ölen zurückzuhalten als dem Verhältnis entspricht, das bei der Teerbildung auftritt, denn in den Fraktionsreihen nahm der Gewichtsanteil der leichtsiedenden und niedrig viscosen Öle zu, derjenige der hochsiedenden und hochviscosen Öle dagegen ab.

Die Versuche wurden mit einem kleinen, elektrisch beheizten Schwelapparat durchgeführt, bei dem durch zentrale Abführung der Entgasungsprodukte sekundäre Zersetzungen möglichst vermieden wurden.

Parallel mit diesen Untersuchungen wurden Messungen der Entgasungswärme nach Strache<sup>1)</sup> in einer elektrisch beheizten Bombe vorgenommen. Es wurde bei Verschwelung hochwasserhaltiger, grobstückiger Kohle und vakuumtrockener kleinstückiger Kohle, wobei die größten Teerausbeuteunterschiede auftraten, keine erheblichen eindeutigen Wärmetönungsunterschiede festgestellt, so daß auch auf diesem Wege die Theorie gestützt wurde, daß beim Erhitzen auf Schweltemperatur die Teerbildner wohl zu Teer zersetzt werden, jedoch je nach dem Wassergehalt und der Stückgröße verschieden viel durch Adsorption festgehalten oder durch Wasserdampf abdestilliert wird.

H. Bahr, Clausthal i. H.: „Schnellbestimmung des Schwefels, besonders in Kohlen“.

Das Wesen der üblichen Schwefelbestimmungsmethoden in Kohlen besteht in der Überführung des Schwefels in Bariumsulfat. Abgesehen von der erheblichen Zeit, die diese Bestimmungsart beansprucht, hat die in der Praxis wohl am häufigsten angewandte Eschka-Methode noch den Nachteil, daß sie bei Schwefelgehalten über 2 % in ihren Resultaten oftmals nicht mehr zuverlässig ist.

Das Wesen der neuen Methode läßt sich durch das Wort „aluminothermisch“ am prägnantesten ausdrücken. Die feingepulverte Kohle wird mit Aluminiumgrieß und Bariumsuperoxyd gemischt, wobei die Bariumsuperoxydmenge so gehalten wird, daß ihr Gesamtsauerstoffgehalt weder für das vorhandene Aluminium noch zur Verbrennung der organischen Substanz der Kohle ausreicht. Das beste Mischungsverhältnis ist 0,5 g Kohle, 0,4 g Aluminiumgrieß und 3,0 g Bariumsuperoxyd. Wird dies Gemisch gezündet, so verbrennt es unter lebhaftem Sprühen und Spritzen. Analytisch brauchbar wird die Reaktion erst, wenn man das Gemisch brikkettiert. Das Brikket wird im Quarztiegel mit Lochdeckel durch Erhitzen mit dem Bunsenbrenner gezündet und brennt dann unter Entwicklung einer mehr oder minder langen Flamme, aber ohne zu spritzen, zu einer meist grauen, zuweilen auch schwärzlichen Schmelze zusammen, in der nach dem Erkalten deutlich Kügelchen geschmolzenen Metalls zu erkennen sind. Bei der hohen Temperatur des brennenden Brikketts wird die organische Substanz der Kohle völlig zerstört. Der Schwefel wird quantitativ von dem glühenden Bariummetall erfaßt und zu Bariumsulfid gebunden. Nach dem Erkalten des Tiegels wird dieser mit Deckel in einen geeigneten Apparat übergeführt (D. R. G. M. angemeldet) und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird im 10-Kugellohr in Cadmiumsulfid übergeführt, das mit Jod und Thiosulfat in bekannter Weise bestimmt wird.

Die neue Bestimmungsmethode ist eine Schnellmethode. Sie läßt sich mit allen Wägungen, Brikkettieren, Abbrennen des Brikketts,

Erkaltenlassen, Zusammensetzen des Apparates und Entwicklung des Schwefelwasserstoffes, sowie der Titration in den meisten Fällen in 45 Minuten bequem durchführen. In Ausnahmefällen benötigt sie 1—1½ Stunden. Ihre Genauigkeit kommt in den meisten Fällen der der Carusschen Methode gleich. Wo noch Schwierigkeiten bestehen hinsichtlich der Erreichung dieser Genauigkeit, besteht Aussicht auf deren Beseitigung. Auch bei abnorm hohen Schwefelgehalten von 8—9 % hat sie genau gearbeitet. Der Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen hat keinen erkennbaren Einfluß auf das Ergebnis. Das Verfahren ist bisher überprüft bei vielen Braunkohlen, Steinkohlen und Koksarten verschiedenster Herkunft. Übertragung des Verfahrens auf andere schwefelhaltige Substanzen von technischem Interesse ist in Arbeit. Beabsichtigt ist die Prüfung einer Methodik auf gleicher Grundlage zur Ermittlung des Stickstoffs der Kohlen. Vortr. dankt seinem Mitarbeiter Dipl.-Ing. v. d. Heide für seine Unterstützung, Prof. Dr. Birckenbach, Clausthal, für die Anregung zu dieser Methode, sowie der Mitteldeutschen Braunkohlenindustrie für die großzügige Unterstützung des Clausthaler kohlenchemischen Laboratoriums.

Bohne, Montanwachsraffinerie Völpe der Hugo Stinnes-Riebeck Montan- und Ölwerke A.-G., Halle a. d. S.: „Über das Vorkommen substituierter Naphthaline im Braunkohlenteer“.

Aus dem Spiritusauszug des Braunkohlenteers wurden durch Waschen mit Laugen und Säuren die sauren und basischen Bestandteile entfernt, durch Vakuumdestillation die asphaltartigen Bestandteile von dem Neutralöl getrennt und im Destillat mit Pikrinsäure 7—8 % pikratbildende Körper isoliert. Nach der Destillation über metallischem Natrium und Kalium wurden die schwefel- und sauerstofffreien Kohlenwasserstoffe fraktioniert, durch Titration der Pikrate mit Kalilauge ihre Molekulargewichte bestimmt, und durch Verbrennungen ihre Bruttoformeln  $C_{11}H_{10}$ ,  $C_{12}H_{12}$ ,  $C_{13}H_{14}$  und  $C_{15}H_{18}$  ermittelt. Die Zugehörigkeit zur Naphthalinreihe wurde durch Entalkylierung bis zum Naphthalin bei höherer Temperatur im Wasserstoffstrom nach F. Fischer (Brennst.-Ch. 3, 58) festgestellt. Durch Bromieren der Kohlenwasserstoffe wurden dem Naphthylbromid ähnliche Körper erhalten, deren Dämpfe die Schleimhäute stark reizten, wodurch die Anwesenheit von Seitenketten bewiesen war.

Eine Isolierung reiner Isomere war nicht möglich, wohl aber der Nachweis von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monomethylnaphthalin im Gemisch an der Hand einer Kurve der Schmelzpunkte von künstlichen Mischpikraten aus käuflichen, reinen Kohlenwasserstoffen.

Gleiche pikratbildende Körper fanden sich in den Zersetzungsölen der Montanwachsdestillation mit Wasserdampf und Vakuum. Die Erklärung der Bildung von Naphthalin und seinen Homologen aus pyrogenen Kondensationen versagt hier, da 450° nicht überschritten werden. Durch das Auftreten pikratbildender Körper, die vermutlich in das Gebiet der Naphthalin homologen gehören, bei vorsichtiger Zersetzung von reinem Montanharz unter 3 Atm. Druck bei 350° wird die Ansicht noch bestärkt, daß die Naphthaline Spaltkörper von Harzen oder Harzsäuren sind, die unter dem Einfluß höherer Temperaturen entalkyliert werden, bis zuletzt lediglich der reine Naphthalinkern beständig bleibt.

Es bleibt abzuwarten, ob die weitere Forschung in den bei niedriger Temperatur gewonnenen Urteeren und den Harzölen der Rohharzdestillation homologe Naphthaline vorfindet. Dann wäre die Möglichkeit eines Eindringens in die Natur der Harzsäuren und Harze selbst auf dem Umweg über die Kenntnisse ihrer Spaltstücke vornehmlich der Naphthalin homologen gegeben.

F. Fischer, Mülheim (Ruhr): „Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds“.

Vortr. weist zuerst auf die Versuche von Sabatier hin, der gezeigt hat, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff an fein verteiltem und bei niedriger Temperatur reduziertem Nickeloxyd (weniger gut an Kobalt) zu Methan reduziert werden können. Von Platin berichtet Sabatier, daß es unfähig sei, diese Reaktion zu katalysieren. Vortr. hat nun in Gemeinschaft mit Tropsch und Diltz diese Angaben nachgeprüft und die Versuche auf folgende Metalle angewandt: Nickel, Kobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Osmium, Palladium, Kupfer, Silber, Gold, Molybdän, Wolfram, Antimon. Hierbei zeigte sich, daß bei richtiger Herstellungsweise folgende Metalle die Reduktion durchzuführen gestatten: Nickel, Kobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin, Osmium, Palladium, Molybdän. Unter den wirksamen Metallen befinden sich die fünf Carbonylbildner: Eisen, Nickel, Kobalt, Ruthenium und Molybdän. Aber auch andere, von denen bisher keine Carbonyle bekannt sind. Einstweilen darf man also annehmen, daß die Reaktion durch die wasserstoffübertragenden und die carbonylbildenden Metalle sich durchführen läßt. Weiters die besten Ergebnisse gab Ruthenium, das noch die besondere Annehmlichkeit zeigte, nach etwaiger Vergiftung durch Schwefel sich durch einfaches Abrösten wieder zur alten Wirksamkeit bringen zu lassen.

Diskussion: Frank, Berlin, erwähnt Versuche mit gemischten Katalysatoren in verschiedenen Temperaturgebieten, die oberhalb 200 Methan, unterhalb 200° auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe erzeugen.

H. Mallison, Berlin: „Über Analyse des Braunkohlenteers“.

Vortr. beschreibt eine Methode zur Bestimmung der sauren Bestandteile in rohem Braunkohlenteer, Torfteer usw., darin

1) Brennstoffchemie II, S. 97.

bestehend, daß die Extraktion unmittelbar an die Schwelung nach Graefe angeschlossen wird. Unter bestimmten Bedingungen und Vorsichtsmaßregeln läßt sich die Extraktion des Paraffinkuchens leicht und für praktische Verhältnisse ausreichend genau durchführen.

F. Bergius, Heidelberg: „Hydrierung der Kohle“.

Die Arbeiten über die Gewinnung von Ölen aus Kohle durch Hydrierung wurden im Jahre 1913 begonnen, und der Arbeitsweg wurde grundsätzlich durch eine Patentanmeldung von Bergius und Billwiler aus demselben Jahre festgelegt. Die damals angewandte Methode wurde im Grundsatz beibehalten, und im Laufe der Jahre sind die chemischen und technischen Grundlagen des Prozesses geschaffen worden. Auf der Stuttgarter Hauptversammlung habe ich eingehend über die für die Versuchszwecke und die Großtechnik durchgebildeten Apparate und Arbeitsmethoden für die Hydrierung hochsiedender Öle berichtet. Grundsätzlich sind dieselben Prinzipien bei der Kohlenverflüssigung in Anwendung gekommen, da die physikalischen Bedingungen für beide Prozesse dieselben sind. Da die technische Lösung des Problems im Vordergrund der Arbeiten stand, war ich, mit Rücksicht auf die schwierige Lage deutscher Patentinhaber im Ausland nicht in der Lage, über die Resultate dieser Arbeiten zu berichten. Es ist wohl verständlich, daß infolgedessen vielfach irtümliche Anschauungen über die Hydrierung der Kohle verbreitet sind.

Die Reaktion zwischen Kohle und Wasserstoff verläuft bei Temperaturen von 400–500° und bei einem Druck von 100–150 Atmosphären. Die Reaktionsdauer beträgt unter diesen Verhältnissen etwa 10 Minuten. Die praktische Leistung kontinuierlich arbeitender Apparate ermöglicht einen Durchsatz von etwa 800 g Kohle auf 1 l Gefäßraum in je einer Stunde. Außer sehr wasserstoffarmen anthrazitartigen Kohlen können nahezu alle Kohlenarten angewandt werden. Ich gebe nachfolgend Zahlen, die bei der kontinuierlichen Verarbeitung oberschlesischer Flammkohlen als Mittelwerte betrachtet werden können. Ähnliche Resultate geben Flammkohlen anderer Bezirke. Kohlen mit höherem Gehalt an flüchtiger Substanz liefern höhere Ausbeuten an Ölen.

100 kg oberschlesische Flammkohle (28 % flüchtige Substanz, 6 % Asche, 4 % Wasser) liefern: 55 kg Öle, und zwar: 22 kg unter 230° siedend (neutrale Öle), Motorbetriebsstoff, 17 kg höher siedende Öle, Dieselöle, 16 kg Pech, 15 kg Gas, im wesentlichen Methan, 10 kg Wasser, 6 kg Asche, 15 kg wenig veränderte Kohlenstoffsubstanz, 0,5 kg Ammoniak.

Zur Hydrierung sind annähernd 4 Gew.-% Wasserstoff erforderlich.

Die in Ölen enthaltenen Phenole sind in den 17 kg Dieselöl eingerechnet. Die Phenole bestehen hauptsächlich aus Kresolen und verwandten. Etwa 5 % der Kohle sind Phenole.

Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist ausschlaggebend, daß der im Kokereigas enthaltene Wasserstoff ohne weiteres für den Prozeß benutzt werden kann, da stark mit Fremdgasen verunreinigter Wasserstoff genügend schnell mit der Kohle reagiert. Eine Trennung des Kokereigases ist für diesen Zweck nicht erforderlich. Der verbrauchte Wasserstoff wird kalorisch durch die gebildeten Gase ersetzt. Über die technische Durchführung des Verfahrens kann mitgeteilt werden, daß die Schwierigkeiten des Baues der Hochdruckapparate behoben sind, und daß sowohl die kontinuierliche Einführung der Kohle, wie die kontinuierliche Abführung der Asche befriedigend erfolgen konnten, so daß der Anwendung des Verfahrens keine technischen Schwierigkeiten im Wege stehen.

Schluß der Sitzung 6,30 Uhr.

**Fachgruppe für Fettchemie.** Geschäftliche Sitzung am Donnerstag, den 12. Juni 1924, 3,45 Uhr nachmittags. Vorsitzender: N o r m a n n.

Anwesend: 8 Herren.

Die Versammlung ist mit dem Vorschlage des Vorsitzenden, die Beschlußfassung über die Aufstellung einheitlicher Begriffsbezeichnungen in der Fettchemie zu vertagen, einverstanden. Die Neuwahl des Vorstandes ergab die Wiederwahl des bisherigen Vorstandes. Zuletzt wurde beschlossen, einen Jahresbeitrag von 1 M als Beitrag für die Fachgruppe von jedem Mitglied zu erheben und auf Grund der eingezahlten Beiträge die Mitgliederliste entsprechend zu revidieren.

Sitzung am Freitag, den 13. Juni 1924, 11,15 Uhr. Vorträge:

H. Stadlinger, Direktor der Aktiengesellschaft für chemische Produkte vormals H. Scheidemandel, Berlin: „Neue Wege in der Leim- und Gelatineindustrie“.

Die Erzeugung des Leimes und der Gelatine umfaßt im wesentlichen die drei Hauptoperationen: Vorbehandlung der Rohstoffe, Herauslösen des Glutins aus den Rohstoffen, Überführen der Sude in den trockenen Zustand. Die beiden ersten Arbeitsgänge vollziehen sich unter Anwendung moderner technischer Großapparatur; Handarbeit spielt hier eine untergeordnete Rolle. Dagegen bedingt der dritte Vorgang in seiner weitaus gebräuchlichsten Form, der Erzeugung von Leim- und Gelatine tafeln, einen beträchtlichen Aufwand an kostspieliger Handarbeit. Ein besonders in der Tafel-leimtrocknung empfundener Übelstand liegt in der langen Trocknungsdauer, denn sie erfordert mehrwöchige zinslose Festlegung von Kapitalwerten und schließt zugleich die Gefahr von Qualitätsver-

schlechterung ein. Aus diesem Grunde war die Industrie um neue Wege bemüht, die eine möglichst weitgehende Kürzung der Zeitdauer herbeiführen sollten, die zwischen der gußfertigen Leim- oder Gelatinebrühe und dem gebrauchsfertigen Enderzeugnis liegt. Die Einführung der Trommeltrocknung und Zerstäubungstrocknung bedeutete hierin einen wesentlichen Fortschritt. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Erzeugnisse — Flockenleim, Leimpulver und Gelatinepulver — konnten jedoch trotz ihrer hervorragenden Qualität in Verbraucherkreisen schwer Fuß fassen, weil ihnen die für Leim und Gelatine wichtige äußere glasig-glänzende Beschaffenheit fehlt. Dazu kommt das geringe spezifische Gewicht dieser Produkte und der hierdurch bedingte hohe Aufwand an Verpackungsmaterial.

Nach jahrelangen Versuchen ist es der A.-G. für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Berlin, gelungen, Leim und Gelatine in Form perlenförmig erstarrter Tröpfchen, kurz „Leimperlen“ und „Gelatineperlen“ genannt, herzustellen. Diese „Perlen“ werden dadurch gewonnen, daß man Leim- oder Gelatinebrühen durch feine Öffnungen in ein flüssiges oder gasförmiges Medium eintreten läßt. Beim Durchfallen formen sich die Tropfen infolge der Oberflächenspannung zu perlenförmigen Rotationskörpern. Durch sachgemäße Kühlung dieses Mediums wird ferner erzielt, daß die Perlen schon während des Durchfallens, also innerhalb einer Minute, gelatinieren. Eine sinnreiche Apparatur ermöglicht es, daß die „Perlen“ unter absoluter Vermeidung von vorzeitigem Glutinabbau die gleiche Wertbeschaffenheit besitzen, die den Leim- oder Gelatinebrühen vor ihrer Verarbeitung zu Perlen innewohnt. Mit dieser Wahrung der Qualität bringt die Verkürzung des Arbeitsvorganges auch noch eine wesentliche Ersparnis an Arbeitskraft und Arbeitsraum mit sich. So entfällt künftig das Gießen der Brühen auf Leimtischen, das Schneiden der erstarrten Gallerte, das umständliche Transportieren zu den Leimnetzen, das Auflegen auf die Leimnetze, das wochenlange Trocknen in den Kanälen, das die Leimnetze schädigende Abreißen der Tafeln, das schwierige Einpacken usw.

Außer diesen rein fabrikmäßigen Vorteilen bergen die Perlen auch noch ganz erhebliche Vorzüge bei ihrer praktischen Verwendung in der Hand des Verbrauchers. Leim und Gelatine läßt man vor ihrer Verwendung in Wasser quellen. Bei der gebräuchlichsten Form der Tafeln dauert dieser Vorgang viele Stunden lang. Bei „Leimperlen“ kürzt sich die Quelledauer auf  $\frac{1}{2}$  Stunde ab, d. h. nach 30 Minuten hat Perlenleim die gleiche Wassermenge (rund 110 %) aufgenommen, die eine Leimtafel nach 24 Stunden durch Quellung einschließt. Dies leuchtet ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, daß eine gewöhnliche Leimtafel von 328 qcm Gesamtoberfläche bei Verteilung in Leimperlen von 1 mm Durchmesser etwa 262 500 Perlen mit 8242 qcm Oberfläche — d. i. das rund 25 fache! — ergibt. Dies bedeutet für die Praxis eine große Vereinfachung in der Handhabung, sowie Ersparnis an Zeit, zumal auch das lästige Zerkleinern der Tafeln in Wegfall kommt. Schließlich ist auch auf die Möglichkeit der Herstellung eingestellter Handelsmarken für bestimmte Verbraucherzwecke hinzuweisen. Die im Fabrikbetrieb täglich anfallenden Perlen werden auf ihre technisch und chemisch-physikalisch wichtigen Kennwerte untersucht. Jeder Anfall ist dadurch scharf gekennzeichnet, und man ist durch entsprechende Auswahl künftig in der Lage, gleichmäßige Perlenmischungen von bestimmter Viskosität, Wasserstoffzahl, Schmelzzahl, Gallertfestigkeit, Klebefähigkeit usw. zu erzeugen. Da es dem Zentrallaboratorium des Scheidemandel-Konzerns gelungen ist, eine zuverlässige kolloidchemische Methode aufzufinden, die einen Einblick in den Abbaugrad von Leim und Gelatine gestattet, ist es künftig auch möglich, gleichbleibende Spezialmarken zu erzeugen, die dem jeweiligen Verwendungszwecke am besten angepaßt sind.

Das neue „Perlen“-Verfahren dürfte ohne Zweifel eine Umwälzung auf dem Gebiete der Leim- und Gelatineindustrie bedeuten, zumal es möglich erscheint, künftig Leim und Gelatine in heißen Gegenden zu erzeugen, die der einschlägigen Fabrikation bisher verschlossen waren.

Diskussion: Gerngroß fragt an, ob über die vom Redner erwähnte neue Methode zur Bestimmung von Glutin, Gelatosen und tieferen Abbauprodukten in den Brühen etwas mitgeteilt werden könne, da es sich dabei um allgemeine wissenschaftlich-interessante Dinge handle. Der Redner verneint dies. Steiner fragt an, ob die Verluste an dem Perlungsmedium erheblich sind. Loeffl fragt, ob die Konzentration der Brühe beim Eintropfen bereits so groß ist, daß nachher keine größere Wasserverdampfung mehr nötig ist. Schloesser fragt, ob Gelatine gleichfalls in Perlenform hergestellt werden kann.

H. Wolff, Berlin: „Über die sogenannte Polymerisation der trocknenden Öle“.

Unter Polymerisation der trocknenden Öle versteht man gewöhnlich den Gesamtkomplex der Veränderungen, die ein Öl beim Erhitzen erleidet. Das wesentlichste äußere Kennzeichen der dabei verlaufenden Veränderungen ist die zunehmende Viskosität, die in gewissen Fällen bis zur Verfestigung des Öles gehen kann. Die markanteste chemische Veränderung ist das Sinken der Jodzahl. Beides scheint übereinstimmend mit der Auffassung der Veränderung als Polymerisation.

Diese Auffassung ist auch bis in die jüngste Zeit als sicher angesehen worden, wenn auch die Ansichten über die Einzelheiten der Reaktion manchem Wechsel unterworfen waren.

Eine genauere Betrachtung der Veränderungen der verschiedenen Öle zeigt aber, daß die Veränderungen keineswegs eine einheitliche Reaktion darstellen, da z. B. bei dem Verdickungsvorgang des Leinöls die Säurezahl beträchtlich steigt, und sich bei konsistenten Leinöldickölen Säurezahlen bis zu 40 und mehr finden. Es sind also beträchtliche Mengen freier Säuren vorhanden (bis rund 20 %), so daß neben der angenommenen Polymerisation eine Spaltung in nicht unbeträchtlichem Grade stattfindet. Beim Holzöl steigt dagegen die Säurezahl nicht oder nur unbedeutend, so daß hier die angebliche Polymerisation in reinerer Form vorliegt. Man kann also bei diesem Öl annehmen, daß im großen und ganzen der Vorgang einheitlicher ist als beim Leinöl.

Was nun die speziellen Theorien der Polymerisation betrifft, so soll zunächst die heute als abgetan geltende Anschauung von K r o n s t e i n erwähnt werden, der zwei Arten von Polymerisationen unterscheiden zu können glaubte, die er als „eutimorphe“ und „mesomorphe“ unterschied. Die letzte Art schrieb er auch dem Holzöl zu und erklärte den Verlauf der „Polymerisation“ so, daß sich zunächst zwei Moleküle des Holzöls miteinander verbanden (Abschnitt des Verdickens), und dann plötzlich dieses bimolekulare Produkt, wenn es zu 50 % vorhanden ist, mit dem Rest des bis dahin unveränderten Öles reagiert unter Bildung eines festen Körpers.

Diese Theorie wurde schon von F a h r i o n widerlegt, und auf Grund eigener Untersuchungen konnte ich bereits vor 11 Jahren zeigen, daß die Gelatinierung des Holzöls gar kein chemischer Vorgang ist, sondern ein kolloidchemischer. Den chemischen Vorgang stellte ich seinerzeit als noch unbekannt hin, da es mir ungewiß schien, ob überhaupt eine Polymerisation im eigentlichen Sinne des Wortes stattfindet, nämlich der Zusammenschluß mehrerer Moleküle zu einem größeren Molekül.

Die inzwischen bekannt gewordenen Arbeiten von M a r c u s s o n haben nun einwandfrei festgestellt, daß die kolloidchemische Theorie die zutreffende ist, und der Unterschied zwischen den Mengen unveränderten Öles, die M a r c u s s o n im Gel fand, und die ich seinerzeit gefunden hatte, ist nur ein gradueller und kein wesentlicher.

Es erschien mir nun zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes wichtig, die Änderung der Kennzahlen des Öles zu vergleichen mit der Änderung der Viscosität. Bei der Änderung der Jodzahl z. B. kann man ja ziemlich sicher sein, daß es sich um einen chemischen Vorgang handelt, ob dieser nun tatsächlich eine Polymerisation ist oder nicht. Ganz sicher ist allerdings auch das nicht, nachdem H a r r i e s und N a g e l vor kurzem gezeigt haben, daß durch ganz leichte Eingriffe beim Schellack kolloidchemische Veränderungen hervorgerufen werden können, die ohne Strukturveränderung nicht nur eine völlig veränderte Löslichkeit mit sich bringen, sondern auch den Schmelzpunkt ändern und die chemische Reaktionsfähigkeit auf ein Minimum herabsetzen.

Vergleichende Versuche zwischen der Änderung der Bromzahl (die wir an Stelle der Jodzahl setzen) und der Viscosität ergaben nun das durch eine Kurve darstellbare Bild. Zu Beginn nimmt die Bromzahl ständig ab, um dann konstant zu bleiben. Während der Änderung der Bromzahl steigt nun die Viscosität nur relativ wenig, um während der Periode konstanter Bromzahl immer rascher bis zur Gelatinierung zu steigen in einer typisch „kolloiden“ Form. Damit scheint erwiesen, daß der chemische Vorgang keine oder nur höchstens eine geringe Viscositätssteigerung zur Folge hat, und daß dann ohne weitere chemische Veränderung der Verdickungsvorgang als reine Kolloiderscheinung anzusprechen ist.

Wir werden also zunächst, wenn wir Klarheit haben wollen, von dem Verdickungsvorgang bei den Ölen nicht mehr als von einer Polymerisation sprechen dürfen, sondern scharf zwischen den verschiedenen Vorgängen der Spaltung, der Polymerisation und der Aggregation (um hier die Nomenklatur von H a r r i e s zu gebrauchen, der doch sicher kein Kolloidfanatiker war) unterscheiden müssen. Den Gesamtkomplex bezeichnet man dann wohl am besten als „Verdickung“, da dies das allen solchen Prozessen bei trocknenden Ölen gemeinsame Merkmal ist.

Daß eine Polymerisation stattfindet, schien bisher als sicher zu gelten. Vornehmlich auch durch Molekulargewichtsbestimmungen schien dies erwiesen zu sein, da Lösungen der dicken Öle in Benzol u. a. m. eine der doppelten bis vierfachen Molekulargröße entsprechenden Gefrierpunktsdepression und Siedepunkterhöhung ergaben.

Nun steht es um diese Zahlen sehr mißlich. Zunächst sind es ja nicht einheitliche Verbindungen, sondern Gemische, die man vor sich hat. Man hat also nur durchschnittliche Molekulargewichte vor sich. Bei der Polymerisation ist nur ein Teil der Komponenten einer solchen fähig, während ein erheblicher Teil (Glyceride gesättigter Fettsäuren und einfach ungesättigter) überhaupt kaum reaktionsfähig sind. Endlich gibt das Vorhandensein von Aggregaten Anlaß zu Gefrierpunktänderungen, die dann scheinbare Molekulargewichtsveränderungen ergeben, während eine Polymerisation nicht stattgefunden hat.

Auf der anderen Seite kann durch Molekulargewichtsbestimmungen an den Glyceriden eine tatsächlich vorhandene Polymerisation der Beobachtung entgehen, dann, wenn es sich um eine „intramolekulare“ Polymerisation handelt im Sinne von M a r c u s s o n. Als

intramolekulare Polymerisation bezeichnet M a r c u s s o n die Vereinigung von Fettsäuren innerhalb des Glyceridmoleküls. Man findet bei solchen Polymerisationen dann keine Erhöhung des Molekulargewichts bei den Glyceriden selbst, wohl aber bei den durch Verseifung aus ihnen gewonnenen Fettsäuren.

Wir haben bei den von uns erhaltenen Ölen und Dickölen sowohl die Molekulargewichte der Glyceride und die der Fettsäuren bestimmt, und zwar wandten wir die so elegante und vielfach nachgeprüfte R a s t s c h e Methode mit Campher als Lösungsmittel an. Es ergab sich, daß wir weder beim Leinöl noch beim Holzöl eine Erhöhung des Molekulargewichts feststellen konnten. Insbesondere bei den Fettsäuren (die auf jeden Fall bei einer Polymerisation, sei sie nun intramolekular oder extramolekular, eine Erhöhung hätten erkennen lassen müssen) fanden wir ausgezeichnete Übereinstimmung der Molekulargewichte der Fettsäuren der nicht verdickten Öle und der derjenigen Dicköle, die dicht vor der Gelatinierung standen.

Wir dürfen aus diesen Resultaten schließen, daß eine eigentliche Polymerisation überhaupt nicht stattfindet, sondern vielmehr die mit anderen Lösungsmitteln gefundenen Molekulargewichte nur scheinbare und durch die unzureichende Desaggregation vorgetäuscht sind. Der Campher hat offenbar für die Aggregate ein stärkeres Dispersionsvermögen als die früher zu den Molekulargewichtsbestimmungen verwendeten Lösungsmittel.

Über die Ursache des Verschwindens von Doppelbindungen haben wir bisher nur Vermutungen. Vorläufig möchten wir die Verdickung als eine noch unaufgeklärte Reaktion ansehen, bei der diese aber nicht oder nur zum allergeringsten Teile die unmittelbare Folge einer chemischen Reaktion ist, sondern nur insofern von ihr abhängig, als die Reaktionsprodukte kolloider Natur sind.

Die erwähnten Untersuchungen sind unter meiner Leitung von cand. chem. C o h e n im wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabriken Dr. Joachim Wiernik & Co., A.-G., Berlin-Weidmannslust, ausgeführt worden. Ich möchte für die Bereitstellung der Mittel der genannten Firma auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Diskussion: D a v i d s o h n weist darauf hin, daß sich bekanntlich bei der Polymerisation nicht nur das spezifische Gewicht, Jodzahl und die Viscosität verändern, sondern auch der Brechungsindex, und zwar umgekehrt wie die Jodzahl. L o e f f l fragt, ob Linoxyn ein Polymerisationsprodukt ist oder nicht. S c h e i b l e r weist auf die Hydrierung des Kautschuks hin, die durch Anwendung einer stark verdünnten Lösung möglich wurde.

Auf die Anfrage von D a v i d s o h n erklärt V o r t r., daß sich die chemischen Kennzahlen gleichmäßig ändern, während keine Beziehungen zwischen diesen Änderungen und der Viscositätssteigerung bestehen. Beim Holzöl ändert sich übrigens der Brechungsindex im gleichen Sinne wie die Jodzahl. Auf die Anfrage von L o e f f l erwidert V o r t r., daß man im Linoxyn ein hochwertiges Produkt mit stark kolloidalen Eigenschaften, z. B. auch der des „Alters“ erblicken müsse. Eine Polymerisation anzunehmen, liegt kein Grund vor, nachdem nachgewiesen ist, daß der Eintritt einer Polymerisation bisher überhaupt nicht nachweisbar war.

K. W ü r t h, Schlebusch: „Die Normung in der Industrie der Lacke und Anstrichmittel“.

An der Einführung von Normen in der Industrie der Lacke und Anstrichmittel haben verschiedene Kreise Interesse, und in diesen ist es verschieden groß. Am größten ist es bei denen, die die Anstriche ausführen lassen und die Kosten dafür zu tragen haben, da sie von den Anstrichen erwarten, daß sie die dem Zweck entsprechende Haltbarkeit haben. In zweiter Linie besteht wohl bei den meisten Verbrauchern, das sind diejenigen, die die Anstriche herstellen, der Wunsch nach einer Verbesserung des gegenwärtigen Zustandes, der durch große Willkür in der Bezeichnung der Lacke und der Kennzeichnung ihrer Eigenschaften charakterisiert ist. Die Unmöglichkeit, einen Lack auf die Güte zu prüfen, erschwert die Auswahl und führt zu vielen Unzuträglichkeiten. Am geringsten ist das Interesse der Einführung von allgemeinen Normen bei den Herstellern der Anstrichmittel und Lacke, die vielfach eine Beeinträchtigung ihrer Bewegungsfreiheit fürchten. Im eigenen Betrieb haben wohl alle gutgeleiteten Lackfabriken Normen eingeführt, da sie den Wert derselben für die Betriebskontrolle erkannt haben und zweifellos bei einer großen Zahl von Betrieben die Absicht besteht, einwandfreie und stets gleichbleibende Produkte zu liefern. Die Bedenken der Lackfabrikanten durch Schaffung von allgemein gültigen Normen sich selbst zu schaden, sind nicht berechtigt. Eine solche Normung wäre nachteilig nur für diejenigen, die jetzt die geringe Sachkenntnis der Verbraucher und die Schwierigkeit der Materialprüfung ausnützen und minderwertige Ware liefern. Eine Normung der Herstellungsverfahren ist weder angestrebt noch wäre sie zweckmäßig. Es gibt außerordentlich viele Möglichkeiten, Materialien herzustellen, mit denen sich gute Anstriche erzielen lassen, und nur darauf kommt es an. Die Voraussetzung für jede Normung ist, daß derselbe Vorgang in gleicher Weise oft wiederholt wird. Das ist bei der Herstellung von Anstrichen der Fall. Eine Normung der Anstrichverfahren ist im Grunde genommen nicht nötig, da große Einheitlichkeit bereits besteht. Die Normung der Lacke und Anstrichmittel würde sich in erster Linie darauf erstrecken, diese auf einfache Weise eindeutig



zu bezeichnen, was die heutige Methode nicht erlaubt. Ferner wären Normen für die Bezeichnung der Eigenschaften einzuführen, bei Lacken für die Helligkeit, die Konsistenz, die Trockenfähigkeit, für Geruch, Ausgiebigkeit, Streichbarkeit, ferner solche für die Eigenschaften der Elastizität, Verhalten gegen Atmosphärien, in besonderen Fällen auch damit hergestellten Lackierungen, von denen vor allem Glanz, Härte, Widerstandsfähigkeit gegen Salzlösungen, Säuren, Laugen, Gase, Mineralöl, sowie gegen Hitze, Kälte und starken Temperaturwechsel in Frage kommen. Für die Anstrichfarben interessiert außerdem die Farbe selbst. Dafür sind gewisse Grundlagen zu einer Normung schon geschaffen durch verschiedene Methoden, unter denen die Ostwaldsche zurzeit wohl die bekannteste ist. Für die Anstrichfarben spielen Deckkraft, Ausgiebigkeit in Mischungen, Lichtechtheit, Beständigkeit gegen Einwirkungen in Schwefelwasserstoff und anderes eine Rolle. Gewisse Normen haben eine indirekte Bedeutung, sind aber oft außerordentlich wertvoll, so die des spezifischen Gewichtes, des Gehaltes an Verdünnungsmitteln und deren Eigenschaften, besonders der Flüchtigkeit, des Aschegehalts, der Säurezahl, Verseifungszahl und anderer chemischer und physikalischer Konstanten. Eine Normung ist aber nur denkbar, wenn auch die Untersuchungsmethoden vereinheitlicht werden. Dies ist besonders deswegen nötig, weil die Resultate vielfach von der Art der Ausführung der Untersuchung wesentlich beeinflusst werden. Für besondere Arten von Lacken und Anstrichstoffen sind besondere Normen nötig, so für Isolierlacke, für die elektrische Industrie, die schon deswegen ein Interesse daran hat, weil sie selbst Normen eingeführt hat. Eine Normung läßt sich nur durchführen, wenn Hersteller, Verbraucher und vor allem auch die hauptsächlichsten Auftraggeber, welche Anstriche herstellen lassen, gemeinsam die Fragen bearbeiten. Bei genauer Betrachtung wird man erkennen, daß die Interessen hinsichtlich der Herstellung guter Lacke und Anstrichmittel überall die gleichen sind, und nur scheinbar der eine oder andere einen Vorteil hat, wenn durch Verwendung schlechter Stoffe eine ofte Wiederholung der Anstriche nötig ist, wodurch Hersteller und Verbraucher Aussicht auf mehr Aufträge haben. Qualitätsarbeit ist in unserer heutigen Zeit nötiger als je.

W. Schrauth, Roßlau a. E.: „Über den Mechanismus der katalytischen Fettsäurespaltung“.

Der Vortr. geht von der Tatsache aus, daß der Mechanismus der katalytischen Fettsäurespaltung (Twitchell-Spaltung) der vorliegenden Literatur zufolge auch noch heute als unaufgeklärt gelten muß, und daß die eigenartigen Wirkungen der in Betracht kommenden Spaltmittel fast allgemein aus ihrem Emulsionsvermögen erklärt werden. Den bestehenden Anschauungen zufolge ist der Spaltprozeß nichts anderes als eine durch gewöhnliche Schwefelsäure bewirkte Hydrolyse des in geeigneter Weise vorbereiteten, d. h. in Wasser feinst emulgierten Fettkörpers.

Mit Rücksicht auf die überaus schwierige Reindarstellung der bisher benutzten Spaltersäuren (fettaromatische oder Petroleumsulfo-säuren) ist der Mechanismus der Fettsäurespaltung in der Tat ein äußerst schwer erkennbarer Vorgang. Der Vortr. hat deshalb auf Grund erster Feststellungen, denen zufolge auch die Sulfosäuren hochmolekularer alicyclischer Kohlenwasserstoffe anscheinend ganz allgemein den fraglichen Spalteffekt auszulösen vermögen, die bereits von Godchot beschriebene, leicht darstellbare Octahydroanthracen-sulfosäure für eine exakte Prüfung des katalytischen Spaltprozesses verwendet. Die genannte Verbindung ist in reinem Zustande kristallinisch, völlig farblos und zeigt die gleichen merkwürdigen Lösungserscheinungen wie das Twitchell-Reaktiv. Wie dieses ist sie nämlich in höheren Konzentrationen befähigt, in Wasser sonst unlösliche Substanzen, in erster Linie auch niedrig-molekulare Glyceride (Kokosfett, Palmkernöl) in klare wässrige Lösung zu überführen.

Bei den in üblicher Weise durchgeführten Spaltversuchen zeigte es sich nun, daß der Spalteffekt mit dieser kristallinen Sulfosäure in zum wenigsten normaler Weise auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure in Erscheinung tritt, daß also die Schwefelsäure für die Auslösung des Effektes selbst durchaus entbehrlich ist. Maßgebend für den Mechanismus der katalytischen Fettsäurespaltung, d. h. für das Auftreten und das Fortschreiten des Spalteffektes überhaupt, ist also neben dem Lösungsvermögen des Katalysators für Fette und Öle die in wässriger Lösung auftretende Ionisation der Spaltsäure selbst, deren im Verlauf des Spaltungsvorganges etwa verminderte Wirkung auch durch den Zusatz von Mineralsäure nicht wieder hergestellt werden kann. Von weittragender Bedeutung ist es deshalb auch, daß, worauf schon Twitchell früher aufmerksam gemacht hat, die zur Anwendung gelangenden Spaltsubstanzen bei höheren Temperaturen unzersezt haltbar sind. Katalysatoren, die ohne Ermüdungserscheinungen ihre Aufgabe gleichmäßig schnell erfüllen sollen, müssen also nicht nur starke Acidität sowie die Fähigkeit besitzen, Fette in wirkliche wässrige Lösung zu überführen, sie müssen auch für die zeitliche Dauer des Spaltprozesses vollkommen kochbeständig sein. Sind sie dies, so müssen die damit durchgeführten Spaltungen schnell, gleichmäßig und in einer Kochperiode nahezu quantitativ zu Ende laufen, und die erzielten Fettsäuren werden in bezug auf ihr Aussehen allen berechtigten Anforderungen entsprechen können. Für die synthetische Chemie eröffnet sich damit eine äußerst reizvolle und lohnende Aufgabe.

H. Franck, Eidelstedt: „Die Organisation wissenschaftlicher Arbeiten unter besonderer Berücksichtigung des Gebietes der Öle und Fette“.

Vortr. geht von dem Gegensatz zwischen wissenschaftlicher und technischer Untersuchung aus. Die erstere resultiert aus einer individuellen Problemstellung, die Betrachtung der Tatsachen ist kausal, das Ziel die Mehrung der Erkenntnis oder Formulierung und Illustrierung wissenschaftlicher Gesetze. Die technische Untersuchung findet ihre Problemstellung in der Wirtschaft, die Betrachtung ist final, das Ziel unter der kapitalistischen Wirtschaft gewinnbringende Unterhaltsfürsorge. Dieser Gegensatz soll zu einem höheren Ziele, das man ein volkswirtschaftliches, national solidarisches im unpolitischen Sinne nennen könne, überwunden werden. Es wird kurz die wirtschaftliche Lage der Industrie und Wissenschaft gekennzeichnet. Die Krise kann nur durch Arbeit und Höchstleistung gelöst werden. Hierzu bietet sich das Prinzip der Arbeitsteilung, des Ineinandergreifens und der Unterordnung unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt, d. h. das Prinzip der Organisation an.

Dieses hat sich in den Fabriklaboratorien bereits bewährt. Hier wird die Arbeit unter Aufteilung in Einzelprobleme in Ausrichtung auf das gemeinsame Ziel gelöst. Dieses Prinzip sei auch für die Gesamtheit der wissenschaftlichen Arbeit in Deutschland anzuwenden. Vortr. verweist auf den Vorschlag von Prof. Koppel in dieser Zeitschrift, der erst schüchtern diese Forderungen aufzustellen wagt, während zu gleicher Zeit Prof. Zanetti im Journal of Industrial and Engineering Chemistry eine Liste der „Lückenprobleme“ veröffentlicht, die von amerikanischen Chemikern zu lösen seien.

Die Schwierigkeit der Durchführung solcher Anschauungen auf dem Gebiete der „großen Chemie“ in Deutschland angesichts der 24 großen Fabriken, die ihren eigenen wissenschaftlichen Stab unterhalten, wird nicht verkannt, aber für die 400 mittleren und kleineren Fabriken muß eine Solidarität wissenschaftlicher und technischer Arbeit geschaffen werden.

Dies gilt besonders für das Gebiet der Öle und Fette, in dem bisher der Anteil wissenschaftlicher Arbeit gering ist. Aber verheißungsvolle Ansätze sind hier durch die wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung geschaffen, die von der Industrie unterstützt wird, und die sich als ein besonders wichtiges Ziel die Schaffung analytischer Einheitsmethoden von internationaler Geltung gesetzt hat. Die Vorarbeiten hierzu sind auf Anregung von Prof. Facchini im April d. J. aufgenommen worden und können als erster Schritt auf dem Wege solidarischer Gemeinsamkeit gelten.

K. Loeffl, Berlin: „Neuere Methoden in der Seifenindustrie“.

Seife ist fettsaures Alkali. Die Art der Fettsäure und die Art des Alkalis sowie das Mischungsverhältnis der Fettsäuren und der Alkalien bedingt die Art der Seife. Die Seifenherstellung kann man daher als ein chemisch-technisches Kombinationsspiel, ein Zusammensetzspiel mit sehr vielen Möglichkeiten betrachten, ähnlich wie die Herstellung der Farbkörper ein rein chemisch-synthetisches ist. Die Herstellung der Seife, die Seifensiederei, war länger als viele andere der heutigen industriellen Produktionen ein Gewerbe und ist zum großen Teil noch heute Gewerbe, und besonders deshalb ein konservatives, weil die Unternehmen vom Besitzer selbst betrieben und häufig vom Vater auf den Sohn vererbt werden. So ist es auch gekommen, daß die Herstellung der Seifen in den letzten zwei Jahrzehnten keine großen technischen Veränderungen erlitten hat.

Selbst dort, wo die Wissenschaft und das technische Laboratorium eine Anregung und eine ziemlich sichere Aussicht auf Betriebserleichterungen und Einsparungen in der Fabrikation gaben, waren die Unternehmen nicht zu bewegen, von den alten Verfahren abzugehen. Der Grund war fast stets die Furcht vor Apparaturneubeschaffung.

Trotzdem muß man es aber versuchen, die Industrie oder die hier in Betracht kommenden Mittel- und Kleinbetriebe immer wieder auf Verbesserungen hinzuweisen.

Die meisten wissenschaftlichen Chemiker haben der Seifenindustrie überhaupt, sofern sie sich einmal diesem Gebiete zuwandten, bald wieder den Rücken gewandt, veranlaßt durch die Erkenntnis, daß hier einerseits theoretisch wenig Probleme vorhanden und andererseits der Praktiker weder novarum rerum cupidus, noch auch finanziell stark genug, um Neuerungen aufzunehmen.

Sind auch der Probleme nicht viele, so sind die, vor denen man sich aber hier gestellt sieht, zum Teil so elementar, daß ihre Lösung eine völlige Umwälzung der heutigen Verhältnisse schon im Rohstoff zum Beispiel mit sich bringen würde.

Die Herstellung von Fettsäuren, dem Hauptrohstoff — Seife besteht bekanntlich zu 60–80% aus Fettsäuren — auf chemischem Wege, würde praktisch an Bedeutung der Indigosynthese gleichkommen.

Die Versuche, ein praktisch brauchbares Verfahren zu finden, lassen nicht nach, und meines Erachtens wäre eine Fettsäuresynthese in der Praxis heute schon möglich.

Der andere Rohstoff der Seife ist das Alkali.

Brachte das Kretzverfahren in der Kalk-Carbonatverseifung schon beträchtliche Ersparnisse auf dem Konto Alkali neben Erhöhung des Postens Glycerin, so ist es, wie ich in vielen Versuchen nachweisen konnte, auch möglich, auf die Soda noch zu verzichten und über die Ammoniakseife nur mit Ätzkalk und Kochsalz bei der Verseifung auszukommen.

Auch mit der Apparatur läßt sich bei der Herstellung von Seife sparen, indem man die an sich praktisch noch immer lange Ver-

seifungsdauer verkürzt. Daß noch 90% der Betriebe im Kessel ohne Rührwerk und die übrigen mit altväterlichen platschenden und spritzenden Krückwerken arbeiten, ist ein Privileg der Seifenindustrie. In keiner anderen Industrie hätte sich etwas derartiges bis auf heute erhalten können, und das Rührscheit in der Hand des Seifensieders mutet an wie der Mahlstein in der Hand einer Kaffernfrau.

So gibt es in der Fabrikation von Seifen eine ganze Reihe möglicher Neuerungen, die heute noch keine Neuerungen sind, da sie niemand anwendet.

Diskussion: Franck, Berlin, weist darauf hin, daß nach eigenen Versuchen die Umsetzung des fettsauren Ammoniums mit dem NaCl nicht quantitativ sei, daß die Regeneration des  $\text{NH}_3$  Schwierigkeiten mache, und daß die bisherige Nichtdurchführung des von Loeffl empfohlenen Verfahrens auf seiner tatsächlichen Nichtdurchführbarkeit beruhe, wie auch praktische Versuche in Italien ergeben haben.

D. Holde, Berlin-Friedenau, M. Selium u. W. Bleyberg: „Über die quantitative Trennung von festen gesättigten und flüssigen Fettsäuren“.

Die für die wissenschaftliche Erforschung der Zusammensetzung der Fette und einzelne analytisch-technische Zwecke gleich wichtige Aufgabe, die gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren quantitativ zu trennen, hatte bisher immer noch nicht befriedigende Lösung gefunden, obwohl zahlreiche Autoren, von Varrentrapp bis zu Twitchell, sich mit der Aufgabe eingehend befaßt haben.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer, Erfolg versprechender, aber nicht genauer durchgeprüfter Vorschlag von Meigen und Neuberger<sup>1)</sup> zur Lösung der genannten Aufgabe näher untersucht. Es zeigte sich, daß das Verfahren dieser Verfasser, welches auf der Löslichkeit der Thalliumsalze flüssiger Fettsäuren und der Unlöslichkeit der Thalliumsalze fester ungesättigter Fettsäuren in wässrigem Alkohol bei Gegenwart von stark überschüssigem Kalihydrat beruht, in der vorgeschlagenen Form unbrauchbar, d. h. überhaupt undurchführbar war. In einer neuen Ausführungsform, bei der in neutraler alkoholischer (etwa 50%iger Alkohol) Lösung der Kalisalze und in genügender Verdünnung (etwa 250 ccm Lösungsmittel auf 1 g Substanz) die unlöslichen Thalliumsalze gefällt werden, gelang es, die festen gesättigten Säuren (Stearin-, Palmitinsäure und Gemische beider) von den flüssigen ungesättigten Säuren (zunächst Ölsäure) quantitativ und in reinem Zustand abzutrennen. Zur Abtrennung fester ungesättigter Säuren (z. B. Erucasäure) ist auch das verbesserte Verfahren einstweilen in der vorliegenden Form noch nicht zu verwenden, weil sich die Thalliumsalze dieser Säure ähnlich denen der festen gesättigten Säuren verhalten.

Die genauere Beschreibung des Verfahrens und der Versuche wird in der Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie erfolgen.

E. L. Lederer, Hamburg: „Austrocknung von Seifen“.

Die Austrocknung Flüssigkeit enthaltender Körper in ihrem zeitlichen Verlauf sowie in ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren ist theoretisch bisher nicht untersucht worden. Es wird gezeigt, daß sich, welches Bild immer man sich von den Kräften machen mag, infolge deren die Flüssigkeit durch den festen Körper wandert, für die Konzentration  $c$  zu einer beliebigen Zeit  $t$  in einem beliebigen Punkte ( $x, y, z$ ) des Körpers, die Differenzialgleichung ergibt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

worin  $k$  eine neue Materialkonstante, vom Votr. Permanationskoeffizient genannt, diejenige Flüssigkeitsmenge bedeutet, die in der Zeiteinheit bei der Konzentrationsdifferenz 1 pro Längeneinheit durch den Querschnitt 1 hindurchwandert. In einigen Fällen läßt sich die Differenzialgleichung integrieren; untersucht wurden:

#### 1. Die Kugel vom Radius $R$ .

Bei dieser nimmt die Gleichung die Form an:

$$(I) \quad \frac{\partial(c(r))}{\partial t} = k \frac{\partial^2(c(r))}{\partial r^2}$$

worin  $r$  die Entfernung eines Punktes vom Mittelpunkt der Kugel bedeutet.

Die Integration ergibt in diesem Falle:

$$(II) \quad c = \frac{2c_0 R}{\pi r} \left[ e^{-\frac{\pi^2 k t}{R^2}} \sin \frac{\pi r}{R} - \frac{1}{2} e^{-\frac{4\pi^2 k t}{R^2}} \sin \frac{2\pi r}{R} + \dots \right. \\ \left. + (-1)^{n-1} e^{-\frac{n^2 \pi^2 k t}{R^2}} \sin \frac{n\pi r}{R} + \dots \right]$$

als Darstellung der Flüssigkeitsverteilung im Innern der Kugel, wenn  $c_0$  die anfängliche, überall gleiche Konzentration darstellt.

Für die zur Zeit  $t$  vorhandene Durchschnittskonzentration  $C$  (Gesamtmenge der noch vorhandenen Flüssigkeit) ergibt sich hieraus

$$(III) \quad C = \frac{6c_0}{\pi^2} \left[ e^{-\frac{\pi^2 k t}{R^2}} + \frac{1}{4} e^{-\frac{4\pi^2 k t}{R^2}} + \dots + \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 k t}{R^2}} + \dots \right]$$

<sup>1)</sup> Chem. Umschau 29, 337 [1922].

#### 2. Die unendliche Platte von der Dicke $a$ . Hier wird

$$(I') \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$(II') \quad c = \frac{4c_0}{\pi} \left[ e^{-\frac{\pi^2 k t}{a^2}} \sin \frac{\pi x}{a} + \frac{1}{3} e^{-\frac{9\pi^2 k t}{a^2}} \sin \frac{3\pi x}{a} + \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k t}{a^2}} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{a} + \dots \right]$$

$$(III') \quad C_a = \frac{8c_0}{\pi^2} \left[ e^{-\frac{\pi^2 k t}{a^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2 k t}{a^2}} + \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k t}{a^2}} + \dots \right]$$

worin  $x$  die Entfernung von der Begrenzungsfläche ist.

Für begrenzte Teile der unendlichen Platte, also ein Parallelepiped von den Dimensionen  $a, b, c$  ist  $C$  gegeben als Produkt der Konzentration  $C_a \cdot C_b \cdot C_c$ , insbesondere für den Würfel von der Seitenlänge  $a$ :

$$C = (C_a)^3.$$

#### 3. Der unendlich lange Zylinder vom Radius $R$ . Hier läßt sich aus

$$(I'') \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

das Integral nicht mehr in geschlossener Form darstellen. Das Experiment zeigt jedoch, daß sich mit sehr guter Annäherung die Austrocknung des Zylinders berechnen läßt wie die eines quadratischen Prismas mit der Quadratseite  $a = 2R$ .

An Hand von graphischen Darstellungen wird die Anwendung der Theorie auf die Austrocknung von Seifenstücken verschiedener chemischen Zusammensetzung (zunächst handelsüblicher Ware), ferner verschiedener Größen und Formen und unter den verschiedensten äußeren Bedingungen gezeigt, wobei sich eine außerordentlich gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ergibt, besonders wenn noch berücksichtigt wird, daß die Theorie auf Voraussetzungen beruht, die nur in einem beschränkten Bereiche Geltung besitzen können.

Als praktische Folgerung der Untersuchung, die späterhin auf reine Alkalisalze höherer Fettsäuren, sowie auf andere Flüssigkeit enthaltende Körper ausgedehnt werden soll, ergibt sich, daß die in den „Einheitsmethoden“ angegebene Vorschrift für die Probenentnahme zur Analyse, bei Seifenstücken nicht exakt, bei Seifenriegeln falsch ist.

In ersterem Falle muß ein „erzeugender Sektor“ entnommen werden, in letzterem ein Querschnitt senkrecht zur langen Achse des Riegels.

Zur Verdeutlichung des nach der bisherigen Vorschrift gemachten Fehlers werden die vom Votr. „Isohygren“ genannten Flächen gleichen Feuchtigkeitsgehaltes graphisch gezeigt, und in einem Falle an einer Tabelle die Größe des Fehlers, der mehrere Prozente beträgt, zahlenmäßig nachgewiesen.

B. Stern, Charlottenburg: „Zur Theorie der Klebstoffe“.

Votr. entwickelt eine einheitliche Auffassung der Klebstoffe.

Jede Verleimung, d. h. jede Verbindung von zwei gleichartigen oder verschiedenartigen Körpern durch eine verbindende Zwischenschicht ist im wesentlichen durch eine Sol-Gel-Umwandlung gekennzeichnet. Die zur Ausführung der Verleimung erforderliche Lösung ist ein Sol, gewöhnlich ein Hydrosol, das nach dem Auftragen auf die zu verbindenden Flächen allmählich in den Gelzustand übergeht. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges, die Darstellung dieser Umwandlung als Funktion der Konzentration und der Temperatur, seine Beeinflussung durch Zusätze, ferner die damit verknüpften Änderungen in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Zwischenschicht, reichen zur näheren Kennzeichnung des Vorganges aus. Wir bezeichnen die Klebstofflösung der Einfachheit halber als Kollasol und den nach eingetretener Verbindung der Gegenstände erreichten Endzustand als Kollagel; die Verleimung stellt sich dann einfach als eine kolloidchemische Reaktion  $\text{Kollasol} \rightleftharpoons \text{Kollagel}$  dar. In den meisten und praktisch wichtigsten Fällen ist dieser Vorgang umkehrbar. Daneben gibt es aber auch wichtige Typen von Klebstoffen für die der Prozeß nur einseitig möglich ist. Daher teilen wir die Kollasol-Kollagelübergänge in reversible und irreversible ein. Eine andere Einteilungsmöglichkeit ergibt sich durch die Gruppierung in hydrophile und hydrophobe Klebstoffe, die aber weniger zweckmäßig ist. Für die technisch wichtigen Klebstoffe ist die erstere Einteilung entschieden vorzuziehen.

Zur näheren Charakterisierung der Klebstoffe und des Verleimungsvorganges ergeben sich zwei Gruppen von Methoden: statische Methoden, die sich auf den Gleichgewichtszustand des Kollasols und Kollagels beziehen, und dynamische Methoden, die die Reaktion Sol-Gel messen.

Für die Untersuchung des Kollasolzustandes ist die Bestimmung der inneren Reibung oder Viscosität eine der empfindlichsten und am häufigsten angewendeten Methoden. Selbstverständlich gibt sie nur unter genau definierten Bedingungen verwertbare Resultate; man kann also niemals die Viscosität schlechthin als absoluten Wertmesser für Klebstoffe ansehen. Kürzlich haben H. Wislicenus und R. Lorenz, Kolloid-Ztg. 34, 201 [1924], die Adsorptionsanalyse mit Fasertonerde für die Bewertung von Klebstoffen empfohlen und geben ihr vor der Viscosimetrie den Vorzug. Ich kann mich den Schlußfolgerungen der Autoren nicht anschließen, zumal die Untersuchung in der Hauptsache sich auf tierische Leime beschränkt. Im übrigen halte ich es überhaupt nicht für erwünscht, eine Entscheidung für oder gegen eine der beiden Methoden zu treffen, weil in einem so wenig erforschten Gebiet jede Bereicherung der Methoden willkommen sein wird. Auch die Unterscheidung zwischen Eigenfestigkeit der Stoffteilchen, die eine spezifische Substanzeigenschaft ist und der äußeren Klebkraft, die von den zufälligen Eigenschaften der zu verklebenden Flächen abhängt, halte ich nicht für notwendig. Die äußere Klebkraft ist zweifellos eine Funktion der Eigenfestigkeit. Hierfür spricht auch beispielsweise die von Rudeloff (vgl. z. B. Rudeloff, Mitt. a. d. Materialprüfungsamt 1918, H. 1. u. 2; 1919, H. 1 u. 2) aufgestellte und experimentell begründete lineare Beziehung zwischen der Festigkeit und der Viscosität  $v = av + b$  in der  $a$  und  $b$  Konstanten sind. Um einen Klebstoff zu kennzeichnen, genügt es, seine spezifischen Substanzeigenschaften zu messen und die zufälligen Eigenschaften möglichst auszuschalten oder als konstanten Faktor in die Messungen hinein zu nehmen.

Für die Prüfung der Eigenschaften des Kollagels stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, deren Durchbildung aber noch sehr im argen liegt. Zweifellos am wichtigsten ist der Zerreißversuch, dessen systematische Durchführung wertvolle Aufschlüsse über die Eigenschaften des Kollagels erhoffen läßt, vgl. hierzu z. B. Rudeloff, a. a. O. Außerdem kommt die Bestimmung der Gallertfestigkeit, des Schmelzpunktes, des Wasseraufnahmevermögens (Quellungsvermögens) und der elastischen Eigenschaften des Gels in Betracht. — Von der National Association of Glue Manufacturers, Atlantic City, sind Einheitsmethoden zur Bestimmung der Viscosität und Gallertfestigkeit von Leim aufgestellt worden (Industrial and Engineering Chemistry 1924, 310, s. a. Farbenzeitung 29, 34, 35, 36). Es wird ein Pipettviscosimeter und ein Gelometer von Bloom beschrieben. Das Viscosimeter entspricht dem von mir früher beschriebenen Apparat, Ch.-Ztg. 1923, S. 291. Nach Ansicht des Vortr. sind alle Klebstoffe aufzufassen als Aggregationen von Elementarkörpern; die Elementarkörper sind chemisch ganz verschieden, aber durch die Aggregation, die sich Vortr. ohne Annahme von Valenzrestkräften nicht vorstellen kann, entsteht der Klebstofftyp, sobald es gelingt, den aggregierten Körper unter möglichster Erhaltung seiner Aggregation in den Solzustand überzuführen (Beispiel Cellulose-Viscose). Schwächen wir den Aggregationszustand durch ganz geringe hydrolytische Eingriffe, so steigen die Klebstoffeigenschaften zunächst noch an, weil bei noch ausreichender Aggregation der Solzustand günstig beeinflußt wird. Wir müssen uns vorstellen, daß bei der Verbindung zweier Objekte das Kollasol in den Porenraum eindringt und dadurch einen festen Verband mit der Zwischenschicht herbeiführt. Zunächst wird mit wachsender Konzentration, der ein Anstieg der Viscosität parallel geht, ein Kollasol von höherer Klebkraft erhalten; bald wird aber ein Punkt erreicht, in welchem der Einfluß der Konzentrationssteigerung durch den entgegengesetzt gerichteten Einfluß der steigenden inneren Reibung überlagert wird. Der gelinde hydrolytische Abbau schafft die günstigsten Bedingungen, indem bei hoher Konzentration der Kollagele der Solzustand begünstigt, und der Anstieg der inneren Reibung vermieden wird. Steigert man die Aggregationsspalung über diese sehr schmale Zone hinaus, so fällt die Klebkraft rasch ab.

Die Messung des Verleimungsvorganges. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus gesehen, stellen sich die Vorgänge vor allem als Quellungs- und Entquellungs Vorgänge dar. Für einen reversiblen Klebstoff ist die Reaktion Kollagel (fest)  $\rightarrow$  Kollasol die Umkehrung des Verleimungsvorganges. Wenn man daher diesen Vorgang kennt, so kann man hieraus auch auf den Verlauf des Klebprozesses Rückschlüsse ziehen. Die Quellung, d. h. die Wasseraufnahme pro Gewichtseinheit kann als Funktion der Dampfspannung zur Darstellung gebracht werden. Nun hat bereits Katz (Kolloid-chem. Beihefte 9, 1 [1917]) in wertvollen Untersuchungen nachgewiesen, daß quellbare Körper der verschiedenartigsten chemischen Natur den gleichen Gesetzen folgen, d. h. die für die Leimung wesentliche Bindung zwischen quellbarem Körper und Wasser ist in weitgehendem Maße unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Körpers. Bestimmend ist nach Ansicht des Vortr. sein Aggregationszustand. Die Messung des Quellungs Zustandes kann nach dem von v. a. m. Bemmelen für Kieselsäure benutzten Prinzip ausgeführt werden, indem man die zu messenden Körper über Schwefelsäure-Wassergemischen bekannter Dampfspannung stehen läßt, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Für die Kenntnis des Verleimungsvorganges ist es aber auch wichtig, die Quellungs geschwindigkeit des Kollagels zu messen, weil man hieraus einen Schluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges Kollasol-Kollagel ziehen kann. Die Messung kann in der Weise vorgenommen werden,

daß man den Quellungskörper bei bestimmter Temperatur der Einwirkung einer Atmosphäre von bestimmter Dampfspannung aussetzt und durch Wägung des Quellungskörpers in bestimmten Zeitabschnitten die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme ermittelt. Es wird sich schließlich ein Gleichgewicht einstellen. Statt den Quellungs vorgang in einer feuchten Atmosphäre zu verfolgen, kann man auch nach dem Vorschlage von F. Hofmeister (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 27, 395 [1890]) die Quellungszeitkurven dadurch ermitteln, daß man den Quellungskörper in Wasser einsenkt und die Wasseraufnahme durch Wägung ermittelt. An und für sich ist natürlich auch jede andere gut bestimmbare Eigenschaft des in Umwandlung begriffenen Systems geeignet. Man könnte daran denken, die Isothermen der inneren Reibung des Zweistoffsystems Wasser-Klebstoff oder die Schmelzkurven aufzunehmen. Denken wir uns ferner ein salzhaltiges Kollagel mit zwei fixierten Elektroden und das Ganze in eine Atmosphäre bestimmter Dampfspannung gesetzt, so werden wir mit zunehmender Quellung eine Zunahme der Leitfähigkeit erhalten, die vielleicht Rückschlüsse auf den Leimungsvorgang ermöglicht. Allerdings sind wir vorläufig über den Übergang Sol-Gel wenig unterrichtet. Nach allem, was wir wissen, vollzieht er sich stetig, und man kann daher nicht sagen, wo der Solzustand aufhört und der Gelzustand beginnt. Nach den Untersuchungen von Laing und Mc. Bain (Kolloid-Z. 34, 201 [1924]) an Natriumoleatlösungen sind die Kolloidteilchen im Sol und im Gel identisch. Auch bezüglich der Leitfähigkeit hat schon Arrhenius bemerkt, daß sie sich beim Erstarren eines salzhaltigen Sols nicht merklich ändert. Wir haben es aber bei dem Leimungsvorgang mit Übergängen zu tun, die viel weiter gehen, als diejenigen Änderungen, die man vom kolloidchemischen Standpunkt als Sol-Gel-Umwandlungen bezeichnet, und daher können methodische Untersuchungen für die Praxis wertvolle Aufschlüsse geben. Theoretisch stellt sich der gesamte Vorgang als eine kolloidchemische Stufenreaktion dar, die recht verschiedene Formen annehmen kann. Eine häufig vorkommende Form ist die folgende:

Kollagel (fest)  $\rightleftharpoons$  Kollagel (flüssig),  $\rightleftharpoons$  Kollasol  $\rightleftharpoons$  Kollagel

Quellung Kollagel (flüssig)  $\rightleftharpoons$  Kollagel (fest) Leimung

Diese Vorstellung ist für die Behandlung bestimmter Fragen der Klebstofftechnik sehr nützlich.

Zum Schluß weist Vortr. darauf hin, daß diese Vorstellung auch auf Vorgänge in der Maltechnik anwendbar ist; die Sol-Gel-Umwandlungen sind zweifellos auch für die Bildung widerstandsfähiger Ölfilme oder Lackschichten von Bedeutung, wie unter anderm bereits Eibner betont hat.

Schluß der Sitzung 1 Uhr.

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

Vorsitzender: Dr. Bopp.

Geschäftliches lag nicht vor.

Sitzung am Freitag den 13. Juni 1924 nachm. 4.15 Uhr.

J. A. van Deurs: „Über Konsistenz von Malerfarben“.

Für viele Untersuchungen von Malerfarben hat es Bedeutung, die Konsistenz der Farbe zu ermitteln oder eine Farbe auf eine bestimmte Konsistenz einstellen zu können. Die Konsistenz von Aufschlemmungen ist zuerst von Bingham untersucht worden. v. Deurs und Raaschou haben das Gebiet wieder bearbeitet, die Annahmen Bingham's wurden bestätigt und besonders für die Deckfähigkeitsbestimmungen ausgearbeitet. Man unterscheidet drei Gebiete, wo die Aufschlemmungen je nach der Menge des festen Stoffes Eigenschaften wie: im ersten Gebiet eine Flüssigkeit, im zweiten Gebiet teils wie eine Flüssigkeit, teils wie ein fester Stoff und im dritten Gebiet wie ein fester Stoff haben. Es stellt sich heraus, daß die Fluidität der Aufschlemmungen im ersten Gebiete mit der Konzentration des aufgeschlemmten Stoffes geradlinig verläuft. Durch die Bestimmung der Viscosität einer einzigen Aufschlemmung eines Stoffes ist diese Gerade also für diesen Stoff festgelegt, und die einer beliebigen Konsistenz entsprechende Konzentration (oder die einer beliebigen Konzentration entsprechende Konsistenz) kann auf der Geraden direkt abgelesen werden.

Für die Viscositätsbestimmungen wurde eine neue besonders für das Arbeiten mit Aufschlemmungen bequeme Konstruktion eines Capillarviscosimeters gebraucht.

An der Diskussion beteiligten sich:

Dr. Junk: Ist die Feinheit des Farbpulvers bei den Versuchen berücksichtigt und wie ist der Einfluß verschiedener Feinheiten bei der Methode?

Antwort v. Deurs: Die Größe der Körner hat nur eine kleine Bedeutung. Feinsichtung der Farbe sehr von der Form der Körner abhängig.

Dr. Würth: Ref. weist auf einen kleinen Apparat hin, der darauf beruht, daß das Gewicht bestimmt wird, das nötig ist, um einen blanken Metallknopf, der eben die Oberfläche der zu untersuchenden Farbe berührt, abzureißen, außerdem auch auf die Viscosimeterwaage von Berl u. a., die in der Z. f. ang. Ch. beschrieben ist.

Dr. Wolff: Zur Viscositätsbestimmung fertiger streichfähiger Farben habe ich ein Viscosimeter konstruiert, das aus einem Führer besteht, der durch ein konstantes Gewicht bewegt wird. Die Zeit für eine bestimmte Umdrehungszahl wird gemessen.

Antwort van Deurs: Da die Farben Flüssigkeitseigenschaften besitzen, kann eine solche Methode keine exakten Resultate ergeben.

F. Sacher, Düsseldorf: „Über Bleiweißersatzmittel“.

Es werden sämtliche aus Literatur und Praxis bekanntgewordenen Bleiweißersatzmittel in ihrem Wert als Anstrichmittel mit dem echten Bleiweiß verglichen. Weder neutrales Bleicarbonat in seinen verschiedenen Handelsformen, noch das Falksche Bleiweiß oder basisches Bleisulfat, Antimonweiß, Titanweiß, Zinkweiß, Lithopone oder Hessenweiß sind als irgendwie vollwertiger Ersatz anzusehen, so daß Bleiweiß überall dort, wo Haltbarkeit und Schutzwirkung des Außenanstriches ausschlaggebend sind, weiterhin in Verwendung bleiben wird.

An der Diskussion beteiligte sich:

Dr. Wolff: Die Unübertroffenheit des Bleiweiß ist eine Behauptung. Für Rostschutzzwecke kommen weiße Farben kaum in Betracht. Bei Mischungen zeigen sich andere Verhältnisse, unter denen das Bleiweiß keineswegs die erste Stelle einnimmt.

Schluß der Sitzung 5 Uhr.

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie. Sitzung am Freitag, den 15. Juni, nachmittags 4 Uhr.

Dr. Onnert: „Die Einbadchromfarben, ihre Anwendung und Bedeutung für die Textilindustrie“.

Vortr. gab in seinen Ausführungen zunächst einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Beizenfarbstoffe, deren älteste Vertreter die natürlichen Farbstoffe Blauholz, Kreuzbeeren, Querzitron, Gelbholz, Cochenille, Krapp und Sandelholz teilweise bereits dem Altertum bekannt waren. Diese Farbstoffe wurden auf Eisen-, Alaun-, Chrom-, Zinn- oder Kupferbeize gefärbt. Als Gräbe und Lieberman 1869 die Synthese des Alizarins, des im Krapp enthaltenen Farbstoffes fanden, war die Entwicklungsmöglichkeit für die große Reihe der sich vom Alizarin ableitenden Farbstoffe gegeben, die sich gleichfalls wie Alizarin auf Beize färben lassen. Mit der Einführung dieser Produkte war die Vorherrschaft der natürlichen Farbstoffe durchbrochen. Diese wurden immer mehr durch die künstlichen Farbstoffe verdrängt, so daß sie heute bis auf das Blauholz praktisch vom Markt verschwunden sind. Mit der Erfindung des Alizarin-gelb GG durch Nietzki im Jahre 1887 nimmt die große Reihe der beizenfärbenden Azofarbstoffe ihren Anfang. Vortr. gab dann einen Überblick über die Entwicklung des Beizverfahrens, die mit der Entwicklung der Farbstoffe Hand in Hand ging. Alaun, Eisen, Kupfer und Zinn waren die ältesten Beizmittel. Erst um 1830 kam Chrom hinzu, das jetzt die andern Beizen fast vollständig verdrängt hat. Man unterscheidet jetzt vier Verfahren, und zwar das Färben auf Chrombeize, das Nachchromierungsverfahren, das Chromatverfahren und das Metachromverfahren. Das Färben auf Vorbeize hat den Nachteil, daß zu seiner Anwendung zwei Bäder gebraucht werden, ein Beizbad und ein Färbebad, und daß ein langes Kochen der Wolle stattfindet. Das Mustern ist dagegen sehr bequem. Mit der Erfindung der Chromotrope von Höchst beginnt das Nachchromierungsverfahren gegen das Vorbeizverfahren zu konkurrieren. Das Nachchromierungsverfahren ist ein Einbadverfahren und wird so gehandhabt, daß man die Wolle mit den entsprechenden Farbstoffen, anfangs waren es die Chromotrope, in saurem Bade färbt, bis das Färbebad erschöpft ist. Dann setzt man chromsaures Kalium nach und behandelt noch kurze Zeit im kochenden Bade. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der Schwierigkeit des Musterns, da der entwickelte Farbstoff in Nüance sehr beträchtlich von dem unentwickelten Farbstoff abweicht. Im Laufe der Zeit fand man Farbstoffe, deren Beständigkeit gegen Chromkali so groß war, daß man dem sauren Färbebad das Chromkali zusammen mit dem Farbstoff zugeben konnte. Bei diesem sogenannten Chromatverfahren wird beträchtlich an Zeit gespart, das Mustern gestaltet sich bequem, doch ist die Reihe der hierfür geeigneten Farbstoffe beschränkt. Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Agfa mit der Erfindung ihres Metachromverfahrens im Jahre 1900, das auf der Verwendung von chromsauren Salzen und Ammonsulfat als Zusatz zum Färbebad beruht. Die Anwendung gestaltet sich sehr einfach und sichert egale Färbungen. Das Mustern, das besonders für die Herstellung von Modetönen wichtig ist, bietet keine Schwierigkeit. Vortr. ging dann auf die Theorie dieser Färbemethode näher ein und erläuterte seinen Vortrag durch zahlreiche aus der Praxis stammende Probefärbungen auf Garn, Kreuzspulen, Stück usw., welche ein interessantes Bild von der mannigfaltigen Anwendung der Metachromfarbstoffe und des Metachromverfahrens gaben. Nach einer kurzen Besprechung einer neuen Färbemethode, bei der Wolle mit Chromverbindungen chromierbarer Säurefarbstoffe im sauren Bade gefärbt wird und die ein verschleiertes Beizenverfahren darstellt, ging Vortr. noch auf die Anwendung der Küpenfarbstoffe für Wolle ein und gab somit der Versammlung einen lückenlosen Überblick über das gesamte und überaus wichtige Gebiet der Wollechtsfärberei.

J. Obermiller, M.-Gladbach: „Die technisch durchführbare Einstellung eines beliebigen Luftfeuchtigkeitsgrades, einschließlich der Hochtrocknung der Luft und der Kohlensäureabsorption“.

Die Einstellung von Luft oder Gasen auf einen bestimmt abzustufenden Grad der Feuchtigkeit oder Trocknung gelingt in sehr zuverlässiger Weise, wenn man sie mit höchstkonzentrierten, wässe-

rigen Lösungen geeigneter Salze oder ähnlicher Stoffe bei Anwesenheit einer stets genügenden Menge von Bodenkörper zusammenbringt. An Stelle der ausgesprochenen Lösungen kann man für viele Zwecke mit Vorteil direkt auch die festen, aber dann dauernd feucht zu haltenden Stoffe verwenden, die so einfach als höchstkonzentrierte Lösungen mit einer sehr großen Menge von Bodenkörper anzusehen sind. Unter diesen Bedingungen wird sowohl bei Aufnahme als auch bei Abgabe von Wasser seitens der Lösungen die Aufrechterhaltung einer gleichbleibenden Konzentration und damit eines gleichbleibenden Feuchtigkeitsgrades der Luft oder Gase gewährleistet.

Vortr. stellte bei seinen nach besonderer Methode ausgeführten Untersuchungen fest, daß die mit den Stoffen im Gleichgewicht stehende Luftfeuchtigkeit — als relative Feuchtigkeit gerechnet — nur in recht geringem Maße von der Temperatur abhängig ist. Diese relative Feuchtigkeit wird als „Luftfeuchtigkeitszahl“ der Stoffe bezeichnet. Anders ausgedrückt würde durch die Stoffe der Dampfdruck des Wassers bei allen Temperaturen um einen jeweils annähernd gleichen prozentualen Betrag herabgedrückt werden, der nun als „relatives Trocknungsvermögen“ bezeichnet wird. Luftfeuchtigkeitszahl oder relatives Trocknungsvermögen, die sich gegenseitig auf 100 % ergänzen, stellen ein ausgezeichnetes Maß für die Hygroskopie der Stoffe dar.

Mit Hilfe bestimmt ausgewählter Kontaktstoffe vermochte Vortr. schließlich die relative Luftfeuchtigkeit in dem gesamten Bereiche zwischen 0 und 100 % mit Abständen von je etwa 5–10 % abzustufen. Das Verfahren, das patentrechtlich geschützt ist, scheint auch bei der Bewältigung größerer Luftmassen keinerlei ernstlichen Schwierigkeiten zu begegnen und könnte so dazu berufen sein, etwa in der Spinnerei, Färberei und dem Zeugdruck, und dann auch in den verschiedenartigsten andern Industrien, mit der Zeit eine wichtige Rolle zu spielen.

Die gegebene Reihe von Kontaktstoffen liefert ohne weiteres auch die nötigen Anhaltspunkte für eine rationelle Trocknung der Luft für analytische Zwecke, vor allem die organische Elementaranalyse. Zur Vortrocknung eignet sich hiernach besonders das kristallisierte Calciumchlorid, das bis auf eine ungefähr 35%ige relative Luftfeuchtigkeit zu trocknen vermag. Entwässertes Calciumchlorid sodann trocknet bis 2½ %, nach Aufnahme von 10 % Wasser noch bis 3 % und nach Aufnahme von 30 % Wasser bis 4 %.

Zur gleichzeitigen Entfernung der Kohlensäure aus der Luft ist an Stelle der bisher meist benutzten Kalilauge unter gewissen Bedingungen die Natronlauge vorzuziehen. Die bei der Natronlauge oft sehr unangenehm sich bemerkbar machende Schwerlöslichkeit des entstehenden Carbonats, die bei den üblichen Absorptionsapparaten sehr bald zu Verstopfungen führt, vermag bei Wahl besonders geformter Absorptionsgefäße zum ausgesprochenen Vorteil zu werden. Als sehr geeignetes Absorptionsgefäß hat sich der bekannte Heumannsche Gasentwicklungsapparat erwiesen. Sein innerer Zylinder wird mit Koks- oder allenfalls auch Bimssteinstückchen angefüllt, worauf diese durch Einsenken des Zylinders in die im Außengefäß befindliche Lauge und Ansaugen des Zylinders von oben gründlich mit Lauge durchtränkt werden. Nun wird der Zylinder soweit aus der Lauge herausgezogen, daß die Luft jetzt eben direkt in den Zylinder eintreten kann und vorher gezwungen ist, dicht über die Oberfläche der Lauge hinwegzuströmen. Das bei der Absorption dann entstehende Carbonat sammelt sich bei von Zeit zu Zeit wiederholtem Durchspülen des Zylinders allmählich auf dem Boden des Außengefäßes in großen zusammenhängenden Kristallen an, so daß die Lauge leicht von ihnen abgossen und damit sehr vollkommen ausgenützt werden kann.

Hinter dem Heumann-Apparate läßt sich an geeigneter Stelle noch ein Turm mit festem Natriumhydroxyd einschalten, ohne daß ein Verstopfen des Turmes mehr zu befürchten steht. Da das Natriumhydroxyd ein nur um sehr wenig geringeres Trocknungsvermögen als das entwässerte Calciumchlorid besitzt, wird dieses letztere nun sehr weitgehend geschont, und die Trocknung bleibt damit eine äußerst gleichmäßige.

E. Elöd, Karlsruhe: „Physikalisch-chemische Beiträge zur Theorie der Beizvorgänge II“.

Vortr. erörtert im Anschluß an die von ihm entwickelte Theorie der Seidenbeschwerung die Ursachen der Seidenschäden, namentlich das „Morschwerden“ der beschwerten Seide. Abgesehen von der eiweißstoffabbauenden Wirkung der Aviviersäuren, wird bereits im Verlaufe des Pinkvorganges die aus der Zinnchloridlösung hydrolytisch freiwerdende Säure (Chlorwasserstoff) den Abbau der Eiweißstoffe der Seidensubstanz hervorrufen. Durch Verfolgung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit stark verdünnter Salzsäurelösungen, durch Feststellung der im Vergleich zu der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit nur geringen Abnahme des Säuretiters solcher Lösungen, sowie durch den direkten Nachweis der abgebauten Eiweißstoffe in der Lösung konnte obige Annahme experimentell gestützt werden. Sie fand ihre weitere Bestätigung in der, nach einer neuen systematisch erfolgten Probenahme gemessenen Abnahme der Reißfestigkeit der mit stark verdünnter Salzsäure behandelten Seidenfaser.

Die Tendenz, die „starken“ Säuren aus dem Beschwerungsprozeß zu eliminieren und durch „schwache“ zu ersetzen, führte zur Verwendung der von dem Vortr. neu gefundenen komplexen Alkali-



Zinnformiate usw. an Stelle des Zinnchlorids. Diese komplexen Alkali-Zinnformiate werden durch doppelte Umsatzreaktion zwischen Alkaliformiat und Zinnchlorid in der Seidenfaser selbst erzeugt, und ermöglichen nach ihrer sehr leicht eintretenden Hydrolyse im Waschprozeß die Abscheidung der Zinnsäure in der Seidenfaser ohne Schädigung der Seidensubstanz, da diese unter den Arbeitsbedingungen von der hydrolytisch freigewordenen Ameisensäure nicht abgebaut wird. So kann neben hohem Glanz und Griff ohne Beeinträchtigung der Reißfestigkeit eine beliebige Beschwerung der Seide erreicht werden.

Vortr. entwickelt weiterhin eine auf Grund seiner Experimentaluntersuchungen aufgestellte Theorie der mineralischen Beizung der Schafwolle unter besonderer Berücksichtigung der Vorgänge bei der Aluminiumbeizung. Die Aluminiumsalze sind in den Beizlösungen hydrolytisch gespalten. Im Verlaufe ihrer Einwirkung auf die Wolle wird die hydrolytisch freigewordene Säure chemisch auf die Wollsubstanz einwirken. Daß eine chemische Einwirkung und keine Adsorption erfolgt, kann aus dem Vergleich der Messung der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Säurelösung infolge dieser Einwirkung, der Abnahme des Säuretiters und der Bestimmung der in Lösung gegangenen Menge der abgebauten Eiweißstoffe nachgewiesen werden. Durch die chemisch erfolgende Bindung der Säure durch die Wolle wird das hydrolytische Gleichgewicht der Beizlösung zugunsten der Aluminiumhydroxydabscheidung innerhalb der Faser verschoben. Als weitere Stütze dieser Auffassung konnte nachgewiesen werden, daß bei höheren Temperaturen (100°), bei denen die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion des Faserstoffabbaues und so der Säurebindung größer ist, die gleiche Aluminiumhydroxydabscheidung in kürzerer Zeit (1–1,5 Stunden) erfolgt, als bei tieferen Temperaturen (bei 18° wird die gleiche Menge erst in 8–14 Tagen abgeschieden!). Bei einem reinen Adsorptionsvorgang müßte bei gewöhnlicher Temperatur das Gleichgewicht in einigen Stunden (allerhöchstens!) bereits erreicht sein.

Die Aluminiumhydroxydabscheidung in der Wolle kann in der üblichen Ausführungsform nur auf Kosten eines gleichzeitigen Wollsubstanzabbaues erfolgen. Dies ist jedoch nur eine unerwünschte Begleiterscheinung, denn bei Verwendung von leichter hydrolysierenden Aluminiumverbindungen kann auch ohne aktive, chemische Beteiligung der Wolle eine Abscheidung des Aluminiumhydroxydes erfolgen. Wie z. B. bei Verwendung von Natriumbiformiat als Zusatz statt des verwendeten Weinsteines. Der Weinstein bildet nämlich mit dem Aluminium sehr stabile Komplexe, die selbst durch Behandlung mit Ammoniak kein Aluminiumhydroxyd abscheiden; erst durch Abfangen der Säure infolge der abbauenden Wirkung der Weinsäure auf die Wolle in der Siedehitze kann die Aluminiumhydroxydabscheidung eintreten. Im Gegensatz hierzu ist das intermediär sich bildende Aluminiumformiat (bei Biformatzusatz) sehr leicht hydrolytisch spaltbar ohne Beeinträchtigung der Wollsubstanz.

Beil, Höchst a. M.: „Eine neue Veredlung der Baumwollfaser“.

Vortr. bespricht eine neue Veredlung der Baumwollfaser nach einem von Ch. Schwartz erfundenen Verfahren, das von der Philana A.-G. in Basel ausgebeutet wird. Behandelt man Baumwolle mit hochkonzentrierter Salpetersäure bei Gegenwart von Einwirkungsprodukten von Salpetersäure auf Cellulose, Stärke oder Eiweißkörper, wobei man auch Rohgewebe, wie sie vom Stuhl kommen und diese Körper enthalten, benutzen kann, so findet neben einer Schrumpfung gleichzeitig ein Kräuseln der Fasern und Aufrauhen derselben statt. Die behandelten Gewebe erhalten ein geschlosseneres, im Griff und Glanz der Wolle ähnlicheres Aussehen, Reißfestigkeit und Dehnbarkeit werden erhöht, die Wärmeleitfähigkeit verringert. Die behandelte Faser enthält nach dem Auswaschen der Säure keine Oxycellulose oder Nitroreste und besitzt eine erhöhte Affinität zu den Farbstoffen. Das Verfahren, das durch Muster philanierter Gewebe belegt wurde, kommt wegen der apparativen und technischen Schwierigkeiten nicht für die Durchführung in Färbereien, Druckereien u. dgl. in Betracht, sondern wird von den Höchster Farbwerken im Großbetrieb durchgeführt. Die philanierten Gewebe werden dann in den Textilveredlungsbetrieben fertiggestellt. Da eine große Anzahl von Farbstoffen, namentlich die echten Küpenfarbstoffe, das Philanieren aushalten, können auch Buntgewebe philaniert werden. Lose Baumwolle und Garn, sowie andere pflanzliche Fasern können ebenfalls dem Veredlungsprozeß unterworfen werden.

Beil, Höchst a. M.: „Indigosol“.

Nach einem von Ch. Sünder und M. Bader gefundenen und durch Patente geschützten Verfahren kann Indigo in eine neue, beständige, wasserlösliche Form übergeführt werden, die eine leichte und mannigfaltige, neuartige Anwendung des Indigos ermöglicht. Man erhält die neue Verbindung, die chemisch ein Schwefelsäure-Enolester des Indigos ist, indem man Leukoindigo unter Ausschluß von Luft durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid oder solches abgebenden Substanzen bei Gegenwart einer tertiären Base in den Ester überführt. Das erhaltene Produkt ist in Form seines Natronsalzes ein fast farbloses Pulver, das luftbeständig, sehr leicht wasserlöslich ist, durch Alkali nicht verändert und durch Mineralsäuren erst bei längerem Kochen zersetzt wird. Gelinde Oxydationsmittel in Gegenwart von Säure bilden sofort Indigo zurück. Zur pflanzlichen Faser hat das Produkt keine Affinität. Man klotzt daher Baumwolle

mit einer wässrigen Lösung, trocknet und entwickelt den Indigo durch Passage durch ein saures Bad, das Schwefelsäure und Oxydationsmittel, wie Ferrichlorid, Natriumnitrit, Bichromat oder Chlorat enthält. Man kann z. B. auch so arbeiten, daß Nitrit dem Klotzbad zugegeben wird und nach dem Trocknen durch Schwefelsäure entwickelt wird. Die auf Garn und Stückware je nach Konzentration des Klotzbades erhaltenen hellen bis dunklen Färbungen zeigen eine sehr gute Durchfärbung und besitzen sonst alle Vorteile und Echtheitseigenschaften wie Indigoküpenfärbungen. Vielfältig ist die Anwendung im Kaltundruck, wo Indigosol im direkten, Ätz- und Reserve-druck allein oder in Verbindung mit Eisfarben benutzt werden kann. Gegenüber der tierischen Faser verhält sich das Produkt wie ein saurer Egalisierungsfarbstoff, kann im kochenden sauren Bad auf loser Wolle, Kammzug, Garn und Stück aufgefärbt werden und wird dann im frischen Bad durch Chromkali oder Nitrit bei Gegenwart von Säure bei 30° in 1/2–1 Stunde entwickelt. Die Färbungen zeichnen sich durch Egalität und gute Durchfärbung bei sonst gleicher Echtheit wie Indigo-Küpenfärbungen aus. Das Verfahren läßt sich auf andere indigoide Farbstoffe, die Chinonarylid- und Anthrachinon-Küpenfarbstoffe übertragen. Das dem Indigo entsprechende Produkt wird als Indigosol O gemeinschaftlich von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, den Leverkusener Farbenfabriken, den Höchster Farbwerken und Durand & Huguenin in Basel in den Handel gebracht, weitere Vertreter der interessanten Farbstoffe werden folgen.

Schluß der Sitzung 5 Uhr.

Fachgruppe für Photochemie und Photographie. Sitzung am Freitag, den 13. Juni, nachmittags 3 Uhr.

M. Trautz, Heidelberg: „Messungen am kalten Licht echter Gasreaktionen“.

Leitet man durch das innere Rohr eines gläsernen Bunsenbrenners ozonisierten Sauerstoff, durch das äußere reines Kohlenoxyd und heizt man die Mündungen des Brenners elektrisch auf etwa 200°, so brennt an seiner Öffnung eine blasse und kalte Flamme, deren Spektrum nach vorläufiger Untersuchung kontinuierlich aussieht. Genauere Spektralaufnahme ist noch nicht beendet. Dagegen ist die Schnelligkeit dieser leuchtenden Gasreaktion in Glas- und Quarzgefäßen lichtelektrisch gemessen und von der Wand des Gefäßes unabhängig gefunden worden. Sie verläuft nach zweiter Ordnung. Die Lichtmenge ist dem Produkt aus den Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer proportional. Das Verhältnis der Konzentrationen wurde wie 1:2000 variiert. Die Temperatursteigerung bis gegen 400° läßt die Lichtmenge auf einen Grenzwert wachsen. Ein Gehalt der Gase an Wasserdampf, an Kohlendioxyd oder an Stickstoff übt keinen wesentlichen Einfluß aus. Die Messungen sind von zwei verschiedenen Beobachtern zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Apparaten, von einem mit optischer Beobachtung des Elektrometers, vom andern mit photographischer Aufnahme der Elektrometersausschläge mit identischen Ergebnissen durchgeführt worden. Bemerkenswert im Gegensatz zum Verhalten gewöhnlicher, heißer Flammen ist es, daß die Lichterfüllung der Reaktionsgefäße und somit auch die stoffliche Beschaffenheit räumlich gleichförmig war; weiterhin, daß das Licht nur Wellenlängen ungefähr zwischen 460 und 560  $\mu\mu$  umfaßte, also kein Ultraviolett enthielt; dementsprechend war auch keine Erhöhung der Leitfähigkeit der Gase im Leuchtzustand, also keine Bildung von Elektrizitätsträgern durch den chemischen Prozeß festzustellen. Vorliegende Reaktion erzeugt nur sehr kleine Mengen von Kohlensäure — der Zerfall des reinen Ozons leuchtet bei der Versuchstemperatur nicht — und stellt die bisher erste und einzige gemessene echte Leuchtreaktion zwischen zwei bekannten Gasen dar.

Lüppo-Cramer, Schweinfurt: „Vorführung von Präparaten zur Theorie der photographischen Vorgänge“.

Es wurden an Hand zahlreicher Projektionsbilder und Präparate die Vorgänge der Reifung des Halogensilbers, die Farben des Silbers, die Zerstäubung des Jodsilbers durch Belichtung, die Reifung des gelben Quecksilberjodids zum roten u. a. m. erläutert. Auch synthetisch hergestellte Photohaloide, die spezielle Wirkung der Röntgenstrahlen, sowie das latente Bild der Radiumstrahlen nach dem primären Fixieren wurde gezeigt.

E. Lehmann, Charlottenburg: „Kupfer-tonungen als Beizmittel für Farbstoffbilder“.

Die Untersuchung erfolgte infolge der praktischen Bedeutung kupfergetonter Silberbilder für die photographische Großindustrie, in der Kupfer-tonungen teils als solche, teils als Substrat zum Aufbeizen von Farbstoffen zwecks Erzeugung farbiger Bilder dienen. Letztere besitzen ihren Wert teils zur Herstellung der Teilbilder von Dreifarbenbildern, teils zur Herstellung transparenter Projektionsbilder, um die jetzt sehr ungünstige Lichtausbeute bei der Projektion zu verbessern. Analysen der Bildsubstanz ergaben, daß diese neben Silberferrocyanid unabhängig von der Art der Tönung stets aus reinem Cupriferrrocyanid besteht. Die Anfärbungen mit Farbstoffen ergaben, daß als Beizmittel im wesentlichen das Silberferrocyanid wirksam ist, während das Kupferferrocyanid nur eine nebensächliche Rolle spielt, so daß die Beizfähigkeit des Bildes im wesentlichen verlorengeht, wenn das Silberferrocyanid in Halogensilber übergeführt wird. Das

verschiedene Verhalten, je nachdem ob die Tonbäder einen Überschuß von Ferricyankalium oder Kupfersulfat enthalten, beruht darauf, daß das Silberferrocyanid sich mit dem gebildeten Ferrocyanalkalium umsetzt. Die Unterschiede im Verhalten des Kupferferrocyanids je nachdem, ob die Tönungslösungen sauer oder alkalisch sind, scheint entsprechend der Anschauung von Bullock mit der Fähigkeit der gegenseitigen Ausflockung verschieden geladener Kolloide zusammenzuhängen.

Schluß der Sitzung 4,15 Uhr.

**Fachgruppe für chemisches Apparatewesen.** Sitzung am Sonnabend, den 14. Juni, vormittags 9,30 Uhr.

Der erste Vorsitzende der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen (Fachema), Dr. Buchner, berichtete in Vertretung des ersten Vorsitzenden der Abteilung für chemisches Laboratoriumsapparatewesen (Afla) über den Fortgang der Normierungsarbeiten in den letzten zwei Jahren. Er nimmt Bezug auf die normierten Bechergläser, Uhrgläser, Schalen und Kolben, die bereits mit allen Unterlagen in der Z. ang. Ch. veröffentlicht wurden, und bittet die Versammlung um Genehmigung der beantragten Gegenstände. Diese wird einstimmig erteilt. Vortr. teilt mit, daß nunmehr eine große Anzahl von normierten Gegenständen vorhanden sind, so daß mit dem Druck von Normenblättern, die sowohl für die Verbraucher-, wie für die Fabrikanten- und Händlerkreise von gleichem Interesse sind, begonnen werden kann. Der Verlag Chemie wird diese Normenblätter in den Handel bringen, das Erträgnis aus dem Verkauf der Normenblätter soll für die Ausführung der Arbeiten der Fachgruppe dienen. Vortr. gibt bekannt, daß infolge der Wirkungen der Inflation die Kassenbestände der Fachgruppe erschöpft sind, und daß zur Fortführung der Arbeiten der Fachgruppe es notwendig sei, daß ihr freiwillig weitere Mittel zur Verfügung gestellt werden. Solche Mittel sind auch notwendig, um die Achema, die infolge der Inflationsperiode zwei Jahre lang ruhen mußte, wieder in Gang zu bringen. Im Anschluß an die im September 1925 in Nürnberg stattfindende Hauptversammlung des Verbandes deutscher Chemiker wird die Achema IV stattfinden, für die erfreulicherweise aus allen Kreisen der Erzeuger und Händler lebhaftes Interesse vorhanden ist. Die Fachgruppe für chemisches Apparatewesen wird sich bemühen, eine den Vorgängerinnen ebenbürtige Ausstellung ins Leben zu rufen.

Schluß der Sitzung 10 Uhr.

**Fachgruppe für technologischen Unterricht.** Sitzung vom 12. Juni 1924, nachmittags 4 Uhr.

Der Vorsitzende erstattet einen Bericht über die Tätigkeit der Fachgruppe im vergangenen Jahr. Die Arbeiten sind durch die schwierigen wirtschaftlichen Verhältnisse sehr behindert worden. Immerhin konnten die Vorträge, die in der Hauptversammlung in Jena gehalten worden waren, im Laufe des Winters in der Vereinszeitschrift veröffentlicht und in Sonderdrucken an die deutschen Unterrichtsverwaltungen verschickt werden. — Fortschritte bezüglich des chemisch-technologischen Unterrichts sind bisher kaum zu verzeichnen.

Der Kassenbericht schließt mit einem Saldo von 11,90 Goldmark und wird genehmigt.

In den Vorstand der Fachgruppe werden die Herren Kötze, Quincke, Bernthsen wiedergewählt, die Herren Großmann, Kretschmar, Buchner, Stock neu gewählt.

Herr Stock berichtet über die in Preußen geplante Unterrichtsreform und geht auf die diesbezügliche Denkschrift des preußischen Unterrichtsministeriums näher ein, die den Lehrstoff umgestalten und in gewisser Hinsicht beschränken will. Ebenso wie der Verein deutscher Ingenieure soll auch der Verein deutscher Chemiker gegen einen Teil dieser Ziele protestieren. Herr Stock schlägt folgende Resolutionen vor:

„Die Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker nimmt gegenüber der Neuordnung des preußischen höheren Schulwesens folgenden Standpunkt ein:

1. Die Neuordnung bedeutet zwar in mancher Hinsicht (Einschränkung des Unterrichtsstoffes, Lockerung der Starrheit des Unterrichtsplanes) einen Fortschritt, sie vernachlässigt aber berechnete Forderungen der mathematischen und naturwissenschaftlichen Fächer.
2. Das Verständnis für Naturwissenschaften, Mathematik, Technik und Wirtschaft ist ein wesentlicher Bestandteil der Kultur, mit der die Schüler vertraut zu machen, die Neuordnung als vornehmstes Ziel betrachtet. Mathematik und Naturwissenschaften sind kulturkundliche Fächer, die auf allen Schularten als Kernfächer voll zu berücksichtigen sind.
3. Die Möglichkeit des Übergangs von einer Schulart zur andern muß für die unteren Klassen gewahrt werden.
4. Schülerübungen bilden für alle Schularten einen notwendigen, didaktisch besonders wertvollen Teil des naturwissenschaftlichen Unterrichts.
5. Diese Forderungen sollen im Einvernehmen und möglichst gemeinsam mit den übrigen, die Mathematik und die Naturwissenschaften vertretenden Kreisen beim Ministerium nachdrücklich zur Geltung gebracht werden.“

Prof. Rassow verliest ergänzend hierzu ähnliche Leitsätze des Vereins zur Förderung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichts. Die Versammlung nimmt einstimmig Stocks Vorschläge an, die der Hauptversammlung zum Beschluß vorgelegt werden sollen.

In der folgenden Debatte wird die Erweiterung der Ziele der Fachgruppe beschlossen und deren Namensänderung beantragt. Der Name wird in Zukunft lauten: Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftsschemie. Zum Schluß stimmt die Fachgruppe den Ausführungen von Sulfrian über Wirtschaftslehre und Patentliteratur zu.

Schluß der Sitzung 5,30 Uhr.

gez.: Kretschmar.

**Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.** Sitzung am Freitag, den 13. Juni, 9 Uhr vormittags.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung. Anwesend etwa 30 Mitglieder der Gruppe. Der statutengemäß ausscheidende I. und II. Vorsitzende, Dr. Fertig und Patentanwalt Mintz, werden wiedergewählt.

Vorträge:

J. Ephraim, Berlin: „Die Neuheitsschädlichkeit“.

Es wird empfohlen, die im jetzigen Gesetze ausgesprochene Bestimmung, wonach nur öffentliche Druckschriften der letzten 100 Jahre neuheitsschädlich sind, beizubehalten und den Vorschlag, eine Frist von 50 Jahren einzuführen, abzulehnen. Die Neuheitsschädlichkeit der bekanntgemachten deutschen Anmeldungen empfiehlt sich nicht. Dagegen können die Gebrauchsmusterbeschreibungen für neuheitsschädlich erklärt werden. Die handschriftlich überreichten, in öffentlichen Bibliotheken zugänglichen Doktor-Dissertationen sollen als neuheitsschädlich erklärt werden. Öffentliche Druckschriften sind neuheitsschädlich, ohne daß der Nachweis zu erbringen ist, daß sie in das Inland gelangt sind. Eine Ausnahme für die vom Erfinder ausgehenden Handlungen, welche geeignet sind, die Offenkundigkeit einer Vorbenutzung zu begründen, ist nicht empfehlenswert. Dagegen wird vorgeschlagen, ähnlich wie bei den öffentlichen Druckschriften, auch für die offenkundige Vorbenutzung eine Sperrfrist einzuführen, und Handlungen, die vor dieser Sperrfrist vorgekommen sind, nicht als neuheitsschädlich zu erklären. Es wird eine fünfjährige Frist für die offenkundige Vorbenutzung vorgeschlagen.

Nach einer lebhaften Diskussion werden die beiden folgenden Beschlüsse gefaßt: 1. Die Bestimmung des jetzigen Patentgesetzes, wonach Druckschriften vor mehr als 100 Jahren nicht neuheitsschädlich sind, ist beizubehalten. Die Herabsetzung dieser Grenze auf den Zeitraum von 50 Jahren wird abgelehnt. 2. Es ist darauf hinzuwirken, daß auch in Deutschland die ausgelegten Patentanmeldungen druckschriftlich veröffentlicht werden, und daß bis dahin die ausgelegten Patentanmeldungen als neuheitsschädlich gelten. Ferner wird der Wunsch ausgesprochen, daß ausgelegte Patentanmeldungen auch nach Ablauf der Auslegungsfrist bis zur endgültigen Erledigung auf Antrag zugänglich gemacht werden.

Danziger, Berlin: „Neue Zivilprozeßordnung und der gewerbliche Rechtsschutz“.

Vortr. bespricht den Einfluß der am 1. Juni 1924 in Kraft getretenen neuen Zivilprozeßordnung auf das Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes. Von der dem Gericht darin gewährten Herrschaft über Fristen und Termine und der Ausschaltung des bisherigen alleinigen Parteibetriebes ist eine Beschleunigung des Verfahrens zu erwarten. Dagegen warnt Vortr. davor, gerade bei Prozessen des gewerblichen Rechtsschutzes die in das Ermessen des Gerichts gestellte Eventualmaxime (Zurückweisung verspäteten Vorbringens) und die Vorbereitung vor dem Einzelrichter zu übertreiben, letzteres insbesondere, da wir sonst zu dem Gegenteil einer Prozeßvereinfachung und -beschleunigung kommen würden.

F. Warschauer, Berlin: „Zur Reform des Warenzeichenrechts“.

Vortr. wies an Hand von durch Abbildungen erläuterten Beispielen und zahlenmäßigen Feststellungen nach, daß die „absoluten Versagungsgründe“ nach geltendem Recht trotz der im § 1 des Warenzeichengesetzes vorhandenen Forderung der Unterscheidungsfähigkeit sich als nicht ausreichend erwiesen hätten, um einer Verwässerung der Warenzeichenrolle durch Zeichen, die jeglicher Eigenart entbehren, vorzubeugen. Allein in der Klasse 2 (chemische und pharmazeutische Erzeugnisse) sind, trotzdem drei Kreiszeichen ausdrücklich als Freizeichen erklärt sind, etwa 60 Kreiszeichen eingetragen, die teils überhaupt nur aus Kreisen bestehen, teils nur Buchstaben oder andere an sich nicht eintragungsfähige Bestandteile enthalten. In der Tabakklasse gibt es nach den Ermittlungen des Vortr. über 300 aus einem Kreis bestehender Zeichen, und eine nicht geringe Anzahl dieser Zeichen läßt die Eigenart vermissen, die für die Unterscheidungsfähigkeit notwendig ist. Der zweimal vor dem Reichsgericht verhandelte Gillette-Prozeß zeigt, wie wichtig es ist, bei der Beurteilung des Schutzzumfanges von Warenzeichen ähnlich wie bei Patenten gewissermaßen auch den „Stand der Technik“ bei Anmeldung des Zeichens, d. h. die bereits vor der Anmeldung des zu beurteilenden Zeichens eingetragenen und zu Recht

bestehenden ähnlichen Zeichen zu berücksichtigen. Tut man dies nicht, so würde sich die unmögliche Rechtsfolge ergeben, daß Warenzeichen, die an sich durch ihr Alter bevorrechtigt, aber aus irgendwelchen Gründen nicht benutzt worden sind, einem jüngeren, das gleiche Motiv enthaltenden Zeichen weichen mußten, wenn das jüngere Zeichen besonders stark propagiert worden ist. Da nach deutschem Recht ein Benutzungszwang nicht besteht, ja sogar Defensiv- und sogar auch Vorratszeichen anerkannt werden, kann allein der Grad der Benutzung eines Zeichens, das ein häufig vorkommendes Motiv enthält, für die Beurteilung seines Schutzzumanges nicht ausschlaggebend sein. Vortr. zeigte weiterhin an einer Reihe von Beispielen, daß Doppelintragungen gegen den Willen des Inhabers des älteren Zeichens in der Praxis des Patentanwalts unvermeidlich seien und empfahl, daß zur Beseitigung derartiger Versehen auch die Möglichkeit eingeführt werden sollte, derartige Löschanträge auch beim Patentanwalt zu stellen, so daß der umständliche und kostspielige Weg der gerichtlichen Klage vermieden werden kann. Mit Bezug auf das Vorbenutzungsrecht, das in dem Entwurf des Warenzeichengesetzes aus dem Jahre 1913 ausdrücklich gefordert war, erklärte Vortr., daß, wenn überhaupt heute noch ein Bedürfnis hierfür anerkannt werden sollte, bei Einführung eines derartigen Rechts willkürliche Wortbildungen (Phantasieworte) unbedingt ausgeschlossen werden sollten. Schließlich bezeichnete Vortr. die Aufhebung der zweijährigen Sperrfrist für gelöschte Zeichen, wie sie bereits durch den Entwurf aus dem Jahre 1913 vorgesehen war, als durch die heutigen Verhältnisse besonders gerechtfertigt.

P. Lewino, Hamburg: „Die notwendige Reform in der Patent- und Gebrauchsmuster-Rechtspflege“.

Die außerordentlichen Schwierigkeiten, die es den Richtern bereitet, in Patent- und Gebrauchsmusterprozessen den Streitstoff in technischer Beziehung zu erfassen, führen dazu, daß dieselben in Fällen dieser Art stets auf Gutachten Sachverständiger angewiesen sind. Es setzte deshalb schon vor vielen Jahren eine Strömung in der Richtung ein, einen selbständigen, gemischten Patentgerichtshof zu errichten. Diese Bestrebungen scheiterten aber bis jetzt an dem Widerstand der Juristen, welche Gegner aller Sondergerichte sind.

Der Vorschlag Rathenaus, den vorhandenen Mißständen durch eine bessere Regelung des Sachverständigenwesens zu begegnen, verspricht keineswegs einen Erfolg, weil die mangelnden technischen Kenntnisse auch durch das längste Gutachten nicht ausgeglichen werden können.

Nach dem Kriege veranstaltete der Verband deutscher Patentanwälte eine Umfrage und stellte drei Vorschläge zur Diskussion. Nach dem ersten Vorschlag sollen die ordentlichen Gerichte in Patent- und Gebrauchsmusterstreitigkeiten technische Beisitzer hinzuziehen. Gemäß den beiden weiteren Vorschlägen soll das Patentamt für die Feststellung und Entscheidung über den technischen Sachverhalt zuständig sein, die Rechtsfragen dagegen durch die ordentlichen Gerichte entschieden werden.

Von den eingegangenen Antworten erklärte sich die überwiegende Mehrzahl für die Vorschläge 2 und 3. Eine Regelung in diesem Sinne wäre unter allen Umständen zu begrüßen, weil hierdurch die ordentlichen Gerichte von einer Materie befreit werden, der sie nicht gewachsen sind, während ihnen der Teil des Streitstoffes erhalten bleibt, der auf rein rechtlichem Gebiete liegt.

Schluß der Sitzung 12,30 Uhr.

Diskussion zum Vortrage von H. Bauer: „Über Wismutverbindungen (vgl. S. 397).“

Giemsa: Um über die Geschichte des Natriumtribismutyltartarates keine Unklarheiten aufkommen zu lassen, sei mitgeteilt, daß dieses Präparat zuerst von Weise und mir beschrieben worden ist (s. Giemsa und Weise, Klin. Wochenschr. 1923, S. 1258 und Giemsa, Dermatol. Wochenschr. 1923, S. 523). Auf Grund der hervorragenden Wirkung beim Syphiliskaninchen haben wir das Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung bereits vor etwa 1½ Jahren zum Patent anmelden lassen.

Die Ansicht von Kollé, nach welcher mit intravenös verwendeten Bismutyltartaraten kein nennenswerter antiluetischer Index zu erzielen sei, kann ich, soweit Natriumtribismutyltartarat in Frage kommt, durchaus nicht teilen. Freilich ist bei Experimenten mit dieser Verbindung sorgsam darauf zu achten, daß sie in ursprünglichem Zustand in die Blutbahn gelangt. In den sehr verdünnten, etwa 0,001%igen Lösungen, die bei solchen Versuchen in Frage kommen, wird das Präparat leicht hydrolytisch zersetzt unter Trübung der Lösung, bedingt durch Abscheidung kolloidalen Wismutoxyds. Eine solche Zersetzung tritt besonders schnell ein, wenn man zur Bereitung der Lösungen ein Wasser benutzt, welches, wie die meisten destillierten Wässer der Laboratorien, Kohlensäure enthält. Nur mit einem (z. B. durch lebhaftes Kochen) entgastem Wasser erhält man klare brauchbare Lösungen, die frisch zu verwenden sind.

Geheimrat Kollé, der mich seinerzeit über seine unbefriedigenden Versuche mit Natriumtribismutyltartarat unterrichtete, teilte mir auf meine entsprechenden Einwände mit, er hätte doppelt destilliertes, also sehr reines Wasser zu seinen Lösungen benutzt. Ich möchte aber darauf hinweisen, daß eine auch noch so oft vorgenommene Destillation des Wassers kein geeignetes Verfahren ist, um es von der Kohlensäure zu befreien, da diese immer wieder in die

Destillate übergeht. Somit dürften wohl die Mißerfolge im Georg-Speyer-Ilaus auf eine Verwendung zersetzter Lösungen zurückzuführen sein. Daß kolloidales Wismutoxyd — das sich, wie erwähnt, bei der Zersetzung bildet — selbst in größten Dosen keinerlei antisiphilitische Wirkung auszuüben imstande ist, darüber hat ja Kollé seinerzeit selbst (Deutsche med. Wochenschr. 1919, Nr. 18) berichtet.

Ich hatte Geh.-Rat Kollé, als er mich um Überlassung des Präparates bat, sehr nahe gelegt, mit den Versuchen noch zu warten, bis einige ausführlichere Publikationen über die eigenen Experimente und über die chemischen Eigenschaften der Verbindung erfolgt seien, und ich kann nur bedauern, daß er auf meine Ratschläge nicht eingegangen ist, denn seine Resultate wären dann wahrscheinlich anders ausgefallen.

Meine ersten vorläufigen Angaben über die Wirkung des Natriumtribismutyltartarates gegenüber *Naganatrypanosomen* sind von Kollé offenbar mißverstanden worden. Wie aus einer späteren ausführlichen, zusammen mit Dr. Sei verfaßten Publikation hervorgeht, habe ich dieses Präparat nie als ein hervorragendes trypanozides Mittel bezeichnet, es wurde vielmehr lediglich gezeigt, daß es sich gegenüber diesen Krankheitsregenern im Mäuseversuch wesentlich anders verhält als die entsprechende Mono- und Dibismutylverbindung. Während nämlich diese beiden Tartarate bei subkutaner Verwendung selbst in größten Dosen nicht die geringste Beeinflussung der Parasiten erkennen ließen, wies die Tribismutylverbindung bei dem von uns benutzten Stamm (*Nagana 30*) bereits in mittleren Gaben eine deutliche Wirkung auf, und mit Maximaldosen konnte sogar vollkommene Heilung erzielt werden. Das ist bei der sonstigen sehr nahen Verwandtschaft der drei Präparate eine chemotherapeutisch recht bemerkenswerte Eigenschaft, an deren Hervorhebung mir lediglich lag.

Wir haben heute gehört, daß die völlig negativen Resultate, die Kollé mit dem Tribismutyltartarat anfangs erzielte, auf die Verwendung eines wismutresistenten *Naganastammes* zurückzuführen waren. Inzwischen habe ich dem Georg-Speyer-Hause den von mir benutzten Trypanosomenstamm zur Verfügung gestellt, und erfreulicherweise scheinen die hiermit angestellten Versuche Kollés nunmehr ergeben zu haben, daß eine Differenz zwischen den dortigen und meinen Befunden nicht mehr besteht.

## Verleihung der Liebig-Denkmünze.

### Max Schroeder und seine Erfindungen:

#### „Flüssiges Schwefeldioxyd und Oleum“.

Von F. Raschig.

Anfang der achtziger Jahre des verflorenen Jahrhunderts wirkte auf einer Zinkhütte in Oberschlesien der Chemiker Dr. M. Schroeder. Die Zinkblende wurde damals abgeröstet, ohne daß man ihren Schwefelgehalt ausnutzte. Man ließ die schweflige Säure in die Luft entweichen, da die Röstgase bei der damaligen unvollkommenen Ofenkonstruktion einen so geringen Gehalt davon besaßen, daß sich die Schwefelsäureherstellung daraus nicht lohnte. Die Röstgase richteten natürlich mannigfachen Schaden in der Vegetation an, und der Zustand brachte viel Unzuträglichkeiten mit sich. Schroeder kam auf den Gedanken, die schweflige Säure aus den Gasen durch Adsorption mit Wasser zu gewinnen, um sie später aus dieser wässrigen Lösung wieder in reinem Zustande durch Erhitzen auszutreiben. Er legte den Gedanken seiner Direktion vor, die aber nichts davon wissen wollte, und die ihm gern die weitere Verfolgung dieser Idee überließ.

Schroeder erkannte bald, daß die Durchführung seines Planes wirtschaftlich nur möglich war, wenn er die Wärme, welche nötig war, um die schweflige Säure aus der wässrigen Lösung auszutreiben, so vollständig wie nur möglich in passenden Gegenstromapparaten wiedergewann. Es ergab sich so von selbst der Gedanke des kontinuierlichen Verfahrens, wobei das abfließende entsäuerte heiße Wasser das zufließende säurehaltige vorwärmte. Er ließ sich die Einrichtung, bei deren konstruktiver Ausbildung ihn der inzwischen verstorbene Ingenieur Haenisch unterstützte, patentieren und bot nun dies Verfahren anderen Zinkhütten an. Aber nur ein Mann fand sich, der genügend Verständnis und Unternehmungslust besaß, um den Gedanken, an dessen Ausführung Schroeder aus Mangel an Mitteln nicht herangehen konnte, in die Praxis zu übersetzen. Dieser Mann war der inzwischen verstorbene J. Grillo in Hamborn. Er stellte Schroeder die Mittel zur Errichtung einer Anlage zur Gewinnung von reiner schwefliger Säure auf seiner Zinkhütte in Hamborn zur Verfügung; der Anlage wurde ein Kompressor zur Verflüssigung der schwefligen Säure angeschlossen, und um das Jahr 1885 konnte Grillo wasserfreie flüssige schweflige Säure in Eisenflaschen und auch in Kesselwagen in beliebiger Menge der Industrie zur Verfügung stellen.

Das war für damalige Zeit ein gewaltiger Fortschritt, denn es kam damals von verflüssigten Gasen ausschließlich die Kohlensäure in den Handel, und die Industrie des flüssigen Ammoniaks war gerade im Werden begriffen. Es galt nun, Verwendungszwecke für die flüssige schweflige Säure zu finden.