

# Zeitschrift für angewandte Chemie

38. Jahrgang S. 789—852

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

10. September 1925, Nr. 37

## 38. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker.

Nürnberg, vom 1.—6. September 1925.

Während im vorigen Jahre nach Rostock-Warnemünde 768 Teilnehmer gekommen waren, wurden bei der diesjährigen Hauptversammlung 1500 gezählt (hier von etwa 300 Damen). Das Ausland war durch Fachgenossen aus Rußland, Dänemark, Italien, Holland und Japan vertreten.

Die Tagung begann am Dienstag vormittag mit der Eröffnung der 4. Ausstellung für chemisches Apparatewesen (Achema IV)

in der Festhalle im Luitpoldhain. Das in 15 000 Exemplaren vor kurzem herausgegebene ausgezeichnete Achema-Jahrbuch<sup>1)</sup> hatte den Besucher vorbereitet, aber die Erwartungen wurden übertroffen. Wie M. Buchner, der Schöpfer der Achema in seiner Ansprache hervorhob, ist der von den Ausstellern belegte Flächeninhalt der größte, den jemals eine „Achema“ zu verzeichnen hatte, und zwar beträgt er 3500 qm gegen 1500 qm bei der Achema III in Hamburg. „Es ist das in Anbetracht der wirtschaftlichen Depression Deutschlands ein Zeichen für den Mut der Aussteller, die sich sagen, daß man in schlechten Zeiten eine weit größere Propaganda nötig hat als in guten, andererseits ein Zeichen für das Vertrauen, das die Aussteller dem Verein deutscher Chemiker und damit der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen entgegenbringen. Denn es muß betont werden, daß kaum ein wissenschaftlich-technischer Fachverein eine geschlossenere Gruppe von interessierten Fachleuten für die Erzeugnisse des chemischen Apparatewesens und der damit zusammenarbeitenden Maschinen- und Hilfsindustrie aufweist, als der Verein deutscher Chemiker, der heute mehr als 75 % aller deutschen Chemiker umfaßt, und an dem die chemische Wissenschaft ebenso beteiligt ist, wie die chemische Industrie. Die erstere hat vor allem Interesse an dem wissenschaftlich-chemischen Laboratoriumswesen, die chemische Industrie aber an diesem und dem chemischen Großapparatewesen. Zugleich haben die deutschen Chemiker auch in diesem Jahre sich wieder zu der Hauptversammlung und damit zu der Achema eingefunden, und sind begierig, die neuen Fortschritte auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens kennen zu lernen und davon bei ihren Forschungen und bei der Ausgestaltung alter bestehender und dem Aufbau neuer Betriebe nachhaltigen Gebrauch zu machen. Aber nicht nur der Chemiker spielt in den chemischen Fabriken eine Rolle, sondern auch der Ingenieur, der für die Durchführung der praktischen Arbeiten ein wichtiger Faktor in dem Wesen der chemischen Industrie geworden ist.“

„Die Fachgruppe für chemisches Apparatewesen und damit die Achema betrachtet es als eine ihrer besonderen Aufgaben, den Chemiker und den Ingenieur einander immer näher zu bringen und beide davon zu überzeugen, daß sie von Natur aus Bundesgenossen sein müssen. In der Industrie des chemischen Apparatewesens ist der Ingenieur der Organisator von Unternehmungen, die sich mit dem Bau solcher Apparaturen befassen. Will er erfolgreich sein, so ist er darauf angewiesen, in das Wesen chemischen Prozesse einzudringen, ebenso wie der Chemiker, der heute in der chemischen Industrie forschen und produzieren will, in das Wesen und die Aufgaben des Ingenieurs eingedrungen sein muß. Möge die Achema die Verlassung sein, daß Chemiker und Ingenieure immer mehr lernen, verständnisvoll zusammenzuarbeiten. Diese Aufgabe ist von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung, denn die chemische Industrie des Auslandes, namentlich die Amerikas, hat sich in

technischer Weise außerordentlich entwickelt, so daß sie für die deutsche chemische Industrie jetzt eine sehr beachtliche Konkurrenz geworden ist. Wir haben unseren ausländischen Konkurrenten nur noch etwas voraus, das ist unsere schöpferische Begabung in chemischen Dingen und unsere hervorragende wissenschaftliche Ausbildung. Wollen wir wieder auf dem Gebiete der chemischen Industrie auf unsere alte Höhe kommen, so ist es unbedingt notwendig, daß unsere jungen Chemiker nach der technisch-industriellen Seite viel intensiver ausgebildet werden, als das jetzt der Fall ist. Dabei spielt natürlich das chemische Apparatewesen eine ganz besondere Rolle.“

„Noch einer Tatsache sei gedacht, um den Wert des chemischen Apparatewesens für unsere deutsche Wirtschaft besonders zu veranschaulichen: Der hohe Stand der deutschen chemischen Industrie und ihre Überlegenheit über die chemische Industrie der anderen Länder, hat das Ausland nach dem unglücklichen Ausgang des Weltkrieges veranlaßt, sich mit starken Zollmauern gegen die Einfuhr deutscher chemischer Erzeugnisse zu umgeben. Diese gefährliche Waffe des Auslandes kann nur dadurch unschädlich gemacht werden, daß wir unsere alten Verfahren zur Erzeugung chemischer Produkte immer wirtschaftlicher ausgestalten, oder neue, weit billiger arbeitende Verfahren erfinden. Ob das eine oder das andere geschieht, immer läuft es darauf hinaus, die Verfahren in glänzendster Weise zu mechanisieren, denn nur dadurch kann schneller und billiger erzeugt werden. So wird es kommen, daß die chemischen Apparaturen immer mehr ausgebildet, eine immer größere Leistungsfähigkeit bekommen, und schließlich zur chemischen Maschine ausgebildet werden. Erfinden aber schöpferische Chemiker, die wissenschaftlichen Forschungsgeist mit dem Gebrauch technischen Rüstzeugs verbinden, neue Verfahren, so werden diese in dem In- und Auslande patentiert werden, und dadurch auch im Ausland eine privilegierte wirtschaftliche Stellung genießen. Wenn wir nun früher hauptsächlich in Deutschland chemische Produkte hergestellt und diese ins Ausland verkauft haben, so werden in Zukunft wahrscheinlich weniger Chemikalien, hingegen mehr chemische Verfahren deutschen Ursprungs ins Ausland ausgeführt werden, in Form von Anlagen, die im Ausland die chemischen Erzeugnisse nach den Ideen deutscher Chemiker, und mit Hilfe deutscher Maschinen und deutscher chemischer Apparate herstellen. Dadurch wird die deutsche chemische Apparate- und Maschinenindustrie neue wirtschaftliche Impulse bekommen und uns wirtschaftlich hierdurch einen Ersatz für den verringerten Export deutscher chemischer Produkte geben. Dieser Export deutscher geistiger Werte ist höher anzuschlagen, als wenn wir aus dem Ausland Rohstoffe beziehen und sie in Edelprodukte umwandeln müssen. Geistesprodukte sind die höchsten Edelprodukte, die es gibt; so bleibt also Deutschland seinem alten Grundsatz treu, in der Herstellung von Qualitätserzeugnissen an der Spitze der Nationen zu stehen. Es wird aber dadurch auch einer Aufgabe gerecht, an deren Erfüllung ihm besonders gelegen sein muß. Die Zeiten haben sich geändert, und unsere Aufgabe muß es sein, unsere heimatliche Kultur mit deutscher Tiefgründigkeit auszubauen um damit im Wettbewerb mit der internationalen Kultur eine besondere Rolle zu spielen. Die Ketten, die man uns im Versailler Diktat angehängt hat, sollen uns die Flügel werden, mit denen wir den uns von der Natur bestimmten Flug am Himmel höchster Kultur erfolgreich bestehen können.“

„Bevor wir die Pforten der Achema öffnen, möchte ich kurz nur noch auf eine wichtige Einrichtung hinweisen, die in diesem Jahr zum erstenmal in alle Welt hinausgesandt wurde, es ist das „Achema-Jahrbuch“, das den Zweck verfolgt, diejenigen, die sich für das chemische Apparatewesen und die

<sup>1)</sup> Achema-Jahrbuch, Jahrgang 1925, Berichte über Stand und Entwicklung des chemischen Apparatewesens. Herausgegeben unter Mitwirkung von Fachgenossen aus Wissenschaft und Technik von Dr. M. Buchner, Hannover. Verlag Chemie. Leipzig 1925.

Achema interessieren, schon längere Zeit vor Eröffnung der Ausstellung auf den Umfang und den Inhalt der Ausstellung und die Aussteller selbst aufmerksam zu machen. — Es ist aus der Überlegung entstanden, daß die Art der Anregung zu Besichtigungen von Ausstellungen, die sogenannte Propaganda eine zu allgemeine ist. Wenn die Propaganda von Erfolg begleitet werden soll, muß sie spezialisiert werden gemäß den Erfahrungen, die man auf dem Gebiete des Arbeitsprozesses gemacht hat. Durch Arbeitsteilung lernte man den Arbeitsprozeß vervollkommen, dadurch trotz der Massenherstellung Qualitätsprodukte erzielen und die Wirtschaftlichkeit in außerordentlichem Maße erhöhen. Aufgabe der Aussteller und Ausstellung muß es daher sein, den Prozeß der Bekanntmachung von Ausstellungsobjekten in ähnlicher Weise zu beeinflussen. Das Ziel wird dadurch erreicht, daß die Mehrzahl ernster Interessenten nicht nur über die Anwesenheit eines Erzeugers und seines Erzeugnisses auf der Ausstellung, sondern auch was die Erzeugnisse selbst anbetrifft, über ihr Wesen, ihre Eigentümlichkeit, ihre Überlegenheit gegenüber konkurrierenden Produkten in klarer und bündiger Weise unterrichtet wird. Durch dieses Verfahren soll endlich der Interessent nicht nur zur Besichtigung der Ausstellung angeregt, sondern auf die Besichtigung der besonderen Gegenstände seines Interesses in einer Weise vorbereitet werden, daß er nicht an ihnen vorübergehen wird und kann, ohne Stellung dazu zu nehmen. An dem Achema-Jahrbuch haben eine Reihe von Fachgenossen in bereitwilligster Weise mitgearbeitet. Die Industrie selbst ist in dem Jahrbuch ebenfalls zu Worte gekommen."

Zum Schluß seiner Rede sprach Dr. Buchner allen, die Beiträge zum Achema-Jahrbuch geliefert haben, seinen Dank aus, besonders dem Altvorsitzenden und warmen Freund des Vereins deutscher Chemiker, Geh. Regierungsrat Prof. Dr. C. Duisberg.

Stadtrat Dr. W. Eickemeyer überbrachte die Glückwünsche der Stadtverwaltung, die die städtischen Einrichtungen gerne zur Verfügung gestellt hatte.

Es sprach sodann der Vorsitzende des Vereins deutscher Chemiker Prof. Dr. Quincke, Hannover:

„Als Vorsitzender des Vereins deutscher Chemiker habe ich jetzt in sechs Jahren zum vierten Male die Ehre, die Ausstellung für chemisches Apparatewesen, die Achema, zu eröffnen. Von Hannover über Hamburg und Stuttgart sind wir jetzt nach zweijähriger Pause, wirtschaftlich gestärkt, wieder dazu zurückgekehrt, die Ausstellung abzuhalten, die eine Anregung bieten soll für uns, die Chemiker, die Verbrauchenden, und für die Maschineningenieure, die Schaffenden.“

„Vor 50 Jahren noch war die Konstruktion eines chemischen Apparates unklar. Merkwürdig ist es, daß die Entwicklung ausgegangen ist von der Farbenchemie, von der Chemie, die in bezug auf die Apparatur mit ihren Rührbecken, Filterpressen und Druckkesseln am wenigsten Materialerfahrung notwendig hatte. Aber gerade diese Industrie hat zuerst eingesehen, daß die Ordnung des Betriebes notwendig ist. So hat die Farbenindustrie zuerst nach großen Prinzipien die Werke ausbauen lassen, die wir jetzt im Westen des Reiches besonders bewundern können. Die speziellen Konstruktionen entwickelten sich an den großen anorganischen Verfahren, an den eigenartigen Verfahren, die begonnen haben mit der Chlornatrium-Elektrolyse in Griesheim, dann fortgesetzt wurden in den Arbeiten von Knietsch und weitergingen bis zu den alle bisherigen Konstruktionen übertreffenden Apparaten, die wir in der Synthese des Ammoniaks beim Haber-Bosch-Verfahren bewundern können, und die in ihrer Ausdehnung alle übertreffen, was man bisher an Apparatur gekannt hat. Gerade in der Zeit der Entwicklung dieser Prozesse haben wir es immer als einen Nachteil empfunden, daß die chemische Technologie viel zu sehr eine Schilderung der Verfahren oder chemischen Gleichungen oder gar der analytischen Anwendung der Verfahren zu werden droht, und erst in den neueren Büchern der Technologie finden wir zu unserer Freude schematische Skizzen der verwendeten Apparaturen. Es muß die Apparatenkunde mehr unter den Chemikern verbreitet werden und sich immer mehr entwickeln als ein Teil der praktischen Chemie und der technologischen Chemie. Wir dürfen nun aber nicht etwa vom Chemiker verlangen, daß er zum Konstrukteur von Apparaturen

werde. Der Chemiker soll nur seine Verfahren ausführen können mit der bestimmten geeigneten Apparatur, er soll das zweckmäßige Material angeben können, aber er soll nur ja nicht anfangen zu konstruieren. Deshalb müssen wir die neuesten Apparate und Verfahren zur Kenntnis der praktischen Chemiker, zur Kenntnis der werdenden Chemiker und zur Kenntnis des Chemikers bringen, der in seinem Betriebe stehend seine augenblickliche Apparatur kennt, der aber sehen und lernen muß, was an neueren Apparaturen prinzipiell und im Einzelnen geschaffen wurde. Das können wir nur lernen durch solche Ausstellungen und deshalb freue ich mich, den herzlichsten Dank aussprechen zu können im Namen des Vereins deutscher Chemiker für die Arbeit, die aufgewendet wurde, für all die Mühe, für alle Opfer an Zeit und Geld, die für das Zustandekommen der Ausstellung gebracht worden sind von Seiten der Kollegen und der ausstellenden Fabrikanten. Damit bitte ich Sie nun auch zugleich im Namen des Vorsitzenden der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen den Rundgang durch die Ausstellung zu unternehmen.“

Der Rundgang führte über den „Duisbergplatz“ in die nach Bosch, Bunsen, H. Caro, Haber, Liebig und H. Precht genannten Wege, welche in übersichtlicher und harmonischer Gliederung das zur Schau Gestellte trennen. Der Inhalt der Ausstellung wird in einem besonderen Bericht gewürdigt werden (s. S. 850).

Nach dem Frühstück im Tiergarten-Restaurant fand um 3 Uhr die

#### Sitzung des Vorstandsrates

im „Roten Saal“ der Bayerischen Landesgewerbeanstalt statt. Abends um 7,30 Uhr erfolgte die

#### Offizielle Begrüßung

im historischen Saal des alten Rathauses.

„Fest- und Gedenksprüche“ von Joh. Brahms, vom Hardörferchor Nürnberg und dem Lehrergesangverein Fürth unter ihrem Dirigenten, Anton Hardörfer, vorgelesen, bildeten den Auftakt der Feier.

Geheimrat Prof. Dr. Busch bewillkommnete die Teilnehmer im Namen des Bayerischen Bezirksvereins. Er wies darauf hin, daß im Flaggenschmuck Nürnbergs zum ersten Male eine neue Fahne sichtbar sei, die von Busch angeregte, von Duisberg gestiftete Fahne des Vereins deutscher Chemiker. Die Fahne zeigt den Farbton des ersten Anilinfarbstoffes, des Mauveins. Während jedoch das Mauvein schön, aber unecht war, wurde jetzt dieselbe Farbenton erzeugt mit den lichtechtesten Farben, die wir besitzen, den Indanthrenen. Auf violettem Grunde erscheinen in Gold die Initialen des Vereins deutscher Chemiker, V. d. Ch., umrahmt vom Sechsring des Benzols.

Die Grüße der Bayerischen Staatsregierung überbrachte als Vertreter des Kultusministeriums Staatsrat Dr. Hauptmann, für die Stadt Nürnberg sprach Bürgermeister Dr. Treu, für die Universität Erlangen Prorektor Prof. Dr. Preuß, für die Handelskammer Nürnberg Kommerzienrat Schmidmer, für den Verband der bayerischen Industrie Geheimrat Clairmont, für das Reichspatentamt und zugleich für den Reichsjustizminister Geh. Reg.-Rat Dr. Pfitzinger.

Geheimrat Prof. Dr. Duisberg begrüßte die Versammlung als Vorsitzender des Reichsverbandes der deutschen Industrie, wobei er betonte, daß er betrifft unserer Zukunft als Wirtschaftler Pessimist sein müsse, als Chemiker aber Veranlassung habe, Optimist zu sein. Für das Reichsamt des Innern war der Direktor der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Prof. Dr. Lenze anwesend, für die Physikalisch-Technische Reichsanstalt Regierungsrat Dr. Noddack, für das Reichsgesundheitsamt Geh. Reg.-Rat Dr. Beck. Außerdem hatten Vertreter entsandt: Verein Deutscher Ingenieure, zugleich Deutscher Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine (Geheimrat Lipart). — Staatliches Braunkohlenforschungsinstitut der Bergakademie Freiberg (Prof. Freiherr von Walther). — Reichsbund Deutscher Technik (Prof. Dr. Großmann). — Brennkrafttechnische Gesellschaft (Geheimrat Generaldirektor O. Kösters). — Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute (Dr.-Ing. K. Nugel). — Deutsche pharmazeutische Gesellschaft (Geheimrat Prof. Dr. Busch). — Verband Deutscher Elektrotechniker (Direktor Ely). — Verein deutscher Kalkwerke e. V.

(Dr. O. Fritz). — Verein deutscher Eisenhüttenleute (Dr. Philips). — Verein deutscher Gießereifachleute (Dr.-Ing. H. Dahl). — Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums (Patentanwalt M. Mintz). — Deutsche Beleuchtungs-technische Gesellschaft (Direktor Dr. D'Ans). — Bund deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse (Direktor Weller). — Deutsche Bunsengesellschaft (Geheimrat Bernthsen). — Justus Liebig - Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts (Geheimrat Prof. Dr. C. Duisberg). — Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker (Direktor Schlegel). — Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure (Prof. Dr.-Ing. Heuser). — Bund angestellter Akademiker technisch-wissenschaftlicher Berufe (Dr. Knorr, Dr. Milde, Oberingenieur Bungart). — Verein österreichischer Chemiker (Dr. Bein). — Bund deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler (Kommerzienrat Ertheiler).

Herr Weller wünschte namens der Kalk- und der Schamottewerke in launigen poetischen Worten der Versammlung Erfolg, und die Grüße aller obengenannten technischen Verbände vereinigte Geheimrat Lipart.

In einem Schlußwort dankte Prof. Quincke allen Rednern für ihre Begrüßungsworte und erinnerte daran, daß der Verein, als er vor 19 Jahren hier in Nürnberg tagte, nur ungefähr 3000 Mitglieder hatte; heute zählt er 7600. „Die Begrüßung war aber damals ebenso herzlich, wenn auch nicht in einem so dicht gefüllten, glanzvollen und großen Saal. Das dankbare Interesse der Teilnehmer von damals können wir uns zum Muster nehmen, ebenso auch den Hochstand der Vorträge, die damals hier gehalten wurden. Es sei nur an einige erinnert: Adolf Baeuer sprach über Anilinfarben, insbesondere über Salzbildung und chinoïde Bindung als Ursache der Färbung; Lehner über Kunstseide, deren Aufstieg damals gerade bemerkbar wurde, und die erst jetzt langsam beginnt, die Baumwolle teilweise zu ersetzen; Haber über die optische Analyse von Industriegasen; Raschig über Katalyse; Busch über die Bestimmung der Nitrocellulose als Nitro-Nitrat; N. Caro über Kalkstickstoff, wobei ein Anfangsbild dieser bedeutsamen Technik gegeben wurde; Jordin über Silikate; Werner über das Valenzproblem. In unserem reichen Programm hoffen wir Ihnen Vorträge zu bieten, die einen ähnlich bedeutsamen Inhalt aufweisen und die nach 20 Jahren hoffentlich eine ebenso günstige Entwicklung werden zeigen können. Mögen diese Vorträge den vielen Vertretern der Behörden und Verbände, die uns hier begrüßt haben, einige Anregung geben für ihr besonderes Wissensgebiet.“

„Da wir hier im schönen Lande Bayern sind, erinnere ich mich an die Worte Erlenmeyers, der von seinem besten Schüler sagte: „Immer destilliert er tadellos, aber merkwürdig, am Donnerstag da stimmen seine Analysen nicht“. Und als er den Schüler einmal an einem Donnerstag wieder fragte, warum er heute seine Arbeit nicht beende, da antwortete er: „Aber mein Dampfnüdel! Heute ist Donnerstag“. In diesem Sinne will ich Sie, da wir nun genügend lange mit unseren Molekülen den Saal hier erfüllt haben, nicht länger von der Metzelsuppe fernhalten, die unser im Gesellschaftshause „Museum“ wartet.“

#### Die

#### Erste allgemeine Sitzung

eröffnete Mittwoch, morgens um 9,30 Uhr, im Vortragssaal der Achema Prof. Dr. Quincke. In humorvollen Worten fand er sich mit einer Reihe äußerer Hemmungen ab. Zwar könne man unter dem Zeltdach des schönen Raumes alle Redner gut sehen, infolge schlechter Akustik aber nicht gut hören.

„Wohl in Erkennung der schlechten Akustik haben wir eine Reihe unvorhergesehener und unerwarteter Absagen bekommen, so von dem Vortr. über das Thema der Entwicklung des Dieselmotors. Im übrigen ist der Grund dieser Absage nicht ganz klar. Ferner sind zu unserem Bedauern die Herren, denen wir unsere Denkmünzen verliehen wollen, der eine durch eine Reise, die er im Auftrage einer Akademie unternehmen mußte, der andere durch einen Unfall und Bruch eines Knochens verhindert, hier zur Tagung zu erscheinen. Wir sind hier in einer Stadt des Elektrizität-Hauptgebietes und daher kommt es wohl, daß der Projektionsapparat zwar funktioniert, daß seine Leuchtkraft aber nicht hervorragend ist. Siemens-Schuckert stammt halb

aus Nürnberg, halb aus Berlin, bekanntlich hat der Schuster immer die schlechtesten Stiefel, und so wäre es ja verwunderlich, wenn der Projektionsapparat hier funktionieren wollte.“

„In Nürnberg sehen wir das Burggrafenschloß, das Schloß, von dem die fünfhundertjährige Geschichte des Aufstiegs des deutschen Reiches ausging, das Schloß, das den diplomatischen Friedrich nach Brandenburg gesandt hat, und das geschichtlich uns für 500 Jahre zum Aufstieg gebracht hat, bis wir leider die Diplomatie verloren haben. Nürnberg ist uns immer das Sinnbild des mittelalterlichen Fleißes und des Fleißes des Bürgertums gewesen, des Bürgertums, das wir noch repräsentiert sehen in den alten Bürgerhäusern und das, wie es damals in Nürnberg der Träger der Kultur gewesen ist, auch heute wieder der Träger der Kultur werden soll und uns zu dem notwendigen Aufstieg helfen soll und wird. Und da hat man, wie Sie ja auch schon gestern abend in den verschiedenen Begrüßungsansprachen hörten, die Hoffnung auf die Chemie gesetzt. Wir haben trotz der Not der Zeit und der traurigen Verhältnisse in Deutschland in den letzten Jahren eine Reihe von neuen und wertvollen Arbeiten zeitigen können und haben gezeigt, daß wenn das Volk der Denker heute vielleicht zu wenig denkt, das Volk der Wissenschaftler, in der Chemie wenigstens, weiter bestehen kann. So hoffen und wünschen wir wie damals vor 20 Jahren, daß der Tagung in Nürnberg ein Aufstieg des Vereins folgen möge; damals verdankten wir den Aufstieg dem Vorsitzenden, unserem allverehrten Geheimrat Duisberg und wir hoffen, daß wieder eine Fülle von Anregungen von unserer diesmaligen Tagung ausgehen möge, und daß sie den Anstoß geben wird für eine weitere Entwicklung unseres Vereins, zu einem regen Austausch der Arbeiten, zu erneutem Gewinn für Wissenschaft und Technik.“

„Nach guter alter Regel haben wir auf der ersten Sitzung unserer Hauptversammlung eine Reihe von Ehrenungen zu verleihen. Wir wollen Ihnen vorschlagen, Herrn Dr. Carl Bosch, den Direktor der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen, den Inhaber der Liebig-Denkünze unseres Vereins, den Begründer der Industrie des synthetischen Ammoniaks, den in Chemie und Ingenieurkonstruktion gleich erfolgreichen Führer der chemischen Technik, der in vorbildlicher Anregung seiner Mitarbeiter den von ihm geleiteten Werken fortwährend neue Fabrikationsverfahren schafft, zum Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker zu ernennen. Satzungsgemäß hat diese Ehrung auf der Mitgliederversammlung zu erfolgen und ich hoffe, daß Herr Bosch morgen in der Mitgliederversammlung anwesend sein wird.“

„Die heutige Versammlung hat dann noch die Denkmünzen des Vereins zu vergeben. Wir haben zunächst die Liebig-Denkünze zu verleihen. Diese Liebig-Denkünze verleihen wir im Einverständnis mit unsren Ehrenmitgliedern an Prof. Gustav Tammann, Göttingen, der bahnbrechend die Eigenschaften von Kristallen, Lösungen und Schmelzen untersuchte und die Arbeit dreier Jahrzehnte durch Weisung neuer Wege in wissenschaftlicher und praktischer Metallographie krönte. In Anbetracht der Arbeiten von Prof. Tammann war es dem Verein deutscher Chemiker eine willkommene Pflicht, des Umstandes zu gedenken, daß die Metallographie, die vor noch 25 Jahren allein von wenigen, namentlich englischen Gelehrten gepflegt wurde, heute nicht nur wissenschaftlich vervollkommen ist, sondern daß sie heute für jede Hütte, für jeden Schmelzbetrieb, für jedes Eisenwerk so wesentlich geworden ist. Die Grundlage hierzu verdanken wir fast ausnahmslos Tammann, der ein neues Gebiet der Untersuchungen geschaffen und nicht nur der Wissenschaft, sondern auch der Industrie große Fortschritte dadurch gebracht hat, daß seine Methoden es erlauben, alle verwandten Materialien genau zu untersuchen. Herr Geheimrat Tammann kann heute hier nicht anwesend sein, da er die Göttinger Akademie in Petersburg zu vertreten hat.“

„Die zweite unserer Denkmünzen ist die Adolf-Baeuer-Denkünze, die satzungsgemäß zu verleihen ist für die beste organisch chemische Arbeit des letzten Jahres. Die Chemie hat sich in der letzten Zeit sehr gewandt. Nach der Zeit der anorganischen Chemie Bunsens kam die Zeit der organischen Synthese, es folgte dann die Zeit der physikalischen Chemie und jetzt taucht als neuestes Kind die physiologische Chemie auf. Im Kaiser-Wilhelm-Institut zu Berlin-Dahlem hat

Prof. Dr. Otto Warburg in einer Reihe von grundlegenden Untersuchungen den Reaktionsmechanismus des Atmens der Zelle in anderer Weise erklärt als wir es bisher gewußt haben. Er hat nachgewiesen, daß das Eisen ein wesentlicher Träger des Atmns ist, er hat ein Modell einer Atmung geschaffen in einer Tierkohle, die mit Eisen beladen ist. Er hat die Art der Kohlensäurebildung in der Zelle untersucht und hat endlich untersucht den Vorgang in der lebenden Carcinomzelle und festgestellt, daß da der Zucker nicht wie in anderen Zellen in Kohlensäure, sondern in Milchsäure übergeht. Diese grundlegenden Untersuchungen glaubten wir hervorheben zu müssen, und so verleihen wir hierdurch Prof. O. Warburg, der in grundlegenden Untersuchungen über das Wesen der Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Schwermetalle die Vorgänge bei der Atmung dem Verständnis näher gebracht und weiter über den Stoffwechsel der Geschwülste neue chemische Kenntnisse geschaffen hat, die Adolf-Baeyer-Denkünze des Vereins deutscher Chemiker."

„Satzungsgemäß haben die Empfänger der Denkmünzen auf der Hauptversammlung einen Vortrag zu halten. Wie bereits erwähnt, kann Prof. Tammann durch die im Auftrag der Göttinger Akademie unternommene Reise und Prof. Warburg durch einen Knochenbruch infolge eines Unfalls der diesjährigen Tagung nicht beiwohnen, sie haben aber beide für das nächste Jahr einen Vortrag zugesagt.“

Die Worte des Vorsitzenden riefen lebhaften Beifall her vor. Es folgten jetzt die Vorträge:

A. Klages, Magdeburg: „Die Bekämpfung der Getreidekrankheiten durch chemische Mittel“.

Die Getreidekrankheiten sind, soweit sie sich äußerlich ausprägen und Ernteausfälle bedingen, wohl so lange bekannt, wie der Getreidebau existiert. Unter den Getreidekrankheiten stehen die Rostkrankheiten in bezug auf Schädigung und ihr Auftreten an erster Stelle. Sie werden hervorgerufen durch parasitisch lebende Pilze mit Wirtswechsel. Zwischenwirte sind vorwiegend Gramineen, verschiedene Stauden, auch Sträucher, von denen die Berberitze der bekannteste ist. Das Myzel des Pilzes durchdringt die ganze Pflanze und zerstört Chlorophyllkörper und Zellen unter Bildung der bekannten gelben und dunklen Rostflecke. Der Rost befällt sämtliche Getreidearten während der Vegetationszeit und schädigt die Pflanze durch Nährstoffentziehung. Seine Wirkung auf die Getreideausfälle ist eine konstante, sie nimmt aber in ausgesprochenen Rostjahren einen enormen Umfang an. 1891 betrug beispielsweise der vorwiegend durch Getreiderost bewirkte Ernteausfall für das Reich 170 Mill. M., 1911 in Bayern 26 Mill. M., 1916 in der Provinz Sachsen 47 Mill. M. Erisson schätzt den Rostschaden aller Getreidebau treibenden Länder jährlich auf 125 Milliarden Mark.

Man bekämpft die Rostkrankheiten ausschließlich durch Kulturmaßnahmen, durch Anwendung einwandfreien gebeizten Saatgutes und durch Beseitigung der Zwischenwirte. Günstiger für die Bekämpfung liegen die Verhältnisse bei den Getreidekrankheiten, welche durch die Brandpilze und durch Fusarien bewirkt werden. Sie können durch geeignete Behandlung des Saatkorns behoben werden. Eine besondere Stelle nimmt die Fusariumerkrankung des Getreides ein. Der Schaden, den die Brandpilze durch Ernteausfall und Wertverminderung des Getreides hervorrufen, ist ein enormer. Die Provinz Sachsen berechnet den Ernteausfall eines Normalsteinbrandjahres für Weizen auf 6,5 Mill. M. 1924 mußten allein in Preußen 12,76 % der Roggenanbaufläche wegen Fusariumbefalles umgepflügt werden. Die im Jahre 1924 angewandte Aussaatmenge kann auf Grund der statistischen Angaben mit 1,7 Millionen Tonnen in Rechnung gesetzt werden. Die Beizkosten einschließlich Löhne kann man mit 18 M. pro Tonne (8 M. für Beizmittel und 10 M. für Löhne), also für das gesamte Saatgetreide mit 30,6 Mill. M. einsetzen. Auf diese Weise errechnet sich, daß bei der Beizung des gesamten Saatgutes im Jahre 1923/24, abgesehen von einer Ertragsteigerung, 190 minus 30,6 oder 159,4 Millionen Mehrertrag durch Beizung des Saatgutes hätte erzielt werden können.

Die Beizung ist ebenso wie die künstliche Düngung ein ertragsteigernder Faktor und sollte daher durch den Staat und die landwirtschaftlichen Organisationen weitgehend gefördert werden. Wenn auch die Vermeidung der Schäden dem einzelnen Vorteile bringt, so liegt die Erzielung eines möglichst hohen

Ernteertrages im Interesse der allgemeinen Volkswirtschaft, die durch Steigerung der Erträge in die Lage versetzt wird, weniger Brotgetreide (rund 1,5—2 Millionen Tonnen im Durchschnitt der letzten Jahre) aus dem Auslande hereinzunehmen und dadurch Geld und Arbeit der inneren Wirtschaft zu erhalten. Aus diesen rein volkswirtschaftlichen Gründen hat der Staat die Pflicht, den Forschungs- und Aufklärungsdienst mit allen Mitteln zu fördern und gegebenenfalls im Rahmen eines Pflanzenschutzgesetzes, das auch die Länder generell verpflichtet, die erforderliche Organisation zu schaffen. Mit dem Erlaß eines solchen Pflanzenschutzgesetzes würde dann auch die reichsgesetzliche Einführung des Beizwanges möglich sein, der jetzt zwar auf Grund des § 1 der Verordnung des Bundesrates vom 30. August 1917 für einzelne Länder, z. B. für Württemberg und Braunschweig, besteht, aber eine praktische Durchführung nicht erlangt hat. So lange eine solche reichsgesetzliche Regelung nicht besteht, wird auch der Pflanzenschutzdienst nicht die Stoßkraft haben, die seiner volkswirtschaftlichen Bedeutung entspricht. Erreicht kann dies nur werden, wenn die gesamte Arbeit zentralisiert und einem einheitlich geleiteten, gut organisierten Reichspflanzenschutzamt übertragen wird, das durch seine Organe den Pflanzenschutz überwacht. Ein solches mit entsprechenden Vollmachten ausgestattetes Reichsinstitut würde in der Lage sein, ganze Arbeit zu leisten, und der Wirtschaft die Werte erhalten können, die ihr jetzt jährlich in Hunderten von Millionen Mark durch nicht erfolgte Abwehr tierischer und pflanzlicher Schädlinge verloren gehen.

Bei der Bekämpfung der Getreidekrankheiten arbeitet man in zwei Richtungen: entweder man sucht den Erreger zu vernichten oder man sucht die Widerstandsfähigkeit der Pflanze zu stärken. Oft benutzt man beide Methoden. Die Anwendung der Mittel erfolgt durch das sogenannte Beizen des Saatgutes. Es bewirkt, den Keimling der Wirkung der Erreger zu entziehen dadurch, daß man den Parasiten unter großer Schonung des Saatgutes vernichtet oder ihn in seiner Wirkung herabsetzt. In vielen Fällen genügt schon eine solche zeitliche Inaktivierung des Erregers, um die Pflanze aus der Gefahrenzone herauszubringen. Das Beizen des Saatgutes geschieht durch Tauchen des Saatgutes in die Beizflüssigkeit (Tauchverfahren), durch Benetzen des Saatgutes (Benetzungsverfahren), durch Besäuern des Saatgutes mittels staubfeiner Agentien (Trockenbeize). Für alle Arten der Beizung gibt es maschinelle Hilfsmittel, welche die Bewältigung selbst großer Mengen Getreide gestatten. Die Wahl der Mittel setzte ein mit der Empfehlung der Kupfervitriolbeize im Jahre 1873 durch Kühn. Bei Erbsen verhindert schon 0,0001 % Kupfervitriol die Keimung. Vom deutschen Pflanzenschutzdienst wird Kupfervitriol jedoch nicht mehr als Saatgutbeize empfohlen. Der Aufschwung, den die organische Chemie genommen hat, brachte es mit sich, daß zahlreiche Verbindungen auf ihre Wirkung geprüft wurden. Nur das Formalin hat sich als Saatgutbeize eingängern können. Eine Beobachtung Hiltners 1906/07 führte zur Einführung von Quecksilbersalz. Später zeigte sich, daß die komplexen Quecksilerverbindungen, wozu auch das Cyanid und Oxycyanid gehören, besondere Vorzüge aufweisen. Hierdurch ward das Interesse der Chemiker angeregt, und es trat nun an Stelle des rein empirischen Ausprobierens der Quecksilbersalze die spekulative Arbeit etwa in gleicher Weise, wie sie schon früher für das Gebiet der Heilmittel erfolgt war. So wurde das Gebiet eingehend erforscht und es entstand in der Folgezeit eine Reihe vorzüglicher Beizmittel aus komplexen Quecksilerverbindungen. Die Wirkung dieser Verbindungen ist nicht proportional dem Quecksilbergehalt, sondern wird stark durch die chemische Zusammensetzung und durch physikalisches Verhalten beeinflußt. Ähnliche Beobachtungen wie für Quecksilber hat man auch bei anderen Salzen machen können, ganz einwandfrei konnte er aber für Saatgut noch nicht erwiesen werden. Vielfach hat man auch versucht, die Wirkung von Arsenverbindungen auszuwerten. Ob jedoch durch sie eine Stimulation, d. h. eine Förderung der Lebensvorgänge innerhalb einer bestimmten Zeit und Mehrerträge bewirkt werden, ist noch eine offene Frage. Dies gilt ganz besonders auch von der Wirkung der Magnesiumsalze, auf deren Verwendung besondere Erwartungen gesetzt wurden. Zusammenfassend kann man sagen, daß unter den Getreidebeizen zurzeit die komplexen Quecksilerverbindungen das Feld beherrschen.

Meine Aufgabe kann es nicht sein, neue Wege zu zeigen. Die deutsche chemische Industrie hat durch den uns aufgezwungenen Versailler Friedensvertrag im In- und Ausland so zu leiden, daß sie es vermeiden muß, ihre Wettbewerbsfähigkeit zu schwächen. Sie ist oft nicht einmal in der Lage, ihre Fortschritte auf wissenschaftlichem und technischem Gebiete zu schützen. Ich möchte daher davon absehen, mehr über die chemische Seite der Dinge zu sagen.“ Dann ging Prof. Klagess noch auf das Geheimmittelwesen im Pflanzenschutz ein und bezeichnete es als einen unverantwortlichen Leerlauf für Wissenschaft und Praxis. Es wäre wünschenswert, wenn die Anpreisung solcher Pflanzenschutzgeheimmittel ebenso untersagt würde, wie dies bei Geheimmitteln für den Menschen der Fall ist. Dazu fehlt bisher die rechtliche Grundlage. Es wäre Zeit, hier Wandel zu schaffen, denn es läßt sich seit der Umwälzung der wirtschaftlichen Verhältnisse in Deutschland leicht nachweisen, daß Tiere und Pflanzen für die Volksernährung eine ganz andere Bedeutung erlangt haben, als dies vor dem Kriege der Fall war. Man sollte daher unbedenklich aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus die Verordnungen über den Verkehr mit Geheimmitteln auch auf Tier und Pflanze ausdehnen.

O. Ruff, Breslau: „Über die aktive Kohle und ihr Adsorptionsvermögen“.

Vortr. berichtet zusammenfassend über seine Untersuchungen an aktiver Kohle und entwickelt auf Grund ihres Ergebnisses und unter Berücksichtigung der von früheren Forschern zusammengetragenen Tatsachen und Ansichten ein anschauliches Bild von ihrer Struktur, ihrem Verhalten und ihrer Zerstörung.

Die „Aktivität“ einer Kohle wird am besten nach ihrem Adsorptionsvermögen gegen Phenol definiert. Vergleicht man aktive und inaktive Kohlen gleicher Herkunft, so ist ihr Aussehen kaum, ihr Adsorptionsvermögen für gasförmige Stoffe nur quantitativ, ihr Adsorptionsvermögen für gelöste Stoffe, wie z. B. Phenol aber auch qualitativ verschieden.

Das verschiedene Verhalten der Kohlen kann nicht mit ihrer Zusammensetzung oder mit der Gegenwart bestimmter Verunreinigungen erklärt werden. Es muß in dem Vorgang der Aktivierung oder dem Wesen der Kohle begründet sein. Ersteres fällt weg, weil es auch Kohlen gibt, die aktiv sind, ohne eine besondere Aktivierung durchgemacht zu haben.

Die Aktivierung einer inaktiven Kohle besteht in deren Anhäufung durch geeignete Reagenzien wie Kohlenoxyd oder Wasser; sie entfernt einen Teil der Oberfläche.

Die Herstellung einer sofort aktiven Kohle erreicht man durch Verkohlen organischer Stoffe innerhalb eines geeigneten anorganischen Mediums.

Die erste Voraussetzung für die Aktivierbarkeit einer Kohle und das gemeinsame Merkmal aller aktiver Kohlen ist ihre amorphe Beschaffenheit; in dieser sieht Vortr. die Quelle der Aktivität.

Den amorphen Kohlenstoff sieht er gekennzeichnet durch einzelne ungesättigte, d. h. eine freie Valenz besitzende, aktive Kohlenstoffatome, welche bei den höchst aktiven Kohleformen im Verhältnis 1:12 zwischen den nichtaktiven liegen, oder durch Atomkomplexe, welche diesen Bedingungen genügen. Die aktiven und inaktiven Kohlenstoffatome zusammen aber umschließen in etwa drei Atome starken, gekrümmten Schichten kleine ultramikroskopische Hohlräume („Atomlücken“) und daneben auch noch größere, mikro- und makroskopische.

Bei den nicht aktivierbaren Kohlen verschließt eine dichte (natürlich wieder gekrümmte) Haut von geordneten und gesättigten Atomen den Zugang zu den Hohlräumen. Sie entsteht topochemisch an den heißen Außenwänden der Teilchen während des Verkokungsprozesses aus den in den Hohlräumen zunächst adsorbiert gewesenen teeren Stoffen. Die Entfernung dieser Haut ist der Zweck der Aktivierung.

Beim Erhitzen von amorphem Kohlenstoff, der nun also wieder als selbständige Kohlenstoffform neben den Graphit und Diamant zu treten hat, findet ein in Stufen fortschreitender Ordnungsvorgang statt. Zunächst werden, merkbar schon gegen 1100°, rasch gegen 1600°, die ungesättigten Kohlenstoffatome bis zum völligen Ausgleich ihrer Valenzen zwischen die Nachbaratome eingereiht. Dadurch entsteht eine

röntgenographisch immer noch interferenzlose, aber nur noch scheinbar amorphe Form von Kohlenstoff, welche als „parakristalline“ bezeichnet wird. Bei stärkerem Erhitzen richten sich die gekrümmten Flächen gerade, oder es ordnen sich die Atome innerhalb der Schichten, und es entstehen die Gitterebenen des Graphits. Die Flächen umschließen aber, nach wie vor nur etwa 3 Atome stark, die kleinen Hohlräume, ohne ihre Plätze zu wechseln. Dieser Kohlenstoffform eigentlich sind die verbreiterten Röntgeninterferenzen. Erst bei Temperaturen über etwa 2800°, oder schon früher unter der Wirkung Carbid bildender Katalysatoren tritt ein allgemeiner Platzwechsel der Atome ein, der allmählich zu grob kristallisiertem Graphit führt.

Mit diesem Bild befinden sich die verschiedenen Beobachtungen an aktiver Kohle, insbesondere bezüglich der Gewinnung, des Adsorptionsvermögens, der Dichte und röntgenographischen Beschaffenheit gut im Einklang.

F. Schönorf, Hannover: „Über die Hannoverschen Erdölvorkommen“.

Unter den Bodenschätzen, die weltwirtschaftliche Bedeutung haben, steht das Erdöl an erster Stelle. Die Erdölquellen sind ausschlaggebend geworden für das Verhalten der Weltmächte. Amerika hat seine ganze Pazifikflotte auf Heizöl umgestellt und dadurch große Vorteile erreicht, insbesondere eine Steigerung der Leistung. Als scharfer Konkurrent tritt für Amerika England auf, und der Kampf um die wirtschaftliche Machstellung ist im großen und ganzen ein Kampf der beiden großen Erdölkonzerne, der amerikanischen Standard-Oil-Company und der englischen Shell-Company, und heute entbrennt vor allem der Kampf um die aussichtsreichen persischen Erdölquellen. Für die Anwendung des Heizöls in der Handelsmarine war das kleine Dänemark bahnbrechend, welches als erster Staat seine Hochseeschiffe für Erdölfeuerung baute. Vortr. verweist auf den Bau des Einheitstyps erdölbefeueter Schiffe der Hapag. Die deutschen Erdölvorkommen beschränken sich im wesentlichen auf Niedersachsen, früher hat Elsaß die Hauptmenge an deutschem Erdöl geliefert. Im Betrieb der Ölschächte ist Deutschland am meisten vorgedrungen. Beim Rotativsystem wird zur Erschließung der Ölquellen nach amerikanischem Vorbild drehend gebohrt und nicht stoßend. Ob sich dieses amerikanische Verfahren auch bei uns und unseren Gesteinsarten bewähren wird, ist noch eine Frage. Am meisten angewandt wird bei uns die Meißelstoßbohrung mit Spülung. Neuerdings hat man durch deutsche Erfindungen große Erfolge in der Erdölerschließung erzielt, insbesondere durch die Einführung des Schnellschlagsystems, bei dem man nicht mehr so schwere Meißel nimmt, aber diese dafür 80—100 mal in der Minute auffallen läßt. Im Bild werden die Meißel der deutschen Erdöl-Akt.-Ges. gezeigt, und es werden schematisch die Resultate der Bohrungen dargestellt. Vortr. zeigt dann weiter die moderne Erschließung der Erdölvorkommen im Nienhagener Revier. Er geht dann des näheren ein auf die Gewinnung mit Erdöltiefpumpen und auf den Schlämmbetrieb. Die modernste Entwicklung ist der Erdölschacht. Bis jetzt ist in Deutschland erst einer produktiv erbohrt. Der Vorteil des Schachtbetriebs liegt darin, daß man nur einen Verlust von 10—15% hat, während man beim Bohrbetrieb nur 10% des Erdöls gewinnen kann, und 90% des Öls im Sand stecken bleiben. Durch die Einführung des Schachtbetriebs kann man die Lebensdauer eines Erdölfeldes um das 7—8fache verlängern. Durch die Errichtung des Schachtbetriebs hat sich die Erdölförderung in Hannover sehr gehoben und wird dort in diesem Jahr die Produktion vom Elsaß überflügeln, durch diesen einen Schacht, der soviel produziert wie 600 Bohrungen.

Die Weltdölpproduktion betrug 1913 150 Millionen Tonnen, davon entfielen 63% auf Amerika. Die deutsche Erdölpproduktion beträgt nur 0,05% der Weltproduktion, bedeutet aber für Deutschland 5% seines Erdölbedarfs. Im Vorjahr hatte Elsaß eine Produktion von 70 000 Tonnen, Niedersachsen 59 000 Tonnen, wird aber, wie bereits erwähnt, in diesem Jahr Elsaß überflügeln. Wenn wir hören, daß die Erdölpproduktion Deutschlands sich von 780 Tonnen in den 70er Jahren heute auf das zweihundertfache entwickelt hat, und daß die Erdölspinger im letzten Jahr 300—400 000 kg täglich leisten, so dürfen wir aus diesen Zahlen nicht etwa ableiten, daß wir in Deutschland große Erdölmengen gewinnen können. Die deut-

schen Erdölvorkommen sind für den Weltmarkt bedeutungslos. Aber in den letzten Jahren hat die chemische Wissenschaft das Problem der Verflüssigung der Kohle in den Vordergrund geschoben, und wenn es gelingen wird, dieses theoretisch gelöste Problem in den Großbetrieb einzusetzen, dann haben wir einen Vorsprung, dann hat die deutsche Technik einen Weg gefunden, um durch friedliche Entwicklung das wiederzuge-  
winnen, was wir durch den Krieg verloren haben. —

Nach der Sitzung vereinigte man sich zum Frühstück teils im Tiergartenrestaurant, teils auf Einladung des „Bayerischen Bezirksvereins“ im Hotel Fürstenhof. Nachmittags fand eine Besichtigung der Bing-Werke A.-G. (Blechspielwaren, Schreibmaschinen, Haus- und Küchengeräte, Badeöfen) statt.

Für die Damen war vorgesehen: am Dienstag Besuch des Germanischen Nationalmuseums unter Führung von Hauptkonservator Prof. Dr. Fr. Tr. Schultz; am Mittwoch Besichtigung der Vereinigten Margarinewerke, der Vereinigten Nürnberger Lebkuchen- und Schokoladenfabriken Häberlein & Metzger und der Bing-Werke.

Am Mittwoch abend waren sämtliche Teilnehmer Gäste des Bayerischen Bezirksvereins bei einem „Bayerischen Bierabend“ im Herkules-Saalbau.

Der nächste Tag, Donnerstag, der 3. September, brachte vormittags Fachgruppensitzungen (s. S. 795) in den Räumen des Luitpoldhauses, der Bayerischen Landesgewerbeanstalt und im Chemischen Hörsaal, nachmittags die

#### Erste Mitgliederversammlung

im großen Saale der Landesgewerbeanstalt.

Das Protokoll der Sitzung wird später veröffentlicht. Hier sei nur auszugsweise folgendes mitgeteilt:

1. Die Vorstandswahlen, die anlässlich der Vorstandsratsitzung stattfanden, ergaben folgendes Ergebnis: Wiederwahl für die ausscheidenden Herren Prof. Klages als Fabrikleiter und Prof. Stock als Wissenschaftler. An Stelle des Dr. W. Urban (Angestellter) wurde Dr. Dressel gewählt. Als Ersatzmänner für vorzeitig ausscheidende Vorstandsmitglieder sind Prof. Duden (Fabrikleiter), Prof. Pfeiffer (Wissenschaftler) und Dr. Urban (Angestellter) gewählt.

2. Als Ort der nächstjährigen Hauptversammlung wurde Kiel, als Zeit die Pfingstwoche bestimmt.

Zum Ehrenmitglied wurde Prof. Dr. K. Bosch, Generaldirektor der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, ernannt. Dieser verband mit seinem Dank für die Auszeichnung längere Ausführungen über die zweckmäßigste Ausbildung der Chemiker, wobei er seine Befriedigung über die Stellungnahme der Fachgruppe für Unterrichtswesen und Wirtschaftschemie zu dieser Frage (vgl. S. 843) aussprach. Unsere Forderung müsse nach wie vor bleiben: gründliche Ausbildung in allen Zweigen der Chemie, und er bitte dringend, im Interesse der deutschen chemischen Industrie niemals von dieser Richtung abzuweichen.

3. Die Aussprache über die Not der Chemiker führte zur Bildung eines Ausschusses, der die Wege zur Erweiterung der Anstellungsmöglichkeiten ermitteln und die Errichtung einer besonderen Stelle unter Leitung eines geeigneten Chemikers betreiben soll. Der Ausschuß wird Vertreter des Vereins, des Arbeitgeberverbandes und des Bundes akademischer Angestellter enthalten. Vom Verein gehören ihm Dr. K. Goldschmidt und Dr. F. Scharf an.

An Besichtigungen waren vorgesehen: Germanisches Museum, Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A.-G. (vormittags), Siemens-Schuckert-Werke G. m. b. H., Brauhaus Nürnberg A.-G.

Abends: Hans-Sachs-Spiele im Katharinenbau der alten Meistersingerkirche; Apollotheater.

Programm für die Damen: Autorundfahrt; Germanisches Museum; Besichtigung der Großbäckerei der Konsumgenossenschaft Nürnberg-Fürth; Zusammenkunft am Platnersberg.

Am Freitag, den 4. September fanden Vorträge der Fachgruppen statt (s. S. 795).

Ferner tagten in der Bayerischen Landesgewerbeanstalt nachmittags der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e. V. (s. S. 847) und im Anschluß daran die Vereinigung selbständiger Metallanalytiker Deutschlands.

Besichtigungen: Donau-Tiegelwerk A.-G. und (für die Damen) Hofseifenfabrik Ph. Benj. Ribot A.-G., Schwabach; Nadelfabrik Städler & Uhl, Schwabach; Heidelbeerweinkelerei G. Vollrath & Co. (Kommerzienrat Ertheiler); Besichtigung des Pellerhauses auf Einladung der Möbelfabrik J. A. Eyßer A.-G.

Abends Tanz im großen Saalbau des Tiergartenrestaurants.

Am Samstag, den 5. September, vormittags 9 Uhr, fand die

#### Zweite Mitgliederversammlung

statt. Die von der Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftschemie gefaßte Entschließung (s. S. 843) betreffend Ausbildung der jungen Chemiker wurde genehmigt, desgleichen die Entschließung des Gebührenausschusses betr. der Bestimmungen des Gebührenverzeichnisses (s. S. 797). — Herr Raschig wurde mit der Regelung derjenigen Fragen betraut, welche die Pensionskasse betreffen.

Näheres über diese Punkte wird im Protokoll gebracht werden.

Um 10,30 Uhr eröffnete Dr. Urban die

#### Zweite allgemeine Sitzung,

in der folgende Vorträge gehalten wurden:

Ida Tacke, Berlin: „Zur Auffindung der Ekamangane“.

Unter Hinweis auf die Veröffentlichungen von W. Nodack, I. Tacke und O. Berg über die Auffindung zweier neuer Elemente der Mangangruppe in den Sitzungsberichten der Preuß. Akademie der Wissenschaften vom 11. 6. 1925 und in Heft 26 der Naturwissenschaften wird die Geschichte dieser Entdeckung kurz geschildert. — Eine Untersuchung des irdischen Vorkommens der chemischen Elemente ergab, daß die fehlenden Elemente mit den Ordnungszahlen 43 und 75 äußerst selten sein müssen und wahrscheinlich weniger als ein Billontel der Erdrinde betragen. Es wird ausgeführt, welche Überlegungen den Anlaß gaben, die Ekamangane einerseits in Platinzonen und andererseits in den Mineralien der Erdsäuren zu suchen. Zur Aufsuchung der vermuteten Elemente war eine Prognose ihrer wichtigsten analytischen Eigenschaften erforderlich. Auf Grund dieser vorausgesagten Eigenschaften wurden Anreicherungsverfahren ausgearbeitet, die systematisch auf eine große Anzahl von Mineralien angewandt wurden. Als zurzeit bestes Ausgangsmaterial wurde norwegischer Columbit benutzt. Die gewonnenen Präparate zeigten Reaktionen, die auf die Anwesenheit der gesuchten Elemente hinwiesen. Da diese ekamanganhaltigen Präparate mit den zur Verfügung stehenden Mitteln bisher nur in sehr geringen Mengen zu gewinnen waren, wurde als modernes analytisches Hilfsmittel die Röntgenspektroskopie in weitem Umfange angewandt. Mit ihrer Hilfe ließ sich die Anwesenheit der Elemente 43 und 75 mit Sicherheit nachweisen. Der Gehalt der bisher untersuchten Erdenmineralien an Ekamanganen ist kleiner als ein Milliontel. Es wird daher zur Darstellung von etwa 1 g jedes der beiden neuen Elemente die Verarbeitung mehrerer Tonnen Columbit erforderlich sein. — Neuerdings wurden die Anreicherungsmethoden verbessert und dabei einige den Ekamanganen eigentümliche Eigenschaften beobachtet. Zum Schluß wird eine Zusammenstellung der bisher bekannten chemischen Eigenschaften der Elemente 43 und 75, für die die Namen Masurium und Rhenium vorgeschlagen wurden, gegeben.

Der Vorsitzende dankte für den Vortrag mit dem Hinweis auf den historischen Augenblick, daß in dem Verein deutscher Chemiker zum erstenmal eine Kollegin gesprochen, deren Beispiel hoffentlich bald weitere Chemikerinnen folgen mögen.

W. J. Müller, Leverkusen: „Über das Gips-Schwefelsäure-Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.“

Der Schwefelsäurebedarf Deutschlands wurde bisher, wie der Vortr. an Hand von Tabellen zeigte, hauptsächlich aus eingeführten Schwefelkiesen gedeckt. Als im Krieg diese Einfuhr

wegfiel, richtete sich der Blick auf die unerschöpfliche Schwefelquelle, welche Deutschland in seinen Gips- und Anhydritlagern zur Verfügung stellte. Die Verwendung von Gips als Quelle für Schwefelsäure wurde schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in den verschiedensten Vorschlägen angestrebt. Eine Teillösung dieses Problems wird in größtem Maßstab bei der Überführung des synthetischen Ammoniaks in schwefelsaures Ammoniak durch doppelte Umsetzung von kohlensaurem Ammoniak mit Gips in den Ammoniakwerken Oppau und Leuna von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik durchgeführt. Trotz vieler, auf dem Papier stehender Vorschläge war es vor dem Kriege nicht gelungen, eine wirtschaftlich und technisch befriedigende Lösung des Problems der Herstellung von Schwefelsäure selbst aus Gips zu finden. Die Bemühungen der Farbenfabriken richteten sich nun in erster Linie darauf, ein wirtschaftlich befriedigendes Verfahren zu finden. Hierfür kam als kalkhaltiges Endprodukt Portlandzement in Betracht. Es gelang nach mühevollen Arbeiten im Laboratorium und Versuchsbetrieb, den Nachweis zu erbringen, daß man bei Anwendung einer geeigneten Mischung von Gips oder Anhydrit mit einer ganz bestimmten Menge Kohlen durch Ausbrennen im Drehofen einerseits genügend konzentrierte schwefligsaure Gase und den Normen vollständig entsprechende Portlandzement-Klinker erhielt. Das Verfahren ist durch D. R. P. Nr. 388 849 den Farbenfabriken geschützt. Auf Grund dieser Erfahrung wurde eine Anlage errichtet, deren Monatsproduktion etwa 1000 t Klinker und etwa 900 t Schwefeldioxyd beträgt. Die Anlage wurde an Hand eines schematischen Lichtbildes geschildert.

Über die wirtschaftlichen Aussichten des Verfahrens führte der Vortr. aus, daß nach den statistischen Zahlen über die Zement- und Schwefelsäureproduktion ein Fünftel der deutschen Zementproduktion erzeugt würde, wenn die gesamte im letzten Friedensjahr (1913) erzeugte Schwefelsäuremenge mit 1,7 Millionen Tonnen aus Gips hergestellt würde. Da der Ersatz von Mergel oder Kalkstein und Ton durch Gips und Ton keine wesentlichen Mehraufwendungen in der Fabrikation bedeuten, erscheint die Herstellung von Zement- und Schwefelsäure aus Gips wirtschaftlich aussichtsreich und stellt eine Befriedigung eines Teiles derjenigen nationalwirtschaftlichen Wünsche dar, welche dahingehen, in Deutschland verbrauchte Produkte nach Möglichkeit aus deutschen Rohmaterialien herzustellen.

Dr. Urban stellte in seinen Dankesworten mit Befriedigung fest, daß der ursprünglich für eine Fachgruppensitzung vorgesehene Vortrag von Müller in der allgemeinen Sitzung gehalten worden war und somit, der Bedeutung des Gegenstandes entsprechend, einem größeren Kreise zugänglich wurde.

Prof. Dr. Quincke schloß darauf die Tagung mit einem Dank an die Presse für die gute Berichterstattung, sowie dem Dank an alle diejenigen, die ihm während seiner fünfjährigen Amtsführung unterstützt hatten. „Da wir uns in Nürnberg befinden, so wird man dazu verleitet, sich der Sprache von Hans Sachs zu bedienen, der aber einiges in Anlehnung an Goethe vorausgehen möge:

Herr Krey war schon der Ordnung hold,  
Freund Duisberg liebte Glanz und Gold,  
Fresenius gab uns die Gebühren,  
Herr Scharf des Haushalts ernstes Führen,  
Freund Rassow unserer Vorträg' Zier,  
Buchner die Lust zu Fabulieren.  
Was ist denn an dem Vorsitz dann  
Original zu nennen?

Aus Nürnberg zieh'n wir wieder fort,  
Dank sei drum unser Abschiedswort.  
Herr Engelhardt war stets geschäftig,  
Auf ihn schimpft niemals keiner kräftig.  
Herr Boersch half uns zu Betteln  
Und meistens auch zu netten;  
Herr Neukam sorgt' für unseren Geist,  
Das schwerste wie es meistens heißt.  
Wir freuten uns der Ordnung sehr,  
Fiel sie auch für Herrn Hoffmann schwer;

Herr Kösters ist ja selber schwer,  
Doch blieb sein Klingelbeutel leer.  
Trotzdem bezwingt der Kosten Hydra  
Als Herkules der Herr von Bibra,  
Herr Busch hat alles reguliert,  
Mit mauven Farben uns geführt.  
Drum wenn wir ziehen aus Nürnberg 'raus,  
Dem Ausschuß donnernder Applaus!  
Daß chemische Saat aus Nürnberg wachs',  
Daß der Erfolg zum Himmel stinke,  
Das wünscht im Versmaß von Hans Sachs  
Der alte Vorsitzer

F. Quincke.“

Der Alt-Vorsitzende, Dr. ing. E. h. Krey, richtete im Namen der Anwesenden und des ganzen Vereins herzliche Worte des Dankes an den scheidenden Vorsitzenden für die Mühewaltung in den schweren fünf Jahren, und ließ die Hoffnung auf eine spätere Wiederwahl durchblicken. Die Versammlung hörte stehend die Worte der Anerkennung, und wohl jeder empfand, daß die Ära Quincke einen Aufstieg in der Geschichte des Vereins bedeutete, der untrennbar ist von der Person des Vorsitzenden.

Während der Tagung hielten die Gaswerkschemiker eine Sondersitzung ab. Anschließend an die Hauptversammlung tagte am 6. und 7. d. Mts. die Kolloidgesellschaft e. V. Berichte über die hier gehaltenen Vorträge werden demnächst veröffentlicht.

### Fachgruppensitzungen von Mittwoch, den 2. bis Freitag, den 4. September.

Fachgruppe für analytische Chemie. Vors.: Prof. Dr. W. Fresenius. 87 Teilnehmer.

Vors. begrüßt die Versammlung und erteilt zunächst das Wort Prof. W. Böttger, Leipzig, zu seinem Vortrag: „Kritische Bemerkungen zu einigen jodometrischen Bestimmungsmethoden“.

Zur Behebung von Unsicherheiten, die bei der jodometrischen Bestimmung von Arsenaten aufgetreten waren, ist die Umsetzung zwischen Arsenäsäure, Jodid und Salzsäure einer eingehenden Untersuchung, im besonderen auf die in Frage kommenden methodischen Fehlerquellen, unterzogen, und es sind die Arbeitsbedingungen ermittelt worden, unter denen die Bestimmung von Arsenaten mit einer höheren Anforderungen genügenden Genauigkeit durchgeführt werden kann.

In diesem Falle und in anderen, in denen mit größeren Konzentrationen von Salzsäure gearbeitet wird, kann die Mehrabscheidung von Jod durch den Sauerstoff der Luft sehr störend werden (Luftfehler), wie durch vergleichende Versuche unter Zutritt und unter (praktisch) vollständigem Ausschluß von Luft erwiesen worden ist. Dagegen ist die Einwirkung von Licht von untergeordneter Bedeutung, falls nicht etwa eine spezifische Wirkung auf den die Jodabscheidung bedingenden Stoff hinzukommt.

Bei der jodometrischen Eisen(3)-salzbestimmung kann der Luftfehler sehr beträchtlich werden (über 2 % bei rund 0,09 g Fe), namentlich wenn, wie es üblich ist, eine Wartezeit von 60 Minuten eingehalten wird. Durch Verkürzung der Wartezeit wird der Fehler zwar verkleinert, aber selbst bei sofortigem Titrieren werden noch zu hohe Resultate erhalten, und das Ende der Titration ist wegen der eintretenden Nachbläuungen, weil das Ende der Umsetzung noch nicht erreicht ist, unscharf. Die von F. Hahn und Windisch über die Beschleunigung der Umsetzung zwischen Eisen(3)-salz und Jodion durch Kupfer(1)-jodid gemachten Angaben haben nicht bestätigt werden können. — Vanadinsalze üben einen beschleunigenden Einfluß nicht aus.

Mit Bezug auf die Einstellung von Thiosulfatlösungen durch Oxydationsmittel wie Permanganat, K-bichromat, Jodat oder Bromat ist festgestellt worden, daß nur dann exakte Resultate erhalten werden, wenn diese Oxydationsmittel in der üblichen Weise durch Jodion reduziert worden sind, so daß die Oxydation des Thiosulfats durch Jod bewirkt wird. Wenn eine direkte Einwirkung des Oxydationsmittels auf Thiosulfat stattfinden kann, wie etwa beim Zurücktitrieren eines Überschusses von Thiosulfat, ist mit teilweiser Oxydation des Thiosulfats zu Sulfat zu rechnen.

Mit Bezug auf die Frage, ob bei Verwendung von Bichromat ein Überwert beobachtet wird (Zulkowsky, J. Wagner) ist in eindeutiger Weise festgestellt worden, daß dies der Fall ist, wenn der Zutritt von Luft nicht ausgeschlossen wird. Arbeitet man aber unter völligem Ausschluß von Luft, so zeigt Bichromat im Vergleich mit den anderen Oxydationsmitteln keinen Unterschied. Die widersprechenden Angaben von G. Bruhns können nicht anerkannt werden.

Das von A. Noll als Jodersatz empfohlene Chloramin besitzt nicht ganz die von diesem Verfasser behauptete Haltbarkeit.

E. Deiß, Berlin: „Trennung von Chrom und Vanadin“.

Für die Trennung von Chrom und Vanadin sind in der Literatur so zahlreiche verschiedene Verfahren angegeben worden, daß es schwer fällt, ein brauchbares Verfahren herauszufinden. Darauf ist es auch zurückzuführen, daß fast in jedem Laboratorium nach einem andern Verfahren gearbeitet wird, was weiter zur Folge hat, daß fast jedes Laboratorium andere Werte findet, wenn eine Probe in verschiedenen Laboratorien untersucht wird. Hierüber sind bei Chrom- und Vanadinbestimmungen schon wiederholt Klagen laut geworden.

Einwandfreie Ergebnisse für Chrom und Vanadin sind am ehesten von solchen Verfahren zu erwarten, die auf einer sorgfältigen Trennung beider Elemente beruhen, und bei denen die einzelnen Stoffe schließlich in reiner Lösung bestimmt werden. Dieses Ziel ist auch von einem Teil der veröffentlichten Verfahren angestrebt worden, doch scheiterten die meisten daran, daß die benutzten Trennungsreaktionen — in der Regel Fällungen auf nassem Wege — unvollständig und unsicher verlaufen oder zu umständlich sind, um bei häufiger Ausführung solcher Trennungen noch brauchbar zu sein.

Im Jahre 1908 wurde nun von Campbell und Woodham in dem Journal of the American Chem. Soc. 30 (S. 1233) ein Verfahren bekanntgegeben, das die Trennung der beiden Elemente durch einen Schmelzvorgang bewirkt. Die Oxyde werden mit Soda und Holzkohle im bedeckten Platintiegel zehn Minuten lang kräftig erhitzt; die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, wobei alles Chrom als Chromoxyd ungelöst bleibt, während alles Vanadin in Lösung gehen soll. Auf den ersten Blick erscheint das Verfahren sehr wohl geeignet zur Erzielung einer quantitativen Trennung der beiden Elemente. Eingehende Versuche zeigten aber, daß die Trennung nur selten quantitativ gelingt, fast immer bleibt ein Teil des Chroms beim Vanadin; die Vanadindlösung ist durch Chromat gelb gefärbt; außerdem zeigt sich der Mangel, daß die Platintiegel, ganz besonders wenn das zu trennende Gemisch phosphorsäurehaltig ist, stark angegriffen werden.

Nach zahlreichen Versuchen, die darauf hinzielten, die Grundlagen des Verfahrens von Campbell und Woodham zu einem brauchbaren Trennungsverfahren zu verfeinern, wurde folgender Weg gefunden:

Das Gemisch der Oxyde wird im Nickel- (oder Eisen-)tiegel mit kohlensaurem Natron vermengt. Der Tiegel wird mit einem durchlochten Deckel bedeckt, durch dessen Öffnung während des Erhitzens, sowie während des darauffolgenden Abkühlens der Schmelze Leuchtgas eingeleitet wird. Man verwendet dazu das bekannte Porzellanrörchen nach Rose. Der Tiegel wird mit einem kräftigen Teklubrenner oder einer Gebläseflamme erhitzt, so daß sicher alles Natriumcarbonat zum Schmelzen kommt; 10—15 Minuten langes Erhitzen ist in der Regel ausreichend. Nach dem Abkühlen löst man die Schmelze mit Wasser und läßt das Ganze nach Herausnehmen des Tiegels kurze Zeit absitzen. Der abfiltrierte Rückstand wird mit einer 3%igen Natriumcarbonatlösung — nicht etwa mit reinem Wasser, wie Campbell und Woodham bei Beschreibung ihres Verfahrens angeben — ausgewaschen. Das farblose Filtrat enthält nun alles Vanadin als Vanadat. Zur Bestimmung der Vanadinmenge erhitzt man das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat mit etwas Permanganat, um die stets vorhandenen geringen Mengen reduzierend wirkender Stoffe vollständig zu oxydieren. Dann reduziert man in der üblichen Weise mit schwefriger Säure und titriert das Vanadin mit Permanganat in 60—80° heißer Lösung.

Der abfiltrierte Rückstand, der alles Chrom enthält, wird in dem zuvor zum Aufschluß benutzten Nickeltiegel verascht und mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Nach Lösen der Schmelze

mit Wasser und Abfiltrieren des Rückstandes wird in der erhaltenen reinen Chromatlösung nach einem der bekannten zuverlässigen Verfahren das Chrom bestimmt.

Das beschriebene Aufschlußverfahren hat sich bei der Untersuchung chrom- und vanadinhaltiger Legierungen aufs beste bewährt.

F. L. Hahn, Frankfurt a. M.: „Nachweis und Bestimmung kleinsten Mengen von Perchlorat, besonders im Chilesalpeter“. (Nach Versuchen von W. Völkel, Helene Déguisne und O. Hofmann).

Für Düngewecke darf Chilesalpeter höchstens 0,5% Kaliumperchlorat enthalten, weil sonst das Wachstum der Pflanzen geschädigt wird. Chlorat wirkt in diesen Konzentrationen gar nicht oder fördernd und erst in wesentlich höheren schwach hemmend; deshalb sollte die Bestimmung des Perchlorats vom Chloratgehalt unabhängig sein. Da in den chilenischen Betrieben zahlreiche Bestimmungen ausgeführt werden müssen, sollte sie ferner rasch und mit einfachsten Mitteln von nur technisch ausgebildeten Laboranten durchgeführt werden können.

Die bisher angewandten Verfahren genügen keiner dieser Forderungen. Meist wird bei ihnen zunächst der Gehalt an Chlorid, dann, nach stufenweiser Reduktion, Chlorat + Chlorid und Perchlorat + Chlorat + Chlorid bestimmt und daraus der Perchloratgehalt berechnet. Aber gleichgültig, ob hierbei die Reduktion des Perchlorats in Lösung oder durch trockenes Erhitzen vorgenommen wird, scheinen alle die zahlreichen Spielarten dieses Verfahrens umständlich, zeitraubend und nicht unbedingt zuverlässig zu sein.

Das neu ausgearbeitete Verfahren liefert demgegenüber außerordentlich rasch gute Näherungswerte, die mit Rücksicht auf das oben erwähnte Ziel höchstens dann noch eine genauere Nachprüfung erfordern, wenn der Perchloratgehalt ganz nahe bei 0,5% liegt. Es beruht auf einer mit einfachsten Hilfsmitteln durchführbaren colorimetrischen Vergleichung der Analysenlösung mit Lösungen bekannten Gehaltes. Eine mit reichlich Zinksulfat versetzte Lösung von Methylenblau färbt sich auf Zusatz perchlorthaltiger Salpeterlösung je nach dem Perchloratgehalt von rein blau über grünlich-blau nach rotviolett um. Durch passende Wahl der Konzentration an Zinksulfat und Salpeter kann man die Empfindlichkeit der Reaktion so weit verändern, daß Gehalte von etwa 0,01—2% äußerst rasch ermittelt, und dabei die Stufen 0,025—0,05—0,075—0,1—0,2 usw. bis 1,0—1,5—2% ohne jede Schwierigkeit sofort unterschieden werden können; einem einigermaßen geübten und farbenempfindlichen Beobachter gelingt es noch völlig sicher, besonders bei mittleren Gehalten, ein bis zwei Zwischenstufen einzuschalten.

Die Abhängigkeit des Umschlages von der Konzentration der Reagenzien hat einen großen Vorzug. Durch geeignete Wahl der Konzentrationen innerhalb gewisser Grenzen kann jeder Beobachter es erreichen, daß gerade für sein Farbempfinden bei Überschreitung des eben zulässigen Gehaltes von 0,5% eine besonders deutliche Farbänderung auftritt. Freilich erfordert diese Empfindlichkeit gegen Konzentrationsänderungen anderseits zur Erzielung eindeutiger und vergleichbarer Ergebnisse Gleichhaltung aller Versuchsbedingungen. Tatsächlich ist diese aber bei einiger Sorgfalt mit Sicherheit zu erreichen, und da eine Bestimmung sehr rasch ausgeführt ist, können leicht im technischen Betriebe täglich einige Muster bekannter Zusammensetzung mit analysiert werden, um ständig die Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu überwachen.

Für mittlere Gehalte, d. h. 0,3—0,7%  $\text{KClO}_4$  kommen folgende Ausführungsformen in Betracht: a) 0,2 ccm 15—20%ige Salpeterlösung und 5 ccm Reagens, hergestellt aus 20 ccm Zinksulfat (spez. Gew. 1,35) und 5 ccm Methylenblau (0,32 g im Liter), werden vermischt und mit ebensolchen Mischungen bekannten Perchloratgehaltes verglichen. Oder: b) 1 ccm 4—6%ige Salpeterlösung und 5 ccm Starkreagens, hergestellt aus 25 ccm Zinksulfat (spez. Gew. 1,35) und 0,1 ccm Methylenblau stark (1,6 g in 100 ccm) werden in gleicher Weise mit Salpeterlösungen bekannten Perchloratgehaltes verglichen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Ausführungsform vermeidet das Abmessen von 0,2 ccm Salpeterlösung, das vielleicht einzelnen Beobachtern schwerfallen wird.

In beiden Fällen erhält man von 0,3 nach 0,7 % zunächst abnehmende Farbstärke und zunehmende Trübung, dann wieder verschwindende Trübung und zunehmende Färbung, während gleichzeitig der Farbtön von einem reinen und tiefen Blau über grünlich-blau nach rotviolett übergeht.

An Apparaten erfordert das Verfahren nur einige Pipetten, eine Reihe von gleichmäßig weiten Reagensgläsern und einen einfachen Block mit Schaulöchern und Mattscheibe zum Vergleichen der Gläser<sup>2)</sup>.

An der Diskussion beteiligen sich die Herren König, Fichter, Ahrens und Toussaint.

W. Vaubel und H. v. Mairhofen-Aulenbach, Darmstadt: „Über Zinnwasserstoffe“.

Im Laufe der letzten Jahre hat Vaubel, veranlaßt durch den beim Lösen von Zinn in Salzsäure auftretenden Geruch, untersucht, welche flüchtige Zinnverbindung hier in Frage komme. Er stellte fest, daß es sich um Stanniwasserstoff handle, für welche Formel die Zusammensetzung der Zinn-Silber-Verbindung am meisten sprach. Schon 1830 glaubte Kastner Zinnwasserstoff erhalten zu haben. Dies wurde von verschiedenen Seiten bestritten, zuletzt auch von Paneth, der Stanniwasserstoff aus einer Zinn-Magnesium-Legierung mit Salzsäure erhalten hatte, und der auch die Richtigkeit der Versuche Vauabels nicht zugeben wollte. Aus diesem Grunde wurden neue Versuche angestellt. Sie ergaben folgendes:

1. Beim Lösen von Zinn in Salzsäure entsteht ein eigenartiger, metallischer bzw. fleischbrühartiger Geruch, veranlaßt durch eine flüchtige Zinnverbindung.

2. Die Wasserstoffflamme der im Marshschen Apparate erzeugten Wasserstoffgase zeigt im Gemisch mit dieser flüchtigen Zinnverbindung eine schöne blaue Färbung, die schon in der Probierröhre erkennbar ist.

3. Aus dieser Flamme läßt sich durch Einführen einer kalten Porzellanschale ein Zinnfleck erhalten, der eigenartig riecht, sich in Salzsäure löst und mit Ferrichlorid und Ferri-cyanikum Berliner Blau gibt. Die Wasserstoffflamme wird dabei durch in die Nähe gehaltene kleine Bunsenflamme am Brennen erhalten, da sie durch die mitgerissenen Salzsäure- und Wasserdämpfe leicht erloscht.

4. Mit Silbernitrat entstehen auf Papier oder in Lösung schwarzbraune Niederschläge von Zinnsilber.

5. Die quantitative Untersuchung ergab bei Verwendung von reinem Zinn und reiner Salzsäure in der ersten Wasser-Waschflasche eine größere Menge Zinn, und zwar 0,124 g von 338 g Zinn, in der zweiten Wasser-Waschflasche nichts, in der dritten mit Silbernitrat-Lösung gefüllten 0,0124 g Zinn, gebunden an 0,0226 g Silber. Die Zusammensetzung war also  $\text{SnAg}_2$ , die des Zinnwasserstoffs somit  $\text{SnH}_2$  oder  $\text{Sn}_2\text{H}_4$  = Stannowasserstoff.

6. Versuche mit Zinnchlorür und Silbernitrat zeigten, daß sich hierbei neben  $\text{AgCl}$  noch  $\text{SnAg}_2$  quantitativ bildet. Es konnte also eventuell Zinnchlorür die flüchtige Verbindung sein, die trotz Vorschalten einer leeren und zweier mit Wasser gefüllten Waschflaschen mit der nicht absorbierten Salzsäure in die dritte, mit Silbernitrat-Lösung gefüllte Waschflasche eingedrungen war.

7. Aus diesem Grunde wurden die Versuche in gleicher Weise mit Zink, Schwefelsäure und ausgefällt Zinn ausgeführt. Wie schon durch qualitative Versuche sich gezeigt hatte, ist hier die Entwicklung von flüchtiger Zinnverbindung geringer. Es wurden bei Verbrauch von etwa 200 g Zink 0,0079 g Zinn gebunden an 0,0241 g Silber gefunden, so daß wir hier etwa die Zusammensetzung  $\text{SnAg}_2$ , haben, ein Wert, der auch in den früheren Versuchen sich annähernd zeigte, die unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wurden.

8. Die Zinnsilberverbindung wird durch Salzsäure unter Entwicklung von Zinnwasserstoff zersetzt, wie insbesondere bei  $\text{SnAg}_2$  beobachtet wurde. Deshalb ist bei der quantitativen Bestimmung Behandlung mit Salpetersäure und Salzsäure notwendig. Da aber die Verbindung  $\text{SnAg}_2$  leicht aus Zinnchlorür und Silbernitrat erhalten werden kann, ist die Darstellung des reinen Stannowasserstoffs anscheinend nicht schwierig. Stanni-

chlorid setzt sich unter gleichen Bedingungen nicht mit Silbernitrat in der Weise um, daß  $\text{SnAg}_2$  erhalten werden würde, wenigstens nicht das Salz  $\text{Na}_2\text{SnCl}_6$ .

9. Somit entsteht Stannowasserstoff beim Lösen von Zinn in Salzsäure sowie bei Einwirkung von Salzsäure auf  $\text{SnAg}_2$ . Stanniwasserstoff wird erhalten, wenn Magnesium-Zinn-Legierung durch Salzsäure zersetzt wird oder in nicht ganz reinem Zustande, neben Stannowasserstoff, wenn Zink und Schwefelsäure oder auch verdünnte Salzsäure bzw. der von diesem frei gemachte nascierende Wasserstoff auf ausgefälltes Zinn wirkt.

10. Stannowasserstoff riecht und ist wenig giftig, wie Versuche in eigener Person und mit Mäusen dargetan haben. Stanniwasserstoff ist nach Paneth und Joachimoglu sehr giftig. Beim Auflösen von Zinn in Salzsäure sind infolgedessen keine Giftwirkungen beobachtet worden. Wohl aber darf das „Zinkfieber“, das beim Lösen von mit Zinn gelötetem Zink hierdurch auftritt, auf den sich hierbei bildenden Stanniwasserstoff zurückgeführt werden, desgleichen die bei Konserven in schlecht verzinnnten oder schadhaften Büchsen bekanntgewordenen Vergiftungen auf ein Gemisch von Stanni- und Stannowasserstoff oder andere Zinnverbindungen.

W. Vaubel, Darmstadt: „Der Geruch der flüchtigen Arsenverbindungen“.

Als flüchtige Arsenverbindungen kommen in Betracht die Kampfgase Äthylarsindichlorid, Diphenylarsinchlorid und Diphenylarsencyanid, ferner die Kakodylverbindungen sowie das durch Pilzwirkung erzeugte Äthylarsin, dann Arsenwasserstoff und auch die Dämpfe von Arsen und Arsентrioxyd. Die Kampfgase zeichnen sich durch die intensive Reizwirkung aus, die Kakodylverbindungen haben den bekannten Geruch. Arsентrioxyd ist geruchlos, Arsendämpfe riechen nach Knoblauch. Ebenso sollen die Dämpfe von Äthylarsin nach Knoblauch riechen. Desgleichen wurde Knoblauchgeruch bemerkt bei Fäulnisgasen in durch Arsen vergifteten Kadavern.

Umstritten ist der Geruch des Arsenwasserstoffs. Die Frage ist wieder angeschnitten worden durch eine kürzlich erschienene Abhandlung von R. Jaeger in der Münch. med. Wochenschrift. Dieser nimmt Bezug auf eine 1923 durch flüchtige Arsenverbindung erfolgte Vergiftung von Kunz-Krause, bei der eine nach Knoblauch riechende Verbindung als Ursache in Frage kommt und die Kunz-Krause für Arsenwasserstoff hält. Nun finden sich in der Literatur eine ganze Anzahl von Mitteilungen, in denen Arsenwasserstoff als geruchlos bezeichnet wird, so bei Reckleben und Scheiber (Z. ang. Ch. 1911), bei Thomas und Hess (Ber. d. pharm. Ges. 1920). In Schmidt's Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie findet sich die Angabe, daß Arsenwasserstoff unangenehm rieche. Weitere Mitteilungen aus der Technik erklären Arsenwasserstoff ebenfalls für geruchlos. Da die Frage von außerordentlicher Wichtigkeit ist, da ferner die Verantwortung der Chemiker eine um so größere ist, falls tatsächlich Arsenwasserstoff geruchlos ist, hat Vortr. es für nützlich gehalten, sie öffentlich zur Diskussion zu stellen. Er selbst möchte sich dafür aussprechen, daß Arsenwasserstoff einen schwachen, unangenehmen Geruch hat, der aber nicht ausgesprochen knoblauchartig ist und in größerer Verdünnung wohl überhaupt nicht zu bemerken ist.

An der Diskussion beteiligen sich Winkler, Sieber, Popp und Böttger.

Geschäftliche Sitzung der Fachgruppe für analytische Chemie im „Roten Saal“.

Tagesordnung: Neuwahl des Vorstandes. Satzungsgemäß scheiden aus die Herren: Prof. W. Böttger, Dobriner, Nissen und Wimmer.

Auf Antrag von Dr. Alexander werden gewählt: Prof. Böttger zum 1. Vorsitzenden, Prof. Dr. W. Fresenius zu dessen Stellvertreter, und die Herren Wimmer, Prof. Deiss und Dr. Kinder.

Hierauf folgt eine Aussprache über Gebührenfragen.

Der Gebührenausschuß für chemische Arbeiten faßte folgende Beschlüsse:

1. Von einer unmittelbaren Erhöhung des Gebührenverzeichnisses im ganzen wird abgesehen. Es bleibt erneute Prüfung der Zweckmäßigkeit in zwei bis drei Monaten vorbehalten.

<sup>2)</sup> Colorimeterblock nach Walpole, kann mit den Reagensgläsern von E. Leitz, Berlin NW 6, Luisenstraße 45, bezogen werden.

2. In Satz 1 des Gebührenverzeichnisses ist der Teil hinter „Anrechnung“ zu streichen. Dafür tritt folgender Wortlaut: „Sämtliche Preise dieses Tarifes, insbesondere die in den allgemeinen Bestimmungen genannten, sind Mindestpreise, die die Chemiker für ihre Arbeiten fordern müssen. Sie sollen lediglich als Richtschnur der Berechnungen dienen. Sie sollen nur dann gefordert werden, wenn die Arbeiten auf die einfachste Weise und ohne Schwierigkeit durchgeführt werden können. Im anderen Falle sind entsprechende höhere Preise gerechtfertigt. Diese können das Vielfache der Mindestsätze betragen; das gilt insbesondere für die Tarifstellen 2, 3, 7.“

3. In Satz 3 tritt an Stelle Grundzahl 5 : 7.

4. In Satz 8 wird hinter — Bei — eingeschaltet „Untersuchungen und Gutachten für Gerichte“.

5. Das Verzeichnis der tariftreuen Chemiker, die den Verpflichtungsschein gezeichnet haben, soll alsbald herausgegeben werden, nachdem die Geschäftsstelle noch einmal auf die Abseitsstehenden persönlich eingewirkt hat.

6. Die tariftreuen Chemiker nach 5 sollen die Berechtigung und Verpflichtung haben, ein vom Verein deutscher Chemiker geschaffenes, bzw. zu schaffendes Zeichen im Geschäftsverkehr, auf Briefbogen, Arbeiten, Gutachten usw. zu benutzen.

7. Die Gebührenkommission gibt an den Hauptverein folgenden Beschuß weiter: „Angehörige des Vereins deutscher Chemiker, die das Allgemeine Deutsche Gebührenverzeichnis nicht erkennen, sind aus dem Verein auszuschließen. Die Ausschließung erfolgt öffentlich und ist im Vereinsblatt bekanntzugeben.“

Fachgruppe für anorganische Chemie. Vors.: A. Guttier, Jena.

A. Simon, Stuttgart: „Über die Oxyde des Eisens, des Chroms und Antimons und die Art der Sauerstoffbindung“.

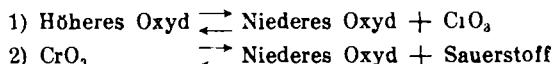
So wie bei Oxyhydraten das Wasser zum Teil im Gitter ortsfest gebunden und zum Teil noch freibeweglich sein kann, kann eine ähnliche Vorstellung sich hinsichtlich des Sauerstoffs auch bei den Oxyden des Eisens, Chroms, Antimons und Arsens als zweckmäßig erweisen. Für die Vorstellung, daß die einzelnen molekularen, bzw. atomaren, bzw. ionisierten Bausteine eines Kristalles außer der schwingenden Bewegung auch dauernde Ortsveränderungen innerhalb des Kristalles auszuführen vermögen, spricht zum Beispiel sehr, daß man beim Uranokoxyd homogene Verbindungen herstellen kann, deren Sauerstoffgehalt sich kontinuierlich gegenüber  $U_3O_8$  verringert, was auch bei der analytischen Bestimmung des Urans als  $U_3O_8$  zum Ausdruck kommt, insofern als man nur beim Glühen des gefällten Ammonuranats im Sauerstoffstrom einen der Zusammensetzung  $U_2O_3$  entsprechenden Bodenkörper, beim Glühen an der Luft aber kleinere Gewichtswerte findet.

Wenn diese Tatsachen schon sehr dafür sprechen, daß man beim  $U_3O_8$  eine teilweise Beweglichkeit des Sauerstoffs im Gitter annehmen muß, so wird diese noch durch röntgenographische Untersuchungen von Goldschmidt und Thomassen an den Mineralien Bröggerit und Cleveit bestätigt. Diese Forscher fanden nämlich bei diesen Mineralien das Gitter des  $UO_2$ , obgleich nach der Analyse ein Überschuß eines höheren Oxyds angenommen werden muß. Ähnliche Verhältnisse scheinen auch beim Eisen(3)oxyd vorzuliegen, denn auch dort kann man bekanntlich bei der gravimetrischen Bestimmung des Eisens durch Glühen vor dem Gebläse einen Bodenkörper mit niedriger als von der Formel  $Fe_2O_3$  geforderten Sauerstoffkonzentration erhalten, ohne daß diese einem konstanten oder stöchiometrischen Verhältnis entspricht.

Die Abbauisobare von Eisen(3)oxyd zu Eisen(2,3)oxyd ist durch einen treppenförmigen Absatz charakterisiert, der die Existenz zweier definierter chemischer Verbindungen ( $Fe_2O_3$  und  $Fe_3O_4$ ) beweist. Der steile Abfall der Kurve bei  $1300^\circ$  zeigt, daß weder Mischkristalle noch feste Lösungen oder Zwischenoxyde auftreten. Das allmähliche Einbiegen der Kurve vor  $1300^\circ$  in die eigentliche Abbaukurve ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bei diesen hohen Temperaturen ein Teil des Sauerstoffs des Eisenoxyds innerhalb des übrigen starren Gittergerüstes eine gewisse freie Beweglichkeit hat. Entzieht man diesem  $Fe_2O_3$  etwas Sauerstoff, so breitet sich der im Bodenkörper verbliebene auch über die an Sauerstoff verarmten Teile des Gitters aus, so daß der Bodenkörper stets

eine einzige homogene Phase bildet, deren Zersetzungstemperatur während des Abbaues steigt, was durch das allmähliche Einbiegen der Kurve bei  $1290^\circ$  zum Ausdruck kommt. Röntgenaufnahmen bestätigen den Befund, verlieren aber dadurch, daß sie nicht bei gleicher Temperatur gemacht sind, an Be weiskraft.

Bei der Untersuchung des Chromtrioxyds nach der gleichen Methode wurden zwischen  $CrO_3$  und  $Cr_2O_3$  zwei Zwischenoxyde  $Cr_5O_{13}$  und  $Cr_6O_{12}$  festgestellt, von denen das  $Cr_5O_{13}$  bisher unbekannt war. Durch besondere Versuche konnte gezeigt werden, daß diese Oxyde beim Zerfall primär  $CrO_3$  abspalten und sich wahrscheinlich nach folgenden beiden Gleichungen zer setzen:



(wobei nicht berücksichtigt ist, daß aus  $CrO_3$  zuerst höheres Oxyd und dann weiter niederes Oxyd und Sauerstoff entsteht). Diese Tatsache spricht im Verein mit den mit steigender Temperatur steiler werdenden Tensionskurven dafür, daß es sich bei diesen beiden Oxyden um Chromichromate handelt. Während die Art des Zerfalls (siehe allmähliches Einbiegen der Abbaukurve) von  $CrO_3$  und von  $Cr_5O_{13}$  wieder Anhaltspunkte für im Gitter freibeweglichen Sauerstoff geben, zerfällt das  $Cr_5O_{13}$  autokatalytisch zum  $Cr_2O_3$  ohne Temperatursteigerung.

Das von Moissan zuerst hergestellte  $CrO_2$  zersetzt sich von  $220-360^\circ$  allmählich, um bei dieser Temperatur dann rasch seinen Sauerstoff bis zu einer der Formel  $Cr_2O_3$  entsprechenden Konzentration abzugeben. Hier tritt keine Abspaltung von  $CrO_3$  ein. Die ganze Form der Kurve spricht dafür, daß beim  $CrO_2$  auch ein Teil des Sauerstoffs im Gitter freibeweglich ist.

Andere Verhältnisse zeigt die Abbauisobare des  $Cr_8O_{15}$ , das schon bei  $145^\circ$  zerfällt, und den Sauerstoff, der einer höheren Konzentration als der Formel  $Cr_2O_3$  entspricht, schon früher abgibt, als das letzte von der Herstellung sich im Präparat befindliche Absorptionswasser. Es scheint das  $Cr_8O_{15}$  in  $Cr_2O_3$  erheblich löslich zu sein.

Ähnlich wie das  $CrO_2$  verhält sich das zuerst von Wöhler hergestellte  $Cr_5O_9$ , welches, wie die Abbauisobare zeigt, von  $470-505^\circ$  zerfällt, um bei letzterer Temperatur den weit aus größten Teil seines über der Zusammensetzung  $Cr_2O_3$  liegenden Sauerstoffs abzugeben. Auch hier scheint ein Teil des Sauerstoffs im Gitter des  $Cr_2O_3$  zu vagabundieren.

In vieler Hinsicht anders liegen die Verhältnisse bei den Oxyden des Antimons.

Die Abbauisobare des Antimonpentoxys zeigt den für feste Lösungen typischen Verlauf, auch die lange Einstellungsduer für die Gleichgewichte spricht dafür. Das Antimonpentoxid zer setzt sich schon bei etwa  $150^\circ$  und geht bei  $430^\circ$  in ein bisher unbekanntes Oxyd  $Sb_6O_{13}$  über. Es hat schon einen erheblichen Teil seines Sauerstoffs verloren, bevor es die letzten Anteile seines absorbierten Wassers abgibt. Der Zerfall von  $Sb_6O_{13}$  bei  $700^\circ$  und von Antimontetroxyd bei  $910^\circ$  sprechen wieder für teilweise im Gitter freibeweglichen Sauerstoff.

Zwischen Antimontetroxyd und Antimontrioxyd bestehen keine Zwischenoxyde, denn sowohl Ab- als auch Aufbaukurve geben hierfür keinerlei Anhaltspunkte.

Während es auf dem Wege des Abbaus beim Antimonpentoxhydrat nicht gelingt wasserfreies Antimonpentoxid darzustellen, ist das beim Arsenpentoxid wohl möglich.

W. Strecker, Marburg: „Die Stickstoffverbindungen von Selen und Tellur“.

Selenstickstoff ist zuerst von Wöhler und später von Espenschied erhalten worden, als sie trockenes Selentetrachlorid mit Ammoniak behandelten. Dann hat ihn Verneuil dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Selentetrachlorid in Schwefelkohlenstoff. Gemeinsam mit L. Claus habe ich die Einwirkung flüssigen und gasförmigen Ammoniaks auf alle Halogenide des Sels untersucht.

Dabei hat sich herausgestellt, daß der Selenstickstoff, für den wir die Formel  $Se_4N_4$  annehmen, leichter und sicherer erhalten wird, wenn man in eine Lösung von Selentetrabromid in Benzol oder Schwefelkohlenstoff Ammoniak einleitet. Das gleiche Produkt entsteht auch bei Umsetzung von Selenylchlorid

mit flüssigem Ammoniak unter Druck, während im offenen Gefäß ein Additionsprodukt von der Formel  $\text{SeOCl}_2 + 4\text{NH}_3$  sich bildet.

Selenchlorür liefert in ätherischer Lösung mit flüssigem Ammoniak ein Diselenstickstoffchlorid,  $\text{Se}_2\text{NCl}_4$ , während das Bromür ein Di-selen-zweifachstickstoff-bromid  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$  gibt. Läßt man auf Selenstickstoff, der in Schwefelkohlenstoff suspendiert ist, Brom einwirken, so bildet sich ein Selenzweifachstickstofftetrabromid,  $\text{SeN}_2\text{Br}_4$ , während bei der Bromierung im trockenen Zustand, wenn die gewöhnlich eintretende Explosion vermieden wird, das Ammoniumselenhexabromid  $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_8$  entsteht.

Durch Chlor wird der trockene Selenstickstoff in ein Selenstickstofftrichlorid,  $\text{SeNCl}_3$ , übergeführt.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Tellurtetrachlorid bei  $-15^\circ$  und unter Druck ist von Metzner eine Verbindung gewonnen worden, die er als Tellurstickstoff bezeichnet, und für die er die Formel  $\text{TeN}$  ableitet. Da diese Verbindung nach seiner Beschreibung ein Analogon zu dem Selenstickstoff zu sein schien, habe ich gemeinsam mit W. Ebert versucht, die für dieses Präparat ausgearbeitete Darstellungsmethode auf den Tellurstickstoff zu übertragen. So wurde zunächst versucht, das Produkt durch Einleiten von Ammoniak in Lösungen von Tellurtetrabromid zu erhalten. Diese Versuche hatten nicht das gewünschte Ergebnis, da es nicht möglich war, das bei der Reaktion sich bildende Ammonsalz zu entfernen. Das Auswaschen mit Wasser, das Metzner empfohlen hatte, erwies sich als unmöglich, da das entstandene Produkt sich bei Berührung mit Wasser entfärbte und zersetze.

Arbeitete man ohne Lösungsmittel bei  $0^\circ$  mit gasförmigem Ammoniak unter Bedingungen, die die Aufnahme des Ammoniaks durch Wägung zu verfolgen gestatteten, so kam man zu einem Additionsprodukt von der Formel  $\text{TeCl}_4 + 6\text{NH}_3$ , das völlig harmlos ist.

Bei Wiederholung der Versuche Metzners mit flüssigem Ammoniak unter Druck entstanden explosive Präparate, die äußerlich seiner Beschreibung entsprachen, in ihrem sonstigen Verhalten aber starke Abweichungen zeigten. Bequemer kam man zu diesem Produkt, wenn man mit der Temperatur auf  $-80^\circ$  herunterging, da dann unter normalem Druck gearbeitet werden konnte. Mit Hilfe eines besonders konstruierten Apparates gelang es dann, die Umsetzung des Tellurbromids mit flüssigem Ammoniak sicher zu bewerkstelligen und auch das Reaktionsprodukt durch erschöpfende Extraktion mit flüssigem Ammoniak vom Ammonsalz völlig zu befreien. Da das reine trockene Präparat sehr empfindlich gegen Stoß und Schlag ist, auch bei Berührung mit Wasser häufig detonierte, so wurden, um einen Aufschluß über seine Zusammensetzung zu erhalten, gewogene Mengen Halogenid mit großem Ammoniakküberschuß behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde gewogen und ebenso wie als Nebenprodukt entstehenden, durch Ammoniak ausgezogenen Ammonsalze. Neben diesen indirekten Bestimmungen wurden von den erhaltenen Präparaten auch direkte Analysen auf nassem Wege ausgeführt, soweit sie nicht durch vorzeitige Explosionen der Substanz vereitelt wurden.

Nach diesen Bestimmungen ist der so entstandene Tellurstickstoff der Hauptsache nach eine Verbindung von der Formel  $\text{Te}_3\text{N}_4$ . Beigemengt und nicht von ihm zu trennen ist ein halogenhaltiges Produkt, für das die Formeln  $\text{TeNBr}$  oder  $\text{Te}_3\text{NBr}_9$  oder auch  $\text{Te}_3\text{N}_2\text{Br}_6$  in Betracht kommen.

Die Reaktion ist somit als eine Ammonolyse aufzufassen, die, ebenso wie viele hydrolytische Spaltungen, nicht vollständig wird und wenigstens zwei Ammonolysenprodukte nebeneinander liefert. Die Trennung dieses Gemisches ist bis jetzt infolge der Unlöslichkeit des Präparates und seiner explosiven Eigenschaften noch nicht möglich gewesen.

A. Stock, Berlin-Dahlem: „Die Darstellung des Berylliums“.

Vortr. macht nähere Angaben über die von ihm gemeinsam mit dem verstorbenen Prof. H. Goldschmidt, mit P. Praetorius und O. Priess durchgeführte elektrolytische Darstellung kompakten Berylliums, über die Reinigung des Ausgangsmaterials, insbesondere die Befreiung von Aluminium, und über die quantitative Bestimmung von sehr

wenig Aluminium neben viel Beryllium. Vgl. die kurze Mitteilung auf der Stuttgarter Hauptversammlung, Z. f. ang. Ch. 34, 215 [1921]; eine ausführliche Darstellung erscheint demnächst in den Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.

Die Elektrolyse wird bei  $1350^\circ$ , oberhalb des Schmelzpunktes des Berylliums ( $1280^\circ$ ), in einem zugleich als Anode dienenden Graphittiegel (7 cm tief und weit) mit wassergekühlter Eisenkathode vorgenommen. Als Elektrolyt dienen Gemische von Fluoriden der Bruttoformeln  $\text{NaBeF}_3$ ,  $\text{BaBeF}_4$  und  $\text{BaBe}_2\text{F}_6$ . Stromstärke etwa 50 Ampere bei 80 Volt Klemmenspannung; äußere Erhitzung ist nicht nötig. Trotz der hohen Temperatur, die bisher wohl überhaupt noch nicht für Elektrolysen verwendet worden ist, verläuft die Elektrolyse ohne jede Störung, wie Lichtbogenbildung oder Metallvernebelung. Man erhält bei 9stündiger Elektrolyse etwa 50 g Beryllium in Form einiger kompakter, schlackefreier Reguli. Stromausbeute: anfangs 75—80 %, zuletzt 60 %; Ausbeute an metallischem Beryllium: 40—45 %, bezogen auf das angewandte Be. Das Metall ist — bei reinen Ausgangsmaterialien — sehr rein; es enthält einige Hundertstel bis Zehntel % Eisen, je nach dem Eisengehalt der Fluoride, dagegen Natrium und Barium nicht oder nur in Spuren. Die mit allen Vorsichtsmaßregeln in der Vakuumapparatur ausgeführte Bestimmung des mit Salzsäure entwickelten Wasserstoffs (empfindlichste Reinheitsprüfung, da Beryllium von allen Metallen das kleinste Äquivalentgewicht [4,5] besitzt und daher die größte Wasserstoffmenge entwickelt) ergab z. B.: 28,91 mg Metall lieferten 71,8 ccm Wasserstoff ( $0^\circ$ , 760 mm); berechnet: 71,83 ccm.

Somit läßt sich das bisher, besonders in kompakter Form, nur schwierig zu erhaltende Beryllium jetzt verhältnismäßig leicht darstellen. Dieser Aufgabe und dem eingehenderen Studium des Metalles und seiner Legierungen unterzieht sich eine „Beryllium-Studiengesellschaft“, deren geschäftliche Leitung bei der Siemens & Halske A.-G. liegt. Das Darstellungsverfahren ist im Inlande (D. R. P. 375 824) und Auslande durch Patente geschützt. Von der Firma Siemens & Halske werden Berylliumproben für chemische und physikalische Forschungszwecke abgegeben.

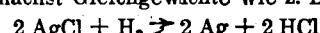
Vortr. zeigt eine größere Menge von der Beryllium-Studiengesellschaft gewonnenen Berylliums vor.

A. Stock, Berlin-Dahlem: „Fettfreies Quecksilberventil mit porösen Glasplatten“.

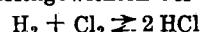
Vortr. zeigt ein neues Quecksilberventil, das bei chemischen und physikalischen Hochvakuumarbeiten an Stelle gewöhnlicher Hähne zu verwenden ist. Der gasdichte Abschluß wird durch gas-durchlässige, quecksilber-undurchlässige Plättchen aus der neuerdings vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen. hergestellten, porösen, mit Glas zu verschmelzenden Glasfiltermasse bewirkt. Die Ventile haben gegenüber den bekannten Glasschwimmer-Quecksilberventilen, deren übrige Vorteile (dauernd dichter Schlüß, Vermeidung von Fett, zuverlässiger Ausschluß jeder Spur Luft und Feuchtigkeit) sie ebenfalls besitzen, den besonderen Vorteil, daß sie sich auch bei starkem einseitigen Überdruck sofort öffnen lassen.

K. Jellinek, Danzig-Langfuhr (nach gemeinsamen Versuchen mit R. Uloth): „Über die Affinität von Metallen zu Chlor“.

Die Affinität der Metalle Ag, Cu, Pb, Co, Ni, Cd und Mn zu Chlor wurde durch ein Bereich von  $300-800^\circ$  in der Weise ermittelt, daß zunächst Gleichgewichte wie z. B.



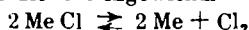
nach der Strömungsmethode gemessen wurden. Die Richtigkeit der Strömungsmethode wurde durch Vergleich mit den statisch gemessenen Reduktionsgleichgewichten von  $\text{AgCl}$  und  $\text{NiCl}_2$  kontrolliert. Durch Kombination der Reduktionsgleichgewichte mit den bekannten Gleichgewichten der Reaktion:



erhält man die Dissoziationsdrücke des zweiatomigen Chlors über dem zweiphasigen Gemisch aus Metall und Metallchlorid. Zeigt man noch die EMK von Ketten heran, die aus einer Metall- und Chlorelektrode bestehen, welche in die gesättigte Lösung oder in die Schmelze des Metallchlorids tauchen, so kennt man

die Chlordinosiationsspannungen des Metallchlorids über ein großes Temperaturbereich.

Kombiniert man die Gleichgewichte



mit dem in letzter Zeit von einer größeren Zahl von Beobachtern durch einen Temperaturbereich von  $1000^\circ$  gemessenen Gleichgewicht der Chlordinosiation:



so kann man auch die Spannungen des einatomigen Chlors über dem zweiphasigen Gemisch Metall-Metallchlorid ermitteln. Diese Spannungen sind bei den oben genannten Metallen in dem Temperaturbereich von  $0^\circ$  bis  $800^\circ$  viel größer als die des zweiatomigen Chlors.

An Hand des gewonnenen großen Zahlenmaterials läßt sich das Nernstische Wärmethoerem insbesondere bei Ag, Hg und Pb, für welche alle thermischen Daten vorliegen, mit großer Genauigkeit prüfen. Berücksichtigt man alle thermischen Daten (Bildungswärme, Schmelzwärme, Molekularwärme der festen und flüssigen Metalle und Metallchloride sowie des Chlors), so ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung des Nernstischen Theorems mit dem Experiment für einen großen Temperaturbereich und eine größere Zahl von Metallen.

Die chemische Konstante des einatomigen Chlors ergibt sich nach folgender Tabelle:

Stoff	Absolute Temperatur	C	Methode
AgCl	295	1,75	EMK
	813	1,69	
	913	1,68	
PbCl <sub>2</sub>	290	1,65	EMK
	833	1,62	
	923	1,65	

Mittel  $1,67 \pm 5\%$

Die chemische Konstante des zweiatomigen Chlors ergibt sich aus der Chlordinosiation und genannten Konstanten zu 1,97. Die Bildung von Metallchloriden aus den Elementen gehört nunmehr, wenigstens für die edleren Metalle, zu den thermodynamisch genauest bekannten Reaktionen. Die analoge experimentelle und theoretische Bearbeitung der Metallbromid- und -jodidbildung ist im Gange.

W. Manchot, München: „Über die Verbindungen des Kohlenoxyds mit Metallsalzen und ihre Beziehungen zum periodischen System“.

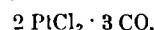
Der Vortr. berichtet von seinen Versuchen über die Kohlenoxyd bindenden Metallsalze. Im Anschluß an seine früheren Studien über die Verbindungen des Kohlenoxydes mit Kupferchlorür und Ferropentacyansalzen hat er unlängst gefunden, daß Silbersalze Kohlenoxyd in umkehrbarer Reaktion binden  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CO}$ . Dadurch entstand die Frage, ob nicht noch mehr Metalle Kohlenoxydsalze bilden. Die Aufmerksamkeit des Vortr. wurde auf die Platinmetalle gelenkt, da Schützenberger bereits 1868 Kohlenoxydverbindungen des Platins beschrieben hat, denen Fink 1898 solche des Palladiums hinzugefügt haben will. Neuere Versuche des Vortr. haben indessen ergeben, daß nur die Angaben von Schützenberger zutreffend sind, während Palladiumsalze unter den von Fink angegebenen Bedingungen keine Kohlenoxydederivate liefern. Die nähere Untersuchung zeigte vielmehr, daß Fink zweifellos ein stark platinhaltiges Palladiumpräparat verwendet haben muß. Dem Vortr. gelang es (mit J. König) Kohlenoxydverbindungen des Rutheniums darzustellen. Die Reaktion nimmt bei den Trihalogeniden des Rutheniums den Verlauf



Vom Osmium wurde die Verbindung  $\text{OsCl}_2(\text{CO})_3$  dargestellt. Auffallend ist die sehr feste Bindung des Kohlenoxydes in den Ruthenium- und Osmiumverbindungen. Beim Erhitzen verbrennen dieselben unter Abscheidung eines glänzenden Metallspiegels. Bei diesen beiden Metallen macht es keinen merklichen Unterschied, ob man trockenes oder feuchtes Kohlenoxyd zur Anwendung bringt. Anders ist das Verhalten des Iridiums. Die von dem Vortr. (mit H. Gall) dargestellte Verbindung  $\text{IrCl}_2(\text{CO})_2$  ließ sich nur bei peinlichstem Ausschluß

von Wasser erhalten und ist gegen Feuchtigkeit ganz außerordentlich empfindlich. Schon beim Herausbringen an feuchte Luft schwärzt sie sich.

Neuerdings hat der Vortr. ein Kohlenoxydderivat des Rhodiums dargestellt, welches durch sein außerordentlich schönes Kristallisierungsvermögen ausgezeichnet ist und im Gegensatz zu den Kohlenoxydderivaten der anderen Platinmetalle intensiv rote Farbe besitzt. Das Rhodium betätigt also auch hier die Eigenschaft, wegen der ihm sein Entdecker Wollaston 1803 den Namen gab. Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $\text{RhCl}_2 \cdot \text{RhO} \cdot 3 \text{CO}$ . Sie zeigt also Analogie mit der von Schützenberger beschriebenen Platinverbindung



unterscheidet sich aber von der letzteren in ihrer Zusammensetzung dadurch, daß zwei Chloratome durch Hydrolyse abgespalten sind, wie überhaupt Rhodiumsalze leicht der Hydrolyse unterliegen.

Damit wären von allen sechs Platinmetallen Kohlenoxydderivate bekannt, wenn sich nicht, wie schon bemerkt, die Angabe von Fink als irrtümlich herausgestellt hätte. Die verhältnismäßig leichte Reduktion der Palladiumsalze durch Kohlenoxyd läßt vermuten, daß auch von diesem Element Kohlenoxydverbindungen existieren. Das verschiedene Verhalten von Palladium- und Platinsalzen gegen Kohlenoxyd hat dem Vortr. die Möglichkeit gegeben, eine scharfe Trennung von Platin und Palladium durchzuführen.

Der Vortr. weist dann auf die Verteilung der Kohlenoxydderivate bildenden Metalle im periodischen System hin. Es fällt auf, daß diese Metalle sich sämtlich in der 8. und der unmittelbar anschließenden 1. und 2. Gruppe des Systems befinden. Wir haben eine erste Reihe, welche vom Eisen bis zum Kupfer reicht und in welcher früher nur von Kupfer Kohlenoxydsalze künstlich dargestellt werden konnten. Die zweite Reihe reicht vom Ruthenium bis zum Silber und in dieser waren bisher überhaupt keine Kohlenoxydderivate bekannt. Die dritte Reihe reicht jetzt vom Osmium bis zum Quecksilber. In dieser waren bisher nur für das Platin Kohlenoxydderivate bekannt. Der Vortr. rechnet indessen auch die von Schöller beschriebenen Kohlenoxydderivate des Quecksilbers hierher.

Ein besonderes Interesse hat noch die Frage, ob nicht auch das Gold Kohlenoxydderivate bildet, zumal seine Beziehungen zum Quecksilber ja in neuerer Zeit viel näher geworden sind. Nach den vorstehenden Versuchen des Vortr. weist beim Gold die Analogie sowohl in der horizontalen wie in der vertikalen Richtung des Systems auf die Existenz von Kohlenoxydderivaten hin. In der Tat ist es dem Vortr. (mit H. Gall) gelungen, eine Kohlenoxydverbindung des Goldes zu erhalten, deren Darstellung jedoch außergewöhnliche Schwierigkeiten bereitet. Die Reaktion beginnt schon unter  $100^\circ$  und liefert prachtvolle, farblose, stark lichtbrechende Nadeln, welche ganz außerordentlich empfindlich gegen Wasser sind und nur bei allerpeinlichstem Ausschluß jeder Feuchtigkeit erzielt werden können. Durch Wasser werden sie momentan unter Abscheidung von metallischem Gold zerlegt. Die Analyse führt zu der Zusammensetzung  $\text{AuClCO}$ , welche die Analogie mit dem Kupfer zum Ausdruck bringt.

Damit wurden also die Überlegungen des Vortr., nach welchen Beziehungen zwischen den Kohlenoxydverbindungen von Kupfer und Quecksilber bestehen, vollkommen bestätigt, indem auf Grund derselben Kohlenoxydderivate von sechs Elementen neu entdeckt worden sind.

G. Linck, Jena: „Über die Phosphor-Wismutreihe und einige andere eutropische Beziehungen“.

Zunächst wird aufmerksam gemacht auf die vom Vortr. vor dreißig Jahren aufgestellten, später weiter entwickelten Gesetze der Eutropie und auf die Beziehungen zwischen Kristallvolumen und spezifischem Gewicht polymorpher Modifikationen eines Stoffes, wie auch auf das vergleichbare Kristallvolumen bei eutropischen Substanzen (vgl. G. Linck, Grundriß der Kristallographie, 5. Aufl. Jena 1923).

Diese Kristallvolumina KV\* stehen im rationalen Verhältnis und im gleichen Verhältnis zueinander wie die Molekularvolumina und die röntgenographisch bestimmten Elementarvolumina.

Die Produkte aus den Kristallvolumen und dem spezifischen Gewicht stehen bei Polymorphen im einfachen rationalen Verhältnis zueinander. Ebenso stehen die Produkte aus dem Elementarvolumen und dem spezifischen Gewicht in einfachem rationalen Verhältnis und in diesem Falle entspricht die Verhältniszahl der Anzahl der im Elementarvolumen enthaltenen Atome oder Moleküle.

Im zweiten Teil des Vortrags wird auf Beziehungen zwischen der Kernladungszahl und dem Volumen aufmerksam gemacht. Nennt man die Kernladungszahl in einer eutropischen Reihe der Elemente  $Z$ , die  $\sqrt[3]{-}$  aus dem korrigierten Kristallvolumen  $r$ , so stehen die Werte  $k = \frac{r^2}{Z}$  in einfacherem rationalen Verhältnis und es ist  $k_1 + k_3 = 2k_2$ .

Sind die Elemente einer Gruppe des periodischen Systems nicht eutropisch, so hat man beim schwersten Element die Kernladungszahl um einen rationalen Bruchteil zu vergrößern oder zu verkleinern, oder aber das korrigierte Kristallvolumen um einen rationalen Bruchteil zu verkleinern oder zu vergrößern, um das im vorigen Absatz Gesagte zu erreichen.

Bei Ionengittern muß man, um ein gleiches Verhältnis zu erlangen, die Kernladungszahl des schwersten positiven Ions um einen rationalen Bruchteil verkleinern, und zwar bei zwei negativen einwertigen Ionen um halb so viel als bei einem zweiwertigen negativen Ion oder bei einem einwertigen negativen Ion um halb so viel als bei einem zweiwertigen negativen Ion.

Eine Erklärung dieser Tatsachen ist noch nicht gelungen, doch erscheint es wahrscheinlich, daß sie mit der Valenzbeteiligung und mit den Kräften zusammenhängen, welche den festen Körper zusammenhalten. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Bei dieser Gelegenheit werden einige neue röntgenographische Bestimmungen z. B. an Arsen und Phosphor mitgeteilt und auf die Anwendung der Tatsachen zur Bestimmung und Kontrolle der spezifischen Gewichte und der Elementarvolumina hingewiesen.

#### F. Hein, Leipzig:

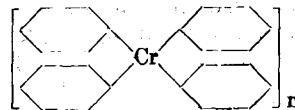
##### a) „Zur Kenntnis der Metallalkyle“ (mit Fr. A. Segitz).

Der Vortr. berichtet über neue Versuche betreffs der Salznatur der Alkalialkyle. Die Auffassung dieser Verbindungen als Salze war dadurch sehr wahrscheinlich geworden, daß gezeigt werden konnte, daß die Alkylderivate des Li, Na und K in verschiedenen Metallalkylen wie Zinkäthyl, Aluminiumäthyl und Zinkpropyl gelöst den elektrischen Strom zum Teil beträchtlich leiteten, und daß diese Lösungen elektrolysiert werden konnten (vgl. die früheren Untersuchungen El. Ch. 28 [1922] u. Z. anorg. u. allg. Ch. 141 [1924]). Der mit Rücksicht auf die zum Teil begrenzte Mischbarkeit der Alkalialkyle mit den Lösungsmitteln mögliche Einwand, daß in den leitenden alkalireichen Schichten nicht das Alkalialkyl, sondern das lösende Metallalkyl dissoziert sei, war durch Überführungsversuche entkräftet worden. Die Vermutung, daß die bisher noch nicht als Lösungsmittel benutzten Metallalkyle eventuell besondere Verhältnisse bedingen könnten, wurde nun dadurch hinfällig, daß gezeigt werden konnte, daß auch die von P. Walden als typische Normalelektrolyte erkannten Tetraalkylammoniumjodide sich in den genannten Metallalkylen unter Bildung leitender Lösungen auflösten. Hieraus, aus den ähnlichen Lösungsscheinungen und aus den der Größenordnung nach übereinstimmenden molekularen Leitfähigkeiten ergab sich, daß die Alkalialkyle tatsächlich Salze, wahrscheinlich sogar von dem ausgesprochenen Charakter der Alkalihalogene darstellen, die in den allem Anschein nach nur schwach ionisierend wirkenden Metallalkylen mehr oder weniger polymer gelöst sind. Eine weitgehende Analogie mit den von Plotnikow untersuchten Lösungssystemen  $\text{NaBr}/\text{AlBr}_3$  und  $\text{KBr}/\text{AlBr}_3$  sprach auch für diese Schlußfolgerung.

Anschließend wurden die Versuche über die chemische Aktivität der anodisch entladenen Alkyradikale, die bisher an der Auflösung von Zn und Pb erkannt war, noch auf andere Metalle ausgedehnt. Dabei wurde gefunden, daß auch Sb, Al, Cd, Bi, Ti und sogar Au bei der Elektrolyse von  $\text{NaC}_2\text{H}_5/\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  anodisch mehr oder weniger stark aufgelöst werden, Sb wie das Pb fast quantitativ der Theorie entsprechend, dagegen er-

wiesen sich die Metalle, die wie das Pt mit H. nur legierungsartig zusammentreten, als indifferent.

##### b) „Über das Tetraphenylchrom“ (Mit W. Eissner).



Unter den vom Vortr. hergestellten Phenylchromverbindungen ( $\text{Ar}_5\text{CrX}$ ,  $\text{Ar}_4\text{CrX}$ ,  $\text{Ar}_3\text{CrX}$ ) beanspruchen die Tetraphenylchromsalze ein erhöhtes Interesse einmal im Hinblick auf ihre eigenständige Bildung aus dem  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrOH}$ , dann wegen ihrer relativen Beständigkeit, die die Darstellung einer großen Zahl dieser Salze ermöglicht hat, und schließlich in bezug auf die Wertigkeit des Chroms. Dies sowie die weiterhin festgestellte starke Basennatur des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrOH}$  ließen die Kenntnis des auch aus anderen Gründen belangvollen Tetraphenylchroms wünschenswert erscheinen. Es ist nun nach längeren Bemühungen gelungen, den unbeständigen Körper durch Elektrolyse des Tetraphenylchromjodids in flüssigem Ammoniak in isolierbarem Zustand darzustellen. Das  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}]_n$  scheidet sich dabei je nachdem als kupferfarbiger oder rot-oranger kristalliner Belag ab, der leicht Diphenyl abspaltet, frisch niedergeschlagen aber restlos in Alkohol unter Bildung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrOH}$  löslich ist, und dessen Analysen der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$  entsprechen. Die Verbindung ist bemerkenswert erstens wegen der Farbe, die — gleich der des hydratisierten Hydroxyds und der Salze — darstellt, was für einen starken Chromophor die Substanz darstellt, und dann in bezug auf den Umstand, daß hier erstmalig eine Verbindung erhalten wurde, in welcher wohl sämtliche betätigten Valenzen des Chroms durch organische Reste abgesättigt sind.

#### A. Gutbier, Jena: „Kolloides Zink“.

##### F. Raschig, Ludwigshafen: „Chlormidodisulfosäure“.

Wenn man imidodisulfosaures Kalium  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$  mit einer Lösung von Natriumhypochlorit erhitzt, so ersetzt sich der Wasserstoff der Imidogruppe durch Chlor und es kristallisiert beim Erkalten das chlorimidodisulfosäure Kalium  $\text{ClN}(\text{SO}_3\text{K})_2$  in schönen großen Kristallen aus. Leider sind diese Kristalle nicht dauernd haltbar, sondern sie zersetzen sich in der Kälte langsam, in der Wärme weit schneller in der Weise, daß aus 3 Molekülen 1 Molekül Chlorstickstoff  $\text{NCl}_3$  austritt und die Reste sich zu 2 Molekülen nitrilotrisulfosärem Kalium  $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3$  zusammenschließen.

##### Fr. Fichter, Basel (Schweiz): „Oxydationen mit gasförmigem Fluor“.

Wie schon kurz berichtet wurde<sup>1)</sup>, gelingt es mit Hilfe von gasförmigem Fluor aus Kalumbisulfatlösungen kristallisiertes Kaliumpersulfat darzustellen. Diese Oxydation<sup>2)</sup>, die sich mit demselben Erfolg auch an Ammoniumbisulfatlösungen durchführen läßt, wurde in gründlicher Weise durchgearbeitet. Es hat sich dabei ergeben, daß die Vorgänge recht verwickelt verlaufen, indem außer den Persulfaten auch Sulfomonopersäure oder andere sauerstoffreiche und unbeständige Peroxyde bzw. Persäuren entstehen, die unter Entwicklung von ozoniertelem Sauerstoff rasch zerfallen; außerdem werden noch Salze der von Thorpe und Kirmann entdeckten<sup>3)</sup>, von W. Traube und seinen Schülern viel bearbeiteten<sup>4)</sup> Fluorsulfosäure gebildet. Eine ausführliche Publikation wird nach völligem Abschluß der Untersuchung erfolgen.

##### H. Menzel, Dresden (unter Mitwirkung von J. Meckwitz und W. Kretzschmar): „Die thermische Zersetzung der Alkaliperborate“ (mit einigen Demonstrationen und Versuchen).

Die untersuchten Alkaliperborate wurden im allgemeinen aus entsprechenden Monoboratlösungen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  und — außer bei Na — folgendem Ausfällen mit Alkohol gewonnen. Von den

<sup>1)</sup> Fr. Fichter u. K. Humpert, Helv. chim. acta 6, 640 [1923].

<sup>2)</sup> Schweiz. Patent 104 564, 104 906.

<sup>3)</sup> Z. anorg. Ch. 3, 63 [1893].

<sup>4)</sup> B. 46, 2525 [1913]; 52, 1272 [1919]; 54, 1618 [1921] usw.

**Monoboraten** selbst konnten bei gewöhnlicher Temperatur das Lithium- und Natriumsalz ( $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) rein und gut kristallisiert, Kaliummonoborat ( $\text{KBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) nur als zerfließliche kristalline Masse — nicht aber Ammon-metaborat infolge der starken Hydrolyse seiner Lösung erhalten werden. Versuche zur Darstellung des letzteren unter geeigneten Umständen sind im Gange. Unter den Perboraten unterscheidet man nach der von Riesenfeld angegebenen Probe, je nachdem, ob sie, in konzentrierte KJ-Lösung eingetragen, J<sub>2</sub> abscheiden oder Sauerstoff entwickeln, echte Persalze (Substitutionsprodukte von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Pseudo- oder Anlagerungsperborate, welche  $\text{H}_2\text{O}_2$  koordinativ bzw. als Kristallwasserstoffperoxyd binden.

Mit Hinblick auf beide Typen wurde dem Verhalten einiger Perborate beim Trocknen und Erhitzen nachgegangen.

F. Foerster hatte festgestellt, daß das charakteristische schwerlösliche  $\psi$ -Natriumperborat  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sich über Trockenmitteln oder rascher im warmen trocknen Luftstrom nahe bis zu einem Körper  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  entwässern läßt, und daß dieser bei höheren Temperaturen im Vakuum zwar nicht vollständig, aber weitgehend unter Annahme einer gelblichen, an das käufliche  $\text{Na}_2\text{O}_2$  erinnernden Farbe, zu einem Gebilde etwa der Bruttoformel  $\text{NaBO}_2$  weitertrocknet, welches mit Wasser stürmisch  $\text{O}_2$  entwickelt, während sein Gehalt an titrierbarem aktiven Sauerstoff und an  $\text{H}_2\text{O}$  nur mehr gering ist. Diesem labil gebundenen Sauerstoff wird durch die Schreibweise  $(\text{NaBO}_2)_2 \cdots \text{O}_2$  Ausdruck gegeben.

Lithiumperborat wurde als neuer Stoff von der Zusammensetzung  $\text{LiBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufgefunden. (Ein einmalig in der Literatur<sup>1)</sup> verzeichnetes Li-perborat  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 2/2\text{H}_2\text{O}$  konnte nie erhalten werden, auch erscheint uns diese Zusammensetzung unwahrscheinlich.) Es erweist sich durch die KJ-Probe überwiegend als  $\psi$ -Salz und verhält sich ähnlich wie das Natriumpseudoperborat: Über  $\text{P}_2\text{O}_5$  langsame, im Luftstrom bei  $60^\circ$  schnellere Trocknung bis etwa zum Körper  $\text{LiBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ; im Vakuum bei etwa  $120^\circ$  in lebhafter, die Masse durchziehender exothermer Reaktion weitgehende Entziehung des weiteren Moleküls Wasser. Die Substanz bleibt wohl nahezu weiß (vgl. das nur schwach gefärbte Lithiumperoxyd!), entwickelt aber mit Wasser lebhaft Sauerstoff. Auch hier geht der ursprüngliche aktive Sauerstoff eine labile Bindung  $\text{LiBO}_2$  ein, die durch Wasserzutritt oder Erhitzen über  $250^\circ$  unter  $\text{O}_2$ -Fortgang gelöst wird.

Das nach Girsewald gefällte Kaliumperborat  $\text{KBO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , immer ein Gemisch von echtem und Pseudopersalz von oft wechselnden Anteilen beider, verliert im Vakuum zwischen 100 und  $200^\circ$  den größten Teil seines Wassers, nimmt gelbliche, bisweilen sogar bräunliche Färbung (vgl.  $\text{K}_2\text{O}_4$ !) an, gibt dann mit Wasser aber nur in schwächerem Maße Aufbrausen von Sauerstoff. Der aktive Sauerstoff geht in eine eigenartige labile Verbindung  $(\text{KBO}_2)_2 \cdots \text{O}_2$  zu einem Teil über, der etwa dem Pseudosalzgehalt des Ausgangsproduktes entsprechen dürfte, analog dem Li- und Na-Salz. Ein wesentlicher Teil, der wohl dem ursprünglichen Gehalt an echtem Salz zuzuordnen ist, bleibt dabei titrierbar als aktiver Sauerstoff zurück. Weitere Temperaturerhöhung bewirkt keinen Übergang des letztgenannten Sauerstoffs in die erste Form, vielmehr einen fast parallel gehenden Rückgang beider Formen.

Ganz anders verläuft die Zersetzung des echten Ammon-perborates  $\text{NH}_4\text{BO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . Sein Wasser gibt es unter  $100^\circ$  nicht ganz vollständig und nur unter geringem  $\text{NH}_3$ - und Sauerstoff-Verlust ab. Rasch im Vakuum auf  $120^\circ$  gebracht, zerfällt es oft fast explosionsartig; bei vorsichtigem Anheizen unter der Saugpumpe verschwinden aus dem festen Stoff zunehmend  $\text{NH}_3$  und aktiver Sauerstoff; meist schon bei  $120^\circ$  bleibt nur mehr Borsäure mit wenig Ammonpolyborat und etwas Ammonnitrat übrig, ohne daß sich in merklichem Maße intermediar ein Körper mit der labilen, für Alkali- $\psi$ -perborate charakteristischen  $\text{O}_2$ -Bindung bildet. Bisweilen verzögert sich bei langsamem Temperaturanstieg auch die Reaktion, um dann zwischen  $135$  und  $140^\circ$  plötzlich lebhaft einzusetzen.

Die unter Umständen heftige Selbstzersetzungreaktion von  $\text{NH}_4\text{BO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  lenkte das Augenmerk auf die Zersetzungsgprodukte und den Reaktionsmechanismus. Arbeit-

<sup>1)</sup> B. Löwy, Soc. de Chim. de România 5, 85 [1923]; C. 1924 I, 1646.

tet man in evakuierten und dann zugeschmolzenen Gefäßen, so finden sich z. B. 50—55 % des bei  $120^\circ$  verschwundenen aktiven Sauerstoffs neben  $\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$  in der Gasphase wieder; der Rest ist verbraucht worden zur Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure und freiem Stickstoff. Es überlagern wahrscheinlich einander verschiedene Vorgänge: Die Abspaltung von aktivem Sauerstoff und  $\text{NH}_3$  und beider Aufeinanderwirken. Aus der Tatsache, daß man eine direkte Oxydation von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  bei so niederen Temperaturen nicht kennt, und daß in der Stickstoffbilanz der Zersetzungsversuche (N- und O-Bilanz lassen sich bis auf wenige Prozent genau aufstellen!) der gasförmige Stickstoff stets hinter dem im Ammonnitrat gebundenen etwas zurückbleibt, darf vermutet werden, daß im Beisein von freiem  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$  die Oxydation über  $\text{NO}, \text{NO}_2$  nach Ammonnitrit und mehr noch nach Ammonnitrat zu verläuft.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ist bei der Versuchstemperatur noch beständig, während  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  bereits in  $\text{N}_2$  und Wasser zerfallen ist; der freie Stickstoff dürfte somit diesen sekundären Ursprung haben. Die Untersuchung der inneren Oxydation des Ammonperborates wird unter veränderten Druck- und Temperaturbedingungen fortgeführt.

W. Klemm, Hannover: „Dichtebestimmungen an geschmolzenen Salzen“ (nach Versuchen von J. Rockstroh).

Nach einer Pyknometermethode wurden die Dichten folgender Salze im Schmelzflusse bestimmt:

$\text{AgNO}_3$	$\text{BeCl}_2$	$\text{ScCl}_3$	$\text{InCl}$	$\text{TlCl}$
$\text{KCl}$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{YCl}_3$	$\text{InCl}_3$	$\text{ThCl}_4$
$\text{CuCl}$	$\text{HgCl}$	$\text{LaCl}_3$	$\text{InCl}_3$	$\text{SnCl}_2$

Die für diese zum Teil stark feuchtigkeitsempfindlichen, zum Teil sublimierenden Salze erhaltenen Dichtewerte sind auf 0,2 %, in besonders ungünstigen Fällen auf 0,5—1 % genau.

Aus den Messungsergebnissen lassen sich unter Benutzung des vorhandenen Versuchsmaterials einige Schlüsse von allgemeiner Bedeutung ziehen. Die Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  der Dichten erweisen sich als nahezu konstant für einwertige Ionenschmelzen zu  $39 \cdot 10^{-5}$ , für zweiwertige zu  $19 \cdot 10^{-5}$ , während Molekülenschmelzen Werte von  $> 90 \cdot 10^{-5}$  zeigen. Diese letzteren haben also geringen Zusammenhalt, während bei einwertigen Ionenschmelzen sehr viel stärkere, bei zweiwertigen noch größere Kräfte wirksam sind. Li-Salze und Fluoride stehen zwischen ein- und zweiwertigen Schmelzen.

Die Ag- und Cu-Halogenide haben den  $\alpha$ -Wert der zweiwertigen Stoffe, die „Deformations“-kräfte wirken hier im wesentlichen verfestigend, nicht molekulbildend. Für  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{InCl}_3$  läßt sich eine mit der Wertigkeit steigende Tendenz zur Molekülbildung zeigen. Dabei ergibt sich im besonderen, daß  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$  im Schmelzflusse stärker dissoziert sind als die entsprechenden Cu-, Zn-, Ga- bzw. Hg-, Tl-Halogenide. Für die ungesättigten Halogenide vom Typus  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  usw. ergibt sich ähnliches — auch sie sind keine reinen Ionenschmelzen.

Der Verlauf der  $\alpha$ -Werte zeigt einen sehr innigen Zusammenhang mit dem Absolutwert und dem Temperaturkoeffizienten der elektrolytischen Leitfähigkeit — einwertige Ionenschmelzen leiten am besten und haben auch den größten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit; sowohl stärkere Kontraktionskräfte wie auch Molekülbildung wirken vermindernd auf beide Größen.

Der Quotient  $\frac{\text{Dichte flüssig}}{\text{Dichte fest}}$  steht ebenfalls in Beziehung zu den  $\alpha$ -Werten. Er beträgt bei  $\alpha$ -Werten von etwa  $39 \cdot 10^{-5}$  im Mittel 0,75, sowohl bei höheren wie auch bei tieferen  $\alpha$ -Werten ist er größer (gegen 0,87). Aus dieser Regelmäßigkeit fallen auffällig heraus:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{ThCl}_4$ , die sich alle beim Schmelzen auffällig stark ausdehnen. Diese Stoffe haben demnach im festen Zustande ein Ionengitter, während die Schmelze einen erheblichen Bruchteil an Molekülen enthält. Auch im sonstigen Verhalten stehen sie auf der Grenze zwischen Molekül- und Ionenschmelze.

W. Böttger, Leipzig: „Einige Fälle von induzierten Fällungen“ (nach Versuchen von K. Druschke).

Die Untersuchung betrifft einige Beispiele von induzierten Fällungen, die bei Sulfiden beobachtet worden sind, nämlich

das Mitausfallen von Eisensulfid in saurer Lösung (z. B. 3-n-HCl) beim Fällen von Kupferion mittels Schwefelwasserstoff und die eigenartige Wirkung, die gefälltes Kupfersulfid auf das Ausfallen von Zinksulfid zeigt, wenn jenes in einer sauer reagierende Lösung gebracht wird, aus der auch bei fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Zinksulfid mehr ausfällt. Wird das an Zinksulfid gesättigte Filtrat mit Kupfersulfid geschüttelt, so fällt eine erhebliche mit der Schütteldauer zunehmende Menge des in der Lösung enthaltenen Zinkions aus, und zwar bei höherer Temperatur wesentlich schneller als bei Zimmertemperatur.

Besonders eingehend ist der Fall Quecksilber-Cadmiumsulfid untersucht worden. Wie seit langem bekannt ist, zeigt ein aus einer Lösung von Quecksilber- und Cadmiumsalz hergestellter Sulfidniederschlag in der Hinsicht anomales Verhalten, daß das Cadmiumsulfid (im Gegensatz zu anderen Sulfiden der Kupfergruppe) dem Niederschlag durch Säuren nur unvollständig entzogen werden kann, wie andererseits auch Quecksilbersulfid (nach den Feststellungen von Polstorff und Bülow) durch Alkalisulfid und Alkalihydroxyd nur teilweise in Lösung gebracht werden kann. Durch sehr eingehende Untersuchung dieses Falles ist klargestellt worden, daß das anomale Verhalten nicht auf das Vorhandensein von Komplexen in der Lösung vor dem Fällen zurückgeführt werden kann.

Um die Ursachen für das Verhalten des durch Fällen erhaltenen Quecksilber-Cadmiumsulfidgemisches näher zu ergründen, sind auf diesen Fall auch die Hilfsmittel der röntgenographischen Untersuchung (Methode Debye-Scherrer) angewendet worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß keine neuen Linien, die für das Vorhandensein eines neuen Komplexes sprechen würden, auftreten. Man hat sich das anomale Verhalten des gefällten Mischsulfids nach einer im Meinungsaustausch mit Herrn Geh.-Rat Rinne entstandenen Auffassung wahrscheinlich so zu erklären, daß während der Fällung (im *statu nascendi*) eine Verwachsung infolge kristallographischer Adsorption eintritt, die nur auf die aneinander grenzenden Schichten beschränkt ist, so daß der selbständige Charakter der beiden Sulfide in optischer Hinsicht erhalten bleibt. Vorbedingung für das Stattdessen einer derartigen Verwachsung ist das Obwalten weitgehender Ähnlichkeit in der Gitterstruktur der beiden Sulfide, was sich im vorliegenden Falle tatsächlich hat bestätigen lassen.

Als weiteres Ergebnis dieser Untersuchung in analytischer Hinsicht ist noch die Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfochlorid ( $Hg_2S_2Cl_2$ ), in welcher Form es auch von Cadmium, Blei, Wismut, Antimon und Zinn getrennt werden kann, und die genaue Festlegung der Arbeitsbedingungen für die Trennung des Quecksilbers vom Kupfer aus Cyanidlösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff zu nennen.

R. Fricke, Münster i. W.: „Über das komplexchemische Verhalten des Berylliums“.

Das Beryllium nimmt unter den Metallen eine interessante Sonderstellung ein. Es ist neben dem Lithium das einzige Metall in der ersten 8-ter-Periode. Lithium und Beryllium sind die Metalle mit den kleinsten Ordnungszahlen (3 und 4) und gleichzeitig die einzigen, welche Ionen vom „Heliumtypus“ bilden. Nun unterscheidet sich aber das Beryllium wieder ganz wesentlich vom Lithium, z. B. durch die doppelte Ladung seines Ions, durch Atomvolumen, spezifische Wärme usw. Beryllium hat von allen Metallen die kleinste spezifische Wärme, das kleinste Atomvolumen (kleineres Atomvolumen haben nur noch die Nichtmetalle Bor und Kohlenstoff) und bildet sicher das kleinste aller metallischen Kationen. Bemerkenswert ist auch, daß Beryllium in seiner Horizontalreihe des periodischen Systems zwischen den Bildner eines salzartigen Hydrides (Li) und die Bildner gasförmiger Hydride (vom Bor an) eingeschoben ist, daß es aber selbst sicher keine stabile Verbindung mit Wasserstoff eingeht.

Das chemische, und zwar vor allem das komplexchemische Verhalten des Berylliums ist bisher noch relativ wenig erforscht, trotzdem theoretisch nach neueren elektrostatischen Anschauungen über Molekülbau gerade für das Beryllium ein besonders starkes Komplexbildungsbestreben zu erwarten wäre. Dies folgt aus dem besonders kleinen Ionenvolumen bei

doppelter Ladung und aus dem „Heliumtypus“ des Berylliums. Die doppelte Ladung bei besonders kleinem Ionenvolumen gewährleistet ein relativ starkes, positiv elektrisches Feld in der Nähe der Ionenschale. Der „Heliumtypus“ bringt ein relativ schwaches „Abstoßungspotential“ nach Born mit sich. Durch beides zusammen wird eine Bindung von negativ geladenen Ionen, resp. Molekülen mit elektrischem Dipolmoment unter besonders großer Annäherung an das Zentralatom ermöglicht, was wieder gleichbedeutend ist mit Vergrößerung der Affinität.

Stillschweigende Voraussetzung bei diesen Gedankengängen ist polarer Bau der verwandten Berylliumsalze, wenn auch vielleicht schon mit relativ stark deformierten Anionen. Die theoretische Berechtigung zu einer solchen Annahme für Berylliumhalogenide wurde im Verein mit einer vergleichenden Betrachtung chemischer und physikalischer Eigenschaften, sowie des Atom- und Ionenbaues in der ersten 8-ter-Periode des periodischen Systems besprochen.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen und mit Anschauungen von K. Fajans über das Wesen der Hydratation (resp. Solvatation)<sup>1)</sup> war denn auch schon früher nachgewiesen worden, daß das Berylliumion in wässriger Lösung offenbar das stärkst hydratisierte aller zweiwertigen Kationen ist<sup>2)</sup>. Es wurde nun weiter untersucht, ob das aus theoretischen Überlegungen und aus der starken Hydratation zu folgernde große Nebenvalenzbetätigungsbestreben des Berylliums sich auch in besonders leichter Bildung stöchiometrisch definierter Komplexe äußerte, und zwar zunächst unter Addition von Nichtelektronen.

In der Tat bestätigte sich auch dies. Anfänglich auftretende Schwierigkeiten konnten auf die Gegenwart von Wasser als Ursache zurückgeführt werden. Letzteres lagert sich wegen seines relativ hohen Dipolmomentes derart energisch an das Beryllium an (vgl. oben), daß dadurch die meisten anderen Addenden verdrängt werden. Hielt man aber das Wasser fern, so erwies sich Beryllium als ein Komplexbildner von geradezu erstaunlicher Fruchtbarkeit, der z. B. bei Zimmertemperatur stabile, schön kristallisierende Verbindungen ohne weiteres auch mit solchen Stoffen einging, die sonst nur schwer oder fast gar nicht an Metallsalze angelagert werden, wie z. B. Aceton, Äther oder Benzol. Als Ausgangsmaterial diente dabei  $BeCl_2$ . Die meist gefundene Koordinationszahl des Berylliums war 4, und zwar wurden sowohl Anlagerungsverbindungen (mit zwei Addenden), als auch Einlagerungsverbindungen (mit vier Addenden) dieser Koordinationszahl hergestellt. Es gelang aber außerdem zu zeigen, daß das Beryllium unter besonderen Umständen offenbar auch koordinativ 6-wertig auftreten kann, und zwar in Einlagerungsverbindungen mit koordinativ zweiwertigen Addenden, deren beide an das Zentralatom sich anlagernde Gruppen sehr nahe beieinanderstehen (verwandt wurden Hydrazin und Phenylhydrazin). Die so hergestellten Verbindungen lassen Raumisomeren erwarten.

Als weitere Belege der hohen Additionsfähigkeit des Berylliumions gelang es schließlich noch, bei Zimmertemperatur vollkommen beständige, zum Teil schön kristallisierende Verbindungen herzustellen, deren Bau zwangsläufig nur so gedeutet werden konnte, daß dabei um eine erste Sphäre noch eine koordinativ gebundene zweite Sphäre (ebenfalls der Koordinationszahl 4) herumliegt (Anlagerungsverbindungen mit sechs zum Teil relativ recht großen Addenden), ein Verbindungstyp, dessen Vorkommen und Beständigkeit wohl einwandfrei von W. Biltz<sup>3)</sup> für Lithiumhalogenid-Ammoniakate bei Temperaturen unter 0° nachgewiesen wurde.

Über 20 der neuen, hauptsächlich zusammen mit F. Ruschhaupt und L. Havestadt hergestellten Berylliumkomplexe wurden demonstriert.

G. F. Hüttig, Jena: „Zur Systematik der festen Metall-Wasserstoffverbindungen. — (Studien zur Chemie des Wasserstoffes II)“.

Es werden die Ergebnisse der gemeinschaftlich mit F. Brodkorb an den Verbindungen des Wasserstoffes mit

<sup>1)</sup> Vgl. K. Fajans, Die Naturwissenschaften 9, 729 [1921].

<sup>2)</sup> R. Fricke u. H. Schützdeller, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 131, 180 [1923].

<sup>3)</sup> W. Biltz, Z. Elektrochemie 29, 351 [1923]. Vgl. auch A. Werner „Neuere Anschauungen“, 3. Aufl. [1913], S. 303 ff.

Calcium, Kupfer, Chrom, Natrium und Lithium vorgenommenen Experimentaluntersuchungen mitgeteilt. Unter möglichst vollständiger Berücksichtigung der bisherigen Literatur wird die Systematik der Verbindungen des Wasserstoffes mit den einzelnen Elementen behandelt. Man unterscheidet drei ideale Grenztypen von Wasserstoffverbindungen: 1. Die „gasförmigen Hydride“ (Wasserstoff meist vorwiegend positiv, Kristalle mit Molekülgitter), 2. die „metallartigen Hydride“ (legierungsartige Vereinigung der Metalle mit dem Wasserstoff), 3. die „salzartigen Hydride“ (Ionengitter, in denen der Wasserstoff negative, das Metall positive Ionen bildet). — Bei den beiden letzteren Typen ist der Wasserstoff teils „chemisch“ (im Gitter ortsfest), teils „osmotisch“ (im Gitter beweglich) gebunden. Diese beiden Anteile stehen miteinander sowie mit dem in der Gasphase darüber befindlichen Wasserstoff in einem, sich den jeweiligen Umständen anpassenden, kinetischen Gleichgewicht. Dadurch, daß die Lage dieser Gleichgewichte unter sonst gleichen Umständen bei den verschiedenen Elementen verschieden ist, sind diejenigen Elemente, deren Wasserstoffverbindungen sich den idealen Grenztypen am meisten nähern, im periodischen System durch solche Elemente verbunden, deren Wasserstoffverbindungen ihrem Charakter nach einen stetigen Übergang zwischen den Grenztypen darstellen. Bei Betrachtung des langzeiligen periodischen Systems ergibt sich folgende Verteilung: Die Affinität der Elemente, die „gasförmige Hydride“ bilden, zu Wasserstoff ist am größten bei den Halogenen und nimmt im allgemeinen in der Richtung über die Schwefel- und Phosphorgruppe zur Siliciumgruppe ab. In dieser zeigt bereits das Blei eine geringe Neigung legierungsartige Vereinigungen zu bilden. Diese letztere Neigung bleibt noch gering in der Ga-In-Tl-Gruppe und Zn-Cd-Hg-Gruppe, um erst in der nächsten Gruppe (Cu-Ag-Au) bei dem Kupfer zu einem deutlichen Betrag anzuwachsen. In der sich abermals links daran anschließenden Ni-Pd-Pt-Gruppe erreicht diese Art der legierungsartigen Wasserstoffbindung ein Maximum, um dann wieder in den nachfolgenden Kolonnen (Co-Rh-Ir und Fe, Ru, Os) stark abzunehmen und in der Mn- oder Cr-Mo-W-U-Gruppe wieder unter die Schwelle der Nachweisbarkeit zu sinken. Von da ab im periodischen System im gleichen Sinne weiterschreitend, gelangt man zu denjenigen Metallen, die salzartige Hydride bilden (V, Nb, Ta, dann Zr, Th, ferner die seltenen Erden, die Erdalkalien und dem sich diesen analog verhaltenden Lithium, schließlich die Alkalien). Die Neigung, die H'-ionen in ortsfesten Lagen zu binden, scheint bei den Erdalkalien und bei dem Lithium ein Maximum zu haben, während sie bei den beiderseits benachbarten Gruppen geringer ist; insbesondere dürften die Alkali-Hydride Prototype für eine osmotische Bindung der negativen Wasserstoffionen sein.

E. Sauer, Stuttgart: „Einwirkung von Kolloiden auf chemische Reaktionen“.

Gewisse Arten von Kolloiden üben auf den Verlauf chemischer und physikalischer Vorgänge eine charakteristische Wirkung aus. Hierher gehören organische Stoffe wie Eiweiß, Gelatine, Gummiarabikum u. a., die auch als Schutzkolloide von ausgezeichneter Wirkung sind.

Eingehend verfolgt wurde der Einfluß von Gelatine und Gummiarabikum auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Äthylacetatverseifung durch Natronlauge und bei der Methylacetatkatalyse durch Salzsäure, da diese Umsetzungen mit einer mäßigen, der Messung zugänglichen Geschwindigkeit verlaufen. Durch Bestimmung der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung ohne Kolloidzusatz und mit Kolloidzusatz und Vergleichung der beiden Werte konnte ein anschauliches Bild vom Einfluß des betreffenden Kolloids auf die Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden.

In beiden Fällen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Kolloiden herabgesetzt. Bei der Äthylacetatverseifung in Gegenwart von Gelatine tritt die Bildung von Natriumglutamat auf, wodurch die Konzentration des Hydroxylions verringert wird. Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit weist außerdem einen fallenden Gang auf, eine Erscheinung, die auf Abspaltung von Ammoniak aus der Gelatine zurückgeführt werden konnte.

Die Ursache für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methylacetatkatalyse durch Salzsäure ist darin zu

suchen, daß die Salzsäure aus dem Gummiarabikum, welches als Ca-Mg-Salz des sogenannten Arabins aufzufassen ist, dies letztere in Freiheit setzt. Das Arabin, als schwache Säure, ist weniger dissoziert als die Salzsäure; daher verringert sich die Konzentration des Katalysators, nämlich des Wasserstoffs. Die Folge davon muß ein Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit sein.

Ein Beweis für diese Annahme ließ sich folgendermaßen erbringen. Setzt man dem Reaktionsgemisch an Stelle des Gummiarabikums, also des Ca-Mg-Arabinats, von vornherein die freie Säure, das Arabin zu, das sich physikalisch kaum vom Gummiarabikum unterscheidet, dann bleibt die Depression der Reaktionsgeschwindigkeit vollständig aus.

Der reaktionshemmende Einfluß von Schutzkolloiden, wie Gelatine und Gummiarabikum, ist also durchaus nicht auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen. Man wird neben der physikalischen bzw. kolloidchemischen auch die rein chemische Wirkung nicht außer acht lassen dürfen.

H. Remy, Hamburg: „Über Absorption chemischer Nebel“.

Zur Erklärung der Erscheinung, daß die bei vielen chemischen Reaktionen auftretenden Nebel von manchen Stoffen auffallend schlecht absorbiert werden, sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. Die Versuche, über die der Vortr. berichtete, stellen außer Zweifel, daß von diesen Theorien die von H. Freyndlich vertretene, nach der die schlechte Absorbierbarkeit durch die geringe Beweglichkeit der Nebelteilchen bedingt ist, die die Berührung einer größeren Anzahl derselben mit den absorbierenden Stoffen verhindert, die richtige ist. Durch für Gase besonders geeignete Absorptionsmittel werden Nebel durchweg schlecht absorbiert; gute Absorption erfolgt dagegen durch Filter und dergleichen. SO<sub>3</sub>-Nebel werden durch 20%ige Kallauge schlechter absorbiert als durch reines Wasser. Ist jedoch den Nebeln Kohlendioxid beigemischt, so wird deren Absorption durch Kallauge bedeutend verbessert, da infolge der durch die Absorption des Kohlendioxys bedingten Verkleinerung der Gasblasen während ihres Durchtritts durch die Absorptionsflüssigkeit eine größere Anzahl Nebelteilchen mit der Flüssigkeit in Berührung gelangen. Trockene SO<sub>3</sub>-Nebel werden durch eine zur Hälfte mit Wasser gefüllte Drechselche Waschflasche noch schlechter zurückgehalten als durch eine ganz leere. Die früher schon festgestellte Tatsache, daß sich feuchte und trockene Nebel in vieler Hinsicht ganz verschieden verhalten, bestätigte sich bei den neuen Versuchen.

Die Versuchsergebnisse bieten auch Hinweise auf zweckmäßige Maßnahmen zur Beseitigung von Nebeln, die bei Laboratoriumsversuchen als störende Beimengung von Gasen auftreten.

H. Stintzing, Gießen (aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität): „Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im Natürlichen System für die Atommassen der Elemente“.

Man erklärt heute sowohl die von Element zu Element wechselnden chemischen Eigenschaften mit Hilfe der wechselnden Elektronenanordnungen nach Bohr als auch die periodisch wiederkehrenden ähnlichen Eigenschaften in den Familien des Natürlichen Systems durch geometrisch ähnliche Wiederkehr der Anordnung der Außenelektronen. Den Kern, der fast die gesamte Masse enthält, läßt man hierfür außer Betracht, obwohl alles chemische Geschehen nach Gesetzen erfolgt, welche in erster Linie von den Massen handeln. Der Grund hierfür liegt in der bisherigen Schwierigkeit einer experimentellen Kernforschung. Zwar haben die Kernzerstörungsversuche von Rutherford u. a. über die stoffliche Natur der Kerne ziemlich sicher gezeigt, daß die Materie vorzugsweise aus H- bzw. He-Teilchen bestehen dürfte. Daneben fand sich ein noch unaufgeklärter Stoff X, mit der Atommasse 3. Ferner haben die Massenspektrogramme Aitons fast restlos die Ganzzahligkeit der reinen Atommassen aller Elemente ergeben. Dadurch ist die Prout'sche Hypothese heute wieder neu erstanden und experimentell gestützt.

In welcher Weise aber die Elemente sukzessive etwa aus H-Bausteinen aufgebaut sein könnten, wie dabei die zahl-

reichen Isotopen entstehen, diese eigentlichen Kernstrukturfragen, konnte das Experiment noch nicht beantworten.

Man kann indessen für die Kernstrukturfragen, wie der Vortragende schon früher (Z. f. Ph. Ch. 107, S. 154 ff., 1923) zeigte, auf theoretischem Wege Anhaltspunkte gewinnen. Der Umstand nämlich, daß die periodisch wiederkehrenden ähnlichen Eigenschaften durch geometrisch ähnliche Wiederholung der äußeren räumlichen Anordnungen der Bausteine sich erklären lassen, wie dies jetzt mit Hilfe der Bohrschen Elektronenschemata geschieht, weist auf elementare geometrische Grundlagen hin, welche man in den sogenannten Polyederalzahlen besitzt. Die Polyedralzahlen sind arithmetische Reihen, deren Glieder geometrisch ähnliche Körper darstellen, welche in folgender Weise entstehen: Man baut so lange lauter gleiche Bau-Einheiten an eine erste Einheit an, bis wieder ein dem Grundkörper geometrisch ähnlicher Körper entstanden ist, usw. Die Zahlen, welche die Glieder der Reihe ausmachen, bedeuten also die Zahl der Einheiten, aus denen der Körper besteht.

Verucht man nun, solche Reihen im natürlichen System aufzufinden, so versagen sie alle, außer einer. Diese ist die Tetraederreihe: 1, 4, 10, 20, 35, 56, 84 usw. Die Ordnungszahlen der Elemente einer Familie bilden eine der Tetraederreihe parallel verlaufende Reihe und, was für unsere Frage ausschlaggebend ist, die Atommassen der Elemente einer Familie bilden gleichfalls eine Tetraederreihe.

Diese Zusammenhänge führen zu dem Versuch, die Atommassen aller Elemente und ihre Anordnung schematisch nach Tetraedergesetzen zu entwickeln. Und dieser Versuch gelang vollständig für das ganze System einschließlich der möglichen Isotopen. Hiernach haben die Edelgase einfache Tetraedergestalt. Die Elemente der 1. Gruppe entstehen dadurch, daß zum Edelgas 2 H-Teilchen symmetrisch in der 1. zweizähligen Symmetriearchse hinzutreten, analog die der 2. und 3. Gruppe durch Anbau zweier Einheiten in der 2. und 3. Symmetriearchse. Hiermit sind alle Anbaumöglichkeiten erschöpft. Dies geschieht erstmalig beim Element B = 11. Infolgedessen wird beim C ein neues Bauschema notwendig.

Auch das Element Kohlenstoff hat wieder ein einfaches Tetraederschema, nämlich in jeder der 6 Kanten des geometrischen Tetraeders sitzen 2 H-Teilchen; dadurch bleiben die Ecken selbst massefrei, zeigen aber, da stets drei Kanten zusammenlaufen, den Körper X<sub>3</sub> vorgebildet. Tatsächlich findet sich dies X<sub>3</sub> nur bei der Zertrümmerung von Elementen, die im System rechts vom C folgen. Die Elemente der 4.—7. Gruppe entstehen wieder durch Anbau von zwei Protonen (H-Teilchen) an das C-Tetraeder, wie die der 1.—3. Gruppe am He-Tetraeder. Bei F = 19 ist wieder jede Möglichkeit erschöpft. Bei 20 folgt wieder ein Edelgas, was gleichzeitig aus der Tetraederreihe zu folgern ist.

Die 2. Periode des Systems und der 1. Teil der dritten ergeben sich analog. Erst beim Eisen entsteht die auch sonst übliche Schwierigkeit. Nun zeigen die bisher genannten Bauten alle noch Hohlräume zwischen den Einheiten, die gleichfalls nach dem Tetraederschema angeordnet sind. Füllt man nun diese Hohlräume konsistent, so ergibt sich die richtige Atommasse für die Elemente der Eisengruppe, später auch für die seltenen Erden.

Mit den drei Typen: Edelgas-, Kohlenstoff- und Eisen-Tetraeder lassen sich folgerichtig alle Atommassen am richtigen Orte des natürlichen Systems entwickeln.

Wie aber lassen sich die Isotopen verstehen? Die einfachste und am wenigsten anfechtbare Annahme ist die, daß ein neues Proton im Zentrum des Kerns eingebaut wird, weil das die geringste Änderung der Eigenschaften nach außen bedingt. Infolgedessen können die Elemente der ersten Periode je 1 Isotope haben, dessen Masse um eine Einheit abweicht.

Vom Neon ab kann nicht nur ein Proton, sondern es können bis zu vier Protonen in Tetraedersymmetrie eingebaut werden. Daher ergibt sich für die ganze 2. Periode die Zahl der Isotopenmöglichkeiten zu 4 = 1 × 4. In den aufeinanderfolgenden Perioden steigt die Zahl der Möglichkeiten nach der Reihe 1 × 4, 2 × 4, 3 × 4 usw. In der Tat sind bereits bei zahlreichen Elementen Isotope mit Massen innerhalb dieses Rahmens bekannt. Wenn heute von manchen Elementen noch keine oder von vielen nicht alle Isotope bekannt sind, welche nach diesem Schema

möglich sind, so ist zu bedenken, daß wir noch im Anfang der Isotopenforschung stehen. Jedenfalls ist kein Isotop bisher bekannt, das von dem Schema nicht zugelassen ist.

Von physikalischer Seite lassen sich manche Bedenken gegen das Schema erheben, sobald man ihm den Charakter eines Modells geben will. Es wird zwar möglich sein, statische Kernmodelle nach diesem Schema zu erbauen. Aber sie sind sehr instabil. Zur Stabilisierung wird es eines dynamischen Zusammenhaltes bedürfen. Da jedoch die Kerne nicht als freie Massen, sondern als Atome aus Kern und Elektronen vorkommen, weist der Weg auf eine Verschmelzung mit den Bohrschen Elektronenschemata. Der Kern enthält diskrete, positiv geladene Massen in der Anordnung nach unserem Schema. Gehalten wird dieser durch die Wechselwirkung zwischen Massenanziehung und elektrostatischer Abstoßung seiner Protonen untereinander. Stabilisiert werden diese durch Elektronen, welche in Bohrschen Bahnen um einzelne oder Gruppen der diskreten Einzelteile laufen. Die Kernstruktur, also die Lagerung der Massenteilchen, ist sonach das Primäre, welches die Elektronenkonfigurationen bedingt. Und somit erklären sich die chemischen Eigenschaften primär aus Anordnungen der Massenteilchen im Kern und erst sekundär aus den Elektronenanordnungen. Letztere Überlegungen sind zwar rein spekulativ. In dem sie aber den Bohrschen Bahnen nur einen neuen Inhalt zu geben suchen, diese aber selber erhalten, sind sie kaum gewagter als die Bohrschen Vorstellungen selber. Hierüber wird die Physik der nächsten Jahre zu entscheiden haben.

Es fragt sich nun, ob die Chemie außer der prinzipiellen Befriedigung, die eine Atomtheorie auf Grund der Atommassen gewährt, außer der folgerichtigen Systematik für die Atommassen aller Elemente einschließlich der Isotopen, einen praktischen Nutzen von diesen Vorstellungen hat. Dieser liegt nach Ansicht des Vortragenden darin, daß man die Kernschemata, da sie auch die Elektronenschemata in geometrisch ähnlicher oder schematisch gleicher Weise bedingen, direkt zum Aufbau von Molekülen, von Gittern usw. verwenden kann.

Dies konnte der Vortr. an einer Reihe von Beispielen zeigen, die aus einer später zu veröffentlichten ausführlichen Arbeit vorweggenommen wurden.

Für die Molekülbildung kommt das Prinzip im Kosselschen Sinne zur Anwendung, daß stets Tetraederbauten mit vollen Ecken entstehen (Edelgaskonfiguration). Es werden also stets Elemente links vom C mit solchen rechts vom C Bindungen eingehen können. Dagegen können links vom C keine Doppelmoleküle (z. B. Na-Na) entstehen, weil sich die vollen Tetraederecken stören. Rechts vom C dagegen sind solche räumlich möglich. Daher O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>-Moleküle. Wir haben hier also einen Ansatz für den Unterschied der heteropolaren und homöopolaren Bindung.

An der Kohlenstoffchemie wird grundsätzlich nichts geändert, aber auch die Analogie für die Mehrfachbindungen O = O, N = N, N ≡ N wird begründet.

Daß sich kubische Gitter, insbesondere das vorherrschende Na-Cl-Gitter leicht aufbauen lassen, folgt aus der kubischen Symmetrie des Tetraeders. In einem Punkte des Gitters treffen dann acht Tetraederecken zusammen, von denen vier massenerfüllte und vier massenleere sind.

Für die Koordinationslehre ergibt sich zum ersten Male strukturell, warum grundsätzlich alle Elemente die Koordinationszahlen 4, 6, 8 haben können. Vier Partner ergeben die Tetraederecken oder -flächen, sechs ergeben die Tetraederkanten oder die drei zweizähligen Symmetriearchsen, die ja in den Kantenmitteln liegen, wodurch dann die sechs Oktaedercken zustande kommen, acht ergeben Tetraeder und Gegen-tetraeder in Würfelecken.

Auch für die physikalischen Eigenschaften ergeben sich Hinweise. Zeigten wir schon anfangs, daß wir mit den Erscheinungen der Atomzertrümmerung im Einklang stehen, so ist es für uns selbstverständlich, daß beim radioaktiven Alpha-Zerfall, also beim Weggang von vier Protonen in Gestalt eines He-Teilchens, das zurückbleibende Element zwei Gruppen nach links rückt. Aber auch die Ähnlichkeiten der physikalischen Eigenschaften, welche kürzlich Grimm [Bundsgesellschaft 1925 Darmstadt, siehe diese Zeitschr.<sup>1)</sup>] in dem sogenannten Verschiebungsschema der Nichtmetallhydride ver-

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 557 [1925].

wandte, finden hier eine strukturelle Stütze. Da die Elemente C, N, O, F das gleiche Grundtetraeder besitzen, muß ein Radikal ClI dem N sehr ähnlich sein, das ja ein C mit zwei Protonen ist. Besonders schön zeigt sich auch, daß NH<sub>4</sub> dem Alkaliatom ähnelt. Die vier H-Atome füllen das C-Tetraeder des N in den Ecken auf, und nun ist ein Pseudo-Edelgastetraeder mit zwei Protonen in der 1. Symmetriechse entstanden.

Sehen wir so, daß das neue Schema unseren alten Kenntnissen nirgends widerspricht, so eröffnet es bereits jetzt im Aufgangsstadium eine Reihe neuer Möglichkeiten. Sicher wird es aber auch bei der Isotopenforschung Dienste leisten und bei der Kernstrukturuntersuchung den experimentellen Arbeiten eine Hilfe sein. Hier wird es in letzter Instanz selber endgültig zu beweisen oder zu verwerfen sein.

H. Zocher, Berlin-Dahlem: „Über einige physikalisch-chemische Versuche mit den Blau'schen Komplexsalzen von H. Freundlich und V. Birstein“.

H. Beutler, Berlin-Dahlem: „Reaktionsleuchten und Geschwindigkeit einfacher Gasreaktionen“.

#### Nomenklatur-Aussprache.

Der vor einigen Wochen in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> erschienene (als Sonderdruck in den Händen der Anwesenden befindliche) vorläufige Bericht von R. J. Meyer und A. Rosenheim „Die Vorschläge der deutschen Nomenklaturkommission für anorganische Chemie“ wird von Stock kurz erläutert und ergänzt.

An der eingehenden Besprechung, die der genannten Kommission Richtlinien für die weitere Arbeit geben soll, beteiligen sich Biltz, Bloch, Diersche, Fresenius, Gubbier, Meyer, Müller, Pflücke, Remy, Richter, Ruff, Steche, Stock, Weitz. Sie führt im wesentlichen zu folgendem Ergebnis:

Die Nomenklaturvorschläge betreffen in erster Linie die wissenschaftlichen chemischen Veröffentlichungen. Für Schulen, volkstümliche Aufsätze u. dgl. sollen sie in keiner Weise bindend sein. Auch auf grundsätzlich widerstrebende Fachgenossen soll -- und kann --- kein Zwang zu ihrer Anwendung ausgeübt werden.

Der Mehrheit der Anwesenden erscheint es sprachlich richtiger, Symbolen und Formeln den Artikel „das“ zu geben, also z. B. „das HCl“ zu sagen, und nicht etwa „der HCl“ (unter Übersetzung der Formel in „Chlorwasserstoff“).

Im übrigen stimmt die Versammlung fast einstimmig zu.

An Einzelheiten seien aus dem Verlaufe der Aussprache noch angeführt:

1. Die Anregung von Steche, Göttingen, „Oxyd“ durch das richtige „Oxid“ zu ersetzen.

2. Die Bedenken von Biltz, Hannover, gegen den Vorschlag, NH<sub>3</sub> in Komplexen als „Ammoniak“ zu bezeichnen. Es gehe gegen sein Sprachgefühl, z. B. vom Abbau eines Diammoniaks<sup>2)</sup> zu einem „Monammoniak“ zu sprechen.

3. Pflücke, Berlin, weist darauf hin, daß das nächste Zentralblattregister die Stock'sche Wertigkeitsbezeichnung anwenden werde.

**Fachgruppe für organische Chemie.** Vors.: P. Walden, Rostock.

K. Brand, Gießen: „Beitrag zur Kenntnis basischer Triphenylmethanfarbstoffe“. (Nach gemeinsamen Versuchen mit A. Modersohn.)

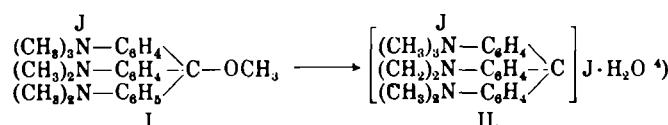
Vortr. hat gemeinsam mit A. Modersohn durch stufenweise Umwandlung der Dimethylaminogruppen des Malachitgrüns und Kristallviolets in quartäre Ammoniumgruppen den Übergang von den gegen Hydrolyse beständigen basischen Triphenylmethanfarbstoffen zu den höchst unbeständigen einfachen, auxochromfreien Triarylkationen hergestellt<sup>2)</sup>. Zur

<sup>1)</sup> 38, 713 (1925).

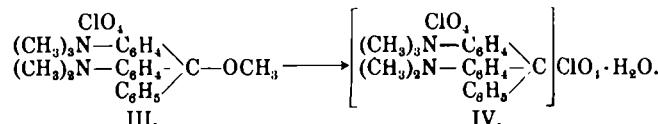
<sup>2)</sup> v. Baeyer und Villiger haben den umgekehrten Weg eingeschlagen, um die Verbindung zwischen einfachen Triphenylkarboniumsalzen und basischen Triphenylmethanfarbstoffen herzustellen; sie erhöhten die Beständigkeit der ersten durch Einführung von Methoxygruppen. B. 35, 3013 [1902]. In ähnlicher Weise verfuhr auch Kauffmann, B. 45, 781 [1912], Z. physik. Ch. 100, 240 [1922].

Herstellung dieser quartären Ammoniumsalze, die zwar zum Teil schon bekannt aber noch wenig untersucht worden sind<sup>3)</sup>, wurden die Methyläther des Kristallviolets und Malachitgrüns in Chloroform mit der entsprechenden Menge Dimethylsulfat versetzt und die entstandenen quartären Ammoniummethylsulfate, falls sie sich nicht selbst schon kristallin abschieden, in die schwerlöslichen und gut kristallisierenden Jodide oder Perchlorate übergeführt. Die quartären Ammoniumsalze aus Kristallviolett- und Malachitgrünmethylether sind in reinem Zustande farblos.

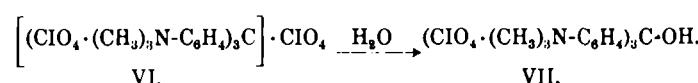
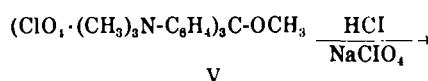
Behandelt man eine quartäre Ammoniumgruppe enthaltenden Kristallviolettmethylether (I.) mit Essigsäure und Jodkaliu oder aber mit Essigsäure und Natriumperchlorat, so erhält man das schon lange bekannte Jodgrün oder das diesem entsprechende Methylgrünperchlorat (II. und II. J · ClO<sub>4</sub>):



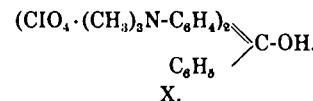
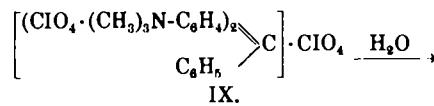
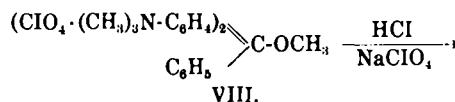
Der eine quartäre Ammoniumgruppe enthaltende Malachitgrünmethylether (III.) gibt bei der Spaltung mit Salzsäure in Gegenwart von Natriumperchlorat das in schön orangefarbenen Nadeln mit 1 Mol Kristallwasser kristallisierende Perchlorat der Formel IV:



Eine Verbindung mit zwei quartären Ammoniumgruppen konnte bisher aus dem Kristallviolettmethylether mit Sicherheit in größerer Menge nicht erhalten werden. Der drei quartäre Ammoniumgruppen enthaltende Abkömmling des Kristallviolets (V.) lieferte beim Kochen mit Salzsäure und Natriumperchlorat nicht das erwartete Perchlorat (VI.), sondern das aus diesem fraglos durch Hydrolyse entstandene Karbinol (VII.):



Ebenso verhält sich die zwei quartäre Ammoniumgruppen tragende Verbindung aus Malachitgrünmethylether (VIII.), welche statt des erwarteten Perchlorats (IX.) das diesem entsprechende Karbinol (X.) gibt:



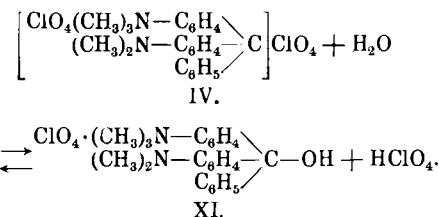
Die am Stickstoff vollständig methylierten Karbinole des Kristallviolets (VII.) und Malachitgrüns (X.) sind farblos, lösen sich aber in starken Mineralsäuren ähnlich wie das einfache, unsubstituierte Triphenylkarbinol mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser verschwindet; bei genügend hoher Kon-

<sup>3)</sup> Rosenstiel, Bl. (3) 13, 556, 567, 572, 573. C. r. 128, 264. B. 28, 148, 179 [1896]. — O. Doebele, B. 13, 2225 [1880]; 15, 236 [1882]. A. 217, 254 [1883]. — O. Fischer, A. 206, 134 [1881].

<sup>4)</sup> Jodgrün kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser.

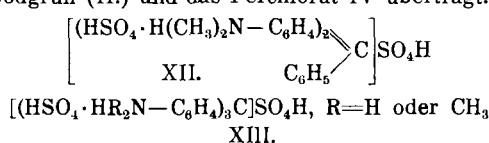
zentration scheiden die farblos gewordenen Lösungen das Karbinol wieder ab. Durch Überführung sämtlicher im Kristall-violett und Malachitgrün vorhandenen Dimethylaminogruppen sind also Karboniumsalze entstanden, deren Beständigkeit auf die der einfachen Triphenylkarboniumsalze herabgesunken ist.

Aber schon die Umwandlung der einen Dimethylaminogruppe des Malachitgrüns in eine quartäre Ammoniumgruppe setzt die Beständigkeit des hierbei entstandenen Salzes gegen Hydrolyse wesentlich herab. Die orangeroten Lösungen des Perchlorats IV in Wasser verbllassen bei langem Kochen vollständig, doch nehmen sie auf Zusatz von Überchlorsäure die orange Farbe wieder an. Kocht man die orangeroten Lösungen des Perchlorats IV mit Natriumacetat, so wird die Hydrolyse des Perchlorats IV vollständig und beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung scheidet sich das farblose Karbinol (XI.) ab.

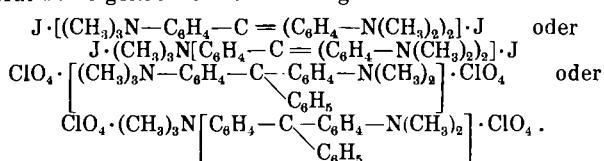


Die Absorptionskurve des Jodgrüns entspricht der des Malachitgrüns, sie zeigt dessen beide charakteristischen Bänder. Das Perchlorat aus Malachitgrün mit einer quartären Ammoniumgruppe IV, welches den Salzen des p-Dimethylaminotriphenylkarbinols entspricht, sieht wie diese orangefarben aus, und seine Lösungen geben eine Absorptionskurve, die der dieser Salze entspricht. Und die Lösungen der vollständig methylierten Karbinole des Kristallvioleths und Malachitgrüns in konzentrierten Mineralsäuren ähneln optisch den entsprechenden Lösungen von Triphenylkarbinol. Die quartären Ammoniumsalze von Kristallviolet und Malachitgrün zeigen mithin das nach der Auxochromregel zu erwartende optische Verhalten.

Weiterhin wurde noch die Frage geprüft, ob im Jodgrün und im Perchlorat IV das der quartären Ammoniumgruppe zugeordnete Jod oder  $\text{ClO}_4^-$  Bestandteil des betr. farbigen Karboniumkomplexes ist, wie das möglich wäre, wenn man die für die höchstsäurigen Salze des Malachitgrüns, Kristallvioleths und Parafuchsins vorgeschlagenen Komplexformeln (XII. u. XIII.<sup>5)</sup>) auf das Jodgrün (II.) und das Perchlorat IV überträgt.

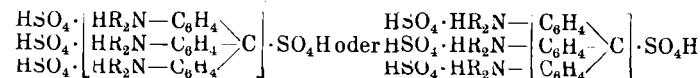
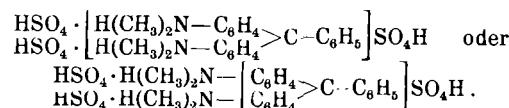


Aus salpetersaurer Jodgrünlösung fällt Silbernitrat sofort beide Jodatome quantitativ aus, ebenso werden in einer neutralen Jodgrünlösung beide Jodatome auf Zusatz von Natriumperchlorat sofort durch den Perchloratrest ersetzt, es fällt das schwerlösliche Methylgrünperchlorat aus (II.  $\text{J} = \text{ClO}_4^-$ ). Schließlich zeigen sowohl die Lösungen von Jodgrün als auch die des Perchlorats IV Leitfähigkeiten nicht von der Größenordnung zweijoniger, sondern von der Größenordnung dreijoniger Salze. Mithin müssen das der quartären Ammoniumgruppe des Jodgrüns zugeordnete Jod und der der quartären Ammoniumgruppe des Perchlorats IV zugeordnete Überchlorsäurerest in der äußeren Sphäre stehen, sie können nicht feste Bestandteile des komplexen Karboniums sein. Legt man den salzartigen farbigen Triphenylmethanabkömmlingen Komplexformeln zugrunde, so kommen für das Jodgrün und für das Perchlorat IV folgende Formeln in Frage:



Sinngemäß würden die höchstsäurigen Salze des Malachitgrüns, Kristallvioleths und Parafuchsins folgendermaßen zu formulieren sein:

<sup>5)</sup> A. Hantzsch, B. 54, 2610 [1921].



Diskussion: P. Walden, Rostock: Die Größe der Leitfähigkeitswerte ist wohl ein eindeutiger Beweis zugunsten der Ansichten des Vortr. Vielleicht wäre es zu raten, die Messung nicht bei 25°, sondern bei 0° auszuführen, um die Hydrolyse möglichst zurückzudrängen.

H. P. Kaufmann, Jena: „Eine neue Methode der Rhodanierung organischer Verbindungen“.

Setzt man Alkalirhodanide in wässriger Lösung mit Halogenen (Chlor, Brom) um, so entsteht primär freies Rhodan. Dieses fällt sofort der Hydrolyse anheim unter Bildung von Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure. Da die Hydrolyse unter geeigneten Bedingungen — starker Überschuß an Rhodanid, Gegenwart von reichlich Säure — verzögert wird, so lag die Möglichkeit vor, durch Zugabe von Halogenen zu einer angesäuerten Rhodanidlösung, die den zu rhodanierenden Stoff bereits enthält, die gewünschten Derivate des letzteren zu erhalten. Ein Beispiel: Rhodan soll an Phenol zu dem p-Rhodanphenol angelagert werden. Man löst mehr als die berechnete Menge Natriumrhodanid in einer Säure (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure), trägt das Phenol in die Lösung ein und läßt Brom unter Kühlung zutropfen. Folgende Reaktionen sind möglich:

- I.  $\text{Br}_2 + 2 \text{NaSCN} = (\text{SCN})_2 + 2 \text{NaBr}$
- II.  $\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_4\text{BrOH}$   
(oder weitergehende Bromierung)
- III.  $3(\text{SCN})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{HSCN} + \text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- IV.  $(\text{SCN})_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{HSCN} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{SCN})\text{OH}$

Es zeigte sich: Reaktion I verläuft sehr schnell; sie ist eine Ionenreaktion. II kommt daher bei einem Überschuß von Rhodanid nicht in Frage. Die Hydrolyse nach III erfährt bei den angewandten Versuchsbedingungen eine Verzögerung und IV verläuft schnell genug, um das entstandene Rhodan in Rhodanphenol umzuwandeln. Man kann also Rhodan aus sauren Rhodanidlösungen derart mit Brom in Freiheit setzen, daß es schneller mit gleichzeitig vorhandenen organischen Verbindungen reagiert als es der Hydrolyse anheimfällt, während Bromierungsprodukte nicht entstehen. An zahlreichen Beispielen wurde diese einfachste Rhodanierungsmethode erprobt: bei Verwendung von Äthylen und Acetylen, Styrol, Diphenylamin, Salicylsäure, Naphtholen, Naphthylaminen usw. Es zeigte sich weiter, daß diese Arbeitsweise mit nasziereinem Rhodan infolge der höheren Reaktionsfähigkeit des letzteren im Vergleich zu dem in organischen Lösungsmitteln allein gewonnenen freien Rhodan häufig mehrfach rhodanierte Derivate liefert. Auch andere Schwefelabkömmlinge sind über die Rhodanide zugänglich, ohne daß es immer nötig ist, diese zu isolieren. So erhält man durch Zugabe von Brom (oder Chlor) zu einer Natriumrhodanid enthaltenden Lösung von Antipyrin in Essigsäure und alkalisch machen der Reaktionsflüssigkeit sofort in bester Ausbeute das Bis(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolyl-4)-disulfid.

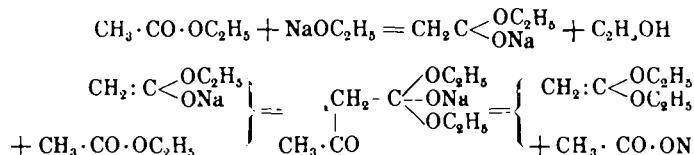
Diskussion: Reddelin, Leipzig-Wolfen: Anfrage nach den Reaktionsprodukten der Hantzschen Umlagerung; ist z. B. Tri-rhodan-anilin bekannt?

Weiter beteiligt sich an der Diskussion M. Lange, Höchstädt a. M.

H. Scheibler, Berlin-Lichterfelde: „Über das Diäthylacetat des Kohlenoxyds“.

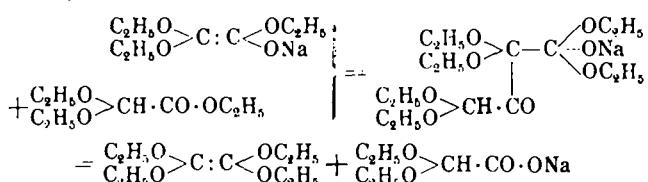
Enolisierbare Carbonsäureester, d. h. solche, die an dem der Estergruppe benachbarten Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom unmittelbar an Kohlenstoff gebunden enthalten, liefern mit Alkaliäthylat ein Kondensationsprodukt, das bei der Zersetzung mit Wasser die „Ketenacetalspaltung“ erleidet, so liefert z. B. Essigsäureäthylester hierbei Ketendiäthylacetat: <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 792 (1922).

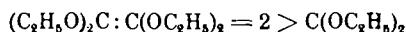


(Bei Behandlung des Kondensationsproduktes mit Säuren wird bekanntlich Acetessigester gebildet.)

Bei Übertragung dieser Reaktion auf Diäthoxyessigester war Diäthoxy-ketenacetal zu erwarten:



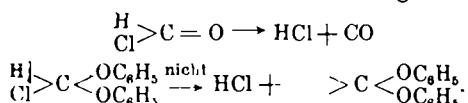
Das hierbei entstandene Reaktionsprodukt hat zwar die Zusammensetzung des Diäthoxy-ketenacetals, muß aber nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften (leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 77° unter Atmosphärendruck, hat dumpfen Geruch, ist stark giftig, zerfällt mit Wasser unter Bildung von Kohlenoxyd, das durch Palladiumchlorür nachweisbar ist) als eine Verbindung vom halben Molekulargewicht, als Kohlenoxyd-diäthylacetal, aufgefaßt werden.



Der spontane Zerfall des Diäthoxy-ketenacetals entspricht völlig dem Verhalten des hypothetischen Dikohlenoxyds O : C : C : O, das jedesmal dort, wo seine Entstehung zu erwarten war, sofort in molekulares Kohlenoxyd gespalten wurde.<sup>2)</sup>

Kohlenoxyd und Kohlenoxyd-acetal können in gewissem Sinne als „freie Radikale“ aufgefaßt werden, und zwar tritt hier der extreme Fall einer völligen Radikaldissoziation in die Erscheinung, da die dimolekularen Formen nicht existenzfähig sind.

Diskussion: Staudinger, Zürich: Die Beobachtung von Scheible ist in mehreren Richtungen auffallend, einmal sind Methylenverbindungen mit zwei Substituenten > CR<sub>2</sub> nicht bekannt, dann gelingt die Herstellung von > CO leicht aus Ameisensäure, während die Darstellung der Acetale aus entsprechenden Ameisensäurederivaten nicht möglich ist:



Weitz, Halle, fragt 1. darnach, ob das Mol.-Gew. der Substanz bestimmt ist. 2. Er weist darauf hin, daß die Zersetzungskinetik der CO-Verbindung der Salze von Platinmetallen nicht auf einer primären Hydratisierung des Kohlenoxyds zu beruhen braucht.

Walden, Rostock: Der Siedepunkt 77° für die Verbindung [C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] spricht wohl für eine relativ geringe Komplexität der Molekel. Es wäre aber vielleicht doch zu untersuchen, ob bei tiefen Temperaturen nicht Polymerisations- und Isomerisationsphänomene, bzw. Gleichgewichtslagen zwischen Derivaten mit zwei- und Derivaten mit vierwertigem C-Atom existieren.

Decker, Jena, weist auf die wahrscheinliche Farbung einer dimeren Form (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>C=C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> hin.

Scheible, Berlin-Lichterfelde, antwortet Weitz: Bei der Hydrolyse der Metallsalzverbindungen des Kohlenoxyds tritt Abscheidung des Metalls ein, und zwar auch in den Fällen, wo Kohlenoxyd keine Reduktionswirkung ausübt.

G. Scheibe, Erlangen: „Die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen, ihre Ursache und Anwendbarkeit“.

Bei der Untersuchung von Chromophoren in einer Reihe von Lösungsmitteln, z. B. Hexan, Äther, Äthylacetat, Äthylalkohol, Methylalkohol, Wasser, lassen sich drei Gruppen feststellen: 1. solche, deren Absorptionsbanden unbeeinflußt blei-

<sup>2)</sup> H. Staudinger und Anthes, B. 46, 1426 (1913).

ben; 2. solche, deren Banden in dieser Reihe von Hexan aus gerechnet steigende Verschiebung nach Ultravioletts erleiden und 3. solche, bei denen die Verschiebung in umgekehrter Richtung nach Rot erfolgt. Die zu 1. gehörenden sind meist besonders symmetrisch gebaut (Schwefelkohlenstoff, Benzol, Dimethylbutadien), die zu 2 und 3 gehörenden sind entweder von vornherein unsymmetrisch gebaut (Carbonyl-Gruppe) oder sind aus 1. durch Substitution mit polar wirkenden Gruppen (NO<sub>2</sub>, OH, NH<sub>2</sub>) oder Kupplung mit unsymmetrischen Chromophoren hervorgegangen.

Aus dem Verhalten der Banden in Gemischen (B. 58, 586 [1925]), der Beziehung ihrer Verschiebung zur Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel, und schließlich aus dem kryoskopischen Verhalten läßt sich die Ursache der Verschiebung in dem Einfluß der Felder des Chromophors auf die der Lösungsmoleküle erschließen.

Damit ist ein Mittel an die Hand gegeben, die Deformation von Molekülen in manchen Fällen nicht nur nachzuweisen, sondern auch die Gruppen anzugeben, die besonders beeinflußt werden. Hierzu ist eine Zuordnung der Banden nötig. Bei Phoron z. B. läßt sich das hohe Band bei 259 μμ der Äthylenbindung, das niedrige bei 374,7 μμ der Ketongruppe zuweisen. In den oben erwähnten Lösungsmitteln lassen sich die Banden leicht wiedererkennen, dagegen tritt in Schwefelsäure eine Verschiebung des Äthylenbandes bis 341 μμ ein, während das Ketonband verschwindet. Das Ketonband von Hexamethylaceton rückt in Schwefelsäure weit ins Ultraviolett (Bildung des Carbonyljons) und bestätigt so die genannte Zuordnung. Durch konz. Säuren werden auch symm. Chromophore manchmal stark deformiert (Benzol durch Schwefelsäure, induzierte Polarität).

Die Deformation der Moleküle wird vielfach herangezogen zur Erklärung der Wirkung von Katalysatoren. Bei Phoron läßt sie sich in Zusammenhang bringen mit der Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindung gegenüber Hydroxylamin, Semikarbazid und Wasser bei Gegenwart von Säuren. Nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit k mit der Aktivierungsenergie Q nach der Formel ln k = -Q/RT + b zusammenhängt und Q proportional der Schwingungszahl gesetzt werden kann, bei deren Absorption eben eine photochemische Zersetzung einsetzt, könnte man erwarten, daß eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Lösungsmittel und Katalysatoren mit der Verschiebung der Bande nach kleineren Schwingungszahlen und damit einer Verringerung von Q zusammenhängt. Hierzu wird man besonders geführt durch die Parallelität jener Lösungsmittelreihe mit der, die z. B. Menschenkunst bei seinen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln fand. Eine Durchrechnung zeigt jedoch, daß die Verschiebungen viel zu klein sind. Vielmehr muß man vor allem den durch Anlagerung des katalysierenden Moleküls bedingten räumlichen Verhältnissen, die sich in der Konstanten b ausdrücken (Scheibe) und die z. B. die Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Zusammenstöße bedingen, den Haupteinfluß zuschreiben. Dann wird auch bei Ultraviolettschiebung der Banden eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit verständlich.

Diskussion: Decker, Jena: Phoron- und Mesityloxyd geben mit Schwefelsäure Oxoniumsalze, die das Bild je nach dem Dissoziationsgrade beeinflussen werden.

Scheibe, Erlangen: Die Zersetzung von Phoron durch Säuren kann am sichersten auf optischem Wege ausgeschlossen werden. Sie ist bei Phoron in konzentrierter Schwefelsäure sicher ausgeschlossen worden.

Meerwein, Königsberg, weist darauf hin, daß der Äther unter den Lösungsmitteln eine Ausnahmestellung einnimmt, indem er die Halochromieerscheinungen zerstört. Es erscheint auffallend, daß bei den vorliegenden Untersuchungen diese Sonderstellung des Äthers nicht in Erscheinung tritt.

Scheibe, Erlangen: Eine Sonderstellung von Äther wurde wohl in einigen Fällen insofern gefunden, als kleine Umstellungen durch ihn in der Lösungsmittelreihe bei bestimmten Verbindungen auftreten. Doch sind sie nur ungewöhnlicher Größe.

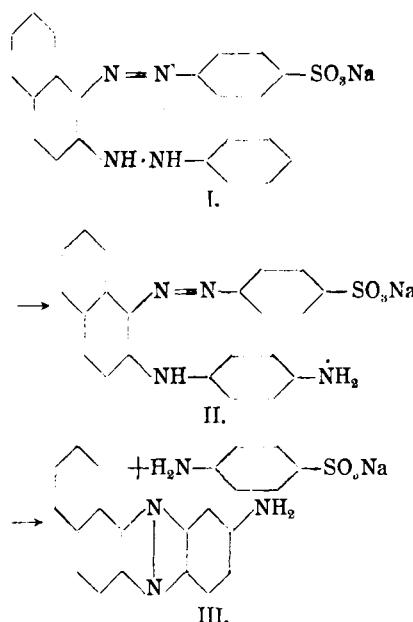
Walden, Rostock: Die Unregelmäßigkeiten, die man in der Reihe der Dielektrizitätskonstanten gerade bei Glycerin und Glykol beobachtet, können mit der anomalen Dispersion dieser Medien zusammenhängen. Die Länge der elektrischen Wellen

ist hierbei maßgebend, da in Abhängigkeit davon die D. K. des Glycerins etwa zwischen 15 und 56 schwankt.

Scheibe, Erlangen, antwortet: Die anomale Dispersion bei den OH-haltigen Körpern im Gebiete der elektrischen Wellen wurde dadurch zu umgehen gesucht, daß soweit als möglich mit statischen D. E. gearbeitet wurde.

H. Th. Bucherer, Charlottenburg: „Über die Sulfit-Reaktionen“.

Nach einleitenden Betrachtungen über den Mechanismus der Sulfit-Reaktionen, wobei er seine Bedenken gegenüber den unter Andern von Worosztoff und neuerdings von Raschig geäußerten Anschauungen zum Ausdruck bringt und hinsichtlich der Konstitution der von ihm entdeckten aromatischen Schwefigsäureester an der typischen Formulierung  $R \cdot O \cdot SO_3 Na$  festhält, berichtet der Vortr. über seine neueren Versuche betr. das Verhalten von Azofarbstoffen gegenüber dem Phenylhydrazin-Bisulfit-Gemisch, wobei, durch Vermittlung eigenartiger Zwischenprodukte, Arylhydrazino-Azofarbstoffe entstehen, die als Analoga der Glucosazone und wegen ihrer auffallenden Reaktionsfähigkeit Interesse beanspruchen. Bemerkenswert war bei den bisher untersuchten Arylhydrazino-Azofarbstoffen vor allem ihre Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren, die eine p-Semidin-Umlagerung, etwa im Sinne der Gleichung I → II:



wahrscheinlich macht. Allerdings sollte der Farbstoff II als Azofarbstoff eines arylierten  $\beta$ -Naphthylamins weiterhin, zumal beim Erhitzen mit Mineralsäuren, leicht und vollständig in ein Aminopheno-Naphthazin (III) überführbar sein, während bis jetzt diese Azinbase tatsächlich nur in verhältnismäßig geringer Ausbeute isoliert werden konnte. Um diese Frage der Semidinumlagerung zu prüfen, wurde das Phenylhydrazin durch die Phenylhydrazin-p-Sulfinsäure und das p-Tolylhydrazin ersetzt. Man gelangt dadurch zu Arylhydrazino-Azofarbstoffen, die der Erwartung entsprechend gegen Mineralsäuren beständig, d. h. infolge besetzter p-Stellung nicht mehr zur p-Semidin-Umlagerung befähigt sind.

Der zweite Teil des Vortrags betrifft die Einwirkung von Bisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin, eine Untersuchung, die vor Jahren den unerwarteten Anstoß zur Auffindung der Sulfit-Reaktionen gegeben hatte. Nach einem alten Patent von Fischesser & Co. soll auf die angegebene Weise eine 1,8-Naphthylendiamintrisulfinsäure entstehen, deren Konstitution bisher unbekannt geblieben war. Auf Grund der inzwischen erkannten, die Sulfit-Reaktionen beherrschenden Gesetzmäßigkeiten gelang es, den Nachweis zu führen, daß der Fischesser'schen Säure die Konstitution einer 1,8-Naphthylendiamin-2,4,5-trisulfinsäure zukommt, daß aber neben diesem 1,8-Naphthylendiaminderivat auch das infolge einer weitergehenden Einwirkung des Bisulfits zu erwartende sekundäre Umwandlungsprodukt, der  $\text{SO}_3$ -Ester der entsprechenden 1,8-Aminonaphthol-

trisulfinsäure, entstanden war. Außerdem wurde in nicht unerheblichen Mengen ein Nebenprodukt festgestellt, das durch seine auffallende Neigung zur Farbstoffbildung, sowohl beim bloßen Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (violett) als auch besonders rasch bei der Einwirkung von Ätzalkali (grünblau), selbst in der Kälte, theoretisches Interesse beansprucht.

Diskussion: Raschig, Ludwigshafen: Ich habe nicht eine allgemeine Erklärung für die Sulfitreaktion geben wollen, sondern wollte nur eine Anregung geben. Es steht fest, daß am Stickstoff sulfonierte Amidoverbindungen sich unter Umständen und der Regel zuwiderlaufend, so spalten, daß der Stickstoff am Schwefel haften bleibt, daß also Amidosulfosäure  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  sich abspaltet und ein Phenol an Stelle des erwarteten Amins übrig bleibt. Es schien nicht undenkbar, daß Sulfinsäuren, wie sie beim Sulfitprozeß als Zwischenprodukte entstehen, sich ähnlich verhalten.

Bucherer, Charlottenburg, weist nochmals auf den wesentlichen Unterschied zwischen Verbindung des Schwefeldioxys und der Schwefelsäure hin und auf die Tatsache, daß Keton-Bisulfitverbindungen, die gegen Säuren beständig sind, nicht bekannt sind.

H. Staudinger, Zürich: „Über die Konstitution der hochpolymeren Substanzen, Kautschuk usw.“ (Vortrag erscheint demnächst in dieser Zeitschrift in extenso.)

Diskussion: Hock, Gießen: Für die vorgetragene Kettentheorie können auch physikalische Stützen beigebracht werden, die ich in der von mir aus dem physikalischen Verhalten des Rohkautschuks abgeleiteten und durch mechanische Aufspaltung gedehnten Kautschuks experimentell erzielten Faserstruktur erblicken möchte. Ich möchte Prof. Staudinger um seine Meinung fragen, ob die zwischen den gerichteten Molekülketten von mir angenommenen van der Waalschen Kohäsionskräfte wohl identifiziert werden können mit gewissermaßen chemischen Valenzkräften, die zwischen den von Ihnen angenommenen Riesenmolekülen dann wirksam werden. Staudinger antwortet: In diesem Gebiet verschwindet der Unterschied von Assoziation und Polymerisation. Die chemischen Kräfte werden den physikalischen gleich, darum ist die Ansicht von Hock durchaus berechtigt.

Pummerer, Erlangen: Die Annahme, daß eine lange gesättigte Kohlenstoffkette nach Art des Hexaphenyläthans an irgendeiner Stelle der Kette unter Bildung von dreiwertigen Kohlenstoff dissoziert, wird als unwahrscheinlich bezeichnet. Der Zusammenhalt der Makromoleküle kann auch mit den Eigenschaften der Doppelbindung, durch Polymerisation oder (reversibel) durch Assoziation erklärt werden.

Staudinger, Zürich: Bei der Nomenklatur ist zu beachten, daß Übergänge vorhanden sind. Sicher muß eine C-Kette bei zunehmender Länge leichter dissoziieren, so daß schließlich bei gewöhnlicher Temperatur der Zerfall eintritt.

Ruff, Breslau: Man hat sich allzusehr daran gewöhnt, bei den Reaktionen des Kohlenstoffatoms nur mit gerichteten Einzelvalenzen am Einzelatom zu rechnen. Das Studium des amorphen Kohlenstoffs und seines Adsorptionsvermögens hat mir nahegelegt, auch mit Einzelvalenzen zu rechnen, welche von Atomkomplexen ausgehen, wie dies in der anorganischen Chemie schon immer geschehen ist. Ich habe in meinem Vortrage über den amorphen Kohlenstoff hier deshalb betont, daß man an die Stelle der ungeordneten, ungesättigten Einzelatome mit einer freien Valenz auf etwa 12 gesättigte Atome, auch Atomkomplexe setzen könne, welche den gleichen Voraussetzungen entsprechen.

Es wird sich vielleicht empfehlen, bei Assoziationen, wie den geschilderten, die Reaktionsbilder gleichfalls unter Zuhilfenahme von „Komplexvalenzen“ zu zeichnen.

Brass, Reutlingen: Die Bromaddition, durch die der Vortr. die freien Endvalenzen der geöffneten langen Kohlenstoffketten hochmolekularer Stoffe nachweist, müßte sich ersetzen lassen, durch die Addition von Triphenylmethyl. Auf diese Art müßte es gelingen, Trümmer des einen hochpolymeren Stoffes (Metastyrol) zu vereinigen mit Trümmer des anderen (Hexaphenyläthan).

Walden, Rostock: Vielleicht darf darauf hingewiesen werden, daß bei typischen binären Salzen (alkylierten Ammoniumhalogeniden) durch die Wahl des Lösungsmittels alle Stufen der Assoziation bzw. Dissoziation der Salzmolekel durchlaufen werden können: von einfachen Ionen in wässriger und alkoholischer Lösung bis zu schaumbildenden (kolloidähnlichen) stark viskosen Molekülen in Chlorkohlenwasserstoffen. Es würde sich vielleicht auch empfehlen, optisch-aktive organische Verbindungen, die zu Polymerisationen neigen (wie z. B. die Ricinolsäure) als einfache Modellstoffe zu verwenden, weil durch Messung des Drehungsvermögens ein weiteres Kennzeichen für die Polymerisationsvorgänge gegeben wäre. Die von dem Vortr. entwickelte Hypothese der Bildung von Molekulargebilden mit langgestreckten Ketten, kann als Arbeitshypothese sehr wertvoll sein und darf keineswegs abgelehnt werden.

K. Brass, Reutlingen: „Über das Verhalten von Leukoverbindungen zur Cellulose“.

Für das Zustandekommen und für das Wesen der Küpensärbungen auf Baumwolle ist das Verhalten der Leukoverbindungen der Küpenfarbstoffe zur Cellulose von ausschlaggebender Bedeutung. Darüber hat der Vortr. schon früher Versuche angestellt. Nunmehr wurde das Problem von einem neuen Gesichtspunkt aus studiert, indem hinsichtlich der Leukoverbindung scharf unterschieden wurde zwischen der freien Küpensäure und ihrem Alkalosalz. Dies erlaubte ein besonderer Apparat, in welchem alle Verrichtungen des üblichen Färbeverfahrens und Abweichungen davon in jeder beliebigen Gasatmosphäre ausgeführt werden konnten. Nebenher ließen unter normalen Bedingungen stehende Kontrollversuche. Untersucht wurden vorderhand die Leukoverbindungen bestimmter Farbstoffe der Indanthrengruppe.

Die in Kohlendioxydatmosphäre mit kochender Seifenlösung behandelten Leukofärbungen (Cellulose + Küpensäure) erwiesen sich als vollkommen echt. Daraus muß geschlossen werden, daß die freie Küpensäure eine feste Bindung mit der Cellulose eingeht. Wurde hingegen die mit der Lösung des küpensauren Alkalis behaftete Cellulosefaser der Einwirkung der kochenden Seifenlösung in Stickstoffatmosphäre ausgesetzt, so wurde das Alkalosalz der Küpensäure von der Faser abgezogen. Dieses besitzt also keine Affinität zur Cellulose. Daher fallen Färbungen, die so hergestellt werden, daß man nach dem üblichen Färben die Küpensäure mittels Kohlendioxyd oder Mineralsäure in Freiheit setzt, bedeutend tiefer aus, als die normalen Kontrollfärbungen. Denn beim üblichen Färben an der Luft reicht der Kohlendioxydgehalt der Luft nicht aus, um die gesamte Küpensäure zu fällen und es wird deshalb ein Teil der Küpe (Lösung des küpensauren Alkalis) ungenutzt abfließen. Die Unterschiede in den Tontiefen wurden graphisch dargestellt. Das Optimum der Farbstoffaufnahme durch die Cellulosefaser liegt bei 4–5% Farbstoff.

Das indifferente Verhalten der Alkalosalze der Küpensäuren zur Cellulose zeigt sich auch, wenn man Sauerstoff auf die mit der Küpenlösung behaftete Faser einwirken läßt und die so entstehende scheinbare Färbung kochend seift. Dann wird nämlich der Farbstoff von der Cellulosefaser wieder abgezogen, denn das labile System Cellulose + Alkalosalz der Küpensäure vermag der Sauerstoff nicht zur echten Färbung zu oxydieren. Echte Färbungen können also nur über die Zwischenstufe Cellulose—Küpensäure entstehen. Die Verbindung Cellulose—Küpensäure wird als eine chemische angesehene und auf frühere ähnliche Ansichten von K. Gebhard und von R. Schöll für Färbungen von Anthrachinon-Küpenfarbstoffen, und von G. von Georgievics, von R. Gnehm und von A. Binz für Cellulose-Indigofärbungen hingewiesen. Nach den Versuchen des Vortr. scheint allerdings die Indigo-Küpensäure nur geringe Affinität zur Cellulose zu besitzen.

Die Rolle des Alkalis in der Küpe, in der das Alkalosalz der Küpensäure hydrolytisch gespalten ist, wurde von A. Binz bei Indigofärbungen schon untersucht. Der Vortr. kleidet sie als Folge reaktionskinetischer Überlegung in das Gesetz: Die Konzentration an Küpenion ist proportional dem Quadrat der Hydroxylionen-Konzentration.

Diskussion: Bucherer, Charlottenburg, ist der Meinung, daß das Gleichgewicht, d. h. Verteilung der Küpensäure zwischen Faser und wässrigem Alkali das Wesentliche bei der Küpensärbung ist. Brass, Reutlingen: Die angewandte Apparatur wird es ermöglichen, auch das System Cellulose + Küpensäure der Einwirkung anderer Reagentien (Alkohol usw.) auszusetzen und so den chemischen Charakter der Verbindung zu prüfen. Ebenso sollen auch später die freien Küpensäuren in ihrem Verhalten zu anderen hochmolekularen Stoffen untersucht werden.

Mayer, Frankfurt, macht Brass auf eine auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker 1914 von Iljinck<sup>1)</sup> vorgetragene Arbeit aufmerksam.

Brass: Die Luftempfindlichkeit des Dihydro-Pyranthrons im Gegensatz zur Luftbeständigkeit des Systems Dihydro-Pyranthron und Cellulose hat Schöll mit dem adsorptiven Charakter des letzteren erklärt.

Ochwar, Höchst: Bei dem Indigosolverfahren wird auf der Faser aus dem Schwefelsäureester der Leukoverbindung die Küpensäure auf der Faser erzeugt, es müssen also nach der Ansicht des Vortr. die besten Bedingungen vorliegen, jedoch ergibt Indanthren unbefriedigende Resultate.

Brass: Im Indigosol und in den Estersalzen der Leukoverbindung der Küpenfarbstoffe von Durand und Huguenin liegen natürlich die geeigneten Ausgangsmaterialien vor, mit denen auch schon die Versuche aufgenommen wurden.

E. Wedekind, Hann.-Münden: „Stereoisomerie in der Reihe des asymmetrischen Schwefels“.

Der asymmetrische Schwefel hat seit den grundlegenden Beobachtungen von Smiles, Pope und Nerille über die Spiegelbildnatur des Methyl-äthyl-thetachlorides keinen wesentlichen Ausbau erfahren. Insbesondere weiß man noch nichts über etwaige Isomeriemöglichkeiten von Verbindungen, die gleichzeitig asymmetrischen Schwefel und asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, sowie von di-tertiären Salzen mit zwei asymmetrischen Schwefelatomen. Während die erstgenannte Möglichkeit wegen der großen Schwierigkeiten zur Reindarstellung der erforderlichen Kombinationen (nach dem Vorbilde der Arbeiten von E. und O. Wedekind und F. Ney in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffes) noch nicht mit Sicherheit verwirklicht werden konnte, ist es nunmehr gelungen, das Auftreten von Stereoisomerie bei Verbindungen mit zwei asymmetrischen Schwefelatomen in einem besonders glücklich gelagerten Falle nachzuweisen; es handelt sich um das Äthylen-bis-[methyläthylsulfoniumjodid] J · (CH<sub>3</sub>) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) S—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—S(CH<sub>3</sub>) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · J, das in zwei durch verschiedene Schmelzpunkte, Löslichkeit usw. charakterisierten isomeren Formen auftritt, von denen aber bisher keine aktiviert werden konnte. Dieser Fall ist also analog den von E. und O. Wedekind in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffes festgestellten Isomerieverhältnissen der Trimethylen-bis-[methyl-äthyl-phenyl-ammoniumbase]; ein Unterschied ist nur insoweit bemerkbar, als die Stereoisomerie des Bis-sulfoniumjodides sich nicht in den Derivaten (Chlorid, Chloroplatinat, Merkurichloriddoppelsalz, Perchlorat usw.) erhält, während die isomeren Bis-ammoniumbasen in keinem ihrer Salze Umlagerungen erfahren.

Diskussion: von Braun, Frankfurt, bemerkt, daß von den zwei von dem Vortr. erhaltenen Modifikationen nur eine spaltbar sein kann.

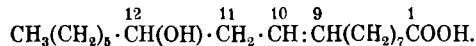
Wedekind: Das trifft auch zu, da es sich um zwei gleiche asymmetrische S-Atome handelt. Die Anschauung über die Konfiguration vom aktiven S-Atom in wässriger Lösung ist experimentell noch nicht genügend geklärt, um jetzt etwas Endgültiges sagen zu können.

Walden, Rostock: Die optische Aktivität des asymmetrischen S-Atoms in Form des Kations  $\begin{array}{c} \text{a} \\ \diagup \\ \text{b} \text{ } \text{S}^+ \\ \diagdown \\ \text{c} \end{array}$  konnte vielleicht mit der Anlagerung von Molekülen derart verknüpft werden, daß die als Dipole vorkommenden Moleküle der ionisierenden Medien mit ihrem negativen Pol sich dem positiv geladenen aktiven Rest angliedern. Dadurch wäre wiederum eine tetraedrische Anordnung des ionisierten S-Atoms ermöglicht.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 27, 356 [1914].

P. Walden (nach Versuchen von Flotow): „Über das Verhalten der Ricinolsäurederivate bei höheren Temperaturen und bei der Hydrierung“.

Für die Konstitution der Ricinolsäure hat Goldsobel (1894) die nachstehende Formel aufgestellt:



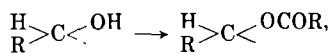
Gleichzeitig wies Walden (1894) die optische Aktivität (Rechtsdrehung) dieser Säure, demnach das Vorhandensein mindestens eines asymmetrischen C-Atoms nach und zeigte (1903), daß diese Rechtsdrehung in zahlreichen Estern und acylierten Estern erhalten bleibt. Die Goldsobelsche Konstitutionsformel hat unlängst durch Noorduyns Untersuchung der Spaltungsprodukte des Ozonids (1919), sowie durch die Untersuchungen von H. Thoms und Deckert (1921) an dem Hydrierungsprodukt der Ricinolsäure (= 1,12-Oxystearinsäure) eine Bestätigung erfahren. Als Ort der Kohlenstoffdoppelbindung erscheint hiernach 9, 10.

Die Oxystearinsäure mußte nun optisch aktiv sein und erschien mir daher als ein leicht zugängliches Material teils für stereochemische Untersuchungen über Wandlungen der Größe und des Vorzeichens des Drehungsvermögens, teils im Hinblick auf die pharmakologischen Wirkungen optisch-aktiver Stearinsäurederivate. Eine orientierende und polarimetrische Untersuchung des (von Prof. Thoms liebenswürdig über sandten) gehärteten Ricinusöls ergab aber wider Erwarten eine optische Inaktivität der 1,12-Oxystearinsäure, ein Befund, der nach privater Mitteilung auch von Prof. Thoms bestätigt werden konnte. Und so wurde aus dem ursprünglichen Problem ein ganz anderes, nämlich eine Untersuchung über die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens von Ricinolsäurederivaten beim Erwärmen und bei Substitution, oder bei der Hydrierung.

1. Ricinusöl beim Erwärmen auf 200°, oder 250°;  $[\alpha]_D^{20} = +4.4^\circ$ , steigt auf  $+5.1^\circ$  (200°), oder  $+7.8^\circ$  (Erhitzen bis 250°). Ricinusöl (entwässert durch Auflösen in Äther und scharfes Schütteln mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) wurde 6 bzw. 7 Stunden bei Luftzutritt, oder im Kohlensäurestrom auf 200° erhitzt; in beiden Fällen trat eine dem Sinne und der Größe nach gleiche Veränderung des Öles ein: Zunahme der spezifischen Drehung, der Refraktion und der Zähigkeit, ohne nachweisbare  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung. Erhitzen auf 250° gab  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung, bei noch stärkerer Zunahme der spezifischen Drehung, die Löslichkeit in Alkohol ist vermindert worden. Bei 200° findet daher wohl eine Kondensation (Ringbildung?) statt, wobei die am optisch-aktiven C-Atom befindliche OH-Gruppe praktisch unverändert bleibt. (Erhitzen auf 300° im Sandbad lieferte nach 15 Stunden eine zähe, bernsteingelbe, schwerlösliche, in  $\text{CCl}_4$  zu einer Gallerte aufquellende Masse\*).

2. Ricinolsäureäthylester, beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 200°: Die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +4.7^\circ$  steigt nach 4 Stunden auf  $+7.1^\circ$ , — Refraktion, sowie Ausflußzeit nehmen zu, die Jodzahl aber ab; eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung ist nicht bemerkbar. Ganz ähnlich verhält sich der Methylester.

3. Die Stabilität des optisch-aktiven Zentrums, oder der OH-Gruppe vom asymmetrischen C-Atom wird auch dadurch bewiesen, daß beim Ersatz durch Säurereste, oder bei der Substitutionsreaktion



die Rechtsdrehung erhalten bleibt und die nachherige Destillation der acylierten Ester bei  $t = 250-300^\circ$  keine Razemisierung bewirkt (vgl. a. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 781 [1903]).

4. Umwandlung der Kohlenstoffdoppelbindung in eine dreifache (Anlagerung von  $\text{Br}_2$  und Abspaltung von  $2\text{BrH}$  durch alkoholisches Kali) gibt rechtsdrehende optisch-aktive Ricinoleinsäure  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}=\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ , in Aceton  $[\alpha]_D = +13.7^\circ$ ;

5. Anlagerung von zwei OH-Gruppen an die Doppelbindung (Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  nach Dijeff) liefert linksdrehende

\*) Hinsichtlich der Anhydridbildung beim Erhitzen, oder der Entstehung einer Diricinolsäure sei auf die Untersuchungen von Rassow (1913), Erban (1918), Grün (1919) u. a. verwiesen.

$\alpha$ -Isotrioxystearinsäure (vom Schmelzpunkt 110°):  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$  — spezifische Drehung in Eisessig:  $[\alpha]_D = -6^\circ$ ;

6. Anlagerung von Brom oder Chlor (in Chloroformlösung) an Ricinolsäureäthylester führt zu linksdrehenden gesättigten Dihalogenoxystearinsäureestern:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; in Benzol,  $c = 6$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -14.5^\circ$  oder  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; in Benzol,  $c = 5$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -5.6^\circ$ ;

7. Freie Ricinolsäure gibt mit Chlorjod (nach Hübls Methode) eine linksdrehende (unbeständige) Chlorjod-oxysteearinsäure: in Alkohol,  $[\alpha]_D^{20} = -18.5^\circ$ .

Hieraus folgt, daß die Ricinolsäure ihre mit optischer Aktivität verbundene Asymmetrie bewahrt, sowohl bei stark erhöhter Temperatur, als auch bei chemischen Angriffen an der Carboxylgruppe (Esterbildung u. ä.), an dem doppelt gebundenen Kohlenstoff (Anlagerung von Halogenen und Hydroxylgruppen), und an dem asymmetrischen C-Atom selbst (Acylieren der OH-Gruppe). — Und wenn dies feststeht, so war auch die Folgerung naheliegend, daß beim Hydrieren von Ricinusöl oder Ricinolsäure, oder deren Estern, eine Oxystearinsäure (oder deren Ester) erhalten werden sollte, welche, da Angriffe auf das asymmetrische C-Atom ausgeschlossen erscheinen, optisch aktiv sein mußte. Um so auffallender ist nun das Ergebnis, daß beim Hydrierungsprozeß eine Inaktivierung (Razemisierung) eintritt. Und zwar war keine optische Drehung nachweisbar:

- a) bei der von Thoms und Deckert aus technisch gehärtetem (bei  $t = 150-180^\circ$  und höherem Druck mit Nickel als Katalysator erhaltenem) Ricinusöl isolierten Oxystearinsäure (Schmelzp. 82–83°), sowie deren Methylester (Schmelzp. 57–58°) und ebenso beim benzoxylierten Oxystearinsäuremethylester,
- b) bei der Hydrierung von Ricinusöl bzw. Ricinolsäure mit Nickelkatalysator, bei  $t = 50-60^\circ$  und gewöhnlichem Druck,
- c) bei der Hydrierung von Ricinolsäuremethylester mit Platinmohr bei Zimmertemperatur in ätherischer Lösung, — der Oxystearinsäuremethylester (Schmelzp. 58°) zeigte in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig oder Schwefelkohlenstoff keine Drehung,
- d) analog ergab Ricinolsäureäthylester den nichtdrehenden Oxystearinsäureäthylester (Schmelzp. 44°).
- e) Ähnlich führte die Hydrierung von ricinolsaurem Kalium in essigsaurer Lösung zur optisch-inaktiven Oxystearinsäure (s. o.), — die freie Ricinolsäure ließ sich auch beim längeren Schütteln mit Platinmohr nicht merklich hydrieren;
- f) die stark rechtsdrehende Acetylricinolsäure (in Alkohol,  $[\alpha]_D = +23.4^\circ$ ) gab dagegen in essigsaurer Lösung leicht die inaktive Acetyloxystearinsäure (Schmelzp. 33°).
- g) Ebenso lieferte Acetylricinolsäureäthylester (in Alkohol,  $[\alpha]_D^{20} = +14.4^\circ$ ) einen optisch inaktiven hydrierten Ester, der nach dem Verseifen die inaktive Oxystearinsäure (s. o.) ergab. Anderseits zeigte sich, daß
- h) Ricinolsäureester mit Platinmohr allein in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre geschüttelt, keine Änderung der Drehung erlitt, ebenso hatte die Behandlung des Esters mit Wasserstoff allein (ohne Pt-Katalysator) keine Abnahme der Drehung zur Folge.
- i) Die (optisch-aktive) Dichlor-, Dibrom- oder Chlorjodoxysteearinsäure wird durch naszierenden Wasserstoff (aus Zn und  $\text{HCl}$  in alkoholischer Lösung) in (optisch-aktive) Ricinolsäure zurückverwandelt.
- k) Kristallisationsversuche der Brucin- und Strychninsalze der Oxystearinsäure in alkoholischer Lösung, sowie Versuche mit Penicillium glaucum in oxystearinsaurem Ammonium führten zu einer Oxystearinsäure, die ebenfalls optisch inaktiv war, eine optische Spaltung war also nicht eingetreten.

Wenn wir nun diese Ergebnisse überschauen, so müssen wir die Tatsache des Auftretens einer (unter den gegebenen Versuchsbedingungen) optisch inaktiven Oxystearinsäure als höchst bemerkenswert und zugleich unverständlich finden. Das Ausgangsmaterial ist optisch aktiv und gegen heftige Wärmestöße unempfindlich. Die nach der Konstitutionsformel vorhandene Asymmetrie des C-Atoms kann also durch Erhitzung nicht

ohne weiteres in die entgegengesetzte Konfiguration umgewandelt werden. Diese Umkehrung tritt aber schon bei Zimmertemperatur und sofort ein, wenn an einer vom asymmetrischen C-Atom entfernten Stelle, z. B. bei der Doppelbindung, Wasserstoff angelagert wird! Die Umkehrung (Razemisierung) bleibt jedoch aus, wenn an derselben Stelle Halogene, Hydroxylgruppen u. ä. angelagert werden. Ist überhaupt diese Inaktivität der Oxystearinsäure und ihrer Ester reell oder wird sie -- als eine Folge der besonderen Massenverhältnisse der vier am asymmetrischen C-Atom befindlichen Gruppen und deren räumlicher Gestaltung -- vorgetäuscht? Oder ist die optische Aktivität der Ricinolsäure (und ihrer Derivate) gar nicht durch das asymmetrische C-Atom, sondern durch eine spiralförmige Gruppierung der langen (und sterisch an der Aufrollung behinderten) Kohlenstoffkette, oder durch eine Art Molekülsymmetrie bedingt? Oder entspricht überhaupt die einfache Konstitutionsformel der monomolekular gedachten Ricinolsäure den tatsächlichen Verhältnissen? —

Diskussion: Bucherer, Charlottenburg, weist darauf hin, daß nur bei Reduktionsprozessen ein inaktiver Körper entsteht und fragt, ob die Entstehung von Stearinäure ausgeschlossen ist.

Walden: Es wurde die Reduktion sowohl mit Ricinolsäureestern als auch mit Acetylricinolsäureestern durchgeführt. Die resultierenden hydrierten Ester wurden durch die Schmelzpunkte als die inaktiven Derivate der Oxystearinsäure erkannt.

Meerwein, Königsberg, fragt an, ob eine Razemisierung der Ricinusölsäure unter der Einwirkung von Nickel oder Platin erfolgt.

Walden, Rostock: Mit Platin allein andauernd bei Zimmertemperatur geschüttelt, hat die Lösung der Ricinusölsäure oder ihres Esters keinerlei Änderung der ursprünglichen Drehungsgröße ergeben.

Grün, Aussig: Bei der Hydrierung der Ricinolsäure oder von Ricinusöl mittels Nickelkatalysator, wobei höhere Temperatur erforderlich ist, wird ein erheblicher Teil der Ricinolsäure bzw. der primär entstehenden 12-Oxystearinsäure zu Stearinäure reduziert. Bei der bereits im Jahre 1909 von Grün und Waldeberg mitgeteilten Hydrierung von Ricinolsäure mittels Platinkatalysator, ohne Erwärmen, wird quantitativ 12-Oxystearinsäure bzw. ihr Triglycerid erhalten.

Decker, Jena, vermutet, daß die Drehung eventuell unter der Beobachtungsgrenze liegt.

Walden, Rostock: Auf die Möglichkeit habe ich ja vorhin schon hingewiesen, indessen hat bisher jeder Versuch, diese versteckte Aktivität zu entwickeln, etwa durch Benzoylierung, keine Aktivität ergeben.

Wedekind, Hann.-München: Ist eine auftretende vielleicht minimale Drehung mittels Uranyl-Aacetat und Alkali zu beobachten?

Walden: Leider versagt — wegen der Löslichkeitsverhältnisse — diese meine Verstärkungsmethode im vorliegenden Falle.

Pummerer, Erlangen: Verhält sich die 12-Oxystearinsäure hinsichtlich des Molekulargewichts normal?

Walden: Soweit ich mich erinnere, ist die Molekulargröße nach den üblichen Methoden normal gefunden worden.

Scheibler, Berlin-Lichterfelde: Es ist vielleicht mit der Wanderung der Doppelbindung zum ursprünglichen asymmetrischen Kohlenstoffatom zu rechnen. Dann wäre die Razemisierung bei der Hydrierung erklärt.

Walden: Die Wanderungsmöglichkeit bei höheren Temperaturen oder bei heftigen Reaktionsvorgängen ist sicherlich diskutabel. Unerklärt bleibt dabei immerhin, warum die Oxydation zu Trioxystearinsäure oder die Halogenanlagerung keine Inaktivierung, sondern eine erhebliche Linksrotation herbeiführt.

P. Walden (zum Teil nach Versuchen von Dr. Utecht): „Über Chloressigsäure als kryoskopisches Lösungsmittel für Salze“.

Die Chloressigsäure als kryoskopisches Lösungsmittel ist durch die Untersuchungen von Schenck (1900) und insbesondere von Mameli und Mannessier (1909 ff.) zugänglich gemacht worden. Die letzteren leiteten aus dem Verhalten organischer Normalkörper die Gefrierkonstante  $K = 52$  für die bei  $61,5^\circ$  schmelzende stabile Modifikation ab. Walden

(1909) bestimmte die Dielektrizitätskonstante (bei  $62^\circ$ )  $\epsilon = 20$ , und aus den Daten von Grinakowsky (1913) über die Oberflächenspannung läßt sich für die flüssige Chloressigsäure ein Assoziationsgrad  $x \approx 1.5$  ableiten. Als kryoskopisches Lösungsmittel muß die Chloressigsäure stärker lösend, depolymerisierend und dissoziierend wirken als die Essigsäure, sowohl wegen der höheren Schmelztemperatur, als namentlich wegen des größeren D-K-Wertes (Essigsäure hat  $\epsilon_{18} = 9.7$ ). Ein weiterer Vorteil, der eine größere Genauigkeit gewährleistet, besteht in der Größe der Gefrierkonstante (für die Essigsäure ist  $K = 39$ ).

Das Lösungsvermögen der Chloressigsäure für organische (aliphatische und aromatische) Verbindungen ist im allgemeinen sehr groß, es lösen sich die verschiedenartigsten Typen, auch Tannin, Wachs, Stärke u. a. Von anorganischen Salzen sind relativ leicht löslich die Halogenide des Lithiums, die Nitrate, Rhodanide, Acetate, Pikrate von Li, Na, K oder NH<sub>4</sub>, ebenso Kaliumoxalat und -biroxalat. Calciumchlorid und -nitrat, Kupfernitrat; löslich sind die freien Halogene, die Halogenide und Cyanide von Na, K, NH<sub>4</sub> und Hg<sup>II</sup>, Bi, Sb, As; sehr schwer löslich sind die Sulfate der Alkalimetalle und Metalle; zersetzt werden Chlorate, Jodate, Bromate, Perchlorate.

**Kryoskopische Messungen.** Eine Nachprüfung der Gefrierpunktsskonstante an Phenetol, Phenacetin, Hexamethylbenzol, Benzoësäure, Naphthalin ergab als Mittelwert für  $s \approx 2$  (auf 100 g Solvens)  $K = 51,6$ , abgerundet auf 52. Diese Konstante wurde allen nachstehenden Bestimmungen zugrunde gelegt. Organische Verbindungen. Benutzen wir zur Auswertung der Molekulardisgregation den van't Hoff'schen Koeffizienten  $i = \frac{M_{\text{theor.}}}{M_{\text{gef.}}} = \frac{1}{M_{\text{gef.}}}$ , oder der Assoziations  $x = \frac{1}{i} = \frac{M_{\text{gef.}}}{M_{\text{theor.}}}$ . so erhalten wir folgende Resultate:

Säuren:	sg auf 100 g Solvens	i	x
Benzoesäure . . . .	0,254 — 3,80	1,0 — 0,94	1,0 — 1,07
Salicylsäure . . . .	0,29 — 3,76	1,03 — 0,95	~1 — 1,06
Pikrinsäure . . . .	0,33 — 1,60	1,09 — 1,01	—
Oxalsäure (COOH) <sub>2</sub>	1,87 — 5,28	—	1,03 — 1,11
	0,413 — 0,534	1,09 — 1,00	gelbliche Lösung
	0,60 — 2,83	—	—
Basen:			
Anilin . . . . .	1,30 — 6,53	0,99 — 1,28	—
p-Toluidin . . . .	1,00 — 3,61	—	1,12 — 1,03
m-Nitranilin . . . .	0,725 — 5,32	—	1,13 — 1,09
o-Nitranilin . . . .	0,453 — 13,75	—	1,02 — 1,19
Diphenylamin . . . .	0,380 — 2,41	—	1,03 — 1,11
Triisoamylamin . .	0,54 — 3,00	1,18 — 1,25	—
Tribenzylamin . .	0,648 — 1,64	1,23 — 1,10	—
Triphenylphosphin .	0,230 — 1,40	1,18 — 1,11	—
Dimethylpyron . .	0,51 — 4,97	1,01 — 1,16	—
Chinolin (a. Mameli)	0,99 — 4,16	1,21 — 1,47	—

Die Säuren sind bei Verdünnungen  $v \approx 10$  sämtlich monomolekular, bei größerer Konzentration tritt die Tendenz zur Assoziation der Moleküle in Erscheinung. Die Stärkeunterschiede der Säuren, wie sie auf Grund der Untersuchungen in wässriger Lösung sich ergeben, sind hier verschwunden: in  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  ist die äußerst starke Pikrinsäure ebenso schwach polymerisiert wie die auch in Wasser schwache Benzoësäure.

Bei den Basen überkreuzen sich mehrere Faktoren: Bildung von Salzen und Solvatbildung der Salzmoleküle. Die Salzmoleküle werden polymerisiert sein (und teilweise Ionen abdissoziieren), daher kann  $x > 1$  ausfallen; in größeren Konzentrationen wird aber die Solvatation den Effekt der Polymerisation überlagern, daher eine Zunahme von  $i$  mit der Konzentrationszunahme ergeben. Die Größe der  $i$ - oder  $x$ -Werte steht in keinem einfachen Verhältnis zu den Dissoziationskonstanten der Basen in wässriger Lösung.

Salze. In weit höherem Maße verwickelt wird das Bild, wenn wir von den (in verdünnter Lösung) praktisch monomolekularen Säuren und Basen zu Salzen übergehen. Da die disgregierende Kraft der Chloressigsäure relativ erheblich ist, was namentlich aus den  $i$ - und  $x$ -Werten der gelösten Carbonsäuren zu entnehmen ist, und da das kryoskopisch untersuchte

Konzentrationsgebiet keine erhebliche Ionenspaltung erwarten ließ, so wurden für die Salze, z. B. die binären typischen Salze der Alkalimetalle und der substituierten Ammoniumbasen einfache Verhältnisse als wahrscheinlich vorausgesetzt, indem die  $i$ -Werte praktisch  $i=1$  oder wenig höher sein konnten.

	s	i	x
Kaliumchlorid KCl . . . . .	0,192—2,366	—	1,01—1,10
Kaliumnitrat KNO <sub>3</sub> . . . . .	0,139—2,40	1,56—1,00	—
	2,95—8,23	—	1,02—1,25
Aethylaminhydrochlorid C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl . . . . .	0,35—3,88	1,01—0,88	0,99—1,13
Diäethylaminhydrochlorid (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH·HCl . . . . .	0,211—1,02	1,12—0,99	(1,06—1,11)
Triäethylaminhydrochlorid (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N·HCl . . . . .	0,33—2,44	1,05—1,03	—
Tetrametylaminhydrochlorid N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl . . . . .	0,63—4,56	1,06—1,13	—
Amylaminhydrochlorid C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl . . . . .	0,24—3,97	1,07—0,93	0,93—1,07
Anilinhydrochlorid C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl . . . . .	0,69—4,15	0,91—0,84	1,1—1,19
Anilinhydrobromid C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ·HBr . . . . .	1,38—6,75	1,11—1,18	—
Anilinnitrat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub> .	2,02—5,80	1,12—1,05	—
Anilinchloracetat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl·COOH .	0,21—4,01	1,04—1,01	—
Tetramethylammoniumnitrat N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	0,93—4,79	1,21—1,17	—
Mercurichlorid HgCl <sub>2</sub> . . . .	0,359—1,659	1,13—1,02	—
Mercurichlorid HgCl <sub>2</sub> . . . .	2,46—3,16	—	1,01—1,03
Mercuribromid HgBr <sub>2</sub> . . . .	0,202—0,840	1,13—1,07	—
Mercurycyanid Hg(CN) <sub>2</sub> . . .	0,434—1,081	1,08—1,19	—
Wismutbromid BiBr <sub>3</sub> . . . . .	0,151—0,4 <sup>a</sup> 4	1,23—1,13	—
Elementares Jod J <sub>2</sub> . . . . .	0,505—1,896	—	1,16—1,04

Das allgemeine Ergebnis für diese Gruppe ist dahin zusammenzufassen, daß insbesondere die Chloride und Nitrate binärer Salze (von Kalium, alkylierten und arylierten Ammoniumbasen), sowie die Halogensalze des Quecksilbers und Wismuts in mäßigen Verdünnungen (etwa bei  $v=5$ —10 l) scheinbar monomolekular gelöst sind, da  $i \approx 1$  ist; mit zunehmender Konzentration tritt eine Assoziation ( $x > 1$ ), mit zunehmender Verdünnung eine Dissoziation ( $i > 1$ ) in Erscheinung. Daß trotz der osmotisch hervortretenden Assoziation gleichzeitig eine nicht unerhebliche Ionenspaltung vorhanden ist, wurde für das Salz Chlorkalium durch Leitfähigkeitsmessungen erwiesen.

Chlorkalium KCl.  $t=62,6^{\circ}$ .

Eigeneleitfähigkeit von Chloressigsäure  $\kappa=0,911 \times 10^{-6}$ .

$v=19,6 \quad 23 \quad 72,6 \quad 94 \quad 205,4 \quad 224$

Korrig.  $\lambda_v = 2,68 \quad — \quad 3,89 \quad — \quad 4,95 \quad —$   
osmot.  $x = 1,03 \quad — \quad — \quad — \quad — \quad —$

Chloressigsäures Kalium CH<sub>2</sub>ClCOOK.

Korrig.  $\lambda_v = — \quad 3,74 \quad — \quad 5,19 \quad — \quad 6,15$

Parallel wurde Kaliumchloracetat gemessen, um dem Einwand zu begegnen, daß etwa infolge einer Verdrängungsreaktion KCl in CH<sub>2</sub>ClCOOK umgewandelt worden ist; die  $\lambda_v$ -Werte sind in beiden Fällen ganz verschieden. Die Zunahme von  $\lambda_v$  mit der Verdünnung entspricht dem normalen Gang bei den Elektrolyten.

Ein ganz anderes osmotisches Verhalten erweisen die nachstehenden, ebenfalls typischen binären Salze von Alkalimetallen und Ammoniumbasen; während in der vorigen Gruppe der Salztypus MeX ein und demselben Verhalten sich unterzuordnen schien, treten hier die individuellen Faktoren von Kation und Anion besonders deutlich hervor.

Bei der gleichen Temperatur und den gleichen Verdünnungen ist für ein gleichbleibendes Kation die Reihenfolge der Dissoziationsstendenz, ausgedrückt durch die  $i$ -Werte, die folgende: Cl<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < J<sup>-</sup> < SCN<sup>-</sup> = Pikrat- und Salicylation [Kation: N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>, oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, oder K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> oder Hg<sup>2+</sup>]. Am geringsten ist also  $i$  bei den Chloriden, am größten bei den Jodiden oder Rhodaniden oder Pikraten oder Salicylaten (Oxalaten). In der Gruppe der alkylsubstituierten Ammoniumbasen verläuft bei gleichbleibendem Halogen-Anion (Cl<sup>-</sup> oder Br<sup>-</sup>) die Zunahme der  $i$ -Werte in der Reihenfolge Mono- < Di- < Tri-

	s	i
Mono-Aethylaminhydrobromid C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ·HBr . . . . .	0,47	4,04
Di-Aethylaminhydrobromid (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH·HBr . . . . .	0,38	5,42
Tri-Aethylaminhydrobromid (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N·HBr . . . . .	0,34	2,98
Tetraäthylammoniumbromid (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N·Br . . . . .	0,57	3,00
Tetramethylammoniumbromid (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N·Br . . . . .	1,58	6,87
Tetramethylammoniumjodid (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N·J . . . . .	0,71	6,73
Tetramethylammoniumrhodanid (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N·SCN . . . . .	0,26	2,15
Kaliumrhodanid KSCN . . . . .	0,272—0,85	2,28
Ammoniumrhodanid NH <sub>4</sub> SCN .	0,31	3,00
Trimethylsulfoniumjodid (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> S·J . . . . .	0,46	3,72
Anilinpikrat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . .	0,71	5,40
p-Toluidinpikrat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . . .	0,288	3,14
Piperidiinpikrat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH·HNC <sub>6</sub> H <sub>10</sub> . . .	0,68	6,38
Tetrapropylammoniumpikrat N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ·OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> . . .	1,28	5,29
Triallylaminpikrat (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> N·HOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> . . .	0,66	7,22
Kaliumpikrat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O·K . . .	0,134	4,12
Natriumpikrat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O·Na .	0,23	2,04
Benzylaminsalicylat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OH)COOH·H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . . .	0,83	5,70
Natriumsalicylat C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OH)COONa .	0,167	0,816
Kaliumsulfat K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,207	4,01
Kaliumoxalat (COOK) <sub>2</sub> . . . . .	0,407	2,52
Kaliumbioxalat COOK·COOH .	0,208	2,49

< Tetra-Alkylammoniumsalz. Wenn wir beachten, daß in wässrigen (und alkoholischen) Lösungen die Halogenide, Rhodanide und Pikrate sowohl der Alkalimetalle, als auch der mono-, di-, tri- und tetraalkylierten Ammoniumbasen ein übereinstimmendes Verhalten zeigen, oder praktisch gleich stark dissoziieren und stabil sind (bei 100° in Wasser oder 56° in Methyl- und Äthylalkohol), so wird man hier, in dem Lösungsmittel Chloressigsäure, von einer Mannigfaltigkeit im Verhalten überrascht, die nicht ohne weiteres vorauszusehen und einheitlich zu deuten ist. Denn wie sollen wir für diese typischen binären Elektrolyte, die zwischen 0 und 100% liegende Dissoziation ( $i \approx 1$ —2) deuten, z. B. für Tetramethylammoniumchlorid, -bromid, -jodid und -rhodanid? Was besagt überhaupt  $i \approx 2$  für einen binären Elektrolyten bei endlichen Verdünnungen ( $v \leq 10$ ) in einem Lösungsmittel von mäßiger dissoziierender Kraft? Oder sollen wir an eine Verdrängung der Halogenen (unter Freiwerden von Halogenwasserstoff) durch CH<sub>2</sub>ClCOO aus dem Lösungsmittel zulassen? Dann bleibt aber unverständlich, warum sämtliche Halogensalze des Anilins  $i \approx 1$  aufweisen, während dieselben Salze z. B. der starken tetraalkylierten Ammoniumbasen  $i \approx 2$  ergeben. Wenn die Lösungen der freien Pikrinsäure in Chloressigsäure ganz schwach gelb gefärbt sind, dann müßten auch sämtliche (solvolytisch total gespaltenen) Pikrate, z. B. der Alkalimetalle, kaum gelbgefärbte Lösungen liefern, sie lösen sich aber mit intensiv gelber Farbe auf. (Die erstarrte Lösung der freien Pikrinsäure ist fast farblos, diejenige z. B. des Kaliumpikrats tief gelb gefärbt.)

Das Mitgeteilte ist daher unvollständig, und weitere Untersuchungen sollen eine Klärung der aufgeworfenen Fragen und Zweifel erbringen. Doch auch in dieser Form ist die Mitteilung vielleicht von einem Interesse, da sie zeigt, daß Chloressigsäure als Lösungsmittel für organische Verbindungen, Nichtelektrolyte und Halbelektrolyte (Säuren und Basen) durchaus empfehlenswert ist, da sie eine eindeutige Antwort auf die Frage nach der Molekulargröße gibt, daß sie dagegen typische salzartige Elektrolyte in einer vieldeutigen Weise, modifiziert und das, was bisher als gleichartig betrachtet wurde, weitgehend differenziert.

Diskussion: von Braun, Frankfurt, lenkt die Aufmerksamkeit auf die Trifluoressigsäure als wahrscheinlich geeignetes Lösungsmittel für Untersuchungen, wie sie der Vortr. ausgeführt hat.

Walden: Ich würde überaus dankbar sein, wenn mir die Trifluoressigsäure in genügender Menge und Reinheit zur Verfügung gestellt werden würde.

M. Bergmann, Dresden: „Über den hochmolekularen Zustand bei Kohlehydraten und Proteinen und seine Synthese“.

Unsere theoretischen Anschauungen über das Aufbauprinzip der hochmolekularen Kohlehydrate und Proteine sind noch ganz in der Entwicklung begriffen und bedürfen der Klärung durch Überprüfung an übersichtlichem Versuchsmaterial. Es gelang jetzt, die Entstehung des hochmolekularen Zustandes an mehreren Beispielen experimentell zu verfolgen. Gemeinsam mit E. Knehe wurde ein Cellobioseanhydrid gewonnen, das sich wie Cellulose in keinem „indifferenten“ Mittel molekular-dispers auflöst, also hochmolekular ist. Aber seine kristallisierten Acetate (Tetracetat und Hexacetat) bilden leicht Lösungen von normaler Molekulargröße. Der Übergang des hochmolekularen freien Kohlehydrats in die löslichen Acetate ist reversibel. Die Annahme eines besonderen Aufbauprinzips oder besonderer, noch unbekannter Kräfte für das Zustandekommen des hochmolekularen Zustandes ist unangebracht. Durch die Freilegung der Hydroxyle werden lediglich die übermolekularen Gitterkräfte so verfestigt, daß eine molekulare Aufteilung sehr erschwert wird. Genau ebenso werden der reversible Übergang des hochmolekularen natürlichen Inulins in sein lösliches Acetat und ganz allgemein der hochmolekulare Zustand bei natürlichen Kohlehydraten gedeutet. Hochmolekulare Kohlehydrate können durch feste Vergitterung einfacherer Strukturelemente entstehen.

Gemeinsam mit A. Miekeley und E. Kann wurden zwei Aminosäureanhydride, das Methylen-Diketopiperazin und das Methylen-Methyldiketopiperazin in isomere Formen übergeführt, die zwar noch den Piperazinring enthalten, aber hochmolekular sind. Sie sind in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; nur siedendes Phenol löst sie beträchtlich und spaltet dabei in Moleküle mit zwei Piperazinringen. Durch katalytische Hydrierung entstehen gewöhnliche Diketopiperazine (Dipeptid-Anhydride), durch Säurehydrolyse dagegen Tetrapeptide. Darin liegt der Beweis für das Verschwinden eines klar umrissenen Molekularumfangs, für eine hochmolekulare oder übermolekulare Struktur. Wie beim Cellobioseanhydrid lassen sich aber auf reversible Weise molekulardisperse Derivate (z. B. Acetate) erhalten. Die künstlichen, hochmolekularen Anhydride gleichen den natürlichen Proteinen in ihrer Schwerlöslichkeit in fast allen Lösungsmitteln außer Phenol, in ihrer reversiblen Aufspaltung durch Phenol, in ihrer Affinität zu Farb- und Gerbstoffen und in dem Übergang in Polypeptide bei der Hydrolyse. Die Auffindung von Polypeptiden bei der Proteinhydrolyse bildet nun keinen Einwand mehr gegen die Annahme des Aufbaues der Proteine aus Piperazinderivaten. Allerdings kommen nicht gewöhnliche 2, 5-Diketopiperazine in Betracht, sondern isomere Formen, deren Abbau nicht über die 2, 5-Diketopiperazine zu gehen braucht. Darum wird auch der Einwand, daß die gewöhnlichen Diketopiperazine von proteolytischen Fermenten nicht angegriffen werden, gegenstandslos.

Der Vortrag gelangt demnächst in dieser Zeitschrift in extenso zum Abdruck.

Diskussion: Scheibler weist auf die kolloidalen Eigenschaften des optisch aktiven Glycyl-leucinanhydrids und des Glycyl-valinanhydrids im Gegensatz zu den entsprechenden racemischen Formen hin.

Bergmann antwortet, daß ihm die Fähigkeit des aktiven Glycyl-leucinanhydrids und des Glycyl-valinanhydrids in den kolloidalen Zustand überzugehen bekannt sei.

Bucherer weist darauf hin, daß, solange die chemische Zusammensetzung des sog. „kristallinen Fibroins“ nicht feststeht, auch nicht von einer Molekulargröße die Rede sein kann.

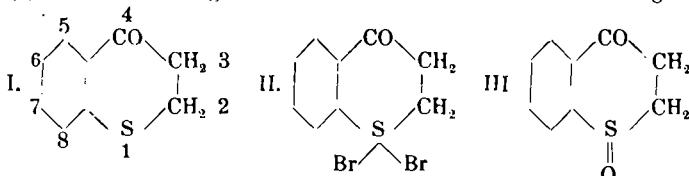
O. Gerngross: Auch Dibenzoyl-cystein zeigt in alkoholischer wässriger Lösung z. B. Gelatinierungsscheinungen wie ganz „hochmolekulare“ Proteine. — Der Ausweg aus dem Widerspruch, daß trotz der offensichtlich niederen Molekulargröße

gewichte der Proteine dennoch so viele Aminosäuren (zirka 20) am Aufbau der Proteine beteiligt sind, auf den Bucherer hinweist, wurde von mir in Anlehnung an Abderhalden bereits in einem Vortrag vor dem internationalen Verein der Leder-Industrie-Chemiker im September 1924 (publiziert Collegium 1924 und Zeitschrift für angewandte Chemie 1925) auf die gleiche Weise wie von Bergmann gesucht und ausführlich für Gelatine theoretisch erörtert, daß nämlich viele relativ einfache Elementarkomplexe von ähnlichem Molekulargewicht aber dennoch verschiedener Zusammensetzung — bei Gelatine z. B. etwa vom Mol.-Gew. 900 in Form von Molekülaggregierungen die Proteine ausmachen.

Bergmann: Zu einem Eingehen auf die allgemeingehaltenen Vermutungen, die Gerngross äußerte, und die, ohne weitere experimentelle Belege zu erbringen, nur die Ansicht der von Bergmann zitierten Autoren wiederholen (Herzog 1906 und später Hess 1920, Stiasny 1920, Abderhalden 1924) lag kein Grund vor. Bei der Kürze der Zeit war nur eine Schilderung der eigenen Versuche beabsichtigt, die angestellt wurden im Bestreben, klare experimentelle Grundlagen zu schaffen auf einem Gebiete, das sich bisher viel zu viel mit Spekulationen behelfen mußte.

F. Krollpfeiffer, Marburg: „Über Oxythionaphthenaldehyde und verküpfbare Dithiochromone aus Thiochromanonen“.

Zur Konstitutionsermittlung unabhängig von F. Arndt<sup>1)</sup> und Mitarbeitern durch Ringschluß von  $\beta$ -[Aryl-mercaptopropionsäuren gewonnener Thiochromanone<sup>2)</sup> (I) wurden die Möglichkeiten zum Abbau dieser Verbindungen



studiert. Die für die Durchführung dieser Untersuchungen notwendige  $\beta$ -Brom-propionsäure<sup>3)</sup> gewann man bequem über das Äthylenecyanhydrin aus dem technisch wohlfelten Äthylchlorhydrin. Die Bromierung der Thiochromanone führt über intermediär entstehende Perbromide (II), charakterisiert durch die bei Einwirkung von Wasser entstehenden Thiochromon sulfoxide (III), zu 3-Brom-derivaten.

3-Brom-thiochromanone (IV) gehen beim Kochen mit fixen Alkalien in o-Aceto-thiopheno (V), resp. in Thiosalicylsäuren (VI) über. Letztere entstehen bei Vorhandensein einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in 2-Stellung. Die Einwirkung von trockenem Ammoniak in absolut alkoholischer Lösung führt zu 3-Amino-thiochromanonen (VII), während bei Anwesenheit von Wasser Thiochromone (VIII) entstehen, die am besten durch Anwendung von N-Dialkyylanilinen als Halogenwasserstoff abspaltende Mittel erhalten werden. Erhitzen mit geschmolzenem Natriumacetat wandelt die in Eisessig gelösten 3-Brom-thiochromanone in Thiochromone resp. in Gemische von Thiochromonen und Di-thiochromanolenen (IX) um. Positive Substituenten in 6-Stellung begünstigen die Bildung von Di-thiochromanolenen, negative verhindern sie. Mit kristallisiertem Natriumacetat in alkoholischer Lösung entstehen nur Thiochromone.

Durch Erhitzen von Di-thiochromanolen-dibromiden (X) mit tertiären aromatischen Basen erhält man verküpfbare Di-thiochromone (XI), die sich von den entsprechenden Thioindigos durch geringere Farbstärke und geringeres Ziehvermögen, das gegenüber Wolle fast erloschen ist, unterscheiden, deren Färbungen auf Baumwolle aber die gleiche Echtheit aufweisen. Die Stellung von Substituenten scheint bei den Di-thiochromonen den gleichen Einfluß auf die Nuance auszuüben wie in der Reihe der Thioindigos.

<sup>1)</sup> B. 56, 1269 [1923].

<sup>2)</sup> B. 56, 1819 [1923].

<sup>3)</sup> D. R. P. 410 185.

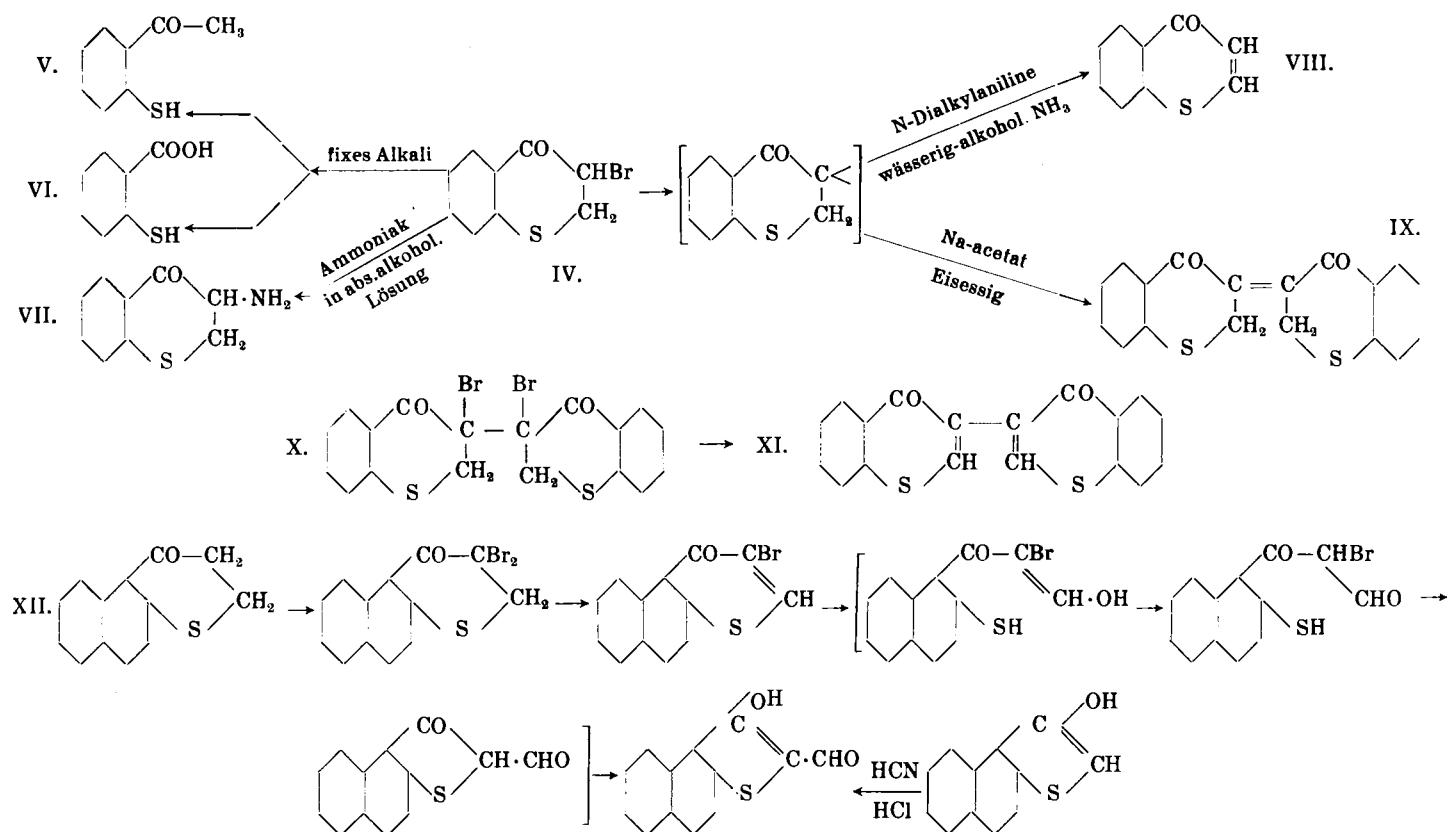
Für Konstitutionsaufklärungen in der Reihe der Thiochromanone eignet sich am besten die Überführung der 3,3-Dibrom-thiochromanone durch Behandlung mit Äthylat in Oxy-thionaphthen-aldehyde, für die man Vergleichspräparate bequemer als nach der von Friedländer<sup>4)</sup> angegebenen Methode, Äthylatspaltung von 2-Indol-2-thionaphthen-indigos, aus Oxythionaphthenen nach der Gattermannschen Aldehydsynthese darstellen kann. Auf diese Weise wurde die Konstitution des aus der  $\beta$ -[Naphthyl-2-mercaptopropiionsäure erhaltenen Thiochromanons (XII) sichergestellt.

stituierter Styrole und Propenylbenzole unter der Einwirkung von Benzopersäure quantitativ bestimmt. Zur Untersuchung gelangten folgende Verbindungsreihen:

1. substituierte Styrole:  $C_6H_5 \cdot CH = CHX$  (als Modelle kernsubstituierter Benzole);

2. in der  $CH_3$ -Gruppe substituierte Propenylbenzole  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2X$  ( $CHX_2$ ,  $CX_3$ ) (als Modelle in der Seitenkette substituierter Toluole);

3. p- und m-substituierte Propenylbenzole  $XC_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH_2X$ ,  $X = OCH_3$ ,  $CH_3$  und  $Cl$ . Hierbei entspricht, im Sinne der Hollemannschen Vorstellungen, p-Substitution dem Einfluß des Substituenten auf den Sättigungs-



Der Übergang des sechsgliedrigen Ringsystems in das fünfgliedrige erinnert an die von Perkin<sup>5)</sup> beobachtete Bildung der Cumarsäure aus Cumardibromid.

Diskussion: Decker, Jena: Daß das Thiochromon keine farbigen Salze gibt, ist mit der bestehenden Auffassung der Salze der Pyridone, Chinolone, Pyrone, Xanthone und entsprechend Pyrothione, Salze der entsprechenden hetero-aromatischen Basen mit 5wertigem N oder 4wertigem O oder S nicht im Einklang. Das Thiochromon ist ein geeignetes Material um nach der Methode von Bünzly und Decker, die vom Thioxanthon zu den farbigen Thioxanthylumverbindungen führte, durch Grignardieren darzustellen.

Krollpfeiffer: Thiochromanone lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, Salze der Thiochromanone sind farblos. Die Untersuchung dieser Erscheinungen hat sich F. Arndt reserviert. Die Umsetzung der Thiochromanone mit Phenylmagnesiumbromid will nach Abschluß der Arndt-schen Arbeiten Ziegler studieren.

H. Meerwein, Königsberg: „Über das Orientierungsproblem bei Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen“.

Zur Prüfung der Hollemannschen Annahme über den Zusammenhang zwischen der orientierenden Wirkung der Substituenten im Benzolkern und ihrem Einfluß auf die Additionsfähigkeit der aromatischen Doppelbindungen wurde die Oxydationsgeschwindigkeit verschiedener Reihen, zweckmäßig sub-

zustand der Doppelbindung 1,6 bzw. 1,4 (direkte Beeinflussung), m-Substitution demjenigen auf den Sättigungszustand der isoliert stehenden Doppelbindung 2,3 (indirekte Beeinflussung).

Die Versuchsergebnisse stimmen mit den Hollemannschen Annahmen überraschend überein und dürfen als wichtige Stütze für die Annahme einer primären Addition bei aromatischen Substitutionsreaktionen gewertet werden.

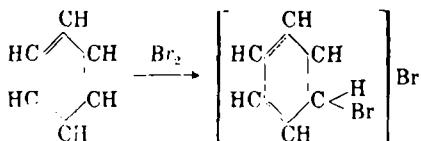
Es wurde ferner die Frage geprüft, ob der festgestellte Einfluß der Substituenten auf die Additionsfähigkeit der Kohlenstoff-Doppelbindung in gleicher Weise für elektronegative und elektropositive Addenden Geltung besitzt. Wie die Versuche lehren, ist dies nicht der Fall. Die Additionsfähigkeit der Doppelbindung für Sauerstoff (durch Benzopersäure) und für Wasserstoff (durch katalytische Hydrierung) wird durch Substituenten in verschiedener, zum Teil geradezu entgegengesetzter Weise beeinflußt. Ein typisches Beispiel bietet die partielle Hydrierung und Oxydation des Limonens. Erstere führt unter Aufhebung der 8, 9-Doppelbindung zum Carvomenthen (Vavon), letztere unter Aufhebung der 1, 2-Doppelbindung zum Limonen-1, 2-Oxyd.

Dieser elektropositiv-negative Gegensatz zwischen Doppelbindung und Addenden kommt in einer neuartigen Auffassung vom Mechanismus des Additionsvergangens zum Ausdruck. Dieselbe gründet sich auf die Untersuchungen des Vortr. über Isomerisationen in der Terpenreihe und ist geeignet, die Schwierigkeiten zu beseitigen, welche der Annahme normaler Additionsprodukte als Zwischenprodukte der Substitution am Benzolkern entgegenstehen. Nach dieser

<sup>4)</sup> B. 44, 3106 [1911].

<sup>5)</sup> Z. 1871, 178.

Auffassung erfolgt die Anlagerung der Addenden an die Kohlenstoff-Doppelbindung derart, daß nur eines der sich anlagernden Atome oder Atomgruppen mit dem ungesättigten Kohlenstoffatom in normale Bindung tritt, während das zweite zunächst koordinativ in zweiter Sphäre gebunden bleibt, z. B.:



Der Eintritt eines Substituenten in den Benzolkern ändert die Elektroaffinität der Kohlenstoffatome und bestimmt dadurch bei der Addition die Stellung des koordinativ gebundenen Atoms, sowie den Ort der Substitution. Die orientierende Wirkung der Substituenten ist hiernach 1. auf die Beeinflussung der Additionsfähigkeit der aromatischen Doppelbindungen, 2. auf die Änderung der Elektroaffinität der Kohlenstoffatome des Benzolkerns zurückzuführen.

Diskussion: v. Braun meint, daß die vorgetragenen Anschauungen eine umfangreichere Metasubstitution (z. B. bei Chlorierung des Toluols) voraussetzen als tatsächlich beobachtet worden ist.

Scheibe: Bei substituierten Benzolen läßt sich die einer Substitution vorausgehende Anlagerung häufig auf optischem Wege nachweisen, ferner auf denselben Wege die polaren Gegensätze, die durch einen Substituenten in die C-Atome des Benzolringes hineingetragen werden. Sogar bei Molekülen aus gleichartigen Atomen, z. B. J-J, läßt sich durch die Beeinflußbarkeit der Banden ein polarer Gegensatz nachweisen.

Reddellin weist darauf hin, daß bei der Diazotierung (welche man auch als eine Oxydationsreaktion ansehen kann) der Toluidine und ähnlicher Aniline ein scharfer Gegensatz zwischen Ortho- und Parastellung vorliegt. Parastellung verlangsamt, Orthostellung beschleunigt, Metastellung steht in der Mitte.

Decker, Jena: Das Schema der Substitutionsregeln im Benzol, wie es Hübner 1881 zuerst aufstellte, ist auch heute gültig und stellt die erste Annäherung vor, welche allerdings in vielen Fällen der Korrektur bedarf. Die theoretischen Erklärungen, die diese Regeln zuerst durch die zentrische Formel, dann durch die Thiele'sche Theorie des Benzols fanden, sind bereits auf der Karlsruher Naturforscherversammlung Gegenstand eines Vortrages von Obermiller gewesen, an den ich eine im allgemeinen mit der heutigen zusammenfallende Diskussion knüpfte. Daß vielen Substitutionen Additionen vorangehen, schließt direkte Substitutionen nicht aus. Aus dem Hübnerschen Schema ist übrigens die Hypothese abzuleiten, daß sich positive Substituenten in Metastellung abstoßen, also Phenol in der Kalkschmelze Resorcin geben sollte.

Bucherer führt in bezug auf Decker das Alizarin an als Beispiel der Einführung einer OH-Gruppe in o-Stellung zu bereits vorhandenen Hydroxyl-Gruppen.

Obermiller bemerkte, daß die Annahme einer der Substitution vorausgehenden Addition nicht zwingend ist. Dies zeigen u. a. gewisse Umlagerungsreaktionen. O. hat vor Jahren nachgewiesen, daß o- und p-phenolsulfosaures Kalium im wasserfreien Zustande bei einem bestimmten Temperaturgrad annähernd quantitativ und fast momentan in phenoldisulfosaures Salz zerfallen. Eine vorhergehende Addition erscheint hier kaum denkbar. Weiterhin spielt auch der eintretende Substituent eine gewichtige Rolle bei der Platzbesetzung. Jedenfalls hat O. Beweise erbracht, daß eine eintretende Nitrogruppe von sich aus das Bestreben hat, in o-Stellung zu einem bereits vorhandenen meta-orientierenden Substituenten sich zu setzen. Demgemäß entstehen bei Ausschaltung des meta-orientierenden Einflusses, -- etwa der Nitrogruppe, durch ein in Metastellung eintretendes Chlor oder Hydroxyl, -- ziemlich quantitativ nur o-Dinitroderivate. Die Sulfo-Gruppe verhält sich gerade entgegengesetzt, so daß im vorliegenden Falle nur p-Nitrosulfosaure entsteht. Was die Originalität der von Hollemann geäußerten Anschauungen anbetrifft, so hat O. in verschiedenen Abhandlungen früher nachweisen können, daß diese Originalität ihm nicht durchweg zuerkannt werden darf.

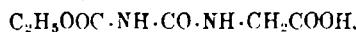
E. Fromm, Wien: „Harnstoffabkömmlinge“.

I. Die Dicyandiamidoessigsäure wurde in Analogie zum Dicyandiamid als Cyanguanidoessigsäure

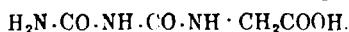


angesprochen. Sie verliert bei der Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Stickstoff, beim Kochen mit verdünnten Säuren  $\text{NH}_3$  und ergibt bei beiden Reaktionen einen Stoff von der Zusammensetzung der Cyanhydantsäure  $\text{NC}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ . Beide Formeln waren nicht zu erweisen.

Bei der Einwirkung von  $\text{KNCO}$  auf Chloressigester in alkoholischer Lösung entsteht Allophanylessigsäurediäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OOC}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\cdot\text{COOC}\cdot\text{H}_5$ . Es gelang nicht die Cyanguanidoessigsäure durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in diesen Diäthylester überzuführen. Bei der partiellen Verseifung des Diäthylesters erhält man den Allophanylessigsäuremonoäthylester

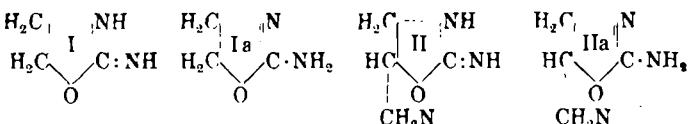


und aus diesem durch  $\text{NH}_3$  Biuretessigsäure

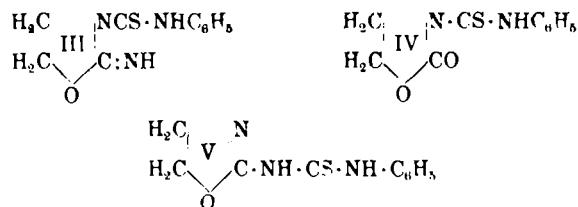


Aus diesem Stoff konnte Wasser leider nicht abgespalten werden, wodurch er in die Cyanhydantsäure hätte übergeführt werden müssen. Alle drei Stoffe jedoch — Allophanylessigsäuremonoäthylester, Biuretessigsäure und Cyanhydantsäure zerfallen beim Kochen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , in  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  bzw. Alkohol und unter Bildung von Hydantoinsäure, wodurch die Konstitution der Cyanhydantsäure und der Cyanguanidoessigsäure bewiesen sein dürften.

II. Die Oxazoline, welche aus Natriumcyanamid und Athylenchlorhydrin oder Epichlorhydrin (Dichlorhydrin) entstehen, können in zwei tautomerer Formen I und Ia oder II und IIa auftreten:



Aus jedem dieser Aminooxazoline werden durch Senföle, Phenyl- und Allylsenföl, je zwei Thioharnstoffe gebildet, deren einer labil, der andere stabil ist. Die labilen Thioharnstoffe dürften sich von den tautomeren Formen I und II ableiten, z. B. III, weil sie mit verdünnten Säuren  $\text{NH}_3$  verlieren und in laktonartige Verbindungen z. B. IV übergehen. — Die stabilen Formen dürften von den tautomeren



Formen Ia und IIa abstammen und der Formel z. B. V entsprechen, weil sie gegen verdünnte Säuren beständig sind.

Die labilen Formen gehen beim Erhitzen auf oder über den Schmelzpunkt in die stabilen Formen über. Es ist gelungen, den Mechanismus dieser Umlagerung aufzuklären.

M. Busch, Erlangen: „Über Phenolalkylierung“.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen teilt Vortr. mit, daß bei der Einwirkung von Diphenylmethylenbromid auf Phenol unter keiner Bedingung der Ortho-Ather gebildet wird, sondern es erfolgt stets Kernalkylierung in Parastellung, während beim Zusammenschmelzen von Alkaliphenolet mit dem Halogenid das Alkyl in Orthostellung aufgenommen wird.

Die Reaktion zwischen Phenolen und dem Halogenid vollzieht sich unter primärer Bildung von gefärbten Anlagerungsverbindungen, die sich auch in gewissen Fällen löschen lassen. Vortr. weist auf die Bedeutung dieser Tatsache hin und führt weiterhin aus, welchen Einfluß Veränderungen in den Molekülen der Komponenten auf den Verlauf der Alkylierung haben.

Die fraglichen Ortho-Äther der Phenole lassen sich in den meisten Fällen mit Hilfe von Diphenyldiazomethan gewinnen; Umlagerung der Äther in die C-Alkylderivate ließ sich nicht bewerkstelligen, eine Wanderung des Diphenylmethyls in den Kern findet also ebensowenig wie beim Benzyl statt.

(Ausführlicher Bericht folgt in einem der nächsten Hefte.)

Diskussion: von Braun macht auf die Zweckmäßigkeit des Ersatzes von Diphenylmethylbromid durch in p-Stellung alkylierte und arylierte Derivate des Diphenylmethylbromids aufmerksam.

Busch: Die Verwendung von Dibiphenylmethylbromid scheint mir zunächst nicht von besonderem Interesse, da wir beim Diphenylmethyl-halogenid bereits ein Maximum in bezug auf C-Alkylierung haben.

Reddelin fragt an, ob das Diphenylmethylbromid nicht auch schon mit Kohlenwasserstoffen reagiert, etwa mit Naphtalin.

Busch: Mit Benzol und Naphtalin reagiert Diphenylmethylbromid nicht, wohl aber z. B. mit Anisol.

J. von Braun, Frankfurt a. M.: „Über einen neuen Weg zur Bestimmung der Ringfestigkeit von cyclischen Basen“.

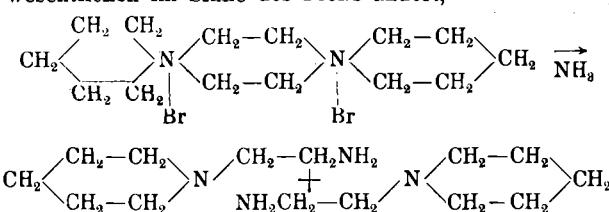
Vor längerer Zeit hat Scholtz an zwei Beispielen gezeigt, daß Bis-Immoniumbromide  $R>N<R'$  mit Ammoniak bei

Br

höherer Temperatur so verändert werden, daß an Stelle des Halogens ein N-Atom und zwei H-Atome in das Molekül treten, und hat die entstehenden Produkte aus verschiedenen Gründen, vor allem wegen der Bildung von Dibenzolsulfider-

vaten, als Bisimine  $R\begin{array}{c} \backslash \\ \text{NH} \\ / \end{array} R'$  formuliert. Der Vortragende

übertrug in den letzten Jahren die Reaktion auf einige weitere Bisimmoniumbromide, und es gelang ihm, die Scholtzsche Auffassung scheinbar gut durch die Beobachtung zu stützen, daß die basischen Reaktionsprodukte bei höherer Temperatur einen im Sinne der punktierten Linie verlaufenden Zerfall in cyclische Monoimine erleiden. Die Untersuchung des aus Piperazin und 1,5-Dibrompentan entstehenden Dibromids, das sich mit  $\text{NH}_3$  im wesentlichen im Sinne des Pfeils ändert,



gab Veranlassung, die „Bisimine“ noch einmal genau zu untersuchen, und durch einen Vergleich mit synthetisch aufgebauten Präparaten ließ sich beweisen, daß sie in Wirklichkeit primär-tertiäre Basen  $R-N-R'-NH_2$  darstellen, d. h. daß bei der Ammoniakeinwirkung nur ein Ring aufgerissen wird. Charakteristisch für diese Klasse von Aminen ist die Tatsache, die ihre Konstitutionsermittlung lange Zeit in eine falsche Richtung gelenkt hat, daß sie z. T. mit außerordentlicher Leichtigkeit Dibenzolsulfoverbindungen  $R>N-R-N(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  liefern.

Durch die neue Deutung des Reaktionsverlaufs ist die Möglichkeit gegeben, bei Bisimmoniumbromiden, die zwei verschiedene Ringe enthalten, festzustellen, welcher gegenüber dem Ammoniak der weniger widerstandsfähige ist; den zwei vom Vortragenden in den letzten Jahren zur Bestimmung der relativen Ringfestigkeit cyclischer Basen ausgearbeiteten Methoden (Hofmannsche und Bromcyanpaltung) gesellt sich demnach eine dritte hinzu, deren Ergebnisse mit denen der zwei genannten Methoden parallel laufen; so zeigt sich z. B., daß der Ring des Pyrrolidins von  $\text{NH}_3$  leichter als der Piperidinring geöffnet wird, und daß der Piperidinring sich fester als der Dihydroisoindolring erweist. Die neue Methode dürfte besonders für die Bestimmung des Einflusses der C-Alkylierung auf die Ringfestigkeit von Wert sein; die bisherigen Resultate lassen erkennen (z. B. beim Vergleich des Coniins mit dem Piperidin), daß durch eine solche Alkylierung das Ringgefüge gefestigt wird.

Diskussion: Bucherer fragt an, ob der Vortr. den Einfluß von Alkylen auf die Festigkeit der Stickstoffringe untersucht hat.

v. Braun: Die alkylierten Ringe zeigen den nicht alkylierten gegenüber eine gewisse Festigkeit.

R. Pummerer: „Über aromatische Peroxyde und einwertigen Sauerstoff“.

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> über Dehydrophenole wurde die Bildung eines neuartigen Radikals durch Dehydrierung von  $\beta$ -Binaphthol (I) oder Oxybinaphthylenoxyd (II) mittels Ferricyankalium beschrieben und gezeigt, daß das Radikal tautomer entweder als  $\alpha$ -Ketomethyl mit dreiwertigem Kohlenstoff (III) oder als Aroxyl mit einwertigem Sauerstoff (IV) reagieren kann. Für die nicht dissozierte dimolekulare Verbindung — Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd — kam die symmetrisch verdoppelte Formel III oder IV eines Diketo-äthans oder aromatischen Peroxyds oder die unsymmetrische Chinolätherformel (III + IV, Vereinigung von einem  $\alpha$ -Ketomethyl mit einem Aroxyl) in Frage. In der Folge wurde besonders die letztere begünstigt unter anderm deshalb, weil sich das Dehydro- $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthol<sup>2)</sup> dadurch als Chinoläther erwiesen hat, daß nur eines der beiden Bromatome darin labil gebunden ist.

Schon früher<sup>3)</sup> wurde eine farblose, langsam dissoziierende Form des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds erwähnt, die erst jetzt, nach vielen vergeblichen Versuchen, gemeinsam mit A. Riecke gut zugänglich gemacht und genau untersucht worden ist.  $\beta$ -Binaphthol wird mit drei Molekülen Ferricyankalium und Natronlauge bei  $-5^\circ$  oxydiert und durch Überschichten mit Äther vom Anfang der Reaktion an das violette Radikal sofort der weiteren Einwirkung der Reagenzien entzogen. Auf diese Weise entsteht eine übersättigte Ätherlösung des farblosen Körpers, aus der dieser rein und kristallisiert erhalten werden kann. Seine Untersuchung hat ergeben, daß nicht die Äthanform des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds vorliegt, sondern ein gemischtes Peroxyd des  $\beta$ -Binaphthols mit 2 Molekülen Oxybinaphthylenoxyd (V), das noch  $\frac{1}{2}$  Molekül Kristalläther enthält. Mit den verschiedensten Reduktionsmitteln wie Eisessig-Zinkstaub, Jodwasserstoffsäure, Platinmohr und Wasserstoff wird aus der Verbindung immer ein Drittel ihres Gewichts an  $\beta$ -Binaphthol und zwei Drittel Oxybinaphthylenoxyd erhalten, während die Äthanform des Dehydro-oxybinaphthylenoxyds nur Oxybinaphthylenoxyd liefert. Das Peroxyd ist also ein Zwischenprodukt auf dem Wege vom  $\beta$ -Binaphthol zum Dehydro-oxybinaphthylenoxyd. Überchlorsäure spaltet das Peroxyd ebenfalls unter Bildung von 1 Mol Binaphthol und 2 Molekülen Perchlorat (VI). Auch der Oxydationswert der Verbindung liegt höher als beim Dehydro-oxybinaphthylenoxyd und stimmt auf Formel V. Dabei ist Hydrazobenzol zum Titrieren geeigneter als Hydrochinon, entsprechend den Erfahrungen H. Goldschmidts<sup>4)</sup>. Hydrochinon wird zu Chinon oxydiert. Gegen Permanganat ist das Peroxyd bei  $-40^\circ$ , wo Dissoziation ausgeschlossen ist, stundenlang beständig, es enthält also keine Chinoläther- oder Äthangruppierung. Die Substanz ist kristallographisch vollkommen einheitlich, fast farblose dreieckige Blättchen (Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd gelbbraune Prismen).

Besonders charakteristisch ist die zeitlich verfolgbare Dissoziationserscheinung, die erst nach mehreren Minuten bei Zimmertemperatur zum Gleichgewicht führt. Man kann dann das Radikal mit Hydrazobenzol wiederholt wegitieren und beobachtet hierauf jedesmal das Nachdunkeln durch neue Dissoziation (vgl. das Verhalten der Phenanthroxe Goldschmidt, wo indes der Dissoziationsvorgang noch viel langsamer verläuft). Abgesehen von der zeitlichen Dissoziation unterscheidet sich die Radikallösung aus dem gemischten Peroxyd von der aus Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd noch durch die anfangs steilere Zersetzungskurve. Vielleicht ist das durch Dissoziation entstehende Mittelstück (VIII) besonders unbeständig und geht leicht in Oxybinaphthylenoxyd über. Die dann übrigbleibenden Radikale sind die des Dehydro-oxy-binaph-

<sup>1)</sup> Pummerer u. Frankfurter, B. 47, 1472 [1914].

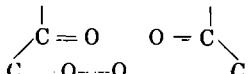
<sup>2)</sup> Pummerer, B. 52, 1403 [1919].

<sup>3)</sup> 1. Mitt. S. 1478.

<sup>4)</sup> Beim Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd liefern beide Reduktionsmittel denselben Wert.

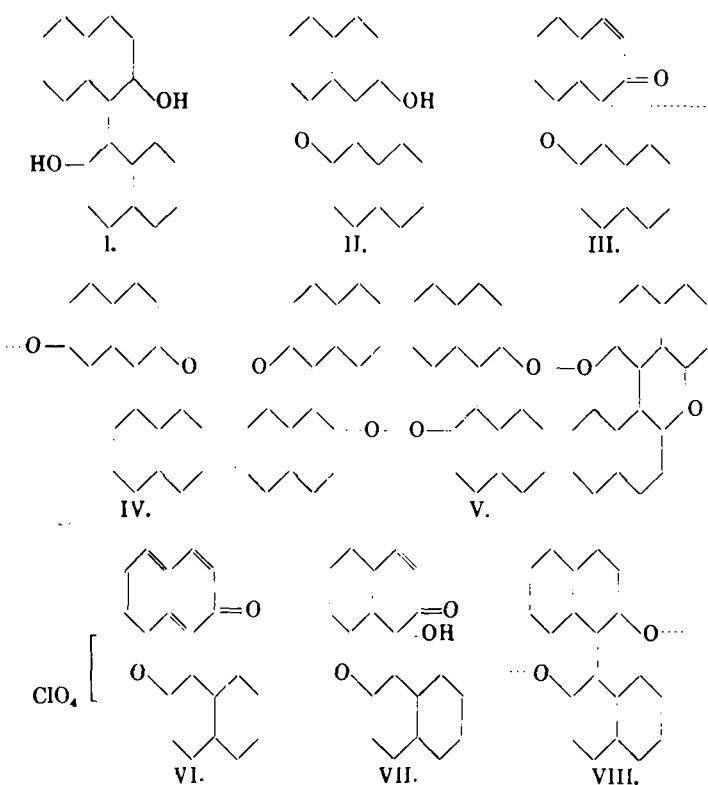
thylenoxyds, das sich auch durch Abkühlen und Fällen aus der Lösung des gemischten Peroxyds gewinnen lässt.

Die Darstellung des Dehydro-oxy-binaphthalenoxyds selbst wurde bedeutend verbessert und festgestellt, daß der reine Dehydrokörper, frisch bereitet und bei  $-40^{\circ}$  in Pyridin oder Aceton aufgelöst, Permanganat nicht entfärbt. Auch haben sich Bedingungen finden lassen, wo Hydrochinon mit 80% d. Th. zu Chinon oxydiert wird. Dies spricht auch bei dieser Verbindung für die Peroxydform und gegen die früher begünstigte Chinolätherform. Das fragliche Chinol selbst (VII, Oxyketo-binaphthalen-oxyd, Carbinol des Ketomethyls) wurde aus dem violetten Perchlorat (s. oben VI) mittels Soda erhalten und zeigte sich auch bei tiefer Temperatur permanganatempfindlich. Desgleichen das vom Ketomethyl abgeleitete Peroxyd



das jetzt rein erhalten worden ist.

Die Auffassung, daß in den Radikallösungen wirklich Radikale mit einwertigem Sauerstoff vorhanden sind, die auch als tautomere Ketomethyle reagieren können, erscheint durch die neuerliche Untersuchung noch besser als früher begründet.



Decker, Jena: Ein Teil der Substanzen des Vortr. sind Isomere von gleichen Funktionen wie die früher von mir dargestellten Coeroxoniumverbindungen und Coeroxonole und von diesem Standpunkt ist bei der Annahme eines hypothetischen Radikals an ein Oxonium-Radikal zu denken. Das Carbinol eines isomeren Coeroxoniumsalzes muß mit einem Phenol ( $\beta, \beta'$ -Dinaphthol) Alkoholate bilden, die auch in der isomeren farbigen Oxoniumform auftreten können, je nach dem Lösungsmittel. Es wäre wünschenswert, wenn die Gesichtspunkte bei der Diskussion des experimentellen Materials aus der Oxydation des  $\beta, \beta'$ -Dinaphthols berücksichtigt würden. Der Weg zu Dinaphthyleneoxyd, falls es technisch notwendig ist, liegt über die 6,8-Derivate des  $\beta$ -Naphtols.

Pummerer: Das fragile Carbinol (Chinol) ist auch bei  $-30^{\circ}$  in Aceton oder Pyridin permanganatempfindlich, durch die aliphatische Doppelbindung. Dasselbe ist in seiner chinoiden Form (Oxoniumhydroxyd) anzunehmen. Da die dimere Form des violetten Radikals (Dehydro-oxybinaphylenoxyd) permanganatbeständig ist, ist sie kein Chinoläther. Sie entspricht, da sie gelb ist, in ihrer Konstitution auch nicht dem violetten Oxoniumperchlorat.

C. Weygand (gemeinsam mit A. Matthes): „Über das *p*-Methyl-Chalkon, ein Beitrag zur Isomerie der *cis*-Zimtsäuren“.

Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung von C. Weygand<sup>1)</sup> existiert das p'-Methyl-Chalkon  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  in zwei isomeren Formen, einer stabilen ( $\alpha$ , Schmelzpunkt 75°) und einer metastabilen ( $\beta$ , Schmelzpunkt 56°). Es ist nun gelungen, eine dritte noch unstabilere  $\gamma$ -Form (Schmelzpunkt 46°) aufzufinden, die zur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form ebenfalls im Verhältnis der Isomerie steht, was dadurch erwiesen wurde, daß die neue Form in Lösung zeitweilig unverändert bleibt. Die  $\gamma$ -Form entsteht aus hoherhitzten Schmelzen der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form bei starker Abkühlung, während die  $\beta$ -Form aus mäßig erhitzten Schmelzen der  $\alpha$ -Form bei mäßiger Abkühlung entstand;  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form können durch Animpfen mit Spuren der  $\alpha$ -Form momentan in diese übergeführt werden, auch der Übergang  $\gamma \rightarrow \beta$  ist mehrfach beobachtet worden. Die  $\alpha$ -Form löst sich mit dunkelgelber Farbe in Schwefelsäure, beim vorsichtigen Ausfällen mit Wasser erhält man daraus in keimfreien Räumen regelmäßig die  $\beta$ -Form; damit ist ein Übergang auf chemischem Wege aufgefunden, was für Isomerie und gegen Polymorphie spricht.

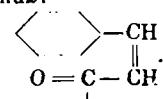
Diese Auffassung wird weiterhin durch die Beobachtung gestützt, daß einerseits die Stabilität der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Präparate und andererseits das Vermögen von  $\alpha$ -Produkten, vorzugsweise  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Form zu liefern, von der Vorgeschichte (Kristallisationsgang, Alter) in definierter Weise abhängig ist.

Gegenüber Brom, Anilin, Zinn-tetrachlorid verhalten sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form gleich, sie liefern damit die zu erwartenden Additionsprodukte. Auffällig ist, daß die  $\alpha$ -Form in Benzol-lösung sofort ein Monopikrat liefert, die  $\beta$ -Form erst nach einiger Zeit, dann aber plötzlich, und daß durch Animpfen mit einer Spur  $\alpha$ -Form die Pikratbildung willkürlich momentan eingeleitet werden kann. Da ferner das von uns neu dargestellte  $p'$ -Äthyl-Chalkon und  $p'$ -n-Propyl-Chalkon auf keine Weise zur Pikratbildung zu bringen ist, wird geschlossen, daß auch die  $\beta$ -Form des  $p'$ -Methyl-Chalkons als solche kein Pikrat bildet, und daß ferner  $p'$ -Äthyl- und  $p'$ -n-Propyl-Chalkon ihrerseits als  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Konfigurationen aufzufassen sind, deren  $\alpha$ -Formen entweder nicht beständig sind, oder aber im Laufe der Zeit, ebenso wie früher die  $\alpha$ -Form des  $p'$ -Methyl-Chalkons, spontan auftreten können.

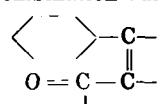
Die Strukturformel des p'-Methyl-Chalkons ist aus der Zimtsäure formal durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch die p-Tolylgruppe abzuleiten:



Alle wesentlichen Erscheinungen, Übergänge und Stabilitätsfragen lassen die Isomerie der p'-Methyl-Chalkone als eine Abwandlung der Isomerie der drei cis-Zimtsäuren erscheinen; es ist anzunehmen, daß hier ebenso wie dort das Molekül die cis-Konfiguration besitzt und daß die Ursache der gleichartigen Erscheinungen in dem beiden Stoffen gemeinsamen Molekülanteil gesucht werden muß:



Neuerdings hat nun A. Gillet<sup>2)</sup> auch bei dem  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxychalkon  $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) = CBr - CO \cdot C_6H_5$  drei Formen von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedener Stabilität aufgefunden, deren Beziehungen zueinander wieder den oben geschilderten sehr ähnlich sind, und es reduziert sich dadurch die fragliche Kombination auf die folgende:



Diese Gruppierung enthält drei der wichtigsten Restaffinitätsträger: Benzolkern, Äthylenlücke und Carbonylgruppe.

Es wird weiter geschlossen, daß Carbonylgruppe und Benzolkern miteinander im Affinitätsaustausch stehen; damit er-

<sup>1)</sup> B. 57, 413 [1924].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. Belg. **33**, 377 [1924].

klärt sich die Bildung des Monopikrats, das in der Chalkonreihe abnorm ist: denn Chalkon, p-Methyl-Chalkon und p,p'-Dimethyl-Chalkon liefern, wie wir teils bestätigten, teils feststellten, nur Dipikrate; die Restaffinitätsbeziehung Carbonyl-Benzolkern verhindert einerseits und ersetzt andererseits die Addition des zweiten Pikrinsäuremoleküls.

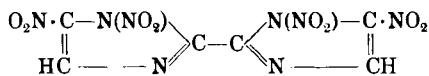
Ebensowenig wie die drei cis-Zimtsäuren können die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form des p'-Methyl-Chalkons als einheitliche chemische Individuen angesehen werden; da die  $\alpha$ -Form sicher, die  $\beta$ -Form höchstwahrscheinlich rhombisch kristallisiert, werden hier wie dort möglicherweise isomorphe Mischungen der drei reinen Komponenten vorliegen, mit welcher Annahme die Impfwirkung leicht verständlich wird.

Es darf danach als erwiesen gelten, daß Isomerie und nicht Polymorphie vorliegt; nimmt man ferner an, daß das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe jeweils wechselnde Beträge der Restaffinität der Phenylgruppe erfaßt, und daß es nicht mit deren Restvalenzfeld als Ganzem, sondern mit einzelnen C-Atomen vorzugsweise in Beziehung steht, so eröffnet sich eine sehr einfache Möglichkeit, das Auftreten von je drei Isomeren in den drei zusammengehörigen Fällen formal zu erklären: von den fünf tertiären C-Atomen der Phenylgruppe sind paarweise je zwei gleichwertig, es sind also gerade drei Zuordnungsmöglichkeiten von Carbonylgruppe und Phenylgruppe vorhanden, entsprechend den Substitutionsmöglichkeiten ortho, meta und para; die Tatsache, daß dabei für eine der drei Formen eine Art meta-Ringschluß anzunehmen ist, hat durch die neuesten Arbeiten von J. v. Braun<sup>3)</sup> über dieses Gebiet sehr viel von ihrer früheren Bedenlichkeit verloren. Die Hypothese ist in sinngemäß modifizierter Form auf verwandte Isomerie-Probleme, z. B. das des Benzophenons anwendbar.

K. Lehmann, Hannover: „Die Bestimmung von Nitramin- und Nitrimingruppen“ (Versuche gemeinsam mit O. Zumein).

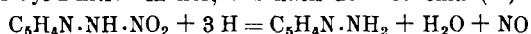
Bei der Nitrierung von Imidazolderivaten erhielten wir Verbindungen, welche die Nitrogruppen teils am Kohlenstoff, teils am Stickstoff substituiert haben mußten. Da die an Stickstoff gebundenen Nitrogruppen eine gewisse Beweglichkeit besitzen (Abspaltung von Stickoxyden bei der Liebermannschen Reaktion), versuchten wir, sie ähnlich wie Salpetersäureester zu Stickoxyd zu reduzieren. Die Ester der Salpetersäure werden in der Technik nach Schulze-Tiemann und nach Lunge untersucht. Bei der ersten Methode wird die Substanz mit Ferrochlorid und Salzsäure gekocht, bei der zweiten wird eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure im Nitrometer mit Quecksilber geschüttelt. Da C-Nitrogruppen hierbei nicht unter Stickoxydentwicklung reagieren, war die Möglichkeit gegeben, Nitramingruppen neben Nitrogruppen zu bestimmen.

Beim Übertragen dieser beiden Arbeitsweisen auf das vierfach nitrierte 2,2'-Diimidazol (I)



erhielten wir glatte Abspaltung von zwei Nitriminen in Form von Stickoxyd. Wegen der Zersetzungsfähigkeit des entstandenen, um zwei Nitrogruppen ärmeren Reaktionsproduktes gelang es nicht, dieses zu fassen und damit die Methode einwandfrei zu begründen.

Wir stellten deshalb eine bereits bekannte Verbindung, das Pyridyl-2-nitramin her, das nach dem Schema (II)



das ebenfalls bekannte Pyridyl-2-amin geben mußte. Wir erhielten durch Reduktion mit Ferrochlorid und Salzsäure die berechnete Menge Stickoxyd und konnten aus dem Reaktionsgemisch durch Sättigen mit Kaliumcarbonat und Destillieren im Dampfstrom das Pyridyl-2-amin mit 87 % Ausbeute (als Pikrat) isolieren. Das Nitro-5-pyridyl-2-nitramin gab ebenfalls den berechneten Stickstoffwert. Bei dem Trinitro-diimidazol zeigte sich, daß eine Nitrogruppe an Stickstoff, zwei an Kohlenstoff gebunden sind.

Das Lunge'sche Nitrometerverfahren ist nur bei beständigen Nitraminen anwendbar. Das Pyridyl-2-nitramin lagert

sich in der konzentrierten Schwefelsäure so schnell in die kernnitrierte Verbindung, das Amino-2-nitro-5-pyridin, um, daß man um 50—60 % zu niedrige Werte erhält. Dagegen erhielten wir beim Intranimido-dimidazol (I) und beim Nitro-5-nitramino-2-pyridin richtige Zahlen. Die Reduktion des letzteren verläuft analog Gleichung (II) unter Bildung von 5-Nitro-2-amino-pyridin, das wir nach Beseitigen der Schwefelsäure durch Bariumcarbonat mit 87 % der berechneten Ausbeute isolieren konnten.

Die Ferrochlorid-Methode dürfte allgemeiner anwendbar sein als die von Lunge. Da bei beiden Arbeitsweisen die Nitramine glatt in die entsprechenden Amine übergehen, ist zu hoffen, daß die Verfahren bei der Konstitutionsermittlung von N-nitrierten Verbindungen gute Dienste leisten werden.

Der Vorsitzende dankt den Vortragenden, den Diskussionsrednern und dem Schriftführer für ihre Mühevaltung und spricht auch den Nürnberger chemischen Kollegen unter allgemeiner Zustimmung der Anwesenden für die freundliche Aufnahme den herzlichsten Dank aus. Herr Ott übermittelte dem Vorsitzenden den Dank der Sitzungsteilnehmer. Zahl der Teilnehmer etwa 150—200.

#### Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

##### Geschäftliche Sitzung.

Vors. Dr. Beckmann teilt mit, daß die Mitglieder des Vorstandes einstimmig der Ansicht sind, ein öfterer Wechsel in der Besetzung der Ämter sei wünschenswert. Die Anwesenden teilen diese Ansicht, und es soll in Zukunft in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie dementsprechend verfahren werden.

Die Neuwahl des Vorstandes hatte das folgende Ergebnis: Dr. Beckmann, 1. Vorsitzender; Prof. Dr. Kaufmann, 2. Vorsitzender; Dr. Messner, Schriftführer; Dr. Kassner, dessen Stellvertreter; Dr. Berendes, Dr. Ammelburg, Dr. Flimm, Beisitzer.

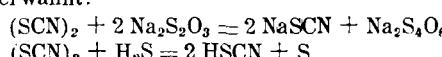
In der gut besuchten wissenschaftlichen Sitzung sprachen:

H. P. Kaufmann, Jena: „Über die maßanalytische Bestimmung der einzelnen ungesättigten Bestandteile fetter Öle“.

Eine der wichtigsten Methoden der Wertbestimmung von Ölen und Fetten, die Jodzahlbestimmung, gründet sich auf die Reaktion von Halogenen mit ungesättigten Verbindungen. Wir wissen, daß doppelte und dreifache Bindungen mit Brom je nach der Konstitution der betreffenden Verbindung leicht, schwer oder gar nicht reagieren. Wenn in dem Gemisch ungesättigter Glyceride, wie es die Natur in den Fetten liefert, eine Verschiedenheit der einzelnen Komponenten im Verhalten gegenüber Brom festzustellen wäre, so könnte ein Weg gefunden werden, die Mengen derselben einzeln maßanalytisch zu ermitteln. Die bisher üblichen, verhältnismäßig rohen Jodzahlbestimmungsmethoden erstreben im Gegensatz hierzu eine möglichst restlose Anlagerung des Halogens, geben infolgedessen nur eine Kennzahl für die Summe der ungesättigten Anteile.

Es ist dem Vortr. noch nicht gelückt, auf bromometrischem Wege die erstrebte differenzierte Anlagerung maßanalytisch zu verwirklichen. Derartige Versuche sind noch im Gange. Die mit Hansen-Schmidt ausgearbeitete Benützung der höchst titerbeständigen Lösung von Brom in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist, zeigt das Brom in noch zu reaktionsfähiger Nebenvalenzbindung. Im übrigen ist diese Lösung für die übliche Bromzahlbestimmung zu empfehlen.

Das gesteckte Ziel ließ sich erreichen durch Benützung von Rhodan statt Brom. In bezug auf seine Reaktivität steht das Rhodan zwischen Brom und Jod. Daß es titrimetrisch bestimmbar ist durch geeignete Umsetzung mit Alkalijodid und Titration des ausgeschiedenen Jods, zeigten H. P. Kaufmann und P. Gärtner. Von den unter dem Namen der „Rhodanometrie“ zusammengefaßten maßanalytischen Bestimmungen seien nur kurz die in folgenden Gleichungen ausgedrückten erwähnt:



Auf dem Gebiet der anorganischen Titrierverfahren war die Rhodanometrie mit freiem Rhodan bisher ohne praktische Bedeutung. Bei der Inangriffnahme des oben skizzierten Problems

<sup>3)</sup> B. 58, 281. [1925].

dagegen wurde mit H. Wette erstmalig ein Erfolg erzielt, der jodometrisch und bromometrisch nicht möglich war. Titriert man Öle mit Rhodanlösungen in Eisessig — Einzelheiten werden mitgeteilt — so zeigt sich, daß nicht die Rhodanmenge gebunden wird, die der Jodzahl entspricht. Die daraufhin vorgenommene Prüfung des Verhalens der einzelnen Bestandteile fetter Öle gegenüber Rhodan bewies, daß dieses teils ganz, teils partiell, teils überhaupt nicht angelagert wird. Am interessantesten war das Verhalten der Linolsäure oder des Triglycerids, das Rhodan nur an eine Doppelbindung anlagert. Sind also in einem fetten Öl zwei ungesättigte Bestandteile, die gegenüber Rhodan sich anders verhalten als gegenüber Jod oder Brom, so kann die Menge derselben durch Kombination der rhodanometrischen und jodometrischen (bromometrischen) Bestimmung ermittelt werden. Linolsäuretriglycerid und das Glycerid der Ölsäure (oder Erucasäure) z. B. sind in mehreren fetten Ölen vergesellschaftet. So wurden mit Hilfe der neuen Kennzahl die einzelnen ungesättigten Bestandteile von Rüböl, Sesamöl, Ricinusöl, Olivenöl, Arachisöl und Mandelöl quantitativ festgestellt. Die erhaltenen Werte stimmen mit Angaben der Literatur, soweit solche vorhanden sind, gut überein.

E. K o m m (Aus Dr. Lahmanns Laboratorium für physiologische Chemie und Ernährungsforschung, Dresden-Weißer Hirsch): „Eine einfache Mikromethode zur Zucker-, im besonderen Blutzuckerbestimmung“.

Die Mikroblutzuckerbestimmungsmethoden haben in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Die augenblicklich angewandten Methoden sind verhältnismäßig zeitraubend und technisch schwierig durchzuführen. So war es geboten, eine Methode auszuarbeiten, die einfacher und in kürzerer Zeit ausführbar ist. Diesen Forderungen wird ein wenig mehr die nachfolgend beschriebene Methode gerecht.

Das Prinzip dieser Mikromethode besteht in der Reduktion des Kupferoxyds zu Kupferoxydul wie bei den gebräuchlichsten Reduktionsmethoden. 0,2–0,4 ccm Blut werden am besten nach Folin enteiweißt. Zu dem eiweißfreien Serum wird Fehlingsche Lösung hinzugesetzt und dann wird zur Reduktion erhitzt. Das entstandene Kupferoxydul wird durch Zentrifugieren gesammelt, gewaschen und in 0,3 ccm 6,5%iger Salpetersäure aufgelöst. Es werden dann 0,6 ccm konzentriertes wässriges Ammoniak und soviel Wasser hinzugesetzt, daß das Gesamtflüssigkeitsvolumen 2 ccm beträgt. Es hat sich dabei die bekanntlich intensiv blau gefärbte Kupferoxydammoniaksalzverbindung gebildet, durch die eine Bestimmung der Kupfermenge auf kolorimetrischem Wege möglich ist. Als Vergleichsstandard wurde eine Kupferoxydammoniaksalzlösung bereitet, die in 2 ccm 1 mg Kupfer enthielt. Die kolorimetrischen Messungen geschahen in dem von A u t e n r i e t h - K ö n i g s b e r g e r konstruierten Keilkolorimeter. Dem Nullpunkt der Keilstandardlösung entsprechen 1 mg Kupfer oder 0,69 mg Traubenzucker, die den Berechnungen zugrunde gelegt werden.

Die Prüfung der Methode an Traubenzuckerlösungen bekannten Gehaltes und ferner im Vergleich mit der Bangschen Methode ergab gut übereinstimmende Werte. Auch wurde die Mikromethode mit gut brauchbaren Resultaten seit mehreren Monaten zur Blutzuckerbestimmung in Lahmanns Sanatorium Weißer Hirsch angewandt. Die Einwände, die im allgemeinen gegen das Arbeiten mit Reduktionsmethoden bei geringen Zuckermengen und gegen kolorimetrische Methoden seinerzeit erhoben sind, treffen also für diese Methode nicht zu.

Weyland, Elberfeld: „Die Bedeutung des Aschenbildes für die Untersuchung von Blattfragmenten“.

Von der Tatsache ausgehend, daß in der Praxis oft der Fall eintritt, daß isolierte Pflanzenteile ihrer Herkunft nach bestimmt werden sollen, wird auf die oft unüberwindlichen Schwierigkeiten hingewiesen, die einer solchen Bestimmung im Wege stehen. Man muß in solchen Fällen zu Methoden greifen, die nur bei einem Teil der Untersuchungen zum Ziele führen. Besonders häufig kommt man in die Lage, Blattreste bestimmen zu sollen. Paläobotanische Studien geben die Veranlassung, sich mit dem Aschenskelett der Blätter näher zu beschäftigen, um unter Berücksichtigung der schon vorhandenen, aber spärlichen Literatur (vgl. Solereider, Netolitzky, Mo-

lisch) Klarheit zu erhalten, welche Familien allein am Aschenskelett des Blattes, d. h. an der Verteilung charakteristischer Kalk- oder Kiesel säuregebilde erkannt werden können, wenn nur Teile eines solchen Blattes vorliegen. An Hand von Zeichnungen wird erläutert, daß die folgenden Familien auf solche Weise zu erkennen sind: Equisetaceen, Cyperaceen, Gramineen, Orchideen zum Teil, Ulmaceen, Moraceen, Urticaceen, Santalaceen, Loranthaceen, Cistaceen zum Teil, Rubiaceen, Cucurbitaceen, Campanulaceen, Boraginaceen. Mit hinreichendem Vergleichsmaterial sind oftmais auch Arten, wenn gewisse andere Anhaltspunkte vorliegen, auch noch einige weitere Familien zu bestimmen. Immer aber sind Übung und Erfahrung bei solchen Untersuchungen nicht zu entbehren. Es wäre wünschenswert, wenn derartige Teilmethoden allmählich zu einem Bestimmungsschlüssel ausgebaut werden könnten.

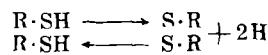
#### H. Rhode, Köln: „Zur Schwefelwirkung“.

Die mannigfaltigen Wirkungen des Schwefels sind bisher ungeklärt geblieben. Nicht einmal die hautreizende keratolytische Wirkung des Schwefels bei äußerer Anwendung ist in ihren Einzelheiten geklärt. Offenbar handelt es sich hierbei nicht allein um die Wirkung von OH-lonen, sondern noch um unbekannte typische Schwefel- oder Polysulfidwirkung, denn Alkalien mit gleicher Konzentration wirken bei weitem nicht so stark keratolytisch. Am wenigsten ist bekannt über die allgemeine Stoffwechselwirkung von Schwefel, besonders kolloidalem Schwefel, wenn man sich nicht mit der Erklärung der Reizkörpertherapie zufrieden geben will. Nur in einem kleinen Gebiet des Stoffwechsels hat die Bedeutung des Schwefels für Gelenke (Chondroitinschwefelsäure) durch Arbeiten von Heubner und Meyer-Bisch eine gewisse Aufklärung erfahren. Aber auch die hierbei gefundenen Tatsachen besagen wenig über den Mechanismus der Schwefelwirkung. Nur die entgiftende Wirkung des Schwefels und schwefelhaltiger Präparate ist dadurch, daß sie sich zum Teil chemisch fassen läßt, genauer erforscht. Nach den bisherigen Erfahrungen wirkt Schwefel bei ganz verschiedenartigen chemischen Körpern entgiftend, so bei Phenol-, Arsen- und bei schweren Metallvergiftungen. Die Phenolentgiftung durch die Ätherschwefelsäure wird aber keineswegs durch jede schwefelhaltige Substanz bewirkt. So hat z. B. Sulfat, Thiosulfat, Pyrosulfat, Metasulfat, Athylsulfat und Taurin überhaupt keine Wirkung. Nur Sulfite haben eine gewisse antitoxische Wirkung. Das die Kuppelung ausführende Produkt der Ätherschwefelsäure muß ein zwischen Cystin und dem anorganischen Sulfat gelegenes Oxydationsprodukt des Cystins sein. Die Suche nach diesem Produkt gab Veranlassung zu folgenden Versuchen: Es wurden Kaninchen fast tödliche Mengen gegeben und zu diesen an verschiedenen Tagen äquimolare Mengen von Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Cystin, Taurin und Natriumsulfit und im Urin Sulfatschwefelsäure, Ätherschwefelsäure und Gesamtschwefel bestimmt. Dabei zeigte sich, bei einer normalen Kost (300 g Mohrrüben und 300 g Kohl) ein Verhältnis der Ätherschwefelsäure zur Gesamtschwefelsäure im Urin wie 1:14. Nach Gaben von 0,2 g Phenol:1 kg Körpergewicht wurden Schwefelverbindungen in Mengen, die stets den gleichen S-Gehalt hatten, gegeben; das Resultat war folgendes:

	Ausscheidung in Prozent der Phenol- einnahme	Mehrausscheidung von Phenol als Äther- schwefelsäure an Normal- tagen %	Mehrausscheidung an Phenol- tagen %	Absolute Mengen
Normal . . . . .	—	—	—	0,045
Nach Fütterung von 0,2 g Phenol auf 1 kg	12	145	—	0,117
Nach Fütterung von 0,2 Phenol + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1g/kg) . . . . .	12	145	—	0,107
+ Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	12	145	—	0,107
+ Cystin . . . . .	33	450	210	0,248
+ Taurin . . . . .	17	245	43	0,149
+ Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . . .	27	366	127	0,210

Demnach sind die Sulfate und Thiosulfate unwirksam, auch Taurin kommt natürlich in praxi nicht in Frage. Die Wirkung

des Natriumsulfits kam der des Cystins fast gleich. Bedenkt man, daß Schwefelmengen im Cystin und im Sulfit sich verhielten wie 3 : 1, so ist die Wirkung beider Substanzen etwa als gleich zu betrachten. Halogenierte aromatische Substanzen werden durch Bildung der Bromphenylmercaptursäure (Baumann und Preuß) entgiftet. Nach weiteren Untersuchungen geht diesen Weg nicht nur das Brombenzol, sondern auch das Chlor- und Fluorbenzol wie Brom- und Chlorphenol. In diesem Fall findet man geradezu eine Abnahme der Ätherschwefelsäure, da die halogenierten Produkte nicht bis zur Schwefelsäure oxydiert werden. Ob sich unter physiologischen Verhältnissen anorganisches Sulfid mit Phenol vereist und nachträglich oxydiert wird, oder etwa die Sulfinsäure läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Eine weitere entgiftende Wirkung übt Schwefel nach Untersuchungen von Vöglin auf Arsenverbindungen aus. Denn injiziert man Tieren tödliche Mengen von Arsen, so können diese entweder durch Vorbehandlung oder auch Nachbehandlung mit verschiedenen Schwefelpräparaten vom Tode gerettet werden. Als in dieser Hinsicht wirksame Substanzen erwiesen sich Cystein, Thioessigsäure, Glukocystein, Thiosulfat und Glutathion. Versuche über die wirksamste dieser Schwefelsubstanzen an Ratten ergaben, daß das Glutathion am stärksten entgiftet. Selbst wenn man diese Substanz erst 20 Minuten nach der Arseninjektion verabreicht, wird die Arsenvergiftung noch vollkommen verhindert. Die Spaltprodukte des Glutathion Cystein + Glutaminsäure wirken zwar auch, aber nicht in der gleichen Stärke wie Glutathion. Nach Untersuchungen von Kuhn und Löwenhardt ist aber auch Thiosulfat sehr wirksam bei Arsenvergiftungen, besonders mit dem Tryparasid. Thiosulfat inaktiviert geradezu das Arsenpräparat, denn die mit Arsen und Thiosulfat behandelten Ratten hatten noch Infektionserreger (Tryponosomen) im Blut, während die nur mit dem Arsen behandelten Tiere gesund waren. Auch anorganisches Arsen ( $As_2O_3$ ) wird in seiner Giftwirkung durch Thiosulfat beeinträchtigt. Die Annahme, daß es sich bei der Injektion von Schwefelpräparaten bei Arsenvergiftungen nur um eine beschleunigte Arsenausscheidung handelt, und somit die Entgiftung zu erklären wäre, hat sich nicht bestätigt, im Gegenteil, man findet eine Retention des Arsens offenbar irgend einer ungiftigen Arsen-Schwefelkomplexverbindung. Die entgiftende Wirkung, die gerade Thiosulfat nach dem Zeugnis zahlreicher Kliniker, besonders von Dermatologen, bei Quecksilber und Bi-Verbindungen hat, ist in ihren Einzelheiten noch nicht geklärt. Schon wohl deshalb nicht, weil die Frage nach den Angriffspunkten dieser Substanz, ob Reiz auf die Körperfzellen oder direkte Schädigung auf Bakterien immer noch nicht entschieden ist. Nach Vöglin ist die entgiftende Schwefelwirkung gegenüber Arsen als eine direkte chemische Verbindung anzusehen. Nach seiner Ansicht greift Arsen an der Sulfhydrylkomponente der lebenden Zelle an. In jeder Zelle finden sich bekanntlich Sulfhydrylgruppen (Glutathion, Cystein), die bei der Atmung der Zelle eine Hauptrolle spielen, indem sie nach Untersuchungen Wielaands aktives H auf Sauerstoff übertragen. Diese Übertragung erfolgt nach dem reversiblen Prozeß:



Dadurch, daß das Sulfhydryl des Protoplasmas durch eine komplexe Bindung des Arsens ausgeschaltet wird, stirbt die Zelle oder das Bakterium ab. Durch Injektion von Cystein, Thiosulfat usw. wird Arsen, bevor es in das Protoplasma-SH eintreten kann, abgefangen. Die SH-Gruppe wirkt also als Arsenorezepter im Sinne Ehrlichs. Wenn auch nach dem Gesagten noch sehr wenig über die Gesamtheit der Schwefelwirkung im Organismus bekannt ist, so hat doch die Verfolgung der entgiftenden Wirkung des Schwefels bereits manche interessante Tatsache geliefert, die bereits einen gewissen Rückschluß auf die hohe Bedeutung des Schwefels im Stoffwechsel gestattet.

J. Meßner, Darmstadt: „Zur Einführung des Germaniums in die Therapie“.

Vor etwa drei Jahren begannen Hammetschek, Nowrey und Mueller am Wistar Institute of anatomy and biology in Philadelphia mit der pharmakologischen Untersuchung des Germaniums, das bis dahin keine therapeutische Verwendung

gefunden hatte. Sie gingen dabei anscheinend auf Grund theoretischer Überlegungen von der Voraussetzung aus, daß Germaniumdioxyd ebenso wie Arsentrioxyd eine hämatopoetische Wirkung besitzen müsse und deshalb an Stelle von Arsenik bei Anämien gebraucht werden könnte. Ihre toxikologische Prüfung des Präparates an Albinoratten ergab, daß es weit weniger toxisch sei als Arsenik, da diese Tiere nach Injektion von 8–10 mg Arsenik pro kg Körpergewicht eingingen, dagegen 180 mg Germaniumdioxyd reaktionslos vertrugen. Bei der pharmakologischen Prüfung kamen sie bei denselben Tieren zu dem Ergebnis, daß Germaniumdioxyd eine erstaunlich starke Hämatopoiese von seiten des Knochenmarkes hervorzurufen imstande sei. Außerdem erhöhte es den Hämoglobingehalt des Blutes wesentlich. Dementsprechend hat sich das Germaniumdioxyd nach Angaben von Kast, Croll und Schmitz auch bei Anämien, namentlich bei sekundären Anämien, recht gut bewährt, so daß sich diese Forscher für berechtigt hielten, das Mittel weiterer therapeutischer Prüfung zu empfehlen. Lenker konnte die Brauchbarkeit des Germaniumdioxyds bestätigen, während die damit von Garvin erzielten Erfolge weniger überzeugend waren. Schmitz will auch in der Kinderpraxis beachtenswerte Resultate gesehen haben. Daß aber Germaniumdioxyd ein ganz harmloses Medikament sei, schien nach den Untersuchungsergebnissen von Mueller und Izard nicht der Fall zu sein. Im Gegenteil fanden Bailey, Davidsohn und Bunting, daß es verhältnismäßig giftig ist. Ihre histologischen Untersuchungen haben wenigstens gezeigt, daß die durch das Germaniumdioxyd an den höheren Organen ihrer Versuchstiere (Kaninchen) hervorgerufenen anatomischen Veränderungen den durch Arsen gesetzten zum Teil sehr ähnlich sind. Was aber das Auffälligste ist, Bailey und seine Mitarbeiter konnten absolut keine hämatopoetische Wirkung finden, obwohl sie das Germaniumdioxyd bis zu den höchst zulässigen Dosen parenteral verabreicht hatten. Die widersprechenden Befunde Hammetschek und Baileys lassen sich erklären. Die toxikologischen Differenzen beruhen wahrscheinlich darauf, daß die Albinoratten gegen Germaniumdioxyd widerstandsfähiger sind als die Kaninchen, und das negative Resultat der pharmakologischen Prüfung führt Bailey selbst auf das ungeeignete Tiermaterial Hammetschek zurück. Denn bei den kleinen Ratten führt die mehrmalige Blutentnahme an und für sich schon zu einer Hämatopoiese, weil die geringe zur Prüfung erforderliche Blutmenge im Verhältnis zum Gesamtblute dieser Tiere doch schon zu groß sei. Das sei bei den wesentlich größeren Kaninchen nicht der Fall. Er hält die von Hammetschek und seinen Mitarbeitern durch Germaniumdioxyd angeblich erzielte Hämatopoiese für eine Täuschung, der Hammetschek zum Opfer gefallen sei. Das scheint in der Tat auch der Fall zu sein, denn die therapeutische Nachprüfung der Germaniumdioxydwirkung durch Minot, Sampson, Alexander und Stengel hat ebenfalls zu völlig negativen Ergebnissen geführt. Hiernach war die hämatopoetische Wirkung des Präparates sowohl bei Anämikern als auch bei normalen gesunden Personen gleich Null. Für die Beurteilung der Germaniumdioxydwirkung können übrigens auch die Mitteilungen von Bodansky und Hartman herangezogen werden, wonach sich das Mittel bei Hunden mit experimenteller Anämie und Anhydrämie als vollkommen wirkungslos erwiesen hat. Wenn dem Germaniumdioxyd somit nicht noch in letzter Stunde ein Reiter ersteht, dürfte es als Hämatopoetikum und Ersatz des Arseniks bei der Bekämpfung der Anämien erledigt sein. Dagegen ist es zu verwundern, daß noch niemand im Germaniumdioxyd ein Mittel gegen Lungentuberkulose erkannt haben will, wo die Germaniumverbindungen doch chemische Analogien mit denen des Siliciums erkennen lassen. Demjenigen, der sich in einen solchen Gedanken verbissen hat und der sich Germaniumdioxyd zu beschaffen weiß, wird es durch gewisse moderne Theorien ja leicht gemacht, sich eine wissenschaftliche Grundlage zu konstruieren.

An die Vorträge schloß sich eine rege Diskussion an.

**Fachgruppe für Geschichte der Chemie.** Die Fachgruppe hat nach mehrjähriger Pause in diesem Jahre wieder eine Sitzung abgehalten. Den Anstoß dazu gab Oberstudienrat L. Häusler, indem er einen Vortrag „Die Chemie in Nürnberg's Vergangenheit“ ankündigte, an den sich zwei andere Vorträge von Prof. J. Ruska, Heidelberg, und Prof. F.

**H**enrich, Erlangen, anschlossen. Prof. Henrich eröffnete die Sitzung und hieß die zahlreich erschienenen Zuhörer herzlich willkommen.

**L. Häusler**, Nürnberg: „*Die Chemie in Nürnbergs Vergangenheit*“.

Auf den verschiedenen Gebieten gewerblicher Tätigkeit in der alten Reichsstadt treffen wir auch mannigfache chemische Arbeitsweisen in der Gewinnung, Bearbeitung und Ausschmückung der verschiedenen Werkstoffe. Schon im 15. Jahrhundert bestand in der Stadt und vor deren Toren eine ausehnliche Hüttenindustrie. Der Rat gab zur Schonung der Wälder den Schmelzhütten eine besondere Ordnung, nach welcher in einem Jahr nur 500 Ztr. Kupfererze und anderes Schmelzwerk verarbeitet werden durften. Ratserlässe aus dem 15. Jahrhundert regeln das Scheiden von Gold und Silber. Einheimische Glashütten deckten bis Ende des 16. Jahrhunderts den Bedarf an Glas. Der erforderliche Glassand wurde in Kalchreuth bei Nürnberg gebrannt. Zum Schmuck des Glases wurde die Auftragung von Email- oder Schmelzfarben eifrig betrieben. Johann Schaper begründete eine Malerei auf Glas und Fayence mit Schwarzlot, einem Gemenge von Kupfer- und Eisenoxyd, sowie Pulver von gefärbtem Glas. Der Glasmalerei Heinrich Schwanhardt kam „unvermutet“ um das Jahr 1670 auf eine besondere Art des Glasätzens, „nachdem ein Scheidewasser auf seine Brille kam“. Auf dem Gebiet der Kunstmalerie tat sich u. a. Augustin Hirschvogel hervor. Eine im Jahre 1912 gegründete Fayencefabrik stellte Erzeugnisse im leuchtenden Blau mit feiner Glasur her. Verschiedene Mineralfarben, wie Bleiweiß, Zinnober, Mennige u. a. wurden in Nürnberg gewonnen. Zur Regelung des hochentwickelten Färbereigewerbes hatte der Rat ein Waidamt mit Waidschau eingerichtet. Im Jahre 1795 gründete der Bürger Plattensteiner eine Türkischrotfärberei. Eifrig wurde die Wismutmalerei betrieben. Die Alchemie fand schon zeitig in Nürnberg Eingang. Ein Grabdenkmal aus dem Jahre 1286 meldet, daß U. v. Sulzburg viel „gealchemieit“ hat. 1493 erließ der Rat ein Verbot der „Alchemie“. Er hat aber später selbst einen seiner „Genannten“ beauftragt, „der Sache nachzusehen“. Einer im Jahre 1654 gegründeten alchemistischen Gesellschaft gehörte u. a. der Philosoph Leibniz an. An der Nürnberger Universität Altdorf wurde auch die Chemie gepflegt. Der im Jahre 1823 errichteten „Polytechnischen Schule“ gehörten u. a. an Joh. Friedr. Engelhardt und Thomas Leykauf. Rudolf Wagner, der nachmalige Technologe an der Universität Würzburg, wirkte an der Kreisgewerbeschule. Ernst v. Bibra war als Privatgelehrter tätig. Im Germanischen Museum hat Hermann Peters das historisch-chemische Laboratorium eingerichtet.

An der Diskussion beteiligte sich Schmidt.

**J. Ruska**, Heidelberg: „*Neue Aufgaben der Chemiegeschichte*“.

Der Redner gibt zunächst einen Überblick über die Hauptvertreter der chemiegeschichtlichen Forschung von Schmiedecker, Höfer und Kopp bis zu Berthelot und v. Lippmann. Neue Aufgaben ergeben sich für den Historiker der Chemie entweder durch die Aufdeckung neuer Quellen, oder durch neue Gesichtspunkte und Methoden bei der Behandlung der Probleme. Nach beiden Seiten hin sind in den letzten Jahren große Fortschritte zu verzeichnen. Der alte Orient spricht in Originalurkunden zu uns, seit Zimmern und Meißner Keilschrifttexte technisch-chemischen Inhalts gefunden und übersetzt haben. Auf dem Gebiet der griechischen Alchemie haben die Untersuchungen von Reitzenstein und Ingeborg Hammer-Jensen neue Ergebnisse gezeigt, und der in Angriff genommene Catalogus der griechischen Alchemisten verspricht der Forschung neue Grundlagen zu geben. Die größten Fortschritte sind aber auf dem Gebiet der arabischen Alchemiegeschichte und ihrer Fortsetzung ins Abendland gemacht worden. Hier kommen zunächst zahlreiche neue Entdeckungen von Texten und lateinischen Übersetzungen in Frage, dann aber, was noch wichtiger ist, zum erstenmal auch die Anwendung kritisch-philologischer Methoden auf die Chemiegeschichte. Auch Berthelots groß angelegte Quellenwerke lassen kritische Sichtung noch durchaus vermissen. Eine wirkliche Geschichte

der mittelalterlichen Chemie gibt es noch nicht. Das Bild, das Berthelot von den Anfängen der arabischen Alchemie gibt, ist vollständig schief, weil es Legende und Geschichte unterschiedlos durcheinanderengt. Nachdem durch Untersuchungen des Ref. über die älteste Alchemie im Islam das Fundament gelegt ist, kann endlich an die Darstellung der Alchemie des Gabir und Razi gedacht werden. Drei große Arbeiten liegen fast druckfertig vor: eine Geschichte der Tabula Smaragdina auf Grund des arabischen Urtextes, eine Geschichte des Salmiaks als des wichtigsten von Zentralasien her in die Alchemie eingeführten Stoffes, und eine Ausgabe des Hauptwerks der Alchemie am Anfang des 10. Jahrhunderts, Razi's Buch der Geheimnisse.

Der Druck der Tabula ist durch die Notgemeinschaft ermöglicht worden; für die beiden andern Werke fehlen noch die Mittel. Der Redner gibt der Hoffnung Ausdruck, daß durch Mitwirkung des Vereins der deutschen Chemiker die zur Drucklegung und Weiterführung seiner Arbeiten erforderlichen Mittel beschafft werden können.

In der Diskussion bedauerte F. Quincke lebhaft, daß der Verein deutscher Chemiker augenblicklich nicht in der Lage sei, die Herausgabe der von Rusk a bearbeiteten arabischen Werke zu unterstützen, forderte aber alle, die dazu in der Lage sein sollten, auf, Mittel zu spenden, und wies auf solche Spender hin. Dem schloß sich F. Henrich an und betonte, daß Rusk a die Kenntnisse eines Sprachforschers mit ausgedehnten naturwissenschaftlichen und chemischen vereinigte, und daß es von größter Wichtigkeit wäre, diese seltene Kombination sich auswirken zu lassen, da es sich um die Aufklärung von ungemein wichtigen und schwierigen Fragen der Geschichte der Chemie handle.

**F. Henrich**, Erlangen: „*Über das chemische Laboratorium der ehemaligen Nürnbergerischen Universität in Altdorf*“.

In dem Maße wie Nürnberg im Mittelalter wuchs, förderte es geistige Bestrebungen. Es unterhielt von 1622—1806 im nahen, schön gelegenen Städtchen Altdorf eine Universität, die vorzüglich ausgestattet war. Hier wurde durch die Professoren Moritz Hoffmann und seinen Sohn Johann Moritz Hoffmann im Jahre 1683 ein für die damalige Zeit sehr opulent ausgestattetes chemisches Universitätslaboratorium eingerichtet, das uns im Bilde erhalten ist, und dem Johann Moritz Hoffmann als erster Professor der Chemie vorstand. Der Vortr. erklärt an der Hand von Lichtbildern die Einrichtungen des Laboratoriums, besonders die Öfen, und bespricht auch kurz den damaligen Lehrgang. Ein ausführlicher Aufsatz wird in dieser Zeitschrift erscheinen.

An der Diskussion beteiligten sich Schmidt und Kiespert.

Im Anschluß an diese Sitzung fand noch eine Führung durch die schönen und wohlgeordneten Sammlungen der naturhistorischen Gesellschaft durch Oberstudienrat Kiespert statt.

#### Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

Vors.: Generaldirektor Dr. Spilker, Duisburg-Meiderich.  
Anwesend 260 Mitglieder und Gäste.

Vors. eröffnet die Sitzung und widmet zunächst dem verstorbenen langjährigen Kassenwart, Direktor Russig, einen warmempfundenen Nachruf.

Zum geschäftlichen Teil war Neuwahl erforderlich für neun Mitglieder des Vorstandes; es wurde Wiederwahl vorgeschlagen und durch Akklamation beschlossen. Der Vorstand besteht aus:

Dr. Spilker als 1. Vorsitzender, Geheimrat Fischer als 2. Vors., Prof. Frank als Schriftführer, Prof. Graefe, Dr. Fürth, Dr. Landsberger, Prof. Keppler, Dr. Heinze als Beisitzer, Dr. Bube als Schatzmeister, Direktor Schreiber als Beirat.

**K. Bunte**, Karlsruhe: „*Über Reaktionsfähigkeit von Verkokungsprodukten*“.

Die Kenntnis der Gleichgewichte bei den für die Vergasung wichtigen Reaktionen setzt uns in die Lage, den

Verlauf dieser Vorgänge bei praktisch unendlicher Reaktionszeit vorauszusagen. Wie weit man sich diesem Gleichgewicht aber in Wirklichkeit nähert, darüber kann erst die Reaktionsgeschwindigkeit eine Aussage ermöglichen. Den Einfluß der Berührungszeit haben Clement, Adams und Haskins für zwei Koksarten festgestellt und dabei gefunden, aber nicht weiter verfolgt, daß er verschieden ist. In der Reaktionsgeschwindigkeit bei Mitbeteiligung einer festen Phase kommt neben der Berührungszeit auch ein Faktor zur Wirkung, den man als Reaktionsfähigkeit des festen Körpers bezeichnen kann und der, neben denkbaren Einflüssen der chemischen Natur der Kokssubstanz, im wesentlichen von physikalischen und mechanischen Eigenschaften abhängt.

Als eine Äußerungsform der Reaktionsfähigkeit wurde zunächst der Zündpunkt zahlreicher Verkokungsprodukte nach einer schon früher von Bunte und Kölmel bekannten Methode bestimmt und bei gleicher Arbeitsweise zwischen 250 und 260° gefunden. Er erwies sich als abhängig von Korngröße, Strömungsgeschwindigkeit und Sauerstoffkonzentration, wobei aber all diese Einflüsse gegenüber den Einflüssen der Art des Verkokungsprodukts zurücktreten.

In einer Arbeit mit Fitz hat der Vortr. dann die Feinheit der Auflösung der Kokssubstanz, also die rein mechanische Angreifbarkeit als wesentlich bestimmend nachgewiesen, indem ein, wenn auch nicht in allen Fällen streng gesetzmäßiger, so doch unverkennbarer Zusammenhang zwischen der Adsorptionsfähigkeit als Maß für das Verhältnis Oberfläche zu Masse einerseits und Zündpunkt anderseits nachgewiesen werden konnte. Die Versuchsanordnung für die Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit wurde dargelegt.

Der Zusammenhang zwischen Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit in der Umsetzung  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$  wurde in einer Arbeit mit Ratzel eingehend geprüft. Die Zusammensetzung des Endgases wurde bei gleicher Berührungszeit für die verschiedenen Verkokungsprodukte bei den Temperaturen 400—1000° von 100 zu 100° festgestellt. Aus den hierbei sich ergebenden Kurven (die ein ähnliches Bild ergeben wie der Einfluß der Berührungsdauer nach Clement) wurden die Temperaturen entnommen, welche zu gleicher CO-Konzentration führen. In ein Koordinatensystem eingezeichnet, das die Zündpunkte als Abszissen die Temperaturen, bei welchen 10, 20, 30 usw. % CO im Endgas gefunden werden als Ordinaten trägt, ergeben sie fast genau geradlinig verlaufende Kurvenscharen. Die Gesetzmäßigkeit geht so weit, daß für mehrere Verkokungsprodukte die bei einer bestimmten Temperatur zu erwartende CO-Konzentration aus dem Zündpunkt vorausgesagt werden konnte.

Die Reaktionsfähigkeit der Verkokungsprodukte erweist sich demnach als eine im wesentlichen von der mechanischen Beschaffenheit abhängige Materialkonstante, die jedoch vorläufig noch den Einfluß der Korngröße enthält. Erst wenn die Gesetzmäßigkeit dieses Einflusses noch ermittelt ist, bietet sich Aussicht, diese Materialkonstante in einer Form anzugeben, welche ihre Einführung in die Berechnung der Reaktionsvorgänge bei den Generatorprozessen einerseits oder in der Brennstaubfeuerung anderseits gestatten würde.

An die Stelle der Bezeichnung „Verbrennlichkeit“ ist richtiger der Ausdruck „Reaktionsfähigkeit“ zu setzen.

G. Agde, Darmstadt: „Über die Reaktionsfähigkeit des Steinkohlenkokses“. (Nach Versuchen von H. Schmidt.)

Über die Ursachen der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit des Steinkohlenkokses bestehen abweichende Ansichten; sie lassen sich gruppieren in solche, die als Ursachen ansprechen: 1. die stofflichen Eigenschaften (Zusammensetzung); 2. die Eigenschaften der Grenzflächen (Größe und Gestaltung der Oberfläche); 3. die stofflichen Eigenschaften und die Eigenschaften der Grenzflächen.

Eine experimentelle Nachprüfung der Reaktionsfähigkeit unter dem Gesichtspunkt der am meisten angewandten Reaktion, der Reduktion von Kohlensäure zu Kohlenoxyd hat die Richtigkeit der unter 3 genannten Theorie bestätigt. Von den Hauptbestandteilen des Kokses ist der sogenannte amorphe Kohlenstoff der Hauptträger der Reaktion. Außerdem sind noch Teer-Zersetzungsprodukte vorhanden, die je nach den Garungs-

bedingungen in Graphit übergehen, aber erst bei höheren Temperaturen, als es amorpher Kohlenstoff tut, mit Kohlensäure reagieren.

Die Grenzfläche wird gebildet aus den Wandungen von Zellen und feinen Poren.

Die Reaktionsfähigkeit ist abhängig von 1. der Menge an amorphem Kohlenstoff, der auf der Grenzfläche liegt, 2. der Gestaltung der Grenzfläche.

Der auf der Grenzfläche liegende, von dem darüber geleiteten Kohlendioxyd leicht erreichbare Kohlenstoff wird zuerst umgesetzt, deshalb ist in der Reaktionsfähigkeitskurve ein Maximum.

Die Untersuchungen wurden mit Rücksicht darauf, daß für die stofflichen und gestaltlichen Unterschiede von Koksen brauchbare Meß-Methoden fehlen, so vorgenommen, daß solche Kokse untersucht wurden, die aus gleicher Kohle in einer Entwicklungsreihe hergestellt waren, in denen die Herstellungstemperaturen stetig geändert waren. Die Oberflächen-Eigenschaften dieser Reihenglieder wurden durch Adsorptionsmessungen von Kohlensäure an gleichgroßen Körnern festgestellt: die adsorbierte Kohlensäuremenge ergab die an der Grenzfläche fest-gasförmig liegende relative Menge an amorphem Kohlenstoff, die Zeit bis zur Einstellung der Adsorptionsgleichgewichte ergab ein relatives Maß für die Oberflächengestaltung und zwar als relative Querschnittsgröße der Poren. Parallel dazu wurden mit gleichgroßen Körnern dieser Koksreihenglieder Vergasungsversuche angestellt und zwar wurden gleiche Raummengen von Koks bei 800° mit Kohlensäure behandelt und die gasförmigen Reaktionsprodukte in gleichen Zeitabschnitten einer Gasanalyse unterworfen. Die umgesetzte Kohlensäuremenge in Prozenten der angewandten Menge wurde als Maß benutzt.

Die Diskussion über die beiden Vorträge wurde gemeinschaftlich abgehalten:

Geheimrat Fischer weist hin auf die Bedeutung der Einbettungsmasse; ist doch Halbkoks elektrisch isolierend, während bei hoher Temperatur gegarter Koks elektrisch leitend ist. Er stellt ferner die Frage, warum ein mit Wasserdampf behandelter Koks wieder reaktionsfähiger wird. Sollte denn gerade die schwer reagierende Substanz verschwinden, während leicht reagierende Verbindungen übrig bleiben?

An der sehr ausgedehnten lebhaften Diskussion beteiligten sich die Herren Fischer, Graefe, Amberg, Spilker, Besterhorn, Collischonn, Frankenstein, Fürth, Bube, Damm, Schlüter, Recke, denen die beiden Vortr. zum Teil in der Diskussion, zum Teil im Schlußwort antworteten. In der Diskussion wurde hauptsächlich der Unterschied der verschiedenen Löschnethoden auf die Verbrennlichkeit und Entzündbarkeit behandelt. Wenn auch im allgemeinen der naß gelöschte Koks größere Reaktionsfähigkeiten zu besitzen scheint als der trocken gelöschte, so wäre es doch unangebracht, auf Grund unserer heutigen Kenntnisse hieraus zu weitgehende Schlüsse ziehen zu wollen, einmal um nicht den Trockenlöschnethoden, die sich allmählich einzubürgern beginnen, die weitere Entwicklungsmöglichkeit zu nehmen, vor allem aber deshalb, weil nach den Untersuchungen vieler Diskussionsredner entweder gar keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Löschnethoden gefunden wurden, oder sogar in einzelnen Fällen umgekehrte Verhältnisse beobachtet wurden.

W. Frankenstein, Bochum: „Die Kohlen-Destillationsöfen in den letzten 15 Jahren“.

Die früher für den Bau der Kohlendestillationsöfen verwendeten feuerfesten Steine waren die sogenannten tongebundenen Chamottesteine. Da diese infolge des relativ niedrigen Erweichungspunktes den Anforderungen der neueren Zeit nicht mehr genügten, fand man im kalkgebundenen Silicastein ein Material, das sich durch hohe Temperatur-, Raum- und Formbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse ganz besonders auszeichnet. Als Rohstoff für die Silicasteine wird Quarz verwendet, der als Findlings- und als Felsquarz angetroffen wird.

Die beim Brennen des Silicasteins auftretenden physikalischen Vorgänge sind äußerst kompliziert, da der Quarz beim Erwärmen alle drei Modifikationen über die Tridymitstufe bis zum Cristobalit durchläuft. Die Umwandlung in die einzelnen

Modifikationen ist an bestimmte Temperaturen gebunden; so findet die Umwandlung vom natürlichen  $\alpha$ -Quarz in den  $\beta$ -Quarz bei  $575^{\circ}$  statt. Bei  $870^{\circ}$  geht der  $\beta$ -Quarz in Tridymit über und über  $1470^{\circ}$  vollzieht sich die Umwandlung in Cristobalit. Gleichzeitig ändert sich das spezifische Gewicht und damit auch naturgemäß das Volumen. Quarz hat das spezifische Gewicht 2,65, Tridymit 2,33 und Cristobalit 2,28. Der Erweichungspunkt des Silicasteins liegt über  $1650^{\circ}$ , fällt also praktisch mit seinem Schmelzpunkt zusammen.

Man unterscheidet je nach Art der Verwendung der in den Abgasen enthaltenen Wärme: Abhitze-, Rekuperativ- und Regenerativöfen. Die einzelnen Typen werden an Hand von schematischen Zeichnungen besprochen, und einige Anlagen der betr. Systeme aus den letzten Jahren im Lichtbild vorgeführt. Zum Schluß wird auf Grund von Diagrammen die Wärmeverteilung im Koksofen berührt.

Auf eine Anfrage von Tiedemann erwidert Vortr., daß Silikasteine sich bei allmählicher Abkühlung hinsichtlich der Lebensdauer gut bewährt haben. Die Frage von Schulte-Mattler, nach der Berechnung des Unterfeuerungsbedarfes, wurde von Spilker dahin beantwortet, daß diesbezügliche Normen erst geschaffen werden müssen, daß aber eine Einheitlichkeit in den Berechnungsmethoden dringend erwünscht ist.

W. Allner, Berlin: „Über die Verdunstung der Mineralöle und ihre Bedeutung für die Praxis der ölbefetzten Filter“.

Die Verdunstungsfähigkeit von Mineralölen ist für die Praxis des Verbrennungsmotors schon seit langem Gegenstand der Beobachtung und der Untersuchung; für die Schmiertechnik dagegen hat sie im allgemeinen eine mehr untergeordnete Bedeutung. Die Frage hat neuerdings auch für viscose Mineralöle an Interesse gewonnen durch die Verwendung dieser Mineralöle zur Benetzung von metallenen Luftfiltern, deren ältester und auch heute noch maßgebender Typ das mit Metallringen gefüllte Delbag-Viscin-Ringfilter ist. Obgleich von diesem Filter seit fast zehn Jahren über 10 000 Anlagen im Dauerbetriebe zur Zufriedenheit laufen, ist in letzter Zeit gelegentlich versucht worden, in elektrischen Kraftwerken aufgetretene Verölungen von Turbogeneratoren dem ölbefetzten Luftfilter zur Last zu legen.

Zur Benetzung der erwähnten metallenen Luftfilter findet ein Filteröl Verwendung, welches, aus einer engen Herzfraktion vom Typus eines hochwertigen Turbinenöles hergestellt, also ein hochraffiniertes Produkt darstellt, und welches sich vor allem dadurch auszeichnet, daß die leichter siedenden Teile weitgehend entfernt sind. Das Öl ist ausreichend viscos, um den im Luftstrom transportierten Staub zu binden, anderseits aber auch leichtflüssig genug, um bei der Benetzung der Zelle, welche bei Temperaturen von etwa  $80-100^{\circ}$  in dem durch indirekten Dampf angewärmten Öl vorgenommen werden soll, rasch soweit aus der Zelle abzulaufen, daß überflüssige Ölmengen nicht im Filter verbleiben und die Metallringe nur mit einer dünnen Ölhaube benetzt sind, die zur Staubbbindung ausreicht.

Die Ölmenge, welche ein Delbag-Viscin-Ringfilter festhält, beträgt etwa 130–150 g Öl, so daß jeder der 7200 Raschig-Ringe, welche die Zelle enthält, einen Ölfilm von der Dicke von höchstens 0,1 mm als Überzug besitzt.

Es sind folgende Behauptungen aufgestellt worden:

1. Es werden kleine Tröpfchen des Öls mechanisch aus dem Filter mitgerissen und im Luftstrom transportiert. —
2. Das Öl wird durch den Luftstrom vernebelt. —
3. Das Öl verdunstet in dem durchgeleiteten Luftstrom.

Die auf die eine oder andere Weise in den Luftstrom gelangten Ölteilchen sollen durch den Ventilator des Turbogenerators komprimiert und an dem Rotor bzw. Stator in den Wicklungen zentrifugal ausgeschleudert werden.

Wenn Ölteilchen mitgerissen würden, so müßten sie sich im Reinalufräum hinter dem Filter an der Decke oder an den kalten Flächen des meist in den Reinalufräum hineinragenden Kondensators niederschlagen, oder an den blanken Hochspannungsschienen und deren Isolatoren, welche häufig in den Reinalufräum eingebaut sind, unter der Wirkung des starken elektrischen Feldes bevorzugt niederschlagen. Tatsächlich ist dies nicht der Fall. Auch zeigen Filtrierpapierbahnen, welche

man im Reinalufräum in einiger Entfernung hinter dem Filter aufspannt, keine Ölspuren.

Man kann leicht berechnen, daß die verfügbaren Kräfte — eine Windgeschwindigkeit von 1–1,5 m/sec vor dem Filter, bei einer statischen Druckdifferenz von 8–10 mm WS — nicht ausreichen, um Ölträpfchen zu bilden und im Luftstrom weiter zu tragen. Ein mechanisches Mitreißen von Ölteilchen wird daher auch im allgemeinen neuerdings nicht mehr behauptet, wohl aber soll eine Vernebelung des Öles beim Durchstreichen der Luft durch das Filter eintreten.

Die Gesichtspunkte, welche für die Bildung von Ölnebeln wichtig sind, hat vor einiger Zeit Haber zusammen mit Wolff gelegentlich einer Arbeit über Nebelexplosionen klar gelegt. Die Versuche zeigen, daß für die Vernebelung von Ölen, wenn sie praktisch wirksam sein soll, ganz erheblich größere Energiemengen zugeführt werden müssen, als sie bei einem Luftfilter üblicher Art zur Verfügung stehen.

Zur Prüfung der dritten Behauptung, daß eine Verdunstung des Luftfilteröles zur Verölung der Generatoren führe, habe ich einige Versuche angestellt, und die Verdunstung von Mineralölen nach der dynamischen Methode geprüft.

Für das Gebiet der Luftfilter, also für den Temperaturbereich von 20 bis etwa  $35^{\circ}$  ist die Verdunstung der Mineralöle so gering, daß sie praktisch nicht in Betracht kommt, insbesondere, wenn man die Vorsicht gebraucht, eine besonders eng geschnittene Herzfraktion zu verwenden, wie dies bei dem Delbag-Viscin-Filter der Fall ist. Die Niederschlagung von Ölängen und Ölnebeln im Generator, die aus dem Filter stammen, ist an sich höchst unwahrscheinlich, einmal wegen der unvermeidlichen starken Verdunstung, in der diese Nebel auftreten könnten und dann dadurch, daß die Luft, welche das Filter bei normaler Temperatur also etwa  $20-30^{\circ}$  durchströmt, sich im Generator auf  $50-60^{\circ}$  und zeitweise noch höher erwärmt. Die Temperaturerhöhung würde also an sich schon der Niederschlagung der Dämpfe entgegenwirken. Im Anschluß an die vorerwähnten Arbeiten wurden dann einige Versuche im praktischen Betriebe in einem Elektrizitätswerke ausgeführt.

Zweck dieser Versuche war, zu ermitteln, ob das ölbefetzte Luftfilter Ölängen oder Ölnebel abgibt oder ob die Verölung aus anderen Quellen stammt. Die Ermittlung geschah in der Weise, daß gemessene Mengen der Rohluft aus dem Rohrkeller vor dem Filter, ferner Reinaluft hinter dem Filter und Abluft des Turbogenerators über aktive Kohle geleitet und die in der Kohle adsorbierten Stoffe mittels hochüberhitzten Wasserdampfes abgetrieben und untersucht wurden. In der Rohluft aus dem Rohrkeller fanden sich deutliche Mengen von Schmieröl in der Größenordnung von etwa 0,2 mg auf 1 cbm, neben geringen Mengen von Oxydationsprodukten, die aus dem bei verhältnismäßig hoher Temperatur vernebelten Schmieröl der Kondensationsturbinen und Pumpen entstanden sind. Hinter dem Luftfilter fand sich in keinem Falle irgendwelches Mineralöl, weder hinter einer frisch beölten, noch hinter einer bereits drei Monate im Betrieb befindlichen Zelle, trotzdem die Luft nur 60 cm hinter der Zelle abgesaugt wurde. Die Abluft des Generators aber enthielt neben den erwähnten leichtflüchtigen Oxydationsprodukten deutliche Mengen von Schmieröl. Ob diese Ölmenge durch Undichtigkeiten einer Spundwand, welche den Reinalufräum abschloß, oder, was wahrscheinlich ist, aus Undichtigkeiten der Lager und Schutzschilder in den Generator gelangen, ist noch Gegenstand der Untersuchung. Es scheint aber jedenfalls soviel festzustehen, daß das ölbefetzte Luftfilter auch im praktischen Betrieb kein Mineralöl in die gereinigte Luft abgibt.

Es konnte auch bisher in allen untersuchten Fällen nachgewiesen werden, daß das Öl, welches man gelegentlich in den Wicklungen der Turbogeneratoren findet, durch kleine Undichtigkeiten an Lagern, Umlauf- und Öldeckleitungen, ferner durch Auftröpfchen auf die Trennfugen der Schutzschilder oder Fundamentplatten und capillare Wanderung längs der Trennfugen der Schutzschilder entgegen dem Luftdruck, schließlich auch durch Ansaugen ölhaltiger Luft aus den Maschinenräumen, gelegentlich auch durch Undichtigkeiten des Abluftkanals ölhaltiger Abluft in den Generator gelangte und die Verölung desselben bewirkte. Es ist daher sorgfältigste Überwachung

aller Undichtigkeiten an Lagern, Schutzschilden, Ölleitungen, Fundamenten und sonstigen Gefahrenquellen notwendig, und es empfiehlt sich, die Kühlluft für die Generatoren von vornherein an solchen Stellen anzusaugen, wo keine Öldämpfe oder Ölnebel vorhanden sind.

An Stelle des verhinderten Dr. Mallison hielt Prof. Frank dessen Vortrag: „Vorschläge zur Nomenklatur der Teere und Bitumina“.

Vors. Spilker schneidet eine Diskussion als zu zeitraubend von vornherein ab und überweist das Thema zur weiteren Klärung einer Kommission, in die folgende Herren gewählt werden: Mallison, Bube, Landsberger, Weißgerber, und der sicher als unparteiisch anzusehende Vorsitzende mit der ausdrücklichsten Befugnis, Ergänzungen durch Zuwahl vorzunehmen. Die Anregung Fischers, die Vorschläge Mallisons schnellstens unverkürzt zu veröffentlichen, wird angenommen.

A. Sander, Bad Nauheim: „Ölschiefer und ihre Verwertung“.

Der Ruf nach Öl und der Nutzbarmachung aller Öl liefernden Rohstoffe ertönt heute nicht nur bei uns, sondern in fast allen Ländern der Welt. Hierbei spielen die Ölschiefer eine wichtige Rolle, und selbst in Amerika, dem bedeutendsten Erdölland der Welt, setzt man auf die Ölgewinnung aus den bituminösen Schiefern für die Zukunft große Hoffnung. Ölschiefervorkommen finden sich nahezu in allen Ländern der Welt, doch sind ihre Ausdehnung und ihr Bitumengehalt oft zu gering, um eine wirtschaftliche Verwertung zu ermöglichen.

Vortr. zeigte vier verschiedene Schieferproben, die aus drei Erdteilen stammen und die sich ebenso sehr durch ihr Äußeres, wie durch ihren Bitumengehalt unterscheiden: 1. Württembergischen Ölschiefer mit 5% Ölausbeute, 2. Ölschiefer aus der Mandschurei mit 12% Ölausbeute, 3. Südafrikanischen Ölschiefer mit über 18% Ölausbeute und schließlich 4. Estnischen Ölschiefer mit rund 24% Ölausbeute.

Der Estnische Ölschiefer ist auf Grund seines hohen Bitumengehaltes zweifellos zu den wertvollsten Ölschiefern der ganzen Welt zu zählen. Sein Bitumen ist pflanzlichen Ursprungs, und zwar offenbar aus Meeresalgen entstanden, in denen aber auch, wie die eingebetteten Muscheln beweisen, zahlreiche kleine See-tiere enthalten waren. Über die geologischen Verhältnisse der estnischen Ölschieferlage hat Ende 1922 Prof. v. Antropoff ausführlich in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> berichtet. Darnach unterscheidet man acht übereinandergelagerte Schieferflöze von verschiedener Mächtigkeit, die durch Kalksteinschichten getrennt sind, stellenweise tritt der Kalkstein in schönen Kristallen auf. Das estnische Ölschiefervorkommen umfaßt nach neuesten Schätzungen 2500 bis 3000 qkm und birgt etwa 5,5 Milliarden Tonnen Ölschiefer. Nimmt man gering gerechnet nur eine Öl-ausbeute von 20% an, so ergeben sich über eine Milliarde Tonnen Öl, man hat es hier also mit einem Naturschatz zu tun, dessen Hebung sich zweifellos verlohnt. Die ersten Versuche zur Nutzbarmachung der estnischen Schiefer wurden 1916 von den Russen gemacht und dann von deutscher Seite nach der Besetzung dieses Gebietes fortgesetzt. Aber erst als der Krieg zu Ende und der neue Staat Estland geschaffen war, begann eine planmäßige Arbeit. Die estnische Regierung selbst eröffnete zwei Schiefergruben und vergab in der Folge an ausländische Interessenten eine Reihe von Konzessionen, so daß die Schiefergewinnung von 1919 bis 1924 von 10 000 auf über 230 000 Tonnen gestiegen ist. Die Gewinnung erfolgt vorwiegend im Tagebau. Verwertet wird der Ölschiefer bisher zumeist als Brennstoff, was bei dem völligen Fehlen von Kohle in Estland begreiflich ist. Der Schiefer hat einen unteren Heizwert von 2600—2900 WE/kg, er brennt leicht an und liefert eine lange Flamme. Sein Wasser gehalt beträgt 12—18%, sein Aschegehalt 40—45%, so daß man mit großen Mengen von Feuerungsrückständen zu rechnen hat. Trotzdem wird der Ölschiefer in Estland nicht nur von der Industrie, sondern auch auf Lokomotiven in ziemlich großen Umfang verfeuert. Besonders findet er aber in den dortigen Zementfabriken Anwendung, weil die ausgebrannten Rückstände selbst nach Zusatz von Kalk sich gut als Rohstoff für die Zementfabrikation eignen.

Man hat auch in den Gaswerken Reval und Dorpat versucht, den Ölschiefer in Retorten zu entgasen, wobei zwar ein brauchbares Gas erhalten wurde, die Hauptmenge des Öles aber verloren ging, denn es fielen hierbei nur drei bis fünf Prozent Teer an. Da auch der Entgasungsrückstand nahezu wertlos ist, kann hierbei keine Wirtschaftlichkeit herauskommen. Will man das Schieferöl in möglichst großer Ausbeute gewinnen, so muß man den Ölschiefer sehr schonend behandeln, da das Bitumen sehr empfindlich ist. Hieraus erklärt es sich auch, daß der Versuch des estnischen Staates, den Schiefer in Generatoren zu vergasen, nicht den gewünschten Erfolg hatte. Dagegen wurden bei der Verschmelzung des estnischen Ölschiefers im stehenden Drehofen, Bauart Meguin, recht günstige Ergebnisse erzielt. Ein Schiefer mit 14% Wassergehalt, der bei der Schwelanalyse 20,9% Öl ergab, lieferte bei der Verschmelzung im Großen 18% Öl neben 1% Gasbenzin, so daß sich die Ölausbeute auf 90% der Schwelanalyse stellt. Das gewonnene Öl war praktisch wasserfrei und enthielt unter 0,3% Staub. Bemerkenswert ist der hohe Gehalt des Öles an niedrig siedenden benzinartigen Bestandteilen, so daß sich einschließlich des Gasbenzins 4,4% Leichtöl, auf das Gewicht des verschmolzenen Schiefers bezogen, ergaben. Die Versuche über die zweckmäßigste Aufarbeitung sowie über die Brauchbarkeit der Öle sind noch nicht abgeschlossen. Das Schwelgas fiel in einer Menge von etwa 90 cbm je Tonne Schiefer an und hatte einen oberen Heizwert von 5800 WE/cbm. Der Schwelrückstand schließlich enthielt nur noch sehr wenig brennbare Bestandteile und hatte dementsprechend den sehr niedrigen Heizwert von 900 WE/kg, so daß er als Brennstoff nicht mehr in Frage kommen kann. Alles in allem kann man sagen, daß die Verschmelzung des estnischen Schiefers im Drehofen recht günstige Aussichten für die Nutzbarmachung dieses hochwertigen Materials bietet.

An der Diskussion beteiligten sich Landsberger, Fischer, Spilker, Frank und der Vortragende. Aus den Diskussionen ging hervor, daß zwar eine Großindustrie in der Verarbeitung des Schiefers durch Verschmelzung zurzeit noch nicht besteht, daß aber kalkulatorische Schwierigkeiten kaum zu befürchten sein dürften, da die Ölausbeute im Durchschnitt mindestens 20% beträgt und in Estland mit einem Preis von etwa M. 2.— die Tonne Rohschiefer frei Ofen zu rechnen sein dürfte. Der Abbau des Rohschiefers wird zurzeit im Tagebau betrieben. Der Abbau im Tiefbetrieb verspricht noch ausichtsreichere Schiefer zu ergeben. Die Verarbeitung der Schiefererprodukte ist in erster Linie so vorgesehen, daß Triebstoffe und Heizöle gewonnen werden sollen. Bei der Krackung, welcher der Rohteer zu diesem Zwecke unterworfen werden muß, entsteht neben den genannten Wertstoffen noch ein Gemisch von lichtbeständigen Kresolen. Außerdem nur Koks. Die Triebstoffe sind stark ungesättigt, aber scheinbar nicht harzbildend.

R. Koetschau, Hamburg: „Über neuere Fortschritte der Adsorptionstechnik“.

Wenn auch die Adsorptionstechnik noch am Anfang ihrer Entwicklung steht, so sind doch neuere Fortschritte in doppelter Hinsicht unverkennbar. Aktive Kohle, Kiesel-säure-Gel und hochaktive Bleicherde sind die typischen modernen Adsorptionsstoffe, welche in der Ölindustrie immer mehr an Bedeutung gewinnen.

Aktive Kohle kommt als Gasadsorbens sowie als Raffinationsmittel für hydroxylhaltige Stoffe und gewisse fette Öle in Frage, Kiesel-säure-Gel ist ein in den letzten Jahren sehr viel genannter Stoff, der in U. S. A. unter dem Namen Silica Gel bekannt wurde und für den dort eine beträchtliche Reklame gemacht worden ist. Dieses Gel wird in Amerika sehr fein gemahlen und wie Fullererde verwendet, während in Deutschland unabhängig davon ein geformtes Kiesel-säure-Gel fabriziert wird. Die Herstellung und Verwendung dieses geformten Gels ist der Maschinenfabrik Franz Herrmann G. m. b. H., Köln-Bayenthal, geschützt; das Gel wird von der Firma Erzröst-Gesellschaft m. b. H., Köln, in verschiedenen Sorten in den Handel gebracht. Das Prinzip der Verwendung von stabilen, regenerierfähigen Körnern hat sich für die Raffination von Mineralöldestillaten, von Paraffinen, Benzol u. a. m. als technisch wert-

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 35, 647 [1922].

voll erwiesen, wie durch Großversuche in Köln festgestellt worden ist.

Die hochaktiven Bleicherden werden in Deutschland, namentlich Bayern, bereits seit Jahren in größtem Ausmaße technisch hergestellt durch chemische Behandlung von natürlichen Silikaten mit Mineralsäure. Als Beispiel dient die Fabrikation der Terra-n-a-Bleicherden, welche von den S i r i u s - W e r k e n A.-G. in D e g g e n d o r f an der Donau in Niederbayern fabriziert werden; das angelegte Kapital beträgt etwa 1,4 Millionen Mark, die tägliche Produktion etwa 30 t. Das Bestreben dieser Firma war darauf gerichtet, die mit Mineralsäure aufgeschlossenen Erden in vollkommen neutraler Form zu gewinnen. Die so hergestellte Neutral-Erde kommt besonders für empfindliche Speiseöle, für medizinische Weißöle sowie für Turbinen- und Transformatorenöle in Betracht. Eine schwachsäure Erde von höchster Aktivität dient zur Raffination von leichten und schweren Mineralöldestillaten und anderen schwerer entfärbbaren Ölen.

Silica Gel und hochaktive Bleicherde dürften bei zunehmender Verfeinerung der Adsorptionstechnik in Zukunft sich ergänzen und zusammen berufen sein, die bisherige verlustreiche Raffination von Ölen aller Art wirtschaftlicher zu gestalten. Auch die Kombination von Adsorptionsmitteln mit chemisch wirksamen Stoffen verspricht Erfolge.

In der Diskussion sprachen Spilker, Frank, Bube, Damm und der Vortr. Schwierigkeiten werden befürchtet hinsichtlich der Kosten der Wiederbelebung, zumal eine gewisse Ermüdung der Aktivität des Silicagels vom Vortragenden selbst zugegeben wird, der aber in gewissem Grade vorgebeugt werden kann, wenn man vor Verwendung der Gele die entsprechenden Öle etwas vorraffiniert. Es wurde in diesem Zusammenhange auch auf die Arbeiten von Gurwitsch, Baku, über die Regeneration der Fullererde durch Spirituszusätze zum Extraktionsmittel hingewiesen. Außerdem stellt sich im Laufe der Diskussion heraus, daß Versuche im Großbetrieb mit Silicagel zurzeit noch nicht vorliegen, indes aber demnächst zu erwarten sind, da eine derartige Anlage durch Borsig und Kokswerke in Hindenburg gebaut werden.

J. Tausz, Karlsruhe: „Vorgänge bei der Oxydation von Ölen unter besonderer Berücksichtigung der Vorgänge in Diesel- und Explosionsmotoren“.

Die Kohlenwasserstofföle unterliegen teils absichtlich herbeigeführten, rasch verlaufenden Oxydationsreaktionen — Verbrennung in Motoren u. dergl. — zum Teil unterliegen sie unbeabsichtigten, langsam sich abspielenden Oxydationen, wie bei der Verwendung der Schmieröle und beim Lagern derselben, sowie auch der Betriebsstoffe. Je niedriger die Temperatur und je weniger katalytische Einflüsse, desto länger ist die Wartezeit, bis eine Verbrennung von selbst verlaufen kann. Während dieser Wartezeit findet eine stille Verbrennung statt und durch die hierbei entwickelte Wärme wird die Temperatur so erhöht, daß Selbstentzündung des betreffenden Stoffes eintreten kann. In den Dieselmotoren und Verdampfungsmaschinen (Explosionsmotoren) ist die Selbstentzündungstemperatur ohne Wartezeit die wichtigste Kennzahl. Je länger die Wartezeit ist, desto komplizierter können die bei der Verbrennung sich abspielenden Zwischenreaktionen sein. Bei leicht polymerisierbaren Körpern können Polymerisationsvorgänge eintreten, so daß ein großer Teil der Verbindung schon vor der eigentlichen Zündung in eine andere Verbindung übergeführt wird. Der nutzbare mechanische Effekt hängt nicht einfach von dem calorimetrischen Wert des Brennstoffes ab, sondern von der Zeit, in welcher sich die Verbrennung abspielt. Die Maschine selbst kann nur denjenigen Teil der freigewordenen Energie gut ausnützen, bei welchem der Verbrennungsvorgang sich der Kolbengeschwindigkeit am besten anpaßt. Die Vorgänge bei der Oxydation von Ölen hängen von der Natur der angewendeten Öle und von dem Zustand des Sauerstoffes ab. Die Kohlenwasserstoffe können sowohl ungesättigt, gesättigt wie auch übersättigt sein. Vortr. führt den Begriff übersättigt ein, der ausdrücken soll, daß diese übersättigte Verbindung mit Wasserstoff überladen ist. Die Wirkung des Sauerstoffes auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe besteht zunächst in einer

Additionsreaktion, bei den gesättigten und übersättigten in einer Substitutionsreaktion. Die Verbrennungsvorgänge werden weitestgehend beeinflußt von Druck, Temperatur, Licht und Elektrizität. Nicht nur die Kohlenwasserstoffe werden dadurch in ihrem Zustand beeinflußt, sondern auch der Sauerstoff selbst. Während nach Engler die Dissoziation des Sauerstoffes nur bei hoher Temperatur in Betracht kommt, ist Vortr. der Ansicht, daß schon selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls den Verbrennungsvorgang beeinflußt. Vortr. spricht noch über die Stoffe, die den Verbrennungsvorgang katalytisch beeinflussen und deren Nutzanwendung in Motoren.

In der Diskussion sprachen Schuftan, Bube, von Walther und Tausz. Besonders erwähnenswert ist die Mitteilung von Schuftan über seine Beobachtungen bei der Explosion von mit Benzin gereinigten Manometern und über den Sauerstoffdruck; ferner die physikalischen Behandlungen über die Tension der durch Sauerstoff zur Explosion gebrachten Dämpfe, die Ausführung von Prof. Walther. Er macht darauf aufmerksam, daß die Untersuchungen von Tausz sehr wichtig zur Erkenntnis der Vorgänge in den Explosionsmotoren seien. Die explosionsartige Entzündung von auf Watte getropftem Benzaldehyd beruhe auf Autoxydation und der Wärmeentwicklung. Es seien gleichartige Beobachtungen dazu verwendet, um direkt explosionsartige Körper zu erzeugen.

Es war außerdem auf Antrag der Oberberatungsstelle, Düsseldorf, eine eingehende B e s p r e c h u n g über „Erfahrungen betreffend Untersuchungsmethoden von Transformatoren-, Schalter- und Turbinenölen“ angesetzt. Dr. Baum führt aus: Nach den vorliegenden Beobachtungen haben in der Nachkriegszeit die Transformatoren-, Schalter- und Turbinenöle teilweise erschreckende Verschlechterungen erfahren. Die bisher bekannten und gebräuchlichen Untersuchungsverfahren lassen keinen Rückschluß zu, auf das zu erwartende Verhalten im Betriebe. Vor allem geben Öle mit guten Verteerungszahlen keine Gewähr für Eignung im Betriebe. Daher erscheint die große Mühe, die mit der laboratoriumsmäßigen Vervollkommenung gemacht wird, nicht des Schweißes der Edlen wert. Neue Wege müssen beschritten werden. Günstig erscheint der Vorschlag v. d. Heyden und Typke: Die Bildung von Schlamm bei den Versuchen zu beobachten und schlammgebildende Öle unbedingt zu verwerfen. Statt des Sauerstoffes als Reaktionsmittel wird Luft vorgeschlagen. Erwünscht ist ferner die Vereinfachung des Verfahrens zur Bestimmung der Verteerungszahl, die mit 70 Stunden für Betriebslaboratorien zu lang ist. Einer eingehenden Prüfung müßten die Vorschläge des Dr. Heyden unterworfen werden, der den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen feststellen und beschränken will. Ferner sein Vorschlag, die optische Prüfung mit dem Refraktometer vorzunehmen. Er will in der optischen Beobachtung bei fortschreitender Behandlung mit Schwefelsäure Rückschlüsse auf die Güte der Öle machen. Es wird der Vorschlag gemacht, den ganzen Fragenkomplex einer Untersuchungsstelle für Schmiermittel und Lagerwirtschaft zu unterbreiten, der von der Industrie Mittel zur Verfügung zu stellen wären.

Eine sehr eingehende Diskussion setzt ein, in der die angeschnittenen Fragen sowohl von der rein chemischen wie von der wirtschaftlichen und technischen Seite behandelt werden. An der Diskussion beteiligten sich v. d. Heyden, Rosenberg, Frank, Baader, Landsberger, Stern, Fischer, Spilker und der Referent, Müller. Es wird beschlossen, das Referat und die Diskussionsreden in einer eingehenden besonderen Behandlung zu veröffentlichen. Weiter wird eine Kommission mit Zuwahlrecht aus Baum, Baader, Landsberger, v. d. Heyden, Stern und Frank als Leiter gewählt. Die Zusammensetzung ist so getroffen, daß die Hersteller der Öle und die Verbraucher ebenso wie die Wissenschaftler in der Kommission vertreten sind.

Es wurde dem Vorsitzenden noch für seine eingehenden Bemühungen bei der Leitung und Diskussionsführung der Dank ausgesprochen und dem Vorstand der Auftrag erteilt, der Witwe des verstorbenen langjährigen Vorsitzenden, Dr. Landsberg, ein Begrüßungstelegramm zu senden.

**Fachgruppe für Gärungschemie.**

Vors. Prof. Luers, München.

Vors. eröffnet die Sitzung der Fachgruppe mit einer Begrüßung. Es wurde dann die Neuwahl vorgenommen, zum Vorsitzenden wurde Prof. Meinhilf, Weihenstephan, zu seinem Stellvertreter Prof. Luers gewählt.

Es folgte dann eine Aussprache über die Pechanalyse. Das einleitende Referat erstattete Dr. Fries, München; er gab zunächst die in Hamburg vereinbarte Flaschenpichmethode an. Infolge der durch diese häufig auftretenden Differenzen zwischen den Lieferanten, den Versuchsstationen und der Praxis, empfiehlt Fries, wieder zur Faßpichung überzugehen. Nach einer längeren Aussprache werden über die Durchführung der Methode Vereinbarungen getroffen.

Zur Frage der Farbbestimmung der Malze erstattete Herr Lampe von der V. L. B., Berlin, das einleitende Referat und empfiehlt an Stelle der bisher verwendeten Brand-schen Farblösung die Verwendung einer Lösung aus Kaliumbichromat und Kobaltsulfat, die recht beständig ist und auch nach drei Jahren noch keine Änderung des Farbtönes oder eine Ausscheidung zeigte. Es wird beschlossen, daß die Farbenangabe immer in Intervallen zu erfolgen hat, diese Intervalle wurden für helle und dunkle Malze festgelegt. Es wird sodann ein Arbeitsausschuß ernannt, dem die Vertreter der größeren Versuchsstationen, sowie ein Vertreter der Malzfabrikanten angehört; dieser Ausschuß, der zu seinen Arbeiten auch einen Physiker zuziehen wird, soll sich eingehend mit der Frage der Farbbestimmung beschäftigen, um im nächsten Jahr Vorschläge machen zu können, welche zu bindenden Vereinbarungen führen können.

Zur Frage der Treberanalyse verweist u. a. Prof. Luers auf die in München durchgeföhrten Arbeiten unter Anwendung von fester rein dargestellter Diastase und er empfiehlt diese Methode zum Vergleich mit heranzuziehen.

Die weitere Aussprache beschäftigte sich noch mit der Verwendung von Malzauszügen zur Nachzuckerung, die als zulässig angesehen wurde, sowie mit dem Tarif für die Malzanalysen.

**Fachgruppe für Fettchemie.**

**Geschäftliche Sitzung.** Anwesend 8 Herren. Vors. W. Normann.

Der Mitgliedsbeitrag für die Fachgruppe wird für das nächste Jahr auf 2 Mark festgesetzt.

**Wissenschaftliche Sitzung.** Vors. W. Normann, Schriftführer K. H. Bauer.

A. Grün, Schreckenstein b. Aussig: „Umesterungen von Glyceriden und ihre technischen Anwendungen“.

Vortr. berichtet über eine Anzahl Umesterungen von Fetten durch ein- und mehrwertige Alkohole, durch anorganische Säuren, ferner über die gegenseitige Umesterung von Triglyceriden und über innere Umesterungen von Monoglyceriden, Diglyceriden und Oxyacidsäureestern. Von den Umesterungen der ersten Art erwiesen sich als technisch anwendbar: die Alkoholyse der Fette zur Gewinnung von Äthylestern und Glycerin; dann die Umesterung von Fetten durch Glycerin zu Mono- und Diglyceriden, die einerseits als solche eine gewisse technische Verwendung finden, andererseits Zwischenprodukte für die technische Synthese bestimmter gemischtsäuriger Glyceride sind, z. B. spezifischer Glyceride hochwertiger Nahrungsfette, auch Glyceride in denen Säuren trocknender Öle und Harzsäuren kombiniert sind u. a. m.

Was die innere Umesterung von Monoglyceriden anbelangt, so bestätigen von W. Czerny ausgeführte Versuche die Vermutung, daß sie bei hohen Temperaturen auch ohne eine Ausslösung durch Katalysatoren eintritt; so gibt Monostearin Glycerin und Distearin und dieses geht weiterhin (durch Selbstumesterung oder Umsetzung mit Monostearin) zum Teil in Tristearin über.

Das Verhalten von Oxyfettsäureestern, die ebenfalls zugleich Ester und Alkohol sind und daher innerer Umesterung fähig sein müssen, wurde am Beispiel des Triglycerids der 12-Oxystearinsäure, dem integrierenden Bestandteil des gehärteten Ricinusöls, geprüft. Es zeigt sich, daß man aus diesem neutralen Fett direkt Glycerin abdestillieren kann und trotzdem ein praktisch neutrales Produkt erhält, das aus Glyceriden innerer Ester (Estolide) der Oxystearinsäure besteht. Diese Verbindungen, die man auch durch ein anderes technisches Verfahren leicht erzeugen kann, sind gesättigt, hochmolekular (Mol.-Gew. über 3000), trotzdem aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und in der Kälte nur salbenartig weich, während sie bei verhältnismäßig hohen Temperaturen noch genügende Zähigkeit und Beständigkeit aufweisen, auf welchen Eigenschaften ihre Verwendung beruht.

Von Umesterungen der Fette mit anorganischen Säuren wurden außer der als „schwefelsaure Verseifung“ längst bekannten Umsetzung mit Schwefelsäure, auch die analogen Reaktionen mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure technisch ausgestaltet. Durch Kombination mit der Umesterung mittels Alkohol, der sogenannten Alkoholyse, ergab sich ein Verfahren, nach welchem z. B. durch bloßes Erhitzen eines Fettes wie Ricinusöl oder Castoröl mit alkoholischer Salzsäure die Chlorhydrine, und zwar vorwiegend Dichlorhydrin direkt in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden können. Daneben erhält man die Säuren der Fette oder ihre Estolide in Form der Äthylester oder beliebiger anderer Alkylester. Dabei erfolgt in einer einzigen Operation eine ganze Reihe von Umesterungen und Veresterungen, wie die Umesterung des ursprünglichen Triglycerids durch den Halogenwasserstoff, zum Teil auch die Umesterung durch Alkohol (die Alkoholyse), bei der — zweckmäßig — Verwendung von oxyfettsäuren Glyceriden als Rohstoff tritt auch innere Umesterung der abgespaltenen Oxyfettsäuren zu Estoliden ein, weiterhin die Veresterung derselben durch den Alkohol, usw.

Auch die nach neueren Anschauungen über die Natur der Ester erwartete Fähigkeit der Triglyceride, sich gegenseitig umzustern, ließ sich experimentell durch Versuche, die vorwiegend von R. Limpächer, zum Teil auch von O. Huber ausgeführt wurden, erweisen. Zwischen Paaren von einsäurigen Triglyceriden wie Triolein und Tricaprylin, Tristearin und Tributyrin oder Tricaprionin und Tricaprylin erfolgt schon beim bloßen Erhitzen ein Acyltausch, der bei Gegenwart gewisser Metalle wie Zinn besonders weit geht. In einigen Fällen konnten die so gebildeten gemischtsäurigen Triglyceride z. B. Stearodicaprylin und Caprylodistearin rein isoliert werden, in allen andern Fällen ließen sich die Umesterungsprodukte mit aller Sicherheit analytisch nachweisen.

## R. Ehrenstein, Hamburg: „Über das Sheafett“.

In der Literatur finden sich widersprüchvolle Angaben, auf die auch Fahrion<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hat. Der Vortr. hat sowohl den verseifbaren als auch den unverseifbaren Anteil eingehend untersucht und macht darüber nähere Angaben<sup>2)</sup>.

1. **Verseifbarer Anteil**<sup>3)</sup>. Schmelzpunkt der Fettsäuren 55,5°, Jodzahl der Fettsäuren 50,8°. Flüchtige Säuren sind nur in geringen Spuren nachweisbar. Die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren wurde nach den üblichen Methoden durchgeführt. Es ergaben sich rund 45 % feste und 55 % flüssige Fettsäuren. Der Schmelzpunkt der festen Fettsäuren liegt bei 67,1° (nach einmaligem Umkristallisieren 68,5°), die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren ist 90,9. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Fettsäuren nur aus Stearinäure und Ölsäure bestehen. Palmitinsäure konnte nicht gefunden werden, könnte daher nur in Spuren zugegen sein.

2. **Unverseifbarer Anteil**. In Übereinstimmung mit Berg und Angershausen<sup>4)</sup> wurde festgestellt, daß das Unverseifbare neben einem Phytosterin vom Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Chem. Umschau 28, 187 [1921].

<sup>2)</sup> Als Ausgangsmaterial diente ein aus Hobo, Bezirk Mangu-Jendi, Nord-Togo stammendes Sheafett.

<sup>3)</sup> Die quantitative Trennung des Verseifbaren vom Unverseifbaren bereitete einige technische Schwierigkeiten. Sie wurden überwunden durch Anwendung mechanischer Durchmischung mittels Turbinierens.

<sup>4)</sup> Unters. Nahrungs- u. Genussm. 28, 75 u. 145 [1914].

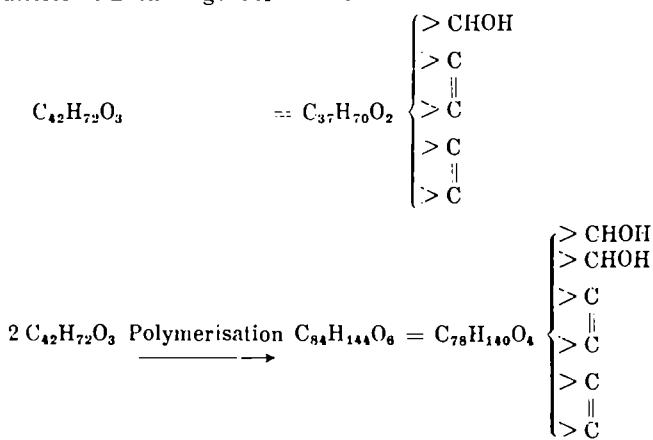
149° einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Anteil enthält.

Beide Anteile haben die gemeinsame Bruttoformel C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode ergab für den löslichen Anteil die Formel C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>3</sub>, die nach Rast ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung des unlöslichen Anteils ergab für diesen die Formel C<sub>48</sub>H<sub>144</sub>O<sub>6</sub>. Die Polymerisierung von C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>3</sub> zu C<sub>84</sub>H<sub>144</sub>O<sub>6</sub> vollzieht sich nach und nach — schneller beim Erwärmen — von selbst. Es ist daher möglich, daß ursprünglich in der Natur nur der lösliche Anteil vorliegt.

Der Nachweis der Hydroxylgruppen geschah nach Acetylierung durch Bestimmung der Acetylzahl, die für beide Anteile rund 90 ist. Es handelt sich um sekundäre Alkohole, wie die Oxydation zu einem Mono- oder einem Diketon ergab, die in die entsprechenden Phenylhydrazone und Seinicarbazone übergeführt werden konnten.

Der Vorgang der Polymerisation ist an das Verschwinden von Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen geknüpft: denn C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>3</sub> enthält nach der Jodzahl (J. Z. = 83,3) zwei Doppelbindungen und C<sub>48</sub>H<sub>144</sub>O<sub>6</sub> mit der Jodzahl 39,8 enthält gleichfalls zwei Doppelbindungen.

Man kann daher die bisherigen Resultate benutzen, um die Bruttoformeln in folgender Weise aufzulösen:



**Diskussion: A. Eibner:** Die durch Ehrenstein gemachte Feststellung des Vorkommens natürlicher Polymerie bei der Entstehung der Sheabutter ist interessant in bezug auf die Erkenntnis der Trockenorgänge fetter Öle. Von der einen Seite wird hier als Nebenreaktion das Auftreten von Polymerie neben Autoxydation etc. angenommen, von der anderen bestritten. Die Feststellung von Ehrenstein liefert daher begrüßenswerte Anregung.

**K. Löffl:** Wir sind Ehrenstein zu Dank verpflichtet dafür, daß er bei Sheabutter die Konstanten der Literatur nachgeprüft hat. Es wäre zu begrüßen, wenn die verschiedenen Angaben der Konstanten der einzelnen Fette, Fettsäureglyceride, Fettsäuren und der übrigen Bestandteile der Fette einmal zusammengestellt würden und zu den verschiedenen Angaben kritisch Stellung genommen würde.

**K. Löffl, Berlin:** „Neuere Methoden der Seifenindustrie. — Sieden der Seifen“.

Auf der letzten Hauptversammlung in Rostock wurde auf eine neue Methode zum Kochen der Seifen unter Röhren und Druck hingewiesen und der Vorzug dieser Methode gegenüber den bisher geübten in Zahlen gegeben. Danach verhalten sich die Verseifungskosten eines Sudes 62%iger Kernseife von etwa 40 Zentner wie folgt:

1. Bei direkter Feuerung und Röhren von Hand oder mit Dampf . . . . . M. 207,—
2. Bei indirektem Dampf und mit Röhren von Hand oder mit Dampf . . . . . M. 218,—
3. Bei indirekter Feuerung nach der neuen Methode mit Rührwerk und unter Druck . . . . . M. 123,—

Die Ausführungen auf der Rostocker Versammlung können nun, nachdem bereits mehrere Kessel in Seifenfabriken im Betrieb sind, ergänzt werden, so insbesondere durch Angaben über

eine genau beobachtete Verseifung im Betriebe, wobei sich noch ergab, daß das Zahlenverhältnis sich noch etwas mehr zugunsten der Verseifung mit Röhren unter Druck verschob, indem sich die Verseifungskosten nur auf M. 106,— berechneten, statt der oben gegebenen M. 123,—.

**Verseifungskosten:** Altverfahren M. 207,— Neuverfahren M. 106,—.

Aber nicht nur die Verseifungskosten werden durch das Verfahren um fast die Hälfte herabgesetzt, sondern auch die Verseifungsdauer, d. h. die Zeit, die für die völlige Verseifung eines Sudes Seife nötig ist, wird ganz bedeutend verkürzt, während es bisher bei offenem Kessel je nach dem Rohmaterial und je nach den Zufälligkeiten in der Fabrik, wie viel oder wenig Dampf, 5—8 Stunden dauert, bis ausgesalzen werden kann, ist es bei Druckverseifung unter Röhren möglich, in 1 Std. bis 1 Std. 20 Min. völlig zu verseifen, so daß also die **Verseifungsdauer:** Altverfahren 5—8 Std. Neuverfahren 1 Std. bis 1 Std. 20 Min.

Zur Trennung der Seife von der Unterlauge wird sie bekanntlich mit Kochsalz versetzt und muß, um das Salz zur Lösung zu bringen, bei dem alten Verfahren noch einige Zeit kochen. Bei dem Neuverfahren wird das Kochsalz unter Röhren zugegeben, wodurch dasselbe in einigen Minuten gleichmäßig verteilt und gelöst ist. Das Absetzen der Seife und die Ausscheidung der Unterlauge erfordert nach den bisherigen Verfahren mindestens 6—8 Std.; im allgemeinen wird der Sud zum Absetzen über Nacht stehen gelassen. Bei der neuen Verseifung findet das Absetzen unter Druck statt und geht je nach dem Fett, das als Rohstoff für die Seife diente, bei guter harzfreier Kernseife in etwa 1 Stunde vor sich, und bei Verwendung von Material, das niedrige Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Harzsäuren oder Schleimstoff enthielt, dauert das Absetzen äußerst Falles 2—3 Std.

**Absetzen:** Altverfahren 8—14 Std. Neuverfahren 1—3 Std.

#### Aufarbeiten der Seifen.

Nicht nur das Sieden der Seifen ist in den letzten Jahren vervollkommen worden, sondern auch das Verarbeiten des Sudes fester Seifen auf Stücke sowohl bei Kernseifen als auch bei Toilettenseifen.

**Kernseifen.** Die bisherige Arbeitsweise, die flüssige Seife nach dem Absitzen von der Unterlauge abzuziehen oder nach Ablassen der Unterlauge durch das Bodenventil ausschießen zu lassen, in Seifenformen, worin die Seife dann im Verlauf von Tagen allmählich erstarrt, haben die Techniker schon lange zu verbessern versucht. Denn die so erstarrte Seife müßte dann von Hand in Blöcke und Tafeln und diese wieder in Riegel geschnitten werden. Durch dieses Schneiden entstand verhältnismäßig viel Abfall und vor allem war es viel Handarbeit, bis man zu einem einfachen Kernseifenstück ohne jede Prägung gelangte. Man hat daher in den letzten zehn Jahren, zunächst um das Erstarren zu beschleunigen, die bekannten Kühlpressen konstruiert und ist sogar noch weiter gegangen, Strangpressen mit Kühlung zu bauen. Auch Gießmaschinen, wobei Stränge erhalten werden, wurden konstruiert. Die letzteren aber haben m. W. irgendwelche Verbreitung nicht gefunden. Den Amerikanern war es vorbehalten, das Problem, aus der flüssigen Seife direkt aus dem Kessel ohne menschliche Arbeit, also rein automatisch, direkt geprägte Seifenstücke zu erhalten, zu lösen. Die dafür verwendete Gießmaschine besteht aus einer großen Reihe paternosterförmig aneinander gereihter Gießformen, die unter einem Füllschuh, der direkt vom Siedekessel gespeist wird, hinweggleitend, gefüllt werden. Die gefüllten Formen wandern durch einen Kühlraum, wo sie erstarrten. Beim Verlassen des Kühlraumes gehen sie wie vorher unter dem Füllschuh so jetzt unter einem Preßrad hindurch, das die Formengebung besorgt. Wenn die Formen an dem Paternoster bei der Umkehr mit der offenen Seite nach unten kommen, fällt das gepreßte und durch das Erkalten zusammengezogene Stück heraus und wird von einem Transportband mit fortgenommen und der automatischen Verpackemaschine zugeführt. Diese besorgt ohne Anwendung menschlicher Hand die Verpackung in leichtes oder selbst in zu falzendes starkes Kartonpapier. Nach vorliegenden Betriebs-

aufzeichnungen ist es mit einer solchen Apparatur möglich, um 7 Uhr morgens das vorgewärmte Fett in den Kessel zu lassen und um 1 Uhr 4 Min. die erste Kiste von 50 kg Kernseife in leichten Kartons verpackt die Arbeitsräume verlassen zu sehen.

Toiletteseifen: Auch hier ist das alte Verfahren umständlich, da

1. die Grundseife aus der Form gebracht in Blöcke, Platten und Riegel geschnitten werden muß,
2. diese Riegel in Späne geschnitten werden müssen,
3. die Späne in den umfangreichen und schwerfälligen Bandtrocknern getrocknet werden müssen von 60 auf 80 bis 90-prozentige Seife. Das Austrocknen ist dabei ungleichmäßig hinsichtlich der Durchtrocknung durch den ganzen Span, ganz abgesehen von anderen kleineren Mängeln, welche der Trocknung im Bandtrockner anhaften.
4. Die Seifenspäne werden nun mit Farbe und Parfüm versetzt und wiederholt piliert.
5. Nun endlich kann das Material der Strangpresse zugehen, die die Stränge herstellt und diese in Stücke schneidet.
6. Die Stücke müssen von Hand oder durch eine Maschine mit viel Handbedienung gepreßt werden.
7. Die so gepreßten Stücke werden wenigstens bei uns in Deutschland und überall, wo ich sah, auch bei den ersten Firmen in Frankreich und Italien von Hand durch weibliche Arbeiter verpackt.

Das moderne Verfahren, das in Amerika und soweit es die Trocknung anlangt auch bei uns in Deutschland immer mehr Boden gewinnt, ist in kurzen Zügen folgendes:

Die gekochte Seife kommt auf einen Walzentrockner, mit Hilfe dessen es möglich ist, die Seife in einer Minute auf jeden gewünschten Prozentgehalt zu konzentrieren, wobei die Seife nur diese kurze Zeit der Luft ausgesetzt ist und so Verfärbungen und jedes Ranzigwerden vermieden wird. Die durch Schaber in Bändern abgenommene eingedampfte Seifenschicht wird durch irgendeine Kühlvorrichtung rasch abgekühlt, und das Material kann nun gefärbt, parfümiert und piliert der Strangpresse zugehen, die es automatisch schneidet und einer wirklich automatischen Presse zuführt, die sie weiter automatisch der Verpackmaschine zuführt.

Man geht zurzeit damit um, auch diese Art der Aufarbeitung zu vereinfachen, indem man die Seife im Kessel entwässert und dann im Kessel parfümiert und färbt und dann einer Kühlstückpresse mit rotierendem Kühlisch zuführt. Von dieser ausgestoßen, geht sie nach der Verpackmaschine. Ob es technisch möglich ist, so hochprozentige Seife so flüssig zu erhalten, daß sie gegossen werden kann, ist meines Erachtens fraglich. Im offenen Gefäß ist es jedenfalls unmöglich.

Seifenpulver. Auch Seifenpulver wird heute in Amerika ganz anders hergestellt als bei uns. Die Herstellung ist äußerst einfach und geschieht dadurch, daß in flüssige Seife calcinierte Soda eingerührt und die flüssige heiße Masse in Apparaten nach Art der bei uns allgemein bekannten und in vielen Industrien eingeführten Krause-Trocknern zerstäubt wird, und sich am Boden genau wie Trockenmilch bei den Krause-Trocknern als feines trockenes Pulver ansammelt. Da die Zerstäuber völlig geschlossen arbeiten, ist die Arbeit völlig staubfrei und auch in gewerbehygienischer Hinsicht ein großer Fortschritt, da Augenentzündungen, Verätzungen der Schleimhäute, die bei uns nicht selten sind, fortfallen.

Bedauerlich ist nur, daß all diese Neuerungen nur dem Auslande vorbehalten sind, da unseren Unternehmen die Mittel fehlen ihre Betriebe umzubauen und so gezwungen sind nach Altväterweise am offenen, überschäumenden, über und über mit Fett und Seife beschmierten Kessel weiterzuarbeiten.

E. Fonrobert, Wiesbaden: „Über eine neue Methode zur Bestimmung der Farbtiefe bzw. der Helligkeit von Harzen, Lacken, Ölen u. dgl.“.

Die Versuche von Clemen und vom Vortr. zur Aufstellung einer Farbenskala für Harze und ähnliche Körper auf Basis gefärbter Mineralöle oder Chromate haben zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt, da derartige Normalfarbentöne entweder nicht beständig und nicht für jedermann jederzeit reproduzierbar oder zu sehr für einen bestimmten Zweck zuschnitten waren. Es fehlt bis jetzt jegliche Normung der

Farbe von Kolophonium, anderen Natur- und Kunsthären, Lacken, Ölen u. dgl. mehr.

Dr. F. Pallauf hat in dem wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabriken Dr. Kurt Albert unter Leitung des Vortr. eine neue Bestimmungsmethode der Farbtiefe oder der Helligkeit der oben genannten Körperklassen ausgearbeitet und benutzt als Basis wässrige Jod-Jodkaliumlösungen. Der Farbton von Jodlösungen ist dem der Harze, Öle, Lacke u. a. m. sehr ähnlich. Die Titration des Jodes und Herstellung von Jod-Jodkaliumlösungen ist sehr einfach. Durch Vergleiche wurde festgestellt, daß Unterschiede in der Farbtiefe oder im Farbton der verschiedensten Jodpräparate des Handels — als Jodum resublimatum — nicht bestehen. Jod-Jodkaliumlösungen sind unbeschränkt haltbar, wenn man sie vor Veränderung durch die Luft und organische Substanz schützt. Nur bei sehr verdünnten Lösungen muß man die Vorsicht üben, die Titration und Einstellung erst dann vorzunehmen, wenn die organische Substanz, die eventuell auch im destillierten Wasser noch vorhanden ist, oxydiert und die Farbe der Lösung nunmehr konstant geworden ist.

Als Farbzahl wird folgende Normung vorgeschlagen:

„Man kennzeichnet als Farbzahl eines Körpers, abgekürzt FZJ, die Zahl, die angibt, wieviel Milligramm freies Jod in 100 ccm einer wässrigen Jod-Jodkaliumlösung von gleicher Farbtiefe bzw. Helligkeit enthalten sind.“

Alle messbaren Farbzahlen liegen zwischen +1 und +1000 und bestehen durchweg aus positiven Werten, meistens auch — bis auf die ganz niedrigen Werte — aus ganzen Zahlen. Reziproke Werke kommen überhaupt nicht mehr vor. Die Methode erfüllt alle grundlegenden Forderungen und verdient sicherlich allgemeinere Anwendung. Der Index J zur Farbzahl ist mit Rücksicht darauf vorgesehen, daß sich eventuell später auf gleicher Basis Farblöste anderer Körpergruppen festlegen lassen.

Die praktische Ausführung der Bestimmung geschieht mittels eines Apparates, in welchem man im durchscheinenden Licht bestimmte Schichthöhen des zu prüfenden Musters mit geeigneten Schichthöhen von Jodlösungen verschiedener Konzentration vergleicht, bis man in der Durchsicht die gleiche Farbtiefe bzw. Helligkeit feststellt. Wenn  $H_M$  die Schichthöhe des Musters,  $H_J$  die Schichthöhe der Jodlösung, beide in Millimeter ausgedrückt, vorstellen, ferner G angibt, wieviel Milligramm freies Jod 100 ccm der gebrauchten Jodlösung enthalten, so ist  $FZ_J = \frac{H_J}{H_M} \cdot G$ .

Bei häufiger Bestimmung der Farbzahl empfiehlt es sich, Hohlprismen mit Standardlösungen zu füllen, die den Farbzahlen 1, 4, 16, 64 und 256 entsprechen. Wenn die Hohlprismen dann einen Spielraum von mindestens 10—40 mm haben, so hat man mit den vier Prismen einen Farzbereich von 1 bis 1024. An den Prismen lassen sich bisher gebrauchte Skalen neben den neuen Skalen ohne Schwierigkeit anbringen. Die Bestimmung ist mit Hilfe der Prismen sehr einfach.

Vortr. zeigt Tabellen über die Beziehungen zwischen den bisherigen Farbenskalen und den neuen Farbzahlen, ferner die folgende Tabelle über die Farbzahlen der sogenannten amerikanischen STANDARD ROSIN TYPES:

Harzbezeichnung	Farbzahl	Differenz	Faktor
X	12,5	—	—
W	19	6,5	ca. 1,5
WG	24	5	„ 1,3
N	29	5	„ 1,2
M	36	7	„ 1,25
L	44	8	„ 1,2
(K)	53	9	„ 1,2
J	65	12	„ 1,2
H	98	33	„ 1,5
G	136	38	„ 1,4
F	240	104	„ 1,75
E	400	160	„ 1,4
D	800	400	„ 2

Aus den Tabellen ist leicht zu ersehen, wieviel genauer sich exakte Werte nach der vorliegenden Methode festlegen

lassen als früher. Aus der hier angeführten Tabelle erkennt man ohne weiteres, daß zwar ein gewisser Rhythmus auch schon in dieser Kolophoniumskala vorhanden ist, daß sich aber mit Hilfe der vorgeschlagenen Normierung bedeutend leichter eine Einteilung mit gleichbleibenden Abständen bewerkstelligen ließe, bei der zugleich die Grenzen der einzelnen Typen mit ganzen Zahlen genau festgelegt werden könnten.

**Diskussion:** A. Eibner. Die Untersuchung von Werkstoffen der Lackfabrikation ist eine technische Notwendigkeit, da das Bestreben dahingeht, möglichst helle Öllacke herzustellen. Daher ist zu begrüßen, daß der Beginn gemacht ist, auch auf diesem Gebiete zu Normen zu gelangen. Es wird möglich sein, diesen Anfang weiter auszubauen.

Völlmann begrüßt sehr irgend welche Arbeiten über Normung der Helligkeit, deren Fehlen den Chemiker in der Lackindustrie in Verlegenheit setzt. Er warnt aber vorläufig vor absoluter Zahlensetzung, wie FZJ, zumal die vom Vortragenden angewandte Methode der Vergleichung nur für Lacke in Betracht kommt, die gleiche Farbtönung haben, wie die Jodlösung, nicht aber ohne weiteres für Lacke, die zum Beispiel grünlich gefärbt sind.

Vortr. gibt dann noch an, daß die Farbe des Glases nicht von Bedeutung ist. Das Glas wird sehr hell hergestellt und dann kann man sich immer helfen, daß man die beiden Vergleichsobjekte in gleichen Glasgefäßen untersucht. Die Farbzahl soll nicht zu eng festgelegt werden, sondern für jeden Körper soll eine Spanne gelassen werden. Die Nuance kann natürlich eine störende Rolle spielen; sie wird vielleicht später durch Zusatz weiterer Chemikalien oder auch Farbstoffe überwunden.

G. Greitemann, Cleve: „Die Glyceride des gehärteten Waltrans“.

Waltran norwegischer Herkunft mit Jodzahl 145 und Verseifungszahl 192 und 0,62 % freier Säure wurde nach dem Verfahren von Wilbuschewitz gehärtet. Das Hartfett hatte Jodzahl 1,3, Verseifungszahl 191,2, Schmelzpunkt 55,5 °. 1000 g wurden durch fraktionierte Lösung nach Bömer aufgeteilt. In den auf diese Weise isolierten Glyceriden wurden die Fettsäuren durch Fällungen nach Heintz und Kristallisation aus Alkohol festgestellt. Die Arbeit, die vom Vortr. unter Leitung von Prof. Bömer, Münster, ausgeführt wurde, hatte folgende Ergebnisse: als höchstmolekulare Säure wurde die Behensäure mit Schmelzpunkt 79,5 ° festgestellt. Es fanden sich folgende Glyceride: 1. Myristopalmitoarachin, Schmelzpunkt 49,5 °, 2. ein Glycerid mit 52 Fettsäure-C-Atomen, das stark verunreinigt war, Schmelzpunkt des unreinen Glycerids 53,9 °. Es fanden sich: Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure. Es waren anscheinend Myristopalmitobehen oder Dipalmitoarachin. 3. Palmitostearoarachin, Schmelzpunkt 57,3 °, 4. Distearoarachin, Schmelzpunkt 62,3 °, 5. ein Glycerid mit 60 Fettsäure-C-Atomen, Schmelzpunkt 65,0 °. Es war Stearoarachobehen oder Palmitodibehen. Die Zusammensetzung konnte nicht genauer festgestellt werden, da dieses Glycerid ebenfalls noch verunreinigt war und in sehr geringer Menge isoliert wurde. Ferner konnte noch in sehr geringen Mengen Diarachobehen oder Arachodibehen vorliegen. — Diese Glyceride sind alle erst durch die Härtung entstanden. Tripalmitin, Dipalmitostearin, Palmitodistearin und Tristearin fanden sich nicht. Der ungehärtete Tran hatte 15 % feste Fettsäuren, und zwar Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure in schätzungsweise gleichen Mengen. Aus den gefundenen Glyceriden des gehärteten Trans geht für den nichtgehärteten Tran folgendes hervor: Außer den erwähnten gesättigten Fettsäuren hatte er ungesättigte Säuren mit 14, 16, 18, 20 und 22 C. Die Menge der ungesättigten Säuren C<sub>14</sub> war verhältnismäßig gering, die Menge der Säuren C<sub>20</sub> am größten. Anscheinend waren alle Glyceride des Trans gemischtsärig, und mindestens zwei, vielleicht auch drei oder vier der Glyceride hatten in ihren drei Fettsäuren verschiedene C-Zahlen. In allen Glyceriden war wenigstens einmal eine ungesättigte Säure C<sub>20</sub> oder C<sub>22</sub> vorhanden. — Diese Ergebnisse weichen erheblich von den bisherigen Angaben der Literatur über Tran ab. Die Arbeit wird demnächst in der „Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel“ erscheinen.

W. Normann, Herford: „Wie bewährt sich Aluminium bei der Fettsäuredestillation?“

Aluminium scheint sich nicht ganz in dem Maße für Fettsäuredestillation zu bewähren, wie vielfach angegeben wird. Als Blasenrückstand wurden vom Vortr. kautschukähnliche Massen beobachtet, die sich als Aluminiumeisen erwiesen. Aluminium war also gelöst worden. Bei Temperaturen von 300 ° und höher entstanden scharf umrandete Löcher in dem Aluminium. Dies geschah nicht nur bei Harzsäuren sondern auch beim Firniskochen, also bei Erhitzung fast neutralen Öles. Dabei erscheint das Metall an den anderen Stellen wenig oder gar nicht angegriffen. Vortr. glaubt nicht, daß Einwalzungen von Fremdstoffen, wie vielfach vermutet, als Ursache für die Löcher in Frage kommen, da die Erscheinung auch bei den allerbesten Aluminiumqualitäten des Handels auftritt; er vermutet vielmehr, daß an den betreffenden Stellen das Metall bei höheren Temperaturen eine Änderung, etwa eine Kristallisation, unter Lockerung des Gefüges erleidet. Ähnliches ist ja unter der Bezeichnung Zinnpest an den zinnenen Orgelpfeifen eine bekannte Erscheinung. Einige Muster durchlöcherten Aluminiums, teils aus der eigenen Praxis des Vortr., teils von der Firma Volkmar König & Co. in Heidenau zur Verfügung gestellt, wurden vorgezeigt.

**Diskussion:** Stadlinger berichtet über seine Erfahrungen mit Aluminiumsorten verschiedener Herkunft. Anscheinend spielt bei solchen Korrosionen eine gewisse Aktivität oder Passivität des Aluminiums, je nach der vorausgegangenen technischen Behandlung des Metalles (Erhitzung, Schweißung, Walzung u. dgl.) eine bedeutsame Rolle. Es kann also bei ein und denselben Agenzien, die auf Aluminium verschiedener Herkunft einwirken, einmal starke, das andere Mal keine Korrosion auftreten.

K. Löffl: Die Antwort auf die Frage, welches die Ursachen der Korrosionen bei Aluminiumapparaten sind, kann man dahin zusammenfassen, daß der Technologe heute die Verwendung von Aluminiumapparaten nicht anraten kann, da er sich auf ein Lotteriespiel nicht einlassen darf.

Böhm: Die Verwendung von Aluminium in der Fettsäureindustrie ist Lotteriespiel. Destillationsapparate mit Aluminiumteilen bewähren sich in einigen Fabriken jahrelang, in anderen wird Aluminium schon nach 24stündigem Betrieb unbrauchbar und durchlöchert. Das Aussehen der Korrosionen ist nicht immer gleich. Neben pockenartigen Anfressungen findet man runde Löcher, Längsstreifen, und an den Kühlern blumenkohlartige Wucherungen, die beim Abkratzen flache Vertiefungen hinterlassen.

Schwarzkopf: Die Verwendung von Aluminium bei den Kühlschlängen in der Pflanzenölindustrie hat unangenehme Erfahrungen gebracht. Die Aluminiumschläangen wurden in kurzer Zeit, sowohl von außen durch das Wasser, als auch von innen durch Neutralöl vollkommen vernichtet.

Greitemann: Das erwähnte Anfressen der Kübler ist wahrscheinlich auf das Wasser zurückzuführen, da dieselben Erscheinungen auch bei Eisenrohren aufgetreten sind. Nach Angaben einer Aluminiumherstellerin soll Aluminium durch Salzwasser sehr stark angegriffen werden. Die Prüfung einer Aluminiumprobe ergab das Gegenteil. Dieselbe Probe wurde in kochender Fettsäure nicht angegriffen.

Verhein: Aluminium hat sich in der Fettsäuredestillation gut bewährt. Seit Jahren läuft die Anlage, ohne daß sich Schädigungen bemerkbar machen. Desgleichen benützt die Lackindustrie seit Jahren zum Standölkochen Aluminiumapparate, ohne daß erhebliche Klagen laut wurden.

Eibner: Noch während des Krieges begann die Herstellung von Aluminiumtuben für Künstlerfarbenfabrikation. Auch hier treten Korrosionen des Aluminiums durch bestimmte Farbstoffe auf.

Sieber weist darauf hin, daß nach Erfahrungen aus der Aluminiumindustrie es weniger darauf ankommt, ob das Aluminium möglichst hochprozentig ist, als auf die Art und Menge der einzelnen verunreinigenden Bestandteile, namentlich Zink und Eisen. Es soll ein großer Antagonismus besonders zwischen Aluminium und Zink bestehen, der für viele Zerstörungen verantwortlich zu machen sei. Es empfiehlt sich, die vielseitig gemachten Erfahrungen der Berliner Sammelstelle für die Verwendbarkeit von Aluminium in der Industrie mitzuteilen.

A. Eibner, München: „Zur Frage des Trocknens fetter Öle“ (Lichtbildervortrag).

Vortr. berichtete über die seit Kriegsende unternommenen Arbeiten der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule München über Zusammensetzung, Trockenvorgang und Wertbestimmung der fetten trocknenden Öle. Ausgehend von der Tatsache, daß die Aufstellung der dringend nötigen technischen Einheitsmethoden der Wertbestimmung dieser Öle infolge mangelnden Abschlusses der Forschung über Zusammensetzung und Trockenvorgänge noch in Bearbeitung steht, wurde einleitend auf den Widerspruch der bisherigen Gruppenteilung der fetten Öle nach der chemischen Zusammensetzung mit jener nach Verwendungseigenschaften auf Grund neuester Untersuchungen verwiesen und hieraus die Bedeutung organischer Verbindung des Ausbaues der chemischen und technischen Einheitsmethoden abgeleitet. Zum Trockenvorgang übergehend wurde gezeigt, daß das alte gravimetrische Verfahren der Bestimmung der sogenannten Sauerstoffaufnahmekurven das Öltrocknen nicht genügend erläutert, weil es einen stetigen Vorgang vortäuscht, dessen Unstetigkeit auch tagsüber durch stündliche oder mindest dreimal tägliche Wägung feststellbar ist. Hierbei ergibt sich, daß bei frischen Ölen während der ersten zwei Tage eine Inkubations- oder Induktionszeit auftritt, die als Maß des anfänglichen Widerstandes der Doppelbindungen gegen Sauerstoffaufnahme gelten kann. Dieser Widerstand wird bei der Firnisherstellung durch ölfremde Katalyse beseitigt. Sodann wurde gezeigt, daß beim Öltrocknen außer der Sauerstoffaufnahme und den Stoffverlusten durch diese auch chemische und physikalische Wasseraufnahme durch das Öl stattfindet. Erstere kennzeichnet sich durch sprungweises Ansteigen der Säurezahlen der Aufstriche bis zu einem bestimmten Höhepunkt und Vereben während des An- und Durchtrocknens als begrenzte stufenweise Verseifung der Glyceride ohne Glycerinaustritt. Höhe dieser Säurezahlen und Abfallzeit sind bei den einzelnen Ölen verschieden. Daher lieferte ihre Bestimmung ein Verfahren zur Wertbestimmung und Gruppenteilung der fetten Öle. Die ohne ölfremde Katalyse nicht trocknenden Öle weisen das sprunghaft Ansteigen der Säurezahlen im Aufstrich nicht auf. Hieraus ergab sich folgende absteigende Gütereihen der von selbst trocknenden: chinesischen Holzöle, Leinöle, Mohnöle, da bei ersteren während des Trocknens die niedrigsten Säurezahlen auftreten. Daß sich diese Einteilung auch aus anderen Qualitätsunterschieden zwischen Holz- und Leinöl ergibt, wurde ausgeführt. Die physikalische Wasseraufnahme der Ölaufstriche erfolgt, sobald die Filmbildung eintritt, d. h. das Isokolloid Öl in das Kolloid Ölfilm überzugehen beginnt unter starker Quellung desselben durch den Wasserdampf der Luft. Sie geht in trockener Luft rasch und schadlos zurück (Unterschied gegenüber den minderwertigen Harzen), kann aber zur Ursache werden, daß der Eisenschutz durch Ölfarbenanstrich unwirksam wird. Die abnormalen Trockenvorgänge, als welcher sich Quellbarkeit der Ölfilme erweist, weiter behandelt wurde gezeigt, daß Leinöle in direktem Sonnenlicht mohnöllartig trocknen, d. h. unter starker Erhöhung der Stoffverluste und Eintritt von Synärese nach dem Antrocknen. Sodann wurde das Trocknen in trockener Luft ebenfalls als abnormal verlaufend gekennzeichnet.

Die derzeitigen Hypothesen über Auftritt von Polymerisation beim natürlichen Öltrocknen wurden an der Formel des Dilinolenlinolsäureglycerides, eines Leinölbestandteiles, an jener der Ricinsäure und an Molekulargewichtszahlen freier Oxyäuren erläutert. Jene über Lichtisomerisation beim Öltrocknen (natürliche Elaidinierung) wurde durch Vorführung der Runzelbildung beim Trocknen des chinesischen Holzöles als unbewiesen gekennzeichnet. Zur Frage der Zusammensetzung der Oxyne wurde die Orloowsche Linoxynformel besprochen, die neuerdings noch von S. Iwanow, Moskau vertreten wird und aus den Untersuchungen der Versuchsanstalt gezeigt, daß die geringe Höhe der von Oxynen bisher erhaltenen Acetylzahlen, sowie das Versagen des direkten Nachweises wahrer Polyoxyäuren der Stearin-säurerreihe in Oxynen und die kolloide Beschaffenheit und Färbung der freien nicht peroxydartigen Oxynäuren die bisherige

Theorie der Bildung von Oxyglyceriden beim Öltrocknen nicht stützen. Zur Frage der Zusammensetzung dieser sogenannten Oxyverbindungen wurde auf die von E. Orlow entdeckte Reduktion von Quecksilbersalzen durch Oxyne in alkalischer Lösung verwiesen, die aufzuklären ist.

Zusammenfassend wurde erwähnt, daß die Oxynforschung aus wirtschaftlichen Gründen baldmöglichst zu beenden ist; dann die natürlichen anstrichtechnischen Verwendungsfehler der einzelnen Gruppen fetter trocknender Öle gekennzeichnet und unter Hinweis auf die Verwendung des Hydrourusiols des Hauptbestandteiles des Japanlackes nach N a j i m a gezeigt, daß ein anstrichtechnisch normal trocknendes fettes Öl unverseifbar sein müßte, wie das Hydrourushiol. Zuletzt wurde an der Formel des Lecithins gezeigt, wie die Verwendungsfehler der fetten trocknenden Öle aus ihrem Übergang vom Isokolloid frisches Öl in das durch Wasser quellbare und chemisch angreifbare Kolloid Ölfilm entstehen.

Diskussion: Vollmann weist darauf hin, daß die Säurezahl von 31 zu hoch war für ein normales in der Technik verwendetes Standöl. Außerdem bittet er den Vortr. noch um Aufklärung über den Wert der Molekulargewichtsbestimmung bei Standölen, Filmen resp. bei den aus diesen durch Verseifung gewonnenen Säuren.

Schottenhammer: Wie verhalten sich die Jodzahlen beim Trocknen der Öle? Wie stark ist der Rückgang? Besteht ein Verhältnis zwischen der Säurezahl und Jodzahl beim Trocknen?

Vortr. gibt entsprechende Auskunft.

K. Pistor, Biebrich a. Rh.-Amöneburg: „Über Umesterung beim Erhitzen von Fettsäureglyceriden mit Harzsäuren“.

Das Erhitzen von Fettsäureglyceriden mit Harzsäuren — das Verkochen von Harz mit Öl — ist einer der wichtigsten Prozesse bei der Öllackherstellung. Die restlose Aufklärung der dabei eintretenden Reaktionen liegt noch in weiter Ferne; die folgenden, im wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabriken Dr. K. Albert zu Biebrich a. Rhein ausgeführten Versuche sollen einen Beitrag zur Erreichung dieses Ziels liefern.

Abgesehen von kolloidchemischen Vorgängen müssen bei der Einwirkung von Harzsäuren auf Glyceride bei den hohen Verkochungstemperaturen auch rein chemische Umsetzungen stattfinden. Es lag nahe, als erste Reaktionsmöglichkeit zwischen Triglyceriden und Säuren einen Austausch der Säurereste, eine sogenannte „Umesterung“ anzunehmen. Umesterungsreaktionen sind ausführlich von E. Fischer und A. Grün beschrieben worden, welch letzterer sie direkt als „dem Ionenaustausch völlig analoge“ bezeichnet. E. Fischer behandelt jedoch ausschließlich die Einwirkung von Alkoholen auf Ester. Sinngemäß muß aber auch bei der Einwirkung von Säuren auf Ester eine dem Ionenaustausch vergleichbare Reaktion stattfinden können, wie Grün durch Umsetzung von Fettsäuren mit Glycerin-dischweifelsäure zeigte.

Auch für den praktisch wichtigen Fall der Einwirkung von Harzsäuren auf Fettsäureglyceride konnte ich nun das Auftreten dieser Modifikation der Umesterung nachweisen und weitgehend quantitativ verfolgen.

Der Gedanke an derartige Umsetzungen bei der Öllackbereitung ist nicht neu und wurde schon von verschiedenen Forschern, wie H. Wolff, M. Ragg und in jüngster Zeit von H. Scheiber, ausgesprochen. Der experimentelle Nachweis ist jedoch erst durch die folgenden Versuche erbracht.

Bei Reaktionen der Harzsäuren der Kopale und des Kolophoniums mit den Glyceriden des Leinöls und Holzöls bei hohen Temperaturen müssen die beträchtlichen Veränderungen, welche die Komponenten selbst beim Erhitzen erleiden, besonders berücksichtigt werden. Die Abnahme der Säurezahl beim Erhitzen von Harzen ist bekannt. Bei kurzem Erhitzen auf 250° ist der dadurch angezeigte Säurezerfall gering; er nimmt aber bei langem Erhitzen bedeutende Werte an, wie folgende Zahlen, an vier Kolophoniumsorten bestimmt, zeigen:

Harz:	Spanisches Excelsior	Französ. F G	Amerikan. F G	Amerikan. Wurzelharz
Zerfallene Harzsäure in Prozent der an- gewendeten nach 68-stündigem Er- hitzen auf 250°:	21,5	25,6	38,1	33,5

Um die Art des Zerfalls zu ermitteln, wurden die beim Erhitzen auftretenden Gase für das Beispiel des Kolophoniums sowohl gewichts- wie gasanalytisch bestimmt und übereinstimmend die Abspaltung von etwa 1 Mol Kohlendioxyd auf 2 Mol Abietinsäure festgestellt, daneben wurde Kohlenoxyd gefunden. Für das Auftreten von Abietinsäureanhydrid in nennenswerter Menge konnte kein Anhaltspunkt gefunden werden. Die eingehende Erörterung dieses Gegenstandes muß einer ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Schlüsse, die man allein aus dem Gang der Säurezahl ziehen könnte, sind deshalb von vornherein mit Fehlerquellen behaftet.

Die Veränderungen des Leinöls beim Erhitzen sind bekannt, alle beim Standölkochen auftretenden Erscheinungen können auch unter den Bedingungen der Umesterung eintreten. Die Zunahme des Gehaltes an freier Fettsäure bleibt, wenn Überhitzung vermieden wird, in einer Höhe, die sie für die Beurteilung der Umesterung belanglos macht.

Tristearin ist sehr gut hitzebeständig und deshalb besonders für Versuche geeignet.

Für die zum Nachweis der Umesterung unternommenen Versuche wurden verwendet:

Harzkomponenten: Abietinsäure, Kolophonium, ausgeschmolzener Kongokopal, saures Albertol (Type 112 M), fast neutrales Albertol (Type 111 L);

Fettkomponenten: Tristearin, Lackleinöl (hell, entschleimt).

Die Harze wurden unter Kohlendioxyd mit den Ölen erhitzt und nach beendeter Reaktion die in Freiheit gesetzten Fettsäuren bei 1 mm Druck abdestilliert. Durch die Destillation, die nur relativ niedrige Temperaturen erfordert, wird keiner der im Reaktionsgemisch enthaltenen Körper verändert. Im Destillat wurden Harz- und Fettsäuren nach der Wolff-Scholzeschen Veresterungsmethode getrennt und bestimmt. Versuche mit extrem langer Erhitzungsdauer wurden unternommen, um den Grad der durch Erhitzen überhaupt erreichbaren Umesterung festzustellen.

Die gefundene Menge freie Fettsäure kann als Maß für den Grad der Umesterung gelten und ist in nachstehender Tabelle in Prozenten der im Öl ursprünglich enthaltenen Fettsäure angegeben.

Harz	Öl	Verhältnis Harz : Öl	Dauer der Umeste- rung in Stunden	Tempe- ratur in Grad C	Prozent in Freiheit gesetzter Fettsäure
Abietinsäure	Tristearin	1:3	50	250	18,31
		2:3	50	250	26,55
		1:1	50	250	31,4
		5:1	144	250	57,9—66
Kolophonium	Leinöl	2:1	6	280	31,44
		1:1	6	280	11,67
Ausgeschmolzener Kongokopal	,	2:1	50	250	49,06
		2:1	6	280	38,63
		1:1	6	280	13,3
Albertol 112 M	,	2:1	50	250	23,2
		2:1	50	250	3,3

Die Zahlen zeigen, daß die Reaktion dem Massenwirkungsgesetz unterliegt, und tatsächlich kann sie unter geeigneten Bedingungen quantitativ in die Richtung  
Fettsäureglycerid + Harzsäure → Harzsäureglycerid + Fettsäure geleitet werden.

Die Umesterung zwischen Harzsäuren und Glyceriden wird immer, jedoch ganz nach den Bedingungen — Temperatur, Zeit, Massenverhältnis und Apparatur —, in verschiedenem Ausmaße eintreten.

Bei der Öllackherstellung wird die tatsächliche Umesterung gering sein, da die extremen Bedingungen der Versuche nicht

erreicht werden. Die entstehende freie Fettsäure wird aber aus dem Lack nicht oder nur zum Teil entfernt und mindert so die Güte des Lacks. Die Acidität der Kopale und des Kolophoniums erweist sich von neuem wieder als großer Nachteil; Harzester genügen den Anforderungen in bezug auf Härte — und wenn gehärtet, in bezug auf Beständigkeit — nicht. Albertol 111 L und alle anderen weitgehend neutralen Albertoltypen weisen diese Mängel nicht auf.

Auch bei Verarbeitung neutraler Harze mit Öl kann, wenn die Harze nur Ester irgendwelcher Säuren sind, theoretisch Umesterung auftreten, dabei wird aber keine Säure frei. Der Nachweis der dann entstehenden Mischglyceride steht — abgesehen von dem Wolffschen Fund — noch aus, noch mehr die Klärung ihres Einflusses auf die Eigenschaften eines Lackes. Es wurden deshalb gemischte Fett-Harzsäureglyceride synthetisiert und in Benzinzlösung mit entsprechenden Gemischen einsäurer Glyceride verglichen. In den wichtigsten anstrichtechnischen Eigenschaften konnten nur ganz geringfügige Unterschiede festgestellt werden. Aus diesem Grunde erscheint das lange Lagern — Reifenlassen — von Öllacken, soweit damit Verbesserungen durch chemische Umsetzungen im Lack angestrebt sind, zwecklos. Notwendig ist die Reife, wenn rein physikalische oder kolloide Vorgänge, Absetzen von schwebenden Bestandteilen, Ausflockungen zu erwarten sind. Den letzterwähnten Übelständen wird man durch Wahl geeigneter Rohstoffe wirksam entgegentreten können. So wird jede Erkenntnis der Natur der Rohstoffe und der bei ihrer Verarbeitung sich abspielenden Prozesse zu einer immer sorgfältigeren Auslese und zweckmäßigeren Verwendung derselben führen.

K. H. Bauer, Stuttgart: „Partielle Spaltung gemischtsauriger Glycerine“.

Die Verseifung der Triglyceride kann entweder in der Weise erfolgen, daß unmittelbar eine vollständige Spaltung in Säurekomponente und Glycerin stattfindet, oder daß stufenweise die Säurekomponenten abgespalten werden, unter Bildung von Diglyceriden und Monoglyceriden und erst in dritter Phase von Glycerin. Diese Frage ist schon von verschiedener Seite bearbeitet worden, ohne daß eine völlige und eindeutige Lösung erzielt worden ist.

Erfolgt die Verseifung der Triglyceride stufenweise, so muß man also bei einem Triglycerid, das nur teilweise verseift ist, Mono- bzw. Diglycerid nachweisen können. Dies ist aber nicht so einfach, weil, wie Marcusson seinerzeit schon erwähnt hat, eine geringe Veränderung der Fettsäuren die Anwesenheit von Mono- bzw. Diglyceriden vortäuschen kann. P. Miller hat in seiner Dissertation (München) die partielle Verseifung an reinem Benzoësäure- und Myristinsäureglycerid untersucht und kam dabei zu dem Ergebnis, daß bei partieller Verseifung von Triglyceriden in homogener und inhomogener Lösung nebeneinander vorhanden sind: unverseiftes Triglycerid, Diglycerid, Monoglycerid, Glycerin und abgespaltene Fettsäure. Die Verseifung der Triglyceride erfolgt also demnach stufenweise.

Vortr. hat nun mit mehreren Mitarbeitern die partielle Verseifung an gemischtsaurigen Glyceriden untersucht, weil er hierbei die Art der Verseifung an der Bestimmung der abgespaltenen Säuren erkennen kann. Es wurden untersucht: Diacetylbenzoylglycerin, Mono-p-nitrobenzoyl-dibenzoylglycerin, Di-p-nitrobenzoyl-monobenzoylglycerin und daneben Glyceride der Meta-Nitrobenzoësäure. Erfolgt die Verseifung stufenweise, so müßte bei partieller Verseifung die abgespaltene Säure entweder aus Benzoësäure oder aus der entsprechenden Nitrobenzoësäure bestehen. Dies ist aber nach den Versuchen des Vortr. nicht der Fall, denn selbst in den Fällen, in denen die partielle Verseifung weit weniger als  $\frac{1}{3}$  betrug, wurden stets beide Arten der Säurekomponenten gefunden. Der Rückstand, also der unangegriffene Anteil, wurde teils mit Hilfe der Verseifungszahl, teils durch seinen Schmelzpunkt, als solcher erkannt.

Es wurde dann noch das Verhältnis der Mengen der abgespaltenen Säuren ermittelt und in allen untersuchten Fällen dasselbe zu 1:2 gefunden. Diacetylmonobenzoylglycerin: 1 Mol Benzoësäure: 1,89 Mol Essigsäure; Mono-p-Nitrobenzoyl-dibenzoylglycerin: 1 Mol p-Nitrobenzoësäure: 2,05 Mol Benzoësäure; Di-p-Nitrobenzoyl-Monobenzoylglycerin: 2 Mol p-Nitrobenzoësäure: 0,99 Mol Benzoësäure.

Die Verseifung selbst wurde zum Teil in wässriger Suspension, zum Teil in 1%iger Salzsäure, zum Teil in einer Mischung von Aceton und Wasser, bei Gegenwart von geringen Mengen Salzsäure im Einschmelzrohr bei 105—130° ausgeführt. Geht man mit der Temperatur über 130°, so tritt bei dem Di-p-Nitrobenzoyl-monobenzoylglycerin teilweise Verharzung, also weitgehende Zersetzung ein. Am einfachsten wäre es ja mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen, weil man hierbei die Menge des verseifenden Agens genau berechnen könnte, doch wurde beim Aufarbeiten in allen Fällen, wo Benzoesäure als eine Säurekomponente enthalten war, ein deutlicher Geruch nach Benzoesäureäthylester beobachtet, so daß also teilweise Umesterung eingetreten ist.

Die Verseifung mit wässriger Salzsäure geht bei den untersuchten Glyceriden recht schwer, da dieselben sich sehr schwer mit Wasser emulgieren. Es dürfte überhaupt die leichte oder schwere Verseifung eines Triglycerids weniger durch seine chemische Konstitution, als durch seine Emulgierungsfähigkeit mit Wasser oder anderen verseifenden Agenzen bedingt sein.

Aus den Versuchen des Vortr. geht hervor, daß in den von ihm untersuchten Fällen bei der partiellen Verseifung keine stufenweise Abspaltung der Säurekomponenten stattgefunden hat. Versuche mit gemischtsäurigen, reinen Fettsäureglyceriden sind zurzeit noch in Arbeit.

An der Diskussion beteiligte sich W. Normann.

**Analysenkommission der wissenschaftlichen Zentrale für Öl- und Fettforschung:** „Besprechung der vorgesetzten Einheitsmethoden“.

Nach einem einleitenden Referat über die bisherigen Arbeiten der Analysen-Kommission von H. Frank weist Stadlinger auf die Bedeutung solcher einheitlicher Untersuchungsmethoden für den Fettverkehr hin. Die anzuwendenden Methoden müßten neben ihrer wissenschaftlichen Eignung derart beschaffen sein, daß sie den Zwecken der Industrie und des Handels entsprächen, insbesondere sollten sie eine Kalkulation beim Einkauf ermöglichen. Durch die Aufstellung allgemein anerkannter Prüfungsverfahren würden hoffentlich die vielfach beklagten Analyseunterschieden verschwinden. Dabei käme es nicht so sehr auf übertrieben wissenschaftlich exakte Methoden an, sondern auf Untersuchungsverfahren, die mit verhältnismäßig einfachen Mitteln durchführbar wären und gleichzeitig praktisch genügende Genauigkeit gewährleisten.

An der weiteren Diskussion beteiligten sich Eibner, Vaubel, Schottenhamm, Böhm und Jäger.

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

Vors.: Dr. Bopp, Freiweinheim.

Anwesend ungefähr 120 Mitglieder und Gäste.

Vors. erstattet einen kurzen Geschäftsbericht über das verflossene Jahr, er berichtet in erster Linie über die Vorstandssitzungen und verweist auf die diesbezüglichen Veröffentlichungen in der Vereinszeitschrift, ferner berichtet er über eine Sitzung des Vorstands, die am 16. Juni in Köln stattgefunden hat und bei der Dr. Würth mit der Führung der Geschäfte des Schriftführers betraut wurde, da Dr. Gademann, der seinerzeit zum Schriftführer erwählt wurde, sein Amt niedergelegt hatte infolge geschäftlicher Überlastung.

Infolge Abwesenheit des Kassierers Dr. Kaiser berichtet Dr. Würth auf Grund einer telephonischen Rücksprache, daß ein schriftlicher Bericht unterwegs ist, indem Dr. Kaiser darauf hinweist, daß durch die Inflation das Vermögen verloren ist, ein Kassenbestand nicht mehr vorhanden ist, ferner daß voriges Jahr Beschlüsse über die Höhe des Mitgliedsbeitrages nicht festgesetzt und infolgedessen auch Beiträge nicht eingezogen wurden. Bei der Beratung über die Höhe des Beitrags entspint sich eine kurze Debatte, infolge der Anregung, die Firmen zu höheren Beiträgen heranzuziehen als die Einzelmitglieder. Prof. Krais weist darauf hin, daß es wohl möglich sein wird, im Falle bestimmte Aufgaben bearbeitet werden, außerordentliche Beiträge von den Firmen zu erhalten. Es wird einstimmig beschlossen, den Mitgliedsbeitrag auf 2,— M. für die Einzelmitglieder und 10.— M. für die Firmenmitglieder festzusetzen. Die Vorstandswahl ergibt die folgende Zusammensetzung: 1. Vorsitzender: Dr. Bopp, Freiweinheim. 2. Vor-

sitzender: Dr. Kühne, Leverkusen. 1. Schriftführer: Dr. Würth, Schlebusch. 2. Schriftführer: Dr. Gerstacker, Leipzig. Kassierer: Dr. Kaiser, Mülheim a. Rhein, Dr. Gademann, Schweinfurt. Beisitzer: Dr. Beringer, Berlin, Dr. Wagner, Stuttgart. Nach Schluß der geschäftlichen Sitzung folgen die Vorträge:

E. Stern, Berlin: „Über die neuere Entwicklung der Farbenbindemittel“.

Der Schutz von Oberflächen durch Anstriche gehört zweifellos zu den ältesten Techniken, und die in Enkaustik ausgeführten Arbeiten der Ägypter und Griechen, die die Jahrtausende überdauert haben, sind dokumentarische Beweise dafür, daß diese Technik bereits im Altertum hoch entwickelt war. So erfreulich diese Tatsachen für den Historiker sein mögen, so düftig ist das Bild, das sich vom Standpunkt des Chemikers bietet, der von einzelnen Ausnahmen abgesehen — Vortr. erinnert an Pettenkofer, Keim, Ostwald, Eibner — nichts Bemerkenswertes für dieses Gebiet getan hat. Daher sind die physikalischen und chemischen Grundlagen nicht mit genügender Klarheit entwickelt, so daß hier zurzeit der exakten Arbeit wie der unerwünschten Spekulation ein weites Feld offen steht; es fehlt vorläufig noch die Führung, die viel jüngere und verwickeltere Zweige der Technik groß gemacht hat.

Aber die Forderung nach einer klareren Durcharbeitung dieses Gebietes ist doch neuerdings recht dringend geworden. In den Verhandlungen des ersten deutschen Farbentages, der in Hamburg im April d. Js. stattfand, wurde von berufener Seite unter anderem von Oberbaurat Hellweg, B. Taut, den Professoren Kanold, Phelps, Eibner und Dr. Schmidt auf die Bedeutung der farbigen Architektur für das moderne Städtebild hingewiesen. Aber es besteht zurzeit noch ein starkes Mißverhältnis zwischen der künstlerischen Idee und ihren technischen Ausführungsformen. Auch die Versuche, die antike Enkaustik wieder zu beleben, können nach Ansicht des Vortr. nicht als eine Lösung angesehen werden. Einen Fortschritt verspricht sich Vortr. von dem umgekehrten Weg: Es muß zuerst dargelegt werden, was die neuere bunte Anstrichtechnik mit Berücksichtigung der wirtschaftlichen Gesichtspunkte zu leisten in der Lage ist und nur innerhalb dieser Grenzen kann der Architekt seine künstlerischen Forderungen stellen.

Vortr. ist der Ansicht, daß zunächst drei Gebiete zu bearbeiten sind: 1. Die Frage der Bindemittel, 2. Die Frage der Farbkörper, 3. die Frage des Untergrundes und seine Beziehungen zu Bindemittel u. Farbkörper.

Jede dieser Gruppen von Fragen erfordert ausgedehnte Arbeiten mit Berücksichtigung der Erfahrungen der Praxis, die am besten von einer mit allen nötigen Mitteln ausgerüsteten Forschungsstelle ausgeführt werden. —

Vortr. teilt die Ergebnisse von Studien (unter Mitwirkung von Dr.-Ing. Behne) über eine Gruppe von Bindemitteln mit, deren gemeinsames Charakteristikum darin besteht, daß als Verdünnungs- oder Dispersionsmittel Wasser in Frage kommt. Wie bereits in einer früheren Arbeit vom Vortr. entwickelt<sup>1)</sup> sind Bindemittelsysteme dieser Art entweder reversibel oder irreversibel. Der Nachteil der reversiblen Bindemittel liegt in ihrer ungenügenden Widerstandsfähigkeit besonders gegen Feuchtigkeit, die eine Folge ihrer Reversibilität ist. Das wichtigste Ziel der Maltechnik ist nach Ansicht des Vortragenden der Ersatz der reversiblen durch irreversible Bindemittel im Außenanstrich und in vielen Fällen auch im Innenanstrich.

Vortr. entwickelt die theoretischen Grundlagen der irreversiblen Bindemittel, die als Temperabindemittel im Prinzip schon lange bekannt sind. Es sind zweiphasige Systeme, deren eine Phase als disperse Phase in der zweiten geschlossenen Phase verteilt ist. Zum Verständnis der Vorgänge in Bindemitteln wird auf die wichtige Erscheinung der Phasenumkehr hingewiesen. Ein Bindemittel wird unlöslich durch Phasenumkehr; denn dadurch, daß die Ölphase oder eine äquivalente andere, nicht wässrige Phase zur geschlossenen Phase wird, erhält die Bindemittelschicht ihre Widerstandsfähigkeit. Hieraus folgt, daß diejenigen Systeme als Bindemittel besonders geeignet sind, die

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Chem.-Ztg. 48, 448 [1924].

bei ausreichender Stabilität nahe am kritischen Umschlagspunkt liegen, weil sich in ihnen die Umkehr bei geringer Konzentrationssteigerung der Ölphase, d. h. Abnahme der Wasserphase durch Verdunsten am raschesten vollziehen wird.

Unter Zugrundelegung dieser Gesichtspunkte berichtet Vortr. über die bisherige Entwicklung des Gebietes und über ein Bindemittel, das seit einiger Zeit als Jeserit zur Einführung gekommen ist. Es werden Mitteilungen über die Prüfungsmethoden gemacht und Beispiele für die Anwendbarkeit gegeben. Die nicht wässrige Phase, die der Einfachheit halber als Ölphase bezeichnet wird, kann in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sein. Es wird gezeigt, daß es gelingt leinölfreie Bindemittel herzustellen, die durch Elastizität und Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Bezüglich der Verwertung der Bindemitteltypen bestehen zurzeit noch erhebliche Unsicherheiten: es werden zum Teil unmögliche Forderungen gestellt, und es fehlen grundlegende Arbeiten. Es ist notwendig, daß auf diesem Gebiet mehr als bisher die angewandte Wissenschaft die Führung übernimmt, damit nicht Zustände einreihen, die der Buntfarbenbewegung einen nicht wieder gut zu machenden Schaden zufügen würden.

H. Wagner, Stuttgart: „Die Lichtechnik der Körperfarben und deren Bestimmung in natürlicher und künstlicher Lichtquelle“.

Es wird berichtet über die in der chemisch-technischen Werkstätte der Württ. staatl. Kunstgewerbeschule ausgeführten Arbeiten, die den Zweck hatten, einerseits die bisherigen Versuche über Uviolet-Belichtung unter ausschließlicher Berücksichtigung der Körperfarben zu ergänzen, andererseits zur Schaffung von Grundlagen für eine Lichtechnitsnormierung von allgemeiner Gültigkeit beizutragen. Zur U-Belichtung stand der Farbenprüfer System Hanau (Quarzlampenges. Hanau) zur Verfügung. Zum Vergleich von Sonnen- und U-Belichtung wurde der Belichtungsverlauf beobachtet und graphisch dargestellt. Ein Normalschema zur Eintragung von Belichtungskurven, wie es als Grundlage für eine Normierung zweckmäßig wäre, wird vorgezeigt. Die Notwendigkeit, Belichtungsverlauf, und nicht Endpunkte zu bestimmen, wird an Beispielen dargetan. Bei sämtlichen Belichtungsproben (mit Ausnahme von einem später besprochenen Fall) erwies sich U-Licht wirksamer als Sonnenlicht, ohne daß aber ein allgemein gültiger Faktor eingesetzt werden könnte. Durchschnittlich wirkt U-Licht 5–30 mal stärker. Neben der Zeit müssen beim Belichtungsverlauf berücksichtigt werden: Farbtönänderung, Ausbleichung und Schwärzung. Die beiden letzten Eigenschaften lassen sich leicht in Ostwalds Farbendreieck darstellen. Dabei zeigt sich, daß die U-Belichtung meist etwa geradlinig verläuft, auch da, wo in der Sonne erst Schwärzung und dann Bleichung eintritt. Die Endpunkte sind aber stets dieselben.

Berücksichtigung des Bindemittels ist von besonderer Wichtigkeit. Die Beeinflussung der Lichtechnik durch dasselbe ist sehr groß. Bei wässrigen Bindemitteln ist U- und Sonnenwirkung vollständig analog, bei Öl wurde nur in einem Fall sofortige Zerstörung durch U-Licht beobachtet, wo die Sonne kaum eine Wirkung hatte. Die Veränderung der Lichtechnik ein und derselben Farbe durch verschiedene Bindemittel ist eine Funktion der Brechungsindices sowie der Bindemittelmenge. Jedes wässrige Bindemittel liefert selbst mit hochlasierenden Farben Deckaufstriche, wenn die Adsorptionsgrenze (Bindemittel durch Farbe) nur eben überschritten, also der Anstrich eben „wischfest“ ist. Sobald diese Grenze merklich überschritten ist, tritt die optische „Brückenwirkung“ ein, die Farbe wird, je nach dem Brechungsvermögen des Bindemittels, tiefer und entsprechend lichtbeständiger, bis dieselbe Wirkung wie bei Öl und damit das Maximum an Tiefe und Lichtechnik erreicht ist. Nur wenige wässrige Bindemittel haben hohen Brechungsindex. Mit gelbem Dextrin z. B. läßt sich ohne weiteres Öl wirkung erreichen. Dagegen sind, vom Standpunkt der Lichtechnik betrachtet, die Pflanzenleime am wenigsten rationell, weil die Anstriche auch bei Mehrzusatz deckend bleiben, das Licht damit nur an der Oberfläche wirkt und die Echtheit am geringsten ist. Beispiele aus der Praxis werden gezeigt (Wirkung der wichtigsten Handelsbindemittel, Wiederherstellung eines verblichenen Pflanzenleimanstrichs, Erhöhung der Gemäldelechtheit durch Lackieren). Nachdunkelung des Chrom-

gelbs ist unabhängig vom Bindemittel. Für Normzwecke empfiehlt sich, die trockenen Farben mit Sichellem und Dextrin aufzustreichen und die Grenzwerte zu bestimmen. Dadurch läßt sich Öl vermeiden, was nicht nur angenehm, sondern bei U-Belichtung auch zweckmäßig ist, weil Anomalien vermieden werden.

Vortr. hält die U-Belichtung der Körperfarben für brauchbar für die Fabrikpraxis und für technische Zwecke, sofern ein quantitativer Rückschluß auf die Sonnenbelichtung unterbleiben kann. Für wissenschaftliche und Normungszwecke hat sie nur Vergleichswert. Für letztere ist das Vorliegen von Belichtungskurven sämtlicher Körperfarben in der vom Vortr. besprochenen Art notwendig.

An der Diskussion beteiligt sich Prof. Quincke, ferner Dr. Beil, Höchst, der darauf aufmerksam macht, daß auf Textilien die vergleichenden Belichtungen zwischen Sonnenlicht und U-Licht zu ganz anderen Resultaten geführt haben als es nach den Erfahrungen des Vortr. der Fall ist. Man erhält auf Textilien mit U-Belichtungen vielfach Resultate, die im vollen Widerspruch zu den Sonnenbelichtungen stehen. Auch die Tabellen des Vortr. sprechen teilweise dafür. Man kann vielleicht die U-Belichtungen zu Vergleichen mit einem und demselben Farbstoff benutzen, aber zu relativen Vergleichen zwischen Färbungen verschiedener Farbstoffe ist die U-Belichtung anstelle der Sonnenbelichtungen nur mit größter Vorsicht zu gebrauchen.

Im Schlußwort der Diskussion weist Dr. Wagner auf das ganz verschiedene Verhalten der Farbstoffe auf der Faser und als Körperfarben hin, wovon auch Beispiele gezeigt wurden. Es ist deshalb nicht möglich, die in der Textilindustrie mit U-Licht gemachten Erfahrungen einfach auf die Körperfarbenbelichtung zu übertragen. Bei dieser liegen die Verhältnisse zweifellos günstiger, und es sind damit Rückschlüsse aus der U- auf die Sonnenbelichtung weit eher möglich.

P. Wolski, Leverkusen: „Beiträge zur Wertbestimmung weißer Farbstoffe“.

Die hauptsächlichsten optischen Eigenschaften, welche den Wert eines weißen Farbstoffes bedingen, sind Helligkeit, Ausgiebigkeit und Deckfähigkeit. Sie hängen in komplizierter Weise ab von drei Faktoren: Brechungsexponent relativ zum Bindemittel, Teilchengröße und Absorption im Teilchen und im Bindemittel.

Um die Messungen der drei Eigenschaften Helligkeit, Ausgiebigkeit und Deckfähigkeit mit möglichster Genauigkeit auszuführen und gleichzeitig Angaben in absolutem Maß zu erhalten, sind hierfür neue Methoden ausgearbeitet.

Zur Messung der Helligkeit im trockenen Pulver wird eine fein abgestufte Reihe weißer und hellgrauer Farbpulver verwendet, die das Gebiet von 100–90 % absoluter Helligkeit mit 1 % Abstand umfaßt. Durch dichtes Beieinanderstreichen einiger passend ausgewählter Farbpulver dieser Reihe neben den zu prüfenden Farbkörper läßt sich die Helligkeit mit einer Genauigkeit von 0,2 % feststellen. Für die Messung der Helligkeit in Öl läßt sich entsprechend verfahren.

Unter Ausgiebigkeit in Öl wird die Menge eines bestimmten Rußpulvers in  $1/10\%$  der Rußfarbstoffmischung verstanden, die im Öl gerade die absolute Helligkeit von 50 % aufweist. Die Messung geschieht in der Weise, daß man die Helligkeit einiger Gemische in der Nähe dieses Punktes von 50 % im Ostwaldschen Halbschattenphotometer ausmisst und danach durch Interpolation den genauen Rußgehalt beim Punkt 50 errechnet.

Als Maß für die Deckfähigkeit in Öl wird die Fläche in Quadratmeter genommen, die beim Bestreichen mit 1 kg Farbstoff auf schwarzem Untergrund eine Helligkeit vom halben Wert der Eigenhelligkeit des weißen Farbstoffes aufweist. Ausgeführt wird die Messung so, daß man in eine Kuvette mit schwarzem Boden einige verschiedene Mengen einer dünnen Farbstoffemulsion in Öl hineingibt, hierfür im Halbschattenphotometer die zugehörigen Helligkeiten mißt und danach durch Interpolation die Menge Farbstoff ermittelt, die gerade den halben Wert der Eigenhelligkeit ergibt.

In dieser Weise sind folgende sechs Farbstoffe geprüft worden, deren Reihenfolge nach abnehmender Deckfähigkeit und Ausgiebigkeit geordnet ist: Titanweiß, Lithopone 60 %, Lithopone 30 % = Zinkweiß, Bleiweiß, Barytweiß.

In der Diskussion weist in erster Linie Dr. Löwinski, Berlin, darauf hin, daß die Untersuchungsergebnisse des Vortr. in direktem Widerspruch zu seiner dreißigjährigen praktischen Erfahrung in der Druckfarbenindustrie stehen, wonach Bleiweiß die am besten deckende Farbe ist. Auch Dr. Etz weist auf diesen Widerspruch hin und fragt an, welche Arten von Zinkweiß und Bleiweiß zu den Vergleichsversuchen benutzt werden.

Dr. Würtz, dessen Versuche mit dem Halbschattenphotometer bei Benutzung einer geeigneten Beleuchtungsvorrichtung nicht so günstig ausfielen wie die des Vortr., macht darauf aufmerksam, daß die überraschenden Resultate, die im Widerspruch zu den bisherigen Erfahrungen zu stehen scheinen, darauf zurückzuführen sind, daß Vortr. alle seine Messungen auf Gewichtsmengen bezieht. Die Differenzen erklären sich ohne weiteres durch die großen Unterschiede im spezifischen Gewicht bei den einzelnen weißen Farbstoffen. Den Verbraucher von weißen Farben interessiert vielmehr, welche Deckung mit einem bestimmten Volumen bzw. einer gewissen Schichtdicke mit der angeriebenen Farbe erzielt wird. Er weist darauf hin, daß in Amerika wahrscheinlich aus diesem Grunde die angeriebenen Farben vielfach nach Volumen gehandelt werden.

Dr. J. F. Sacher, Düsseldorf, hält dem Vortr. entgegen, daß die von ihm festgestellten Zahlen bezüglich der Deckfähigkeit unmaßgebend seien und geradezu ein Beweis für die Unzuverlässigkeit und Unbrauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode zur Ermittlung der Deckfähigkeit von weißen Farben darstellen. Diese Methode versage ebenso, wie die Bestimmungen der Deckfähigkeit mittels Stratometer, Tintometer und anderen optischen Apparaten.

Dr. Gademann: Die Bemerkung von Dr. Würtz, daß das spezifische Gewicht zu berücksichtigen sei, habe ich erwartet. Es ist zwar zu berücksichtigen, daß in Deutschland nach dem Gewichte und nicht nach dem Volumen gekauft wird, trotzdem halte ich die Versuche des Vortr. nicht geeignet, eine Entscheidung in dieser schwierigen Frage zu fällen. Er sollte auch andere Materialien heranziehen, die noch heller als die von ihm benutzten Produkte sind.

Van Deurs, Kopenhagen, weist auf seinen Vortrag in der Fachgruppe bei der Hauptversammlung 1924<sup>1)</sup> hin, wo er vorgeschlagen hat, die Deckfähigkeit auf Konsistenz- und nicht auf Gewichts- oder Volum-Prozente zu beziehen. Bei einer bestimmten festgelegten Konsistenz wird die Deckfähigkeit durch die Schichtdicke, bei welcher die Helligkeit bei weißem und schwarzem Malgrund eben die Scheidungswelle erreicht, ausgedrückt.

Im Schlußwort geht Dr. Wolski ausführlich auf die Einwendungen der Diskussionsredner ein. Es ist zuzugeben, daß ganz andere Zahlen für Ausgiebigkeit und Deckfähigkeit erhalten würden, wenn die Farbstoffmengen nicht nach Gewicht, sondern nach Schütt-Volum gerechnet würden. Trotzdem erscheint die Berechnung nach Gewicht als die einzige mögliche, weil die Bestimmung des Schüttvolumens selbst mit einem Fehler behaftet ist, der die ganzen Versuchsfehler der Methoden weit übertrifft, so daß nur ganz ungenaue Zahlen erhalten würden. Außerdem werden ja in Deutschland die Farbstoffe nach Gewicht gekauft. Man kann aber jederzeit, von diesen Zahlen nach Gewicht ausgehend, durch Hinzunahme des Schüttvolumens, die für dieses geltenden Zahlen berechnen, ohne neue Versuche auszuführen. Die Messung der Deckfähigkeit im streichfähigen Zustande erscheint wegen der Unmöglichkeit einer genauen Bestimmung der Schichtdicke in diesem Zustande unmöglich. Es muß schon mindestens soviel Öl genommen werden, daß sich eine glatte Oberfläche bildet. Immerhin haben besondere Versuche ergeben, daß die Deckfähigkeit nach dieser Methode von der Ölmenge unabhängig ist, wenn man ein farbloses Öl verwendet und die Ölmenge eine gewisse Grenze, die durch die Apparatform bedingt ist, nicht übersteigt. Bei Verminderung der Ölmenge wurde jedoch die gleiche Deckfähigkeitskurve erhalten. Es ist daher kein theoretischer Grund einzusehen und auch von keinem Diskussionsredner angegeben worden, weshalb diese Methode versagen sollte.

Immerhin soll nochmals betont werden, daß es hier nur darauf ankam, Methoden aufzuweisen und nicht ein Werturteil

zu fällen, da ja zunächst noch Unsicherheit über die Qualität der untersuchten Marken besteht. Das verwendete Titanweiß war ein Farbstoff von über 60% Titansäure und steht in der Deckfähigkeit durchaus an der Spitze. Als Zinkweiß war eine Grünsiegelmarke, als Bleiweiß ein reines unverschnittenes Handelsbleiweiß genommen worden.

K. Würtz, Schlebusch: „Normung von Anstrichstoffen in Amerika“.

Die zahlreichen mündlichen und schriftlichen Berichte über die Produktionsverhältnisse in der amerikanischen Industrie stimmen darin überein, daß die Rationalisierung im weitestgehenden Maße durchgeführt ist. Zweck dieser Rationalisierung ist, die Leistungsfähigkeit der Betriebe zu steigern, durch Ersparung von Betriebs- und Verwaltungskosten die Produktion zu verbilligen, die Produkte aber auch gleichzeitig zu verbessern und dadurch den Absatz zu steigern. Zweifellos wird durch die Verringerung der Sorten die Aufklärung über die Materialien und Erzeugnisse, ihre Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten ganz wesentlich erleichtert. Daß dadurch die Bestellung und Nachbestellung vereinfacht und Reklamationen vermieden werden, muß ohne weiteres zugegeben werden und ebenso, daß der Absatz von solchen genau definierten Produkten leichter ist. Eine zu weitgehende Rationalisierung kann natürlich auch Nachteile haben, besonders, wenn sie zu starre Formen annimmt und sich z. B. neuen Bedürfnissen nicht anpaßt, wie sie etwa der Export erfordert. Die Rationalisierung wird mit verschiedenen Mitteln durchgeführt, eine Hauptrolle spielt die Standardisierung der Qualitäten, der Materialien, seien es nun Rohstoffe, Halb- oder Ganzfabrikate. Man hat auch bei uns schon frühzeitig anerkannt, daß eine Vereinheitlichung auf den verschiedensten Gebieten außerordentliche Vorteile bietet; unsere Betriebe sind aber im allgemeinen viel älter, auf Grund langjähriger Erfahrung geleitet und nicht selten auf alter Tradition aufgebaut, was natürlich der raschen Aufnahme des Normungsgedankens hindernd im Wege steht.

Der Unterschied zwischen den Normungsbestrebungen in Deutschland und denen in Amerika besteht darin, daß in Deutschland die Behörden die Bestrebungen zwar mit einem gewissen Wohlwollen verfolgen und auch unterstützen, während die amerikanische Regierung auf diesem Gebiete selbst eine besondere Initiative entwickelt. Vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, daß der Handelsminister H. C. Hoover aus dem Ingenieurberuf hervorgegangen ist. Seine Kenntnis der Bedürfnisse von Technik und Industrie und des Einflusses, den diese auf das Wirtschaftsleben haben, hat sicherlich nicht wenig dazu beigetragen, daß er diese Bestrebungen so energisch fördert. Er hat auch erkannt, welche enormen Mengen von Material, vor allem auch von Abfallstoffen, vergeudet werden und dadurch der Wirtschaft verloren gehen, insbesondere hat er auch erfahren, wieviel Arbeit verschwendet wird. Ein von ihm gegründetes Komitee berichtete schon im Jahre 1921 über „Waste in Industrie“ und erregte große Aufmerksamkeit, so daß die Arbeiten derjenigen Regierungsstellen, die auf diesem Gebiete Abhilfe schaffen sollten und Abhilfe schufen, weitgehend unterstützt wurden. Hoover begann damit, daß er die Lieferungsbedingungen der verschiedenen Regierungsstellen, die Material zu verschaffen und Arbeit zu vergeben hatten, zusammenfassen und vereinfachen ließ, womit gleichzeitig eine Vereinfachung verbunden wurde. Bei der Festsetzung dieser Lieferungsbedingungen wurde mit der größten Sorgfalt gearbeitet, was besonders auch dadurch möglich war, daß den betreffenden Regierungsstellen ausgezeichnete Institute mit vortrefflichen Hilfskräften zur Verfügung standen. Die Zweckmäßigkeit dieser Lieferungsbedingungen wurde sehr bald auch in der Privatindustrie erkannt, so daß bereits viele Privatfirmen dazu übergegangen sind, ihren Bedarf auf Grund behördlicher Lieferungsbedingungen zu decken.

Die Ausarbeitung der Normen geschieht durch das „Bureau of Standards“, das ungefähr dieselben Arbeitsgebiete umfaßt, wie in Deutschland die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, die Chemisch-Technische Reichsanstalt und das Materialprüfungsamt. Während bei uns diese Anstalten dem Reichsamts des Innern unterstehen, ist in Amerika die wirtschaftliche Bedeutung der Arbeiten auf diesen Gebieten dadurch unterstrichen, daß sie dem Handelsministerium unterstellt sind. Von besonderer Bedeutung ist auch der Umstand, daß dieses amerikanische Institut

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 382 [1925].

weit größer ist, als die genannten Institute zusammen, denen sich allerdings noch zahlreiche Untersuchungsämter von den einzelnen Ländern, die Landesgewerbeanstalt usw. anschließen. Die Zusammenfassung unter einheitlicher Leitung an einer Stelle hat natürlich auch ihre ganz bedeutenden Vorteile. Das „Bureau of Standards“ beschäftigt über 900 Personen, darunter viele, die auf dem Gebiete der angewandten Wissenschaften und der Technik einen anerkannten Ruf haben. Wenn auch die Hauptbedeutung dieses Instituts in der Schaffung der Normen liegt, so beschränkt sie sich keineswegs darauf, lediglich Ergebnisse von Prüfungsarbeiten zu sammeln und zu sichten, es werden auch technische Versuche angestellt auf Gebieten, bei denen das private Interesse aus wirtschaftlichen Gründen nicht groß genug ist, kostspielige oder zeitraubende Arbeiten durchzuführen.

Es ist selbstverständlich auch in Amerika nicht immer leicht die Gegensätze zu überbrücken, wenn man aber liest, wie außerordentlich weit die Vereinfachungen auf manchen Gebieten gediehen sind, dann muß man den außergewöhnlich gut entwickelten Sinn für Gemeinschaftsarbeit bei den Amerikanern doch anerkennen. Besonders deutlich zeigt sich dies natürlich bei Gebrauchsgegenständen u. dgl. Die Zahl der Sorten von Waschgeschirren aus Metall ist von 1114 auf 72 zurückgegangen. Während früher nahezu 126 Sorten von Ziegelsteinen existierten, begnügt man sich heute mit einer. Die Zahl von Asphaltarten ist von 88 auf 9 eingeschränkt, die Typen eiserner Fässer sind auf 37% vermindert.

Auch auf dem Gebiete der Farben und Lacke sind die Vereinfachungsbestrebungen schon sehr weit gediehen. Es ist vielleicht ein Zufall, daß im Arbeitsplan des „Bureau of Standards“ in der Abteilung Chemie die Farben und Lacke an erster Stelle stehen. Tatsächlich sind auch mit die ersten endgültigen Normenblätter für Farben, Firnisse u. dgl. ausgearbeitet worden. Eine genaue Aufstellung über die Zahl der früher gehandelten Sorten und der jetzt im Verkehr befindlichen ist nicht bekannt. Durch die Verminderung in der Zahl der Sorten von Fußbodenfarben, Emaillefarben, Hausanstrichfarben und anderen häufig verwendeten Farben und die Normung von Behältern für solche ist eine ganz erhebliche Einsparung an Material erzielt worden. Man rechnet, daß diese für den Verbraucher schätzungsweise 25% beträgt.

Man unterscheidet zwei Arten von Normen, die Versuchsnormen und die endgültigen Normen. Erstere werden vor allem von der amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung bearbeitet. Diese „American Society for Testing Materials“ drückt in ihren Veröffentlichungen die vorgeschlagenen Normen ab und stellt sie zur Diskussion, so daß eine Nachprüfung durch die beteiligten Kreise möglich ist. Erst wenn diese erfolgt und eine Vereinigung herbeigeführt ist, erfolgt die Aufnahme in die Liste der Normen.

Es scheinen sich aber auch andere Gesellschaften an diesen Arbeiten zu beteiligen, z. B. werden die Untersuchungsmethoden für Mennige von der Vereinigung der Ingenieure vorgeschlagen. Bei anderer Gelegenheit findet sich ein Hinweis auf die Mitarbeit einer Fachschule für Maler.

Die vom Federal Specification Board herausgegebene Liste der offiziell angenommenen und für den Gebrauch aller Regierungsstellen vorgeschriebenen Prüfungsmethoden und Normenblätter umfaßte bis zum Ende Januar 1925 273 Produkte der verschiedensten Art. Unter den ersten 22 Normenblättern sind 18 für Anstrichstoffe verschiedenster Art. Unter den übrigen sind Metalle, Papiere, Öle für Medizinalzwecke, aber auch Pinsel, Lederwaren, Röhren, Baumaterialien usw. und dazwischen wieder Farben, Verdünnungsmittel u. dgl.

Jedenfalls hat man in Amerika schon ein sehr breites Fundament geschaffen, auf dem weitergebaut werden kann und wird. Daß man nicht stehen bleiben will, geht schon daraus hervor, daß eine größere Zahl von Normen von vornherein nur mit dreijähriger Gültigkeit festgelegt sind, so daß stets automatisch eine Revision erfolgt.

Eine der ersten Arbeiten auf dem Gebiete der Normalisierung war die Festsetzung von bestimmten Definitionen technischer Ausdrücke. Bereits im Jahre 1915 wurden darüber Standard Definitions gegeben, die dann 1922 und 1924 revidiert wurden. In diesen Definitionen wurde insbesondere auch darauf hingewiesen, welche Ausdrücke bei Bestellungen vermieden werden sollen. Dies gilt z. B. für das Wort „Deckkraft“ (cove-

ring power) mit dem besonderen Hinweis darauf, daß diese Bezeichnung so willkürlich verwendet wird, daß eine Verwechslung mit „Ausgiebigkeit“ möglich ist. Es wird der Ausdruck „hiding power“ vorgeschlagen und darunter die Fähigkeit verstanden, eine Oberfläche so zu überdecken, daß der Untergrund nicht mehr erkennbar ist. Außerdem wird der Ausdruck „spreading rate“ vorgeschlagen, um eine Verwechslung mit dem üblichen Ausdruck „Spreading power“, der nicht exakt genug ist, vorzubeugen. Zur Erläuterung des Ausdruckes „spreading rate“ ist folgendes Beispiel angegeben: wenn die Farbe auf einer horizontalen Eisenfläche im Verhältnis von 600 Quadratfuß auf die Gallone bestrichen ist, darf beim Senkrechttstellen der Fläche bei 70° F kein Abfließen oder Absacken eintreten. Der Ausdruck Pigment wird ganz allgemein für die zur Herstellung von Anstrichfarben gebrauchten, in Bindemittel unlöslichen, feingemahlenen festen Stoffe gebraucht. Für organische Pigmente, die weder anorganische Pigmente, noch anorganische Substrate enthalten, wird der Ausdruck „toner“ gebraucht, während die Bezeichnung „lake“ im Sinne unseres Wortes Farblack gebraucht wird. Für die flüssigen Bestandteile wird entsprechend unserem Worte „Bindemittel“ der Ausdruck „vehicle“ gebraucht. Dann werden Definitionen für die Ausdrücke „colour“, „tint“, „shade“, „hue“ und „tone“ gegeben, um die bei uns ja vielfach eintretenden Verwechslungen zwischen Farbe, Farbton, Nuance usw. auszuschließen. Man empfindet es schon beim Studium der amerikanischen Normenblätter sehr angenehm, daß man stets genau weiß, was gemeint ist — es sei nur daran erinnert, was das Wort Farbe bei uns alles bedeuten kann.

Die mir vorliegenden Normenblätter erstrecken sich auf alle Produkte, die für die Herstellung von streichfertigen Farben Verwendung finden. Über Fertigprodukte, Lackfarben, Emaille u. dgl. liegen mir solche noch nicht vor. Dagegen ist aus verschiedenen Mitteilungen, wie schon erwähnt, zu schließen, daß die Vereinheitlichungsbestrebungen sich auch auf Fußboden- und andere Lackfarben, auf Hausanstrichfarben und andere streichfertige Farben beziehen.

Das älteste Blatt scheint das für Mennige zu sein, das versuchsweise im Jahre 1917 veröffentlicht und im Jahre 1918 angenommen wurde und eine Vereinheitlichung der Analysenmethoden für Mennige bewirkt. 1921 wurden dann versuchsweise die Eigenschaften für Mennige festgelegt, die dann bereits 1922 vom Federal Specification Board für den Gebrauch der Regierungsstellen offiziell angenommen wurde. Da diese Blätter wohl für die meisten später entstandenen Normenblätter als Vorbild dienten, sei ausführlicher darauf eingegangen.

Der Analysengang ist mit allen Einzelheiten sorgfältig beschrieben, in zwölf Punkten wird alles erwähnt, was für die Untersuchung von Mennigepulver wichtig ist: Bestimmung des spezifischen Gewichts im Pyknometer, der Feuchtigkeit, die Prüfung auf Schönungsmittel, die Feststellung des Gehalts an Gesamtblei und an Unlöslichem, an Bleisuperoxyd und an wirklicher Mennige  $Pb_3O_4$ , die Bestimmung des Zinks, des Wasserlöslichen, der Kieselsäure, des Kohlendioxys, der löslichen Sulfate und des Eisenoxys. Die Standardbeschreibung erstreckt sich nicht nur auf das trockene Pigment, sondern auch auf Pasta, von der verlangt wird, daß sie sich 3 Monate hält, ohne einzudicken. Es werden zwei Sorten trockene Mennige unterschieden, 85 und 95%ige, je nach dem Gehalt an  $Pb_3O_4$ . Die Gesamtverunreinigungen sind in einer Menge von höchstens 1% zugelassen. An groben Partikeln, die in einem Sieb Nr. 325 zurückgehalten werden, sind bei der einen Sorte 2%, bei der anderen Sorte 1% erlaubt. Eine streichfertige Farbe, zusammengesetzt mit genau angegebenen Mengen Leinöl, Terpentinöl oder sonstigen flüchtigen Verdünnungsmitteln und flüssigem Sikkativ bestimmter Zusammensetzung soll hart und elastisch ohne Ablaufen auf einer glatten senkrechten Eisenfläche trocknen. Für die Paste sind ebenfalls die Mengen Mennige und Öl, die erlaubte Menge an Feuchtigkeit und groben Bestandteilen unter genauer Angabe der Maschenweite und Größe des verwendeten Siebs festgelegt. Das von Federal Specification Board herausgegebene Blatt umfaßt die Materialbeschreibung und die Untersuchungsmethoden für trockene Mennige und für Mennige in Pasta. Die allgemeinen Bestimmungen entsprechen in den meisten Punkten wörtlich dem, was in der Standardbeschreibung der A. S. T. M. Standards, den alle drei Jahre herausgegebenen Standards der American Society of Testing Materials niedergelegt ist. Sehr ausführlich ist dann

angegeben, wie die Muster zu entnehmen sind. Die Angaben über Analyse der trockenen Mennige erstrecken sich in diesem Blatt nur auf die qualitative Untersuchung auf Bestimmung von  $Pb_3O_4$  von wasserlöslichen und von groben Bestandteilen und auf das Verhalten beim Streichen einer nach bestimmten Angaben zusammengesetzten Mischung. Die Prüfung der Pasta hat sich zu erstrecken auf Verdickung im Behälter bei Büchsenpackungen auf das Nettogewicht, auf Mischbarkeit und Eigenschaften der gemischten Farbe, auf Gehalt an Wasser und anderen flüchtigen Substanzen, auf Gehalt an Pigment und dessen Zusammensetzung nach den Methoden, die für die trockene Mennige angegeben sind. Außerdem ist angegeben, wie die Fettäsäure des Bindemittels und die Jodzahl desselben zu bestimmen sind und wie die Prüfung auf Mineralöl, auf grobe Bestandteile und Gehalt an Hautteilchen durchzuführen ist. Ferner befinden sich auf dem Normenblatt genaue Angaben über die Reagenzien, z. B. die Mischung des Extraktionsmittels, die wässrige und alkoholische Natronlauge, die Normalthiosulfatlösung, die Normaljodlösung, die Stärkelösung, die Jodkaliumlösung usw.

In ähnlicher Weise sind für die verschiedenen Pigmente und angeriebenen Farben Methoden ausgearbeitet, so z. B. für Bleiweiß, Zinkweiß, bleihaltiges Zinkweiß, für grüne, gelbe und andere Farben, für Eisenoxyd- und Ockerfarben usw. Aber nicht nur für diese, sondern auch für Leinöl, Perillaöl und andere trocknende Öle existieren Normenblätter, die auf die verschiedenen Erfordernisse sehr genau eingestellt sind. So findet sich ein Blatt über Bodensatz, der in gut gereinigtem Leinöl aus nordamerikanischer Saat erlaubt sein soll, neben einem solchen von südamerikanischem rohen und gekochten Leinöl. Naheliegenderweise sind auch für Terpentiniöl und Verdünnungsmittel aus Erdöl Normenblätter ausgearbeitet, ferner finden wir solche für Asphalt und Asphaltlacke usw.

Es besteht kein Zweifel, daß die ganzen Normenarbeiten sehr systematisch durchgeführt werden und dem Umstand Rechnung getragen wird, daß in erster Linie für die Rohstoffe eine Vereinheitlichung notwendig ist. Man hat aber frühzeitig erkannt, daß die streichfertigen Anstrichstoffe genormt werden müssen, wenn die Unsicherheit beseitigt werden soll, die darauf sich gründet, daß es praktisch unmöglich ist, eine Farbe rasch und sicher auf ihre Güte zu prüfen.

Man steht bei uns in Deutschland dem Normungsgedanken immer noch ziemlich ablehnend gegenüber. Zum großen Teil deshalb, weil vielfach irrite Meinungen über Zweck und Ziel der Normung verbreitet sind. Der Vortrag, den ich im vorigen Jahre über die Normung in der Industrie der Lacke und Anstrichmittel hielt, hat deshalb auch eine lebhafte Diskussion ausgelöst, die in der Fachpresse ihren Niederschlag fand und nicht unwesentlich zur Klärung der Frage beitrug. Wir dürfen nicht übersehen, daß sich die Amerikaner nicht begnügen wollen damit, daß sie von den Werkstandards ausgehend, nationale Standards schufen, sie wollen internationale Standards schaffen und haben mit ihren Bemühungen, den United States Standards Anerkennung zu schaffen, auch außerhalb der Vereinigten Staaten bereits Erfolg gehabt, da sie in den südamerikanischen Staaten bereits eingeführt werden sollen. Unsere Aufgabe muß es jedenfalls sein, die amerikanischen Bestrebungen sorgfältig zu verfolgen, ihre Methoden zu studieren und das Brauchbare unseren Bedürfnissen anzupassen und zu verwenden, damit wir im Kampf gegen die amerikanische Konkurrenz nicht unterliegen. Ein allzu großer Pessimismus ist allerdings auch nicht am Platze. Wir werden unsere Arbeitsmethoden in mancher Hinsicht ändern müssen. Wir werden aber auch auf dem Gebiet der Kundenwerbung manche anderen Wege zu gehen haben. Passen wir uns rechtzeitig den geänderten Verhältnissen an, dann brauchen wir die Konkurrenz im Ausland nicht zu fürchten.

#### Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Vorsitzender: Geheimrat Prof. Dr. A. Lehne, Karlsruhe.  
Anwesend: 98 Mitglieder und Gäste.

Vors. eröffnet die Sitzung und begrüßt die Anwesenden. Der Kassenwart Dr.-Ing. Buch, Berlin, erstattet Bericht über den Stand der Kasse und die Zahl der Mitglieder (224). Die Bücher werden geprüft und der Kassenwart entlastet. Der Vorsitzende gedenkt des in diesem Jahre verschiedenen Kommer-

zienrat Schroers, der stets an der Fachgruppe regen Anteil genommen hat. Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Sitzen. Geheimrat Lehne legt sein Amt als Vorsitzender nieder. Auf Vorschlag von Buch wird Prof. Dr. P. Krais, Dresden, als Vorsitzender und Lehne als stellv. Vorsitzender gewählt. Lehne und Krais nehmen dankend an. Das Amt des Kassenwartes übernimmt Dipl.-Ing. J. Walther, Karlsruhe. Als Schriftführer wird Dipl.-Ing. Gänslar, Dresden, gewählt. Prof. Dr. Schmidt, Leverkusen, und Färbereibesitzer Könitzer sind ausgeschieden. An ihre Stelle werden Dir. Dr. Weil, Höchst, und Dir. Dr. Haller, Großenhain, gewählt. Dr.-Ing. Buch spricht im Namen der Anwesenden dem langjährigen Vorsitzenden Geheimrat Prof. Dr. Lehne den Dank für seine besonderen Verdienste um die Fachgruppe aus.

E. Elod, Karlsruhe, Baden: „Zur Theorie der Färbevorgänge I“.

Vortr. bespricht die von W. Bancroft aufgestellte Theorie der Wollfärbung. Durch diese Theorie hat die rein physikalische Deutung der Färbevorgänge eine Erweiterung erfahren, ohne jedoch, wie eigene in Gemeinschaft mit Joh. Chr. Vogel ausgeführte Versuche des Vortr. erwiesen haben, die experimentellen Befunde restlos erklären zu können. Das Verhalten der Wolle während des Färbevorganges deutet vielmehr darauf, daß sie sich keinesfalls als Adsorbens im Sinne der klassischen reversiblen Adsorption verhält, sondern sich chemisch, zufolge der amphoteren Eigenschaften ihrer chemischen Substanz an dem Vorgang betätigt.

In eigenen Versuchen wurde der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Färbevorgang bei Verwendung von sauren und basischen Farbstoffen während des Färbens selbst, oder vor und nach, potentiometrisch verfolgt. Es zeigte sich, daß, wenn man ein und dieselbe definierte Wollsorte (isoelektrischer Punkt!) verwendet, der Endwert des pH nach Einstellen des Gleichgewichtszustandes denselben, für die gewählte Wollsorte charakteristischen Wert erreicht, gleichgültig ob man bei An- oder bei Abwesenheit von Farbstoffen, aber unter sonst gleichen Bedingungen (pH-Wert, Temp., Vers.-Dauer usw.) die Lösungen auf die Wolle einwirken läßt.

Weder die Farbstoffkonzentration, noch die Anfangskonzentration der H<sup>+</sup>-Ionen in der Lösung, noch die Menge der verwendeten Wolle beeinflussen den sich schließlich einstellenden pH-Wert der Lösung. Dieser betrug bei einer der angewandten Wollsorten z. B. 4,6.

Die Menge des aufgenommenen Farbstoffes steht in dem untersuchten Bereich mit der Änderung der pH-Werte der Lösungen in keinem direkten Zusammenhang, im Gegensatz zu Bancrofts Forderung. Während z. B. nach der Theorie von Bancroft die Wolle primär Hydroxylionen adsorbiert soll, um dann die Aufnahme der äquivalenten Menge von positiv geladenen Farbstoffionen durch Ladungsaustausch zu ermöglichen, konnte gezeigt werden, daß die (Echt-) Färbung der Wolle auch dann erfolgt, wenn im Gegensatz zu Bancroft die Wolle an die Ausgangslösung von bestimmtem pH-Wert Hydroxylionen abgibt. Die Konzentration der Chlorionen ändert sich bei Anwendung von Farbstoffchloriden nicht. Parallel mit den Färbeversuchen ausgeführte Bestimmung der abgebauten Wollsubstanz (Mikro-Kieldahl) ergab, daß durch Lösungen mit einem pH-Wert von z. B. 4,6, bei obiger Wollsorte, kein merklicher Abbau der Wollsubstanz erfolgt, während oberhalb und unterhalb dieses pH-Wertes der einwirkenden Lösung Eiweißsubstanz abgebaut wird. Dieser pH-Wert (4,6) scheint ein Gleichgewichtswert der angewandten Wolle zu sein, der sogenannte isoelektrische Punkt, der bei den verschiedenen Wollsorten verschiedene Werte hat, oder auch bei ein und derselben Wolle kein scharfer Punkt, sondern ein Durchschnittswert der isoelektrischen Werte der verschiedenen, die Wollsubstanz aufbauenden amphoteren Körper ist. Die Fähigkeit der amphoteren Wollsubstanz in elektrolytisch dissoziertem Zustande (je nach den pH-Werten der Lösung) Ionenreaktionen einzugehen, kann bei der Deutung der Färbevorgänge nicht außer acht gelassen werden.

Diskussion: Lehne.

G. Bernardy, Karlsruhe: „Über die Einwirkung von Ammoniak auf Baumwollcellulose“.

Unter Zugrundelegung der neueren Arbeiten über die Einwirkung von Alkalilaugen auf Cellulose wurde untersucht, wie Ammoniak, das flüchtige Alkali, zu Baumwollcellulose sich verhält. Es wurde festgestellt, daß molekulare Umsetzungen zwischen Cellulose und Ammoniak, wie Additionsverbindungen vom Typus Cellulose -  $(\text{NH}_4\text{OH})$  bzw. Cellulose  $(\text{NH}_4\text{OH})_x$  oder Cellulose -  $(\text{NH}_3)$  bzw. Cellulose  $(\text{NH}_3)_x$  nicht auftreten; daß auch ein Ammoniumalkoholat der Cellulose nicht existenzfähig ist. Ferner sind auch Amido- bzw. Imidoderivate der Cellulose, wie sie Vignon mit 22%igem Ammoniak oder Chlorcalciumammoniak bei höheren Temperaturen erhalten haben will, unmöglich. Hydrolyse oder Oxydation der Cellulose durch Einwirkung von Ammoniak treten ebenfalls nicht ein, denn es bilden sich keine Fehlinglösung reduzierenden Körper.

Die Einwirkung von konzentriertem (22%igem) Ammoniak auf gereinigte Cellulose besteht lediglich, ähnlich der Wirkung anderer Alkalilaugen — wenn auch in viel geringerer Intensität — in einem Herauslösen alkalilöslicher Cellulose; bei höherer Temperatur und steigendem Druck bilden sich außerdem Huminsubstanzen. Durch steigende Temperatur und steigenden Druck wird die Cellulose in ihrem inneren Verbande stark gelockert und zerfällt schließlich zu einem braunen Pulver, wobei jedoch die typische Faserstruktur unter allen Bedingungen — selbst in dem braunen Pulver — vollkommen erhalten bleibt. Der Stickstoffgehalt der Cellulose nimmt dabei nur infolge Anreicherung brauner stickstoffhaltiger Lösungsprodukte in der Faser ganz unwesentlich, meist nur in der zweiten Dezimalen zu. Quellungsgrad (Hydrolysierzah), Kupferzahl und Furfurolgehalt der Cellulose ändern sich weder bei niederen noch bei hohen Temperaturen in irgend einer Weise. — Die entstehenden braunen Lösungsprodukte dagegen sind stark stickstoffhaltig. Ihr Stickstoffgehalt steigt bis  $160^\circ$  auf 20% an; oberhalb  $160^\circ$  bleibt dieser Stickstoffwert bestehen. Lediglich die Menge gelöster Substanz nimmt von  $140-160^\circ$  an aufwärts rapid zu. — Die Einwirkung von 22%igem Ammoniak auf vorher mit Natronlauge gequollene Cellulose verläuft im wesentlichen wie bei gewöhnlicher gereinigter Cellulose. Nur der Quellungsgrad nimmt mit höherer Temperatur und höherem Druck etwas ab.

Auch die Anwendung von Chlorcalciumammoniak bei höherer Temperatur ergab keine höheren Stickstoffwerte, sondern nur größeren Aschengehalt der behandelten Cellulose. Mit Chlorcalciumammoniak beladene Cellulose färbt sich mit Säurefarbstoffen tiefer an als gewöhnliche gereinigte Cellulose, wobei aber nur die Calciumsalze der betreffenden Farbstoffe auf und in der Faser entstehen und nicht, wie Vignon annahm, echte chemische Verbindungen zwischen seiner angenommenen Amido-cellulose und den Säurefarbstoffen.

Die reinigende Wirkung von 22%igem Ammoniak auf Rohbaumwollcellulose ist viel geringer als die von 1%iger Natronlauge ( $100^\circ$ ). Während nur ein Teil des Fettes und Wachses und etwa nur  $\frac{1}{3}-\frac{1}{4}$  der von 1%iger Natronlauge gelösten alkalilöslichen Cellulose von Ammoniak bei  $100^\circ$  gelöst wird, sinkt dagegen der Stickstoffgehalt auf etwa 0,05%, also fast auf den Wert, wie er bei der gewöhnlichen Reinigung mit verdünnter Natronlauge erreicht wird (0,02–0,03%). Es konnte weiter festgestellt werden, daß durch die Wirkung von 22%igem Ammoniak bei  $100^\circ$  die Kupfer-, Cellulose- und Hydrolysierzahlen von vorher entfetteter Rohbaumwollcellulose nicht geändert wurden, daß die alkalilösliche Cellulose die gleichen genannten Konstanten hat wie die unlösliche Cellulose. Nur der Furfurolwert der alkalilöslichen Cellulose ist höher als der der unlöslichen Cellulose, womit der gleiche Befund Heusers bestätigt wurde.

Während sonst unter keiner Bedingung, auch bei niederen Temperaturen eine Änderung des Quellungsgrads der Cellulose mit konzentriertem (22%igem) Ammoniak erhalten wurde, trat mit flüssigem Ammoniak bei  $-33$  bis  $-35^\circ$  eine erhebliche bleibende Quellung der gereinigten Cellulose ein, wobei, im Gegensatz zur Quellung mit starker Natronlauge, keine Änderung des chemischen Angriffsgrads, wie er durch die korrigierte Kupferzahl sich ausdrückt, beobachtet wurde. Die korrigierte Kupferzahl hierbei betrug 0,166 gegenüber 0,635 bei mit Natronlauge gequoller Cellulose; die korrigierte Hydrolysierzahl

(wahrer Quellungswert) zeigte den Wert 4,464 gegenüber 5,168 bei mit Natronlauge gequoller und 2,68–2,71 bei ungequoller Cellulose. Mit diesen Befunden wird nicht nur die Theorie von der chemischen Unversehrtheit der mit Natronlauge gequollenen Cellulose angegriffen, sondern auch die von Heuser vertretene Ansicht in Frage gestellt, daß die Quellung der Cellulose nur eine Ionenreaktion sei. Hier ist eine Quellung ohne Ionenreaktion erhalten worden.

Zum Schluß wird noch eine Verbesserung der Hydrolysierzahldeterminierung besprochen.

Diskussion: Obermiller, Elöd, Schmidt, Walther.

P. Krais, Dresden: „Über einige Beobachtungen betr. die Festigkeit und Bruchdehnung von Kunstseide“.

Die Arbeitsweise auf dem vom Vortr. angegebenen Apparat zur Bestimmung der Festigkeit und Dehnung von Einzelfasern ist so vervollkommen worden, daß jetzt, insbesondere mit langen Fasern, wie Seide, Kunstseide und Wolle, sehr genau untereinander übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden. Der Apparat wird von der Firma Hugo Keyl in Dresden gebaut. — Bei einer besonders guten Viscosekunstseide von 7,2 Den. wurde eine Reißfestigkeit von 11,5 g und eine Bruchdehnung von 31,7% festgestellt, ferner wurden diese Eigenschaften bei sehr feuchter Luft und unter Wasser untersucht. Die Festigkeitsabnahme in nassem Zustand beträgt 41,3%, die Zunahme der Bruchdehnung 29%.

Diskussion: Elöd, Obermiller.

J. Obermiller, M.-Gladbach: „Die Bedeutung einer bestimmten Regulierung der Luftfeuchtigkeit in den textilechnischen Betrieben“.

Vortr. bespricht zuerst in allgemeinerer Weise die Zwecke der Luftfeuchtigkeitsregulierung in den Färbereien, bei der Anilinschwarzentwicklung, beim Zeugdruck und in den Spinnereien und Webereien. Die für diese Zwecke gebauten verschiedenartigen Entnebelungs- und Befeuchtungsanlagen vermögen den an sie zu stellenden Anforderungen noch keineswegs vollauf zu genügen. Vortr. glaubt, daß sein im letzten Jahre in Rostock von ihm vorgetragenes Verfahren der automatischen Abstufung der Luftfeuchtigkeit auf beliebige Höhe<sup>1)</sup> hier einen Fortschritt zu bringen vermag.

Sodann wendet sich Vortr. den besonderen Verhältnissen in den Spinnereien und Webereien zu. Hier ist ein gewisser hoher Luftfeuchtigkeitsgrad notwendig, um den Fasern dadurch die vor allem zur Erreichung einer genügenden Geschmeidigkeit benötigte Feuchtigkeit einzutragen. Die Faserfeuchtigkeit steht jeweils in einem bestimmten Gleichgewicht zur Luftfeuchtigkeit, was für die technische Verarbeitung der Fasern von höchster Wichtigkeit ist. Über die Beziehungen zwischen Faserfeuchtigkeit und Luftfeuchtigkeit sind deshalb mehrfach schon Untersuchungen angestellt worden, doch waren sie alle noch recht unzureichend. Vortr. hat die Untersuchungen auf gesicherterer Grundlage wieder aufgenommen. Er ist dabei im Endergebnis von langen Versuchsreihen, die ohne Unterbrechung durch mehr als zwei Jahre bei einer stets gleichgehaltenen Temperatur von  $20^\circ$  und bei 6–7 verschiedenen Luftfeuchtigkeitsgraden sich hindurchgezogen haben, zur Aufstellung von Feuchtigkeitskurven für die Fasern gelangt. Die Kurven umfassen den gesamten Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit von 0° bis 100°. Aus ihnen ergibt sich, daß an absolut trockener Luft die Fasern auch bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen ihre Feuchtigkeit verlieren und daß sie bei Luftfeuchtigkeit mit Feuchtigkeitsmengen sich beladen, die bei Wolle, Seide, Kupfer- oder Viscoseseide und Baumwolle je oberhalb von 32%, 35%, 40% und 26% — bezogen auf das Trockengewicht der Fasern — zu liegen scheinen.

Weiterhin sind Untersuchungen über die Abhängigkeit der Faserfeuchtigkeit von der Temperatur und über die exakte Trocknung der Fasern ausgeführt worden. Fernerhin wird die Verbesserung der Messung der Luftfeuchtigkeit in den Betrieben, die bis jetzt nur eine höchst unsichere gewesen ist, besprochen, sowie darauf hingewiesen, daß auch die Aufrechterhaltung einer

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 904 [1924].

möglichst gleichbleibenden Luftfeuchtigkeit von großer Wichtigkeit für die textiltechnischen Betriebe, vor allem im Falle der Kunstseide, ist. Schließlich werden noch die aus zusammen rund 10 000 Festigkeitsbestimmungen von Einzelfasern — nach einer besonderen Methode des Vortr. ausgeführt — sich ergebenen „relativen Naßfestigkeiten“ der Fasern mitgeteilt, die vorläufig etwas allgemein auf die Trockenfestigkeit der Fasern bei mittlerer Luftfeuchtigkeit bezogen worden sind.

Baumwolle	=	110—120 %
Wolle	=	80—90 %
Seide	=	75—85 %
Acetatseide	=	65—70 %
Kupferseide	=	50—60 %
Viscoseseide	=	45—55 %
Nitroseide	=	30—40 %

Die Fortführung der besprochenen Untersuchungen, die Vortr. an dem ihm unterstellt gewesenen Textilforschungsinstitut M.-Gladbach ausgeführt hat, ist nach dem Zusammenbruch des Institutes nun unmöglich gemacht. Bereits für die Beendigung der vorgetragenen Untersuchungen waren sogar seitens des für das Institut maßgebend gewesenen engeren Kreises bei dessen Verkennung des Wertes der exakten Forschung erhebliche Schwierigkeiten bereitet worden. Zu ihrer Behebung hat sich Vortr. der Beihilfe des Vorsitzenden der Fachgruppe, Geheimrat Lehne, zu erfreuen gehabt, und hierfür spricht er diesem noch seinen Dank aus.

Diskussion: Elöd, Schmidt.

#### Fachgruppe für Photochemie und Photographie.

In der geschäftlichen Sitzung wurden folgende Beschlüsse gefaßt:

- 1.) Der Vorstand wird in seiner bisherigen Zusammensetzung vorläufig wiedergewählt.
- 2.) Sofern möglich, soll in Zukunft der Sonderbeitrag in Höhe von 1.— M. für die Fachgruppe wieder durch die Fachgruppe unmittelbar von den Mitgliedern eingezogen werden.

Die Fachsitzung fand bei reger Beteiligung unter Vorsitz von Dr. Lüppo-Cramer statt.

Lüppo-Cramer, Schweinfurt: „Aus der Photochemie des Jodsilbers“.

Während in den älteren photographischen Negativverfahren das Jodsilber eine beherrschende Rolle spielte, wird es im modernen Negativprozeß nur in kleinen Mengen, einigen wenigen Prozenten vom Bromsilber, benutzt, ist in diesen Quantitäten als Bestandteil des Halogensilberkernes aber auch unentbehrlich. Das Jodsilber für sich allein als Gelatineemulsion praktisch zu verwenden ist bisher nicht gelungen; es scheint unmöglich, eine annehmbare Lichtempfindlichkeit zu erzielen. Einerseits ist es anscheinend unmöglich, mit den bisher bekannten Reifungsmethoden die für die Empfindlichkeitssteigerung des Bromsilbers so wertvollen Reduktionskeime zu bilden, da das Jodsilber sehr schwer reduzierbar ist, andererseits liegt aber wohl auch in der Tendenz des Jodsilbers zur Umkehrung des normalen photochemischen Prozesses ein Hauptgrund, daß eine praktische Verwertung des Jodsilbers als Negativmaterial bis heute nicht gelungen ist.

Vortr. hat nun gefunden, daß man die Tendenz des Jodsilbers, in Gegenwart von Silberkeimen diese „auszubleichen“, bis zu einem gewissen Grade praktisch ausnutzen kann. Führt man diffus vorbelichtete feinkörnige Bromsilberschichten durch eine geeignet zusammengesetzte Jodsalzlösung in Jodsilber über, so erhält man Platten, die im Lichte bei verhältnismäßig geringen Intensitäten zu latenten direkten Positiven ausbleichen. Man kann die Empfindlichkeit solcher Schichten durch Anfärbung mit den vom Vortr. eingeführten desensibilisierenden Farbstoffen ganz beträchtlich erhöhen und durch weiteren Zusatz von Bromsalz abermals steigern. Man kann so zu Empfindlichkeiten gelangen, die die normale Empfindlichkeit des Ausgangsmaterials erheblich übertreffen und Platten erhalten, die sich dadurch auszeichnen, daß sie eine hervorragende Farbenempfindlichkeit besitzen. Man könnte daran denken, derartige Schichten für die Raster-Farbenphotographie zu verwenden, doch haften der Methode verschiedene grundsätzliche Mängel an.

Fuchs, Berlin: „Über den Luftschieleier“.

Werden lichtempfindliche Schichten (Positiv- oder Negativmaterial) mit Entwicklerlösung getränkt der Luft ausgesetzt, so entsteht bei Weiterentwicklung eine mehr oder minder starke Schwärzung — Schleier. Die Ursache liegt in der Oxydation der Entwicklersubstanz durch den Luftsauerstoff, indem hierbei das Silberbromid zunächst eine latente Veränderung erleidet, die bei Weiterentwicklung zur Reaktion des Silberbromids und zur Schleierbildung führt. Die Erscheinung wird Luftschieleier genannt. Die Abhängigkeit der Schwärzung S des Luftschieleiers (L. S.) von der Oxydationszeit t ist  $S = k \cdot \log t$ . Durch positive Katalyse der Oxydation wächst der Luftschieleier bedeutend. Wirksame Katalysatoren sind  $\text{OH}^-$  und  $\text{Cu}^+$ . Negative Katalysatoren wie Zuckerarten und Hydrochinondisulfonat wirken entsprechend hemmend. Luftschieleierbildung zeigen am stärksten Hydrochinon und unter gewissen Bedingungen Eisenoxalat. Bei den andern Entwicklersubstanzen ist zur Verstärkung der Wirkung  $\text{Cu}^+$  nötig. Bei Pyrogallol ist der Luftschieleier in hohem Maße von der Farbenempfindlichkeit des photographischen Materials abhängig. Im Falle des Hydrochinons tritt Schleierbildung auf bei der Oxydation vom Hydrochinon, vom Hydrochinonmonosulfonat und vom Chinon. Die gesamte Erscheinung zeigt völlige Analogie mit der Lichtwirkung und beruht auf Chemilumineszenz. Beim Pyrogallol entsteht infolge der schon bekannten rötlichen Lumineszenz besonders starker Schleier auf für Rot sensibilisierten Materialien. Beim Hydrochinon liegt die zur Bildung des Luftschieleiers wirksame Strahlung wahrscheinlich zwischen 450 und 300  $\mu\mu$ . Die Verhinderung des Luftschieleiers kann durch Desensibilisierung erfolgen. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, auch andere chemische Reaktionen photographisch zu verfolgen und auf diese Weise zu „photographieren“.

R. Jahr, Dresden: „Über die Erfindung der Gelatine-Trockenplatte“.

Die Photographie ist in den letzten Jahren ein bedeutungsvoller Kulturfaktor geworden. Wissenschaften und Künste, Industrie, Politik, Gewerbe, Unterricht, Sport und Spiel, Unterhaltung (Kino) können ohne sie nicht auskommen.

Diese universale Hilfsbereitschaft der Photographie ist aber erst durch die Erfindung der Trockenplatte möglich geworden. Als Erfinder der Trockenplatte gilt im allgemeinen der englische Arzt Dr. Maddox. Eingehende Studien über diesen Punkt veranlassen mich aber, dieser Ansicht nicht zustimmen zu können. Der unmittelbare Vorgänger von Dr. Maddox in seinen Experimenten, W. H. Harrison, gab im Jahre 1868 an, daß er Gelatine löste und etwas Bromcadmium hinzufügte (die sehr verdünnte Lösung enthielt ungefähr 1% Gelatine). Im Dunkelzimmer setzte er dieser Mischung etwas Silbernitrat hinzu. Die Lösung hatte aber nunmehr ihre Viscosität verloren und das Bromsilber schlug sich nieder. Er schüttelte es wieder auf und begoß mit der Mischung einige Glasplatten. Diese Platten ergaben nach dem Trocknen ein sehr kräftiges klares Bild im alkalischen Entwickler, in sehr kurzer Entwicklungszeit. Leider war das Bild wegen der Rauheit der Oberfläche nicht brauchbar.

Um nun denjenigen, die in der Geschichte der Photographie interessiert sind, Gelegenheit zu geben, sich selbst ein Urteil über den Anteil von Dr. Maddox an der Erfindung der Trockenplatte zu bilden, habe ich dessen Aufsatz im British Journal of Photography November 1871 übertragen. Er sagt darin, daß er eigentlich durchaus nichts Neues bringen könne, wird aber über das Resultat einiger ohne besondere Sorgfalt angestellter Experimente berichten.

Er weichte 30 Teile Nelson-Gelatine einige Stunden in Wasser, goß dies ab und fügte 220 Teile reines Wasser und 2 Teile Königswasser (aqua regia) zu, löste im Warmwasserbad, fügte weiter 8 Teile Bromcadmium, in 30 Teilen reinem Wasser gelöst, hinzu und darauf im Dunkelzimmer 15 Teile Silbernitrat in 30 Teilen Wasser gelöst. Er erhielt eine schöne sahnige Emulsion und begoß einige Glasplatten damit, die er über einer kleinen Lampe erwärmt hatte. Nach dem Trocknen erschienen die Platten schön gleichmäßig.

Er exponierte sie unter einem Negativ bei sehr trübem Tageslicht von 30 Sekunden bis 1½ Minuten und entwickelte mit einfacher Pyrolösung, verstärkte darauf mit einer Lösung

von Pyro mit etwas Silbernitrat. Die Abdrücke waren schön, und er war der Meinung, daß sich bei entsprechender Abänderung schöne Diapositive damit herstellen lassen würden, und daß solche Platten fertig vorrätig gehalten werden können (darin täuschte er sich, da die Platten aus Gründen, die wir näher erörtern werden, durchaus nicht haltbar waren).

Ein Teil der Emulsion, der übrig geblieben war, wurde am dritten Tag vergossen, gab aber unbrauchbare Platten. Auch einige Stückchen Papier präparierte er damit und erhielt Abdrücke, die solchen auf mattem Pigmentpapier ähnlich sahen.

Dr. Maddox gab an, daß die Verhältnisse von Gelatine, Bromsalz und Silbernitrat ganz willkürlich genommen wären, und daß bei Abänderung man wahrscheinlich bessere, namentlich empfindlichere Platten erzielen wird und schließt, da er wahrscheinlich nicht mehr dazu kommen würde, diese Versuche fortzusetzen, übergebe er sie hiermit in ihrem rohen Anfangszustande der Öffentlichkeit, damit sie von erfahrener Hand korrigiert und verbessert werden.

Nun vergleichen wir die beiden Verfahren. Harrison gibt nicht an, ob er Brom oder Silber im Überschuß genommen habe, hat zu wenig Gelatine im Verhältnis zum Silber, und deshalb keine brauchbare Schicht erhalten. Maddox hat dagegen eine glatte Oberfläche seiner Platten erzielt, aber (unter Anlehnung an das Kollodiumverfahren) eine ungeheure Menge Säure verwendet, die die außerordentliche Unempfindlichkeit seines Verfahrens erklärt. Harrison hatte die richtige Erkenntnis von dem, was er erstrebte, nämlich: eine Mischung zu erhalten, die er einfach auf eine Glasplatte aufgießen könnte, um nach dem Trocknen derselben sofort eine gute, haltbare Trockenplatte zu erhalten ohne Bad und ohne Waschen. Er entwickelte auch, wie es ja für Trockenplatten unerlässlich ist, im alkalischen Entwickler, während Maddox die physikalische Entwicklung mit nachfolgender Verstärkung anwandte, wozu ja freies Silbernitrat nötig war.

Beide Verfahren waren gleich unbrauchbar und konnten auch nicht den Grund legen zu weiterer Ausbildung des Verfahrens, da beiden Experimentatoren die Erkenntnis fehlte, daß man Bromsalz im Überschuß nehmen müsse und die überschüssigen Salze nach Bildung der Emulsion ausschwelen müssen.

Beides hat erst Johnston im Jahre 1873 angegeben.

Aus dem oben Gesagten geht nach meiner Ansicht hervor, daß weder Harrison, noch Maddox als Erfinder der Trockenplatte angesehen werden können (was ja auch beide durchaus nicht beanspruchten).

Einen eigentlichen Erfinder der Trockenplatte gibt es nach meiner Ansicht nicht. Nach der Publikation Johnstons wurden aber die Versuche mit Gelatine-Emulsion eifrig fortgesetzt und nachdem im Jahre 1878 Bennett gezeigt hatte, daß man durch Warmhalten der Emulsion eine außerordentlich gesteigerte Empfindlichkeit der Platten erzielen kann, trat die Gelatine-Trockenplatte ihren Siegeszug über die ganze Welt an.

R. Jahn, Dresden: „Über die Herstellung sogenannter „kornloser“ Platten für das Interferenz-Farben-Verfahren von Prof. Lippmann nach Dr. H. Lehmann“.

Wenn auch in letzter Zeit über dieses interessante Verfahren nicht viel veröffentlicht worden ist, so ist das Interesse dafür noch lebhaft, und es wird deshalb vielleicht manche interessieren, in welcher Art diese Platten hergestellt werden.

Die hauptsächlichsten Arbeiten des leider zu früh verstorbenen Dr. H. Lehmann (der übrigens der Erfinder der Ernemannschen Zeitlupe ist) erstrecken sich auf die besondere Art der Mischung der Emulsion und deren Sensibilisierung.

50 g einer geeigneten Gelatine (z. B. Stöß) werden in 975 ccm destilliertem Wasser geweicht, gelöst, nach erfolgtem Filtrieren auf 35° abgekühlt.

Dann löst man 10 g Silbernitrat in 25 ccm Wasser, erwärmt auf 35° und gießt 200 ccm der Gelatinelösung unter ruhigem stetigen Rühren dazu.

Zu den restierenden 775 ccm Gelatinelösung fügt man 8 g Bromkalium. Die Bromkalium-Gelatinelösung wird dann (natürlich in der Dunkelkammer) in dünnem Strahl langsam in die Silberlösung eingegossen unter stetigem ruhigen Rühren.

Sofort nach beendigter Mischung fügt man folgende Farbstofflösung hinzu, die kurz vorher zusammengegossen und auf 30° erwärmt wurde:

#### Farbstofflösung.

Pinacyanol (1 : 1000 Alkohol)	10 ccm
Orthochrom (1 : 1000 Alkohol)	10 "
Akridinorange (1 : 500 Alkohol) von Leonhard	10 "

Sofort danach wird die Emulsion vergossen. Alles nachträgliche Erwärmen der Emulsion ist zu vermeiden.

Die Glasplatten werden nicht vorpräpariert, aber sorgfältig geputzt. Man gießt die Emulsion auf die Mitte der Glasplatte, verteilt sie nach allen vier Ecken gleichmäßig und gießt dann möglichst viel ab. Es darf nur eine ganz dünne Schicht auf der Glasplatte bleiben, die auf eine kühlgehaltene, nivellierte Glas-, Schiefer- oder Marmorplatte zum Erstarren gelegt wird. Darauf wäscht man 10 Minuten lang in fließendem Wasser und läßt sie dann trocknen.

Erst durch Lagern erhalten die Platten ihre größte Empfindlichkeit und Brauchbarkeit.

Exposition, Entwicklung und weitere Behandlung nach bekannten Vorschriften.

An die Vorträge schlossen sich lebhafte Diskussionen an, an denen sich besonders Dr. Lüppo-Cramer, Prof. E. Lehmann, Prof. Eggert, Dr. Tappen beteiligten. Besonders wurde im Anschluß an den Vortrag von Fuchs über die Frage diskutiert, ob es sich bei dem Luftschieleir tatsächlich um eine Luminescenzerscheinung handele oder nicht. Das letzte Wort in dieser Angelegenheit dürfte noch nicht gesprochen sein.

**Fachgruppe für chemisches Apparatewesen.** Vors. Dr. Buchner.

#### 1. Geschäftlicher Teil:

a) Dr. Buchner begründet seinen Antrag zur Umwandlung der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen in eine „Gesellschaft für chemisches Apparatewesen“.

Es findet darüber eine Diskussion statt, an der die Herren Obering, Meyer, Hamburg, Dr. Schal, Hamburg, Direktor Dr. Singer, Berlin, Dr. Blücher, Leipzig, Dr. Müller, Friedrichsfeld in Baden, teilnehmen.

Der Antrag und die Diskussion haben zur Folge, daß die anwesenden Mitglieder der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen Dr. Buchner bzw. den Vorstand der Fachgruppe beauftragen, die zu einer Umwandlung in eine „Gesellschaft für chemisches Apparatewesen“ oder in eine andere entsprechende Vereinigung oder geeignete Rechtsform nötigen Schritte gegebenenfalls zu unternehmen. Voraussetzung ist aber, daß durch alle irgendwie zu unternehmenden Änderungen der enge Anschluß an den Verein deutscher Chemiker gewahrt bleibt.

b) Der Vorstand wird ermächtigt, für 1925 und 1926 einen Mitgliederbeitrag von M. 5.— einzuziehen.

c) Der bestehende Vorstand wird auf die nächste statutarisch vorgesehene Periode einstimmig von den anwesenden Mitgliedern wiedergewählt.

Dr. Buchner macht die Mitglieder darauf aufmerksam, daß ein derartiger Beschuß evtl. durch die im Hauptverein über die Wiederwahl von Abteilungsvorstandsschaften zu fassenden Beschlüsse illusorisch werden kann. Außerdem betrachtet der Vorstand seine Mandate überhaupt als nicht erneuerungsfähig, da auch nach den Statuten ein Teil mindestens ausscheiden müßte. Der Vorstand will indessen die Ämter weiterführen, um einem evtl. Notstand vorzubeugen.

Endlich macht Dr. Buchner darauf aufmerksam, daß durch die vorhin beschlossene Änderung in der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen die beschlossene Wahl sowieso hinfällig werden könnte.

#### 2. Vorträge:

Dr. Raabe gibt einen Überblick über die Normierungsarbeiten.

B. Block, Charlottenburg: „Warum macht sich in der Zuckerindustrie das Bestreben bemerkbar, von der Mehrkörperverdampfung zur Druckverdampfung überzugehen?“

Die Fachgruppe für chemisches Apparatewesen soll zum Gedankenaustausch anregen und es ermöglichen, den Blick auch auf einzelne Sondergebiete der chemischen Industrie, auf deren Bedürfnisse und auf die im Laufe der Zeit sich herausstellenden Meinungsänderungen zu lenken. Daraus ergeben sich Anregungen auch auf anderen Gebieten, die zum Fortschritt führen. Auf vielen Gebieten ist die Zuckerindustrie führend gewesen. Aus ihr sind die Vakuumverdampfer für viele Zweige der chemischen Technik übernommen, so daß man sich wohl klar darüber werden muß, wie es kommt, daß die Vakuumverdampfung für die Eindampfung der Dünnsäfte jetzt allmählich durch die Druckverdampfung verdrängt wird. — Der Zucker liegt in der Zuckerrübe fertig gebildet als wässrige Lösung vor, und muß man insgesamt etwa 110 kg Wasser, bezogen auf 100 kg verarbeitete Rüben, verdampfen, um den Zucker in kristallisierter Form zu erhalten. Das sind verhältnismäßig große Mengen. Ursprünglich geschah dies in offenen Pfannen bei Temperaturen, die 100 Grad überstiegen. Die Leistung der Pfannen war gering; der Saft mußte lange schmoren. Es war deshalb eine Tat, als man zur Verwendung des Vakuums überging, wodurch der Siedepunkt der abdampfenden Lösung erniedrigt, das Temperaturgefälle erhöht und die Zeit zum Eindampfen vermindert wird. Die Erzielung eines besseren Erzeugnisses ist die Folge. — Man kann damit rechnen, daß mit 1 kg Heizdampf rund 1 kg Wasser in einem Einkörperverdampfer verdampft wird. Es ergibt sich dann, einschließlich des Dampfverbrauches für das Anwärmen, das Kochen des Sirups, die Kraftleistung, die Abkühlungs- und Dampfverluste ein gesamter Heizdampfverbrauch von 184 kg. Bei achtfacher Verdampfung entspricht dies 23 kg Steinkohle für die Verarbeitung von 100 kg Rüben. Dies ist zu viel; man mußte den Verbrauch vermindern. Dies ist gelungen, so daß heute nur noch ein Drittel bis ein Viertel davon verbraucht wird. Als unveränderlicher Dampfverbrauch sind bei den heutigen Arbeitsweisen der Zuckerfabriken anzunehmen etwa 44 kg, für das Anwärmen, die Kraftleistung und die Deckung der Verluste. Den Dünnsaft von etwa 12 auf 65° Bé kann man in Mehrkörperverdampfern eindampfen, so daß im Vierkörperverdampfer z. B. 1 kg Heizdampf 4 kg Wasser aus dem Saft verdampft.

Eine weitere Verbesserung dieser reinen Vierkörperverdampfanlage kann man erreichen, indem man den aus den Säften entwickelten Brüden zur Vorwärmung verwendet. — Dann muß aber immer noch eine bedeutende Menge Frischdampf dem 1. Vakuumverdampfer zugeführt werden. Es tritt deshalb das Bedürfnis zu Tage, dessen Temperaturgefälle weiter auszunutzen, indem man noch Verdampfer vor die Vakuumverdampfanlage schaltete, als Vorverdampfer (Saftkocher). Damit wird eine weitere Verbesserung der Wärmewirtschaft erreicht. Es zeigt sich aber, daß nunmehr die letzten Körper der Vakuumverdampfanlage nur noch wenig zu leisten haben, so daß man ohne wesentlichen Schaden für die Wärmewirtschaft dieses Ende abschneiden kann. Weiter weist die Verbesserung der Wärmewirtschaft darauf hin, den Abdampf, der bisher eine Spannung von 0,5 Atm. besaß, nach vorn in den 1. Druckverdampfer zu legen, so daß auch dieser vielfacher ausgenutzt wird. Die Abdampfspannung muß dann aber wesentlich erhöht werden auf mindestens 2 Atm. Auf diese Weise erhält man schließlich eine Verdampfanlage, die nur unter Druck arbeitet, in welcher kein Vakuumapparat mehr als Verdampfer mitwirkt.

Diese Bestrebungen sind alt. Ihre Einführung scheiterte aber an den Mängeln der damaligen Einrichtungen. Die Hauptbedenken richteten sich gegen die höheren Temperaturen. Es hat sich aber gezeigt, daß bei zweckmäßiger Durchbildung der Verdampfer und guter Vorbehandlung der Zuckersäfte Zuckerverluste und schädliche Verfärbungen nicht auftreten. In dieser Beziehung wirkten auch Arbeiten, die infolge eines Preisabschreibens des Vereins der Deutschen Zuckertechniker ausgeführt wurden, und welche im Zentralblatt für die Zuckerindustrie veröffentlicht wurden, aufklärend. Die Hauptbedingung ist, daß in den Verdampfern keine toten Ecken vor-

handen sind, und daß die Aufenthaltszeit möglichst abgekürzt wird.

Der Werdegang der Vakuumverdampfung zur Druckverdampfung in der Zuckerindustrie zeigt, daß man dort allen Neuerungen und Fortschritten zugänglich ist, und alte Meinungen über den Haufen wirft, wenn sich zeigt, daß mit anderen Arbeitsweisen wirtschaftlicheres erreicht werden kann. Das sollte auch die anderen Zweige der chemischen Industrie veranlassen, darüber nachzudenken; denn sehr viele Säfte und Lösungen werden noch unter Vakuum in Einkörperanlagen eingedampft, während die Anwendung von Mehrkörperverdampfern mit entsprechend höheren Temperaturen meistens zulässig ist. — Aber die alten Überlieferungen sprechen dagegen. Die Geheimniskrämer halten am alten Zopf fest. Sowie die Arbeitsweise geändert wird, stimmt ja ihr „Rezept“ nicht mehr.

Jedenfalls sollte man überall erwägen, ob nicht an solchen Stellen eine Verbesserung der Wärmewirtschaft und eine Verbilligung der Herstellungskosten möglich ist. Sicher ist durch die entsprechende Ausbildung der Verdampfanlage und die weitestgehende Anwendung der Brüden zur Beheizung und Anwärmung, wie dies in der Zuckerindustrie geschieht, auch in der chemischen Industrie noch vieles zu erreichen.

E. Czapek, Böhlitz/Hann.: „Über ein einfaches Prinzip der betriebsmäßigen Herstellung hochkonzentrierter Lösungen“.

Beim Lösen von festen Körpern in Flüssigkeiten verfährt man im allgemeinen so, daß man den festen Körper mit der Flüssigkeit zusammenbringt und das Lösen durch Rühren des Gemisches beschleunigt. Die je Zeiteinheit in Lösung gehende Menge des festen Körpers nimmt mit steigender Konzentration ab, was sich besonders bei der Herstellung hochkonzentrierter Lösungen in unliebsamer Weise bemerkbar macht, da infolge des geringen Konzentrationsgefälles der Löseprozeß so langsam vor sich geht, daß die letzten Reste nur schwer zu lösen sind. Ganz besonders schwierig gestaltet sich der Löseprozeß bei festen Aetzalkalien, bei denen schon die Zerkleinerung mit den größten Unannehmlichkeiten verbunden ist. Bekanntlich erfüllt der beim Zerkleinern entstehende Aetzalkalienstaub die Luft und belästigt stark die in der Nähe befindlichen Personen. Das Lösen mit Dampf hat bei dem relativ großen Energieaufwand noch den Nachteil, daß man auf diese Weise keine Lösungen von bestimmter Konzentration herstellen kann. Der Löseprozeß gestaltet sich sehr schnell und ohne jeglichen Energieaufwand in einem von E. Czapek und R. Weingand konstruierten Apparat, bei dem die Differenz der spezifischen Gewichte von Lauge und Wasser zur Zirkulation während des Lösevorganges benutzt wird. Das Wasser bzw. die verdünnte Lauge wird durch die nach unten sinkende — wesentlich schwerere — Lauge hochgedrückt und fließt von oben auf den zu lösenden Block. Die Auflösung wird weiter dadurch beschleunigt, daß die zur Lösung dienende Flüssigkeit im Gegenstrom an der heißen Lauge entlanggeführt und dadurch angewärmt wird. Die Auflösung eines unzerkleinerten Blockes (300 kg) ist in 1—2 Stunden möglich.

Lösungen anderer Stoffe können sinngemäß in entsprechender Weise hergestellt werden. (Die Herstellung und der Vertrieb dieses durch D.R.P. geschützten Löseapparates erfolgt durch die Technische Gesellschaft W. Salge & Co., Berlin W 8.)

R. Berthold, Dresden: „Methoden und Apparate der röntgenspektroskopischen Analyse“.

Durch die Entdeckung von drei neuen Elementen, Hafnium, Ekamangan und Dwimangan, die mit Hilfe der Röntgenspektralanalyse in letzter, teilweise allerjüngster Zeit gefunden wurden, haben diese Methoden die Aufmerksamkeit weiter Kreise auf sich gezogen. Heute stellt die Röntgenspektroskopie vielleicht das untrüglichste und zugleich ein hochempfindliches Mittel dar zur qualitativen Feststellung von Elementen in Gemengen und Verbindungen.

Vor den analogen Methoden der Spektralanalyse im sichtbaren Spektrum haben sie den Vorzug der Einfachheit der entstehenden Linien- oder Bandenspektren, so daß sich ohne jede Schwierigkeit einem auf einer photographischen Platte aufgenommenen Spektrum das Element, an dessen Atomen es entstanden ist, beiordnen läßt. Ein Nachteil der Methode ist

andererseits, daß es bis heute noch nicht möglich ist, die Elemente der Ordnungszahl 1—11, also Wasserstoff bis Natrium, röntgenspektroskopisch zu analysieren.

Bei der Emissionsmethode wird das Untersuchungsmaterial in irgendeiner Form auf die Antikathode einer an eine Luftpumpe angeschlossenen Röntgenröhre aufgetragen. Es genügen hierfür wenige Milligramm in Pulverform; von der Verbindung des gesuchten Elements mit irgendwelchen anderen ist die spektroskopische Untersuchung unabhängig. Die Atome der aufgetragenen Substanz werden durch auftreffende Kathodenstrahlen zur Emission ihrer Eigenstrahlung angeregt. Diese im Wellenlängengebiet von 12 bis etwa  $0,1 \cdot 10^{-8}$  cm liegende Strahlung wird an einem Kristall spektral zerlegt und auf einer photographischen Platte aufgenommen. Dort entsteht die Linienserie der Eigenstrahlung des angeregten Elements, und ihr Abstand vom Durchstoßpunkt des ungebeugten Strahles oder von einer Bezugslinie läßt das strahlende Element erkennen. Man benutzt auch die Intensität der Linien zur quantitativen Analyse. Die Genauigkeit beträgt heute etwa 1—2 %. Die Empfindlichkeit der qualitativen Analyse ist derart, daß man noch gut Elemente in einer Verbindung erkennen kann, in der sie zu 0,1 % vertreten sind. Doch läßt sich zweifellos die Empfindlichkeit noch weiter steigern.

Bei der Absorptionsmethode wird das Untersuchungsmaterial in den Strahlengang einer normalen Röntgenröhre gebracht. Das Röntgenspektrum, welches das Material passiert hat, wird wieder an einem Kristall zerlegt, und nun zeigen sich auf der photographischen Platte je nach der benutzten Serie einer oder mehrere Schwärzungssprünge. Sie entsprechen den sogenannten Absorptionsbandkanten des untersuchten Elements und die Lage des Schwärzungssprunges gibt uns wieder das Element an, welches wir in den Strahlengang gestellt haben. Glocker hat diese Methode auch zur quantitativen Analyse benutzt, wobei er die Größe des Schwärzungssprunges, d. h. das Verhältnis der Schwärzungen rechts und links der Absorptionsbandkante mit der Menge des durchstrahlten Materials in Zusammenhang brachte. Die Genauigkeit, die bis jetzt erreicht wurde, beträgt im Durchschnitt 1—2 %.

Die Absorptionsmethode ist nicht ebenso empfindlich wie die Emissionsmethode. Sie hat andererseits den Vorteil, daß sich die Elemente auch in flüssiger, bei passenden Versuchsbedingungen auch in gasförmiger Form untersuchen lassen. Der Materialverbrauch ist praktisch bei beiden Methoden gleich Null, was einen großen Vorzug gegenüber allen anderen chemischen Methoden bedeutet.

Wie oben angedeutet, können wir die Elemente der Ordnungszahl 1—11 nicht untersuchen, weil die entstehende Eigenstrahlung so langwellig ist, daß sie in Luft oder in dünnsten Metallblättchen sofort absorbiert wird. Die Elemente 11—23 werden in sogenannten Vakumspektrographen untersucht. Die Strahlung passiert nur luftverdünnte Räume, und die Antikathode ist von der Platte durch eine dünne Goldschlägerhaut getrennt. Diese ist zugleich der Abschluß des Hochvakuums in der Röhre gegen das Vorrakuum im Spektrographen und der Lichtschutz der Platte gegen den Brennpunkt der Antikathode. Die Elemente der Ordnungszahl 23—92 lassen sich in normalen Spektrographen analysieren.

Als Röntgenröhre für linienspektroskopische Untersuchungen benutzt man gern eine metallische Ionenröhre, welche nach Siegbahn und Hadding benannt ist. Man zieht für solche Untersuchungen Ionenröhren den Elektronenröhren vor, weil in Elektronenröhren der Glühfaden allmählich verdampft und sich auf der Antikathode niederschlägt. Dadurch bekommen wir bei Aufnahmen immer auch die störenden Linien des Glühfadenelements.

Um den Laboranten nicht zu gefährden, muß die verwendete Röntgeneinrichtung einseitig geerdet werden können. Die Hochspannung wird an eine isoliert durchgeföhrte Kathode des Röntgenrohres angelegt, die Antikathode liegt an Erde und wird dauernd von Kühlwasser bespült. Als Hochspannungs erzeuger verwendet man Transformatoren, deren Wechselspannung über Gleichtrichterorgane geföhrt wird, weil die Polarität an Kathode oder Anode stets gleich bleiben muß. Für die Methode der Absorptionsanalyse kann jede normale

Röhre verwendet werden. Die Spannungen, die man im höchsten Falle, nämlich zur Untersuchung der K-Serie des Urans, an eine Röhre anlegen muß, um diese Serie bei genügender Linienintensität zu erhalten, beträgt 140 kV maximal.

Von den zahlreichen Untersuchungsmethoden mit Röntgenstrahlen, die für die Chemie von Bedeutung sind, haben wir hier nur eine herausgegriffen, nämlich die analytische Methode. Aber die moderne Chemie verdankt den Röntgenstrahlen nicht nur ein neues und bequemes Hilfsmittel für Analysen, sie sind auch die experimentelle Grundlage für die modernsten Erkenntnisse des Chemikers und Physikers geworden: Für die Kenntnis der Isotopen, der inneren Ursachen der Verwandtschaften und für die Einordnung der Elemente nach ihren Kernladungen statt nach den Atomgewichten.

H. Simmich, Berlin: „Neuzeitliche Nickelapparaturen und Vernicklungsmethoden“.

Die beiden Hauptverwendungsgebiete des Reinnickels sind der Apparatebau und die Galvanotechnik. Für beide ist ein hoher Reinheitsgrad nötig, möglichst 99,7%, der von den großen deutschen Werken Basse & Selve, Vereinigte Deutsche Nickelwerke und Berndorfer Metallwarenfabrik Arthur Krupp durch besondere Raffinerieverfahren erreicht wird. Für die zunehmende Verwendung im Apparatebau wird die weitere Vervollkommnung der autogenen Nickelschweißung wichtig sein. Charakteristisch für das Metall ist seine hohe Alkalibeständigkeit, weshalb daraus Schmelzkessel für Ätzalkalien, ferner auch Apparate für die Herstellung von eisenfreien Rohstoffen für die Glasindustrie (Sulfat, Salpeter, Pottasche) und von Ammonsalzen angefertigt werden. Die organische Großindustrie verwendet Nickelkessel für die Darstellung von Oxalsäure, Salicylsäure, Benzoësäure mittels konzentrierten resp. geschmolzenen Alkalien, für die Destillation von Phenolen und Fettsäuren (Kühlschlangen aus nahtlosen Rohren nach dem Mannesmann-Verfahren). Gegen schwächere organische Säuren, vorzugsweise Fruchtsäuren ist das Nickel besonders bei Vermeidung von Luftzutritt recht beständig, daher nimmt die Verwendung in der Marmeladen- und übrigen Lebensmittelindustrie zu. Lacke und Harze bleiben in Nickelkesseln heller als in solchen aus Kupfer. Wegen der Widerstandsfähigkeit gegen Halogen wird es für Tetrachlorkohlenstoff-Extraktionsapparate gebraucht (Griesheim), und zwar als Überzug. Zur Vernickelung großer sperriger Apparate, wie Trockenborde, Frederkingapparate wird auch das Schopfche Metallspritzverfahren herangezogen. Als billigerer Ersatz für Massivnickel dient, besonders für Kochgeräte, das nach Fleitmann durch Aufwalzen plattierte Stahlblech. Verbesserungen der galvanischen Vernickelung verdanken wir besonders den Langbein-Pfanhäuser-Werken. Sie haben in ihrem neuen Auto-Rapid-Nickelsalz ein Bad geschaffen, bei dem man mit 3—5 Amp. Stromdichte pro Quadratzentimeter arbeiten kann und dadurch eine Abkürzung der Vernickelungsdauer auf 10 Minuten erreicht. Für Massenartikel gibt es Trommel-, Schaukel- und Glockenapparate, bei denen die Gegenstände nicht mehr einzeln befestigt, sondern lose, z. B. in rotierende gelochte Celluloidgefäß, eingeschüttet werden. Einen besonderen Fortschritt stellt das „Wanderbad“ der L.-P. W. dar, das die Anwendung der kontinuierlichen sogenannten Fließarbeit gestattet. Von Amerika können wir lernen, die Gegenstände vor dem Vernickeln erst leicht zu verkupfern, wodurch die Rostsicherheit erhöht wird. Zu Zeiten der Nickelknappheit ist mit Erfolg galvanisch kobaltiert worden.

H. Lebach, Erkner b. Berlin: „Bakelite in der chemischen Groß-Apparatur“.

Die Kondensationsprodukte von Phenolen und Formaldehyd sind wegen ihrer hohen chemischen, thermischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit dazu berufen, in der chemischen Industrie als Schutzüberzüge, homogene Auskleidungen und als Konstruktionsmaterial eine Rolle zu spielen. Sie sind vor allem unempfindlich gegen fast alle Lösungsmittel und sauer reagierenden Stoffen, und werden nur von wenigen Säuren wie Salpetersäure, Chromsäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure sowie von Brom, Jod und allen alkalisch reagierenden Stoffen angegriffen. Sie sind ferner unschmelzbar und zersetzen sich erst oberhalb 300°. In Verbindung mit geeigneten Füllstoffen zeigen sie die gleiche Festigkeit wie Gußeisen. Ihre

Einführung in die chemische Industrie ist aber erst spät erfolgt, da die Verarbeitung für die Industrie selbst zu kompliziert war, und da die Apparaturtechnik sich erst seit kurzem mit der Verarbeitung der Kunsthärze beschäftigt. Für die Auskleidung von Apparaten mit Kunsthärz sind von Dornkaat, Wirth und den Höchster Farbwerken Verfahren ausgearbeitet worden, bei denen es sich vor allem darum handelt, eine feste Haftung auf der Metallunterlage zu erzielen. Diese Verfahren sind aber zum großen Teil durch die in jüngster Zeit ausgearbeitete konstruktive Verwendung der Kunsthärze, über welche Wirth kürzlich in der Chemiker-Zeitung Nr. 94 vom 6. August 1925 ausführlich berichtet hat, überholt worden. Aus dem neuen unter Verwendung von Bakelite und Zusatzstoffen hergestellten Konstruktionsmaterial Haveg (Säureschutz Gesellschaft m. b. H., Berlin W. 35) können unter Umgehung der komplizierten und kostspieligen Heißpreß- und Gießverfahren bereits Gefäße von über 3 cbm Fassungsraum und andere Apparaturen hergestellt werden. Ihr Verwendungsbereich umfaßt vor allem salzaure Lösungen bei jeder Temperatur sowie Flußsäure. Davon abgesehen kommt Haveg in all den Fällen in Betracht, wo plötzliche Temperaturänderungen die Verwendung von Steinzeug od. dgl. nicht ratsam erscheinen lassen.

Trotz ihres verhältnismäßig hohen Preises sprechen viele wirtschaftliche Gesichtspunkte für die Verwendung der Bakelite-Apparaturen. So ist es selbstverständlich vorteilhafter, eine beliebige Charge in einem einzigen Gefäß von entsprechender Größe herzustellen, was bisher wegen der Bruchgefahr oder wegen der Unmöglichkeit, genügend große Gefäße herzustellen, häufig nicht möglich gewesen ist. Ferner ist die fast unbeschränkte Lebensdauer der Kunsthärzprodukte, insbesondere im Vergleich zu Holz, bei Filterplatten u. dgl. ein Vorteil, der den höheren Preis mehr als ausgleicht. Weiterhin ist die Reparaturfähigkeit der Kunsthärzauskleidungen und Apparaturen ein Vorteil, welchen diese Apparaturen insbesondere gegenüber den Emaillegefäßen besitzen.

Münzer, Hamburg: „Über die Verwendung von Monoapparaten im Industriebetrieb“.

Allner, Berlin: „Über die Konstruktion eines Apparates zur Bestimmung von Staub und anderen Bestandteilen in Luft und Industriegasen“.

P. H. Prausnitz, Jena: „Extraktionsapparate mit Glasfilterplatten“.

Es wurde eine größere Anzahl verschiedener Typen von Extraktionsapparaten für das Laboratorium vorgeführt, die alle nach einem Patent des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen. mit eingeschmolzenen Glasfilterplatten ausgerüstet sind. Sie zeigen die Vorteile, daß der ganze Extraktionsvorgang mit dem Auge verfolgt werden kann, und daß wegen der Unangreifbarkeit der Apparaturen nicht nur die üblichen organischen Extraktionsmittel, sondern auch z. B. 20%ige Salzsäure und konzentrierte Salpetersäure darin angewandt werden können. Für kleine Rohrdurchmesser kann kontinuierliches Durchtropfen des Extraktionsmittels vorgesehen werden, bei größeren Durchmessern empfiehlt sich das Prinzip des Soxhlet'schen Hebers. Die meisten Apparate gestatten die Heizung des Extraktionsraumes mit dem Dampf des siedenden Lösungsmittels. Zwei Typen für 0,5 oder 1,5 l Extraktionsraum wurden gezeigt. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, Tiegel oder Rohre mit eingeschmolzenen Glasfilterplatten statt der Papierhülsen in entsprechend geformte Kolben oder Extraktoren lose einzusetzen. Einige praktische Erfahrungen über Mineralextraktion mit Salzsäure in solchen Apparaten wurden mitgeteilt.

#### Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftschemie.

Vors.: Prof. Dr. B. Rassow.

Vors. erstattet den Bericht über die Tätigkeit der Fachgruppe im vergangenen Jahr und regte an, die technologischen Bilderbogen von neuem herauszugeben. Für das nächste Geschäftsjahr setzt sich der Vorstand zusammen aus den Herren: Prof. Berl, als Vorsitzender, Prof. Stock als stellv. Vorsitzender, Prof. Kötz, Quincke und Großmann als Beisitzer.

Punkt 1 der Tagesordnung war eine Aussprache über die Not der jungen Chemiker. Direktor Dr. Th. Goldschmidt, Essen, gab eine kurze Übersicht über das von seinem abwesenden Vater, Komm.-Rat Dr. Karl Goldschmidt erstattete Referat über dieses Thema. Es wird gefordert, das Studium mit allen Mitteln einzuschränken, den zahlreichenstellungslosen Chemikern jedoch nach Möglichkeit günstige Lebensbedingungen in der Technik zu schaffen. Für begabte junge Chemiker stellt die Liebig-Gesellschaft den Betrag von 75 000 Mark zur Verfügung, aus dem etwa 30 absolvierten Chemikern Assistantenstipendien von je 1500—1800 Mark gewährt werden sollen. Ferner soll zum Zwecke der Stellenvermittlung eine hauptamtliche Persönlichkeit gewonnen werden, der ein Beirat zur Seite stehen würde. Weiter ist beabsichtigt, Spezialkurse für die industrielle Vorbereitung ins Leben zu rufen, deren Besuch auch finanziell erleichtert werden soll.

Das Korreferat erstattete Dr. Schmidt, der eine sehr vielseitige auf wissenschaftlicher Grundlage beruhende Ausbildung forderte — der Betriebschemiker müsse auch betriebstechnisch denken lernen. Besondere Vorlesungen für Fabrikchemiker sollen eingerichtet werden. In der sehr lebhaften Diskussion wies Geheimrat Duisberg darauf hin, daß er sich mit aller Macht für die Beseitigung der Notlage der Chemiker einsetzen werde. Er warnte jedoch davor, allzu übertriebene Hoffnungen an die neuen Maßnahmen zu knüpfen. In der Teerfarbenindustrie denke man auch nicht im geringsten daran, die Zahl der Chemiker zu verringern. Gegenüber Dr. Schmidt betonte Dr. Duisberg die Freiheit der Ausbildung. Er zeigte die Gefahren zu weitgehender Spezialisierung und betonte die Notwendigkeit, dem Chemiker und dem Ingenieur ihr eigenes Gebiet zu bewahren. Vielleicht werde es gelingen, nach und nach durch die neu zu schaffende Propagandastelle auch in den Grenzgebieten der chemischen Industrie ein größeres Interesse für die Anstellung wissenschaftlich gebildeter Chemiker hervorzurufen.

An der sehr lebhaften Diskussion beteiligten sich ferner Prof. Stock, Berlin-Dahlem, Dr. Stern, Berlin-Charlottenburg, Prof. J. Meyer, Breslau, Prof. Decker, Hannover, Schlosser, Dr. Urban, Berlin, Dr. Klein, Nürnberg, Prof. Eisenlohr, Königsberg, Prof. Böttger, Leipzig, Prof. Rassow, Leipzig.

Geh.-Rat Duisberg stellt den von Prof. Stock unterstützten Antrag, an den Verband der Laboratoriumsvorstände den Antrag zu richten, man wolle sich mit dem gesamten Frankenkomplex dieser Art möglichst umgehend und eingehend beschäftigen. Eine Kommission, bestehend aus den Herren Rassow, Großmann, Berl, Scheithauer, Stock soll den genauen Wortlaut des Antrages formulieren.

Entschließungen der Fachgruppe für Unterricht und Wirtschaftschemie, die in der zweiten Mitgliederversammlung des Hauptvereins angenommen wurden:

I. Der Verein deutscher Chemiker stellt fest, daß nach wie vor die gründliche chemische und naturwissenschaftliche Bildung das Ziel der Ausbildung auch der technischen Chemiker bilden muß; zu der chemischen Ausbildung gehört auch die in allgemeiner Technologie und Wirtschaftschemie.

II. In Anbetracht der Überfüllung des chemischen Berufes bietet der Verein deutscher Chemiker den Verband der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen

1. die jungen Leute vor Beginn des Studiums daraufhin zu prüfen, ob sie wirkliche Eignung für Chemie besitzen;
2. durch gelegentliche Zwischenprüfungen dahin zu wirken, daß ungeeignete Studierende frühzeitig zur Ergreifung eines anderen Berufes veranlaßt werden;
3. durch die Stellung höchster Ansprüche in den Abschlußprüfungen dafür zu sorgen, daß nur wirklich tüchtige Elemente in die Praxis kommen.

III. Ferner erachtet es der Verein deutscher Chemiker für nötig, daß der chemische Nachwuchs in möglichst großem Ausmaße eine Weiterbildung als Assistenten findet; der Verein begrüßt daher das Vorgehen der Liebig-Gesellschaft zur Schaffung von Assistentenstellen, und regt die Einrichtung von sogenannten Patenstellen der Industrien an.

Die absolvierten Chemiker, die in Spezialberufe übergehen wollen, sollten Gelegenheit zu besonderer Ausbildung für diese

Fächer bekommen. Erwünscht ist die Möglichkeit zur technischen Ausbildung in geeigneten Fabrikbetrieben.

IV. Es erscheint nötig, die Warnung vor dem Studium der Chemie frühzeitig in jedem Semester zu wiederholen und auch die Berufsberatungsstellen entsprechend zu informieren.

H. Großmann, Charlottenburg: „*Neuere Entwicklungstendenzen in der chemischen Industrie Italiens*“.

Ausgehend von der Tatsache, daß die Vorkriegsausfuhr der deutschen chemischen Industrie noch immer nicht wieder erreicht sei, wies der Vortr. auf die einzelnen Gründe dieser ziemlich allgemeinen Erscheinung hin, die auch bei Italien deutlich hervortritt. Hier wie anderwärts ist man nämlich mit aller Energie bestrebt, die bereits vor dem Kriege vorhandenen und während des Krieges wesentlich vergrößerten Anlagen weiter auszustalten, und auch die Fabrikation von organischen Produkten, wie Teerfarbstoffen, Pharmazeutica, organischen Zwischenprodukten, Kunstseide, sowie der hierzu nötigen anorganischen Hilfsstoffe nach Möglichkeit soweit zu erhöhen, daß wenigstens der italienische Bedarf selbst gedeckt wird. Damit geht Hand in Hand das Bestreben, die früher wenig ausgenutzten pflanzlichen und mineralischen Rohstoffe des Landes nicht mehr als solche oder in Form von Halbfabrikaten auszuführen, sondern ihre vollständige chemische Verarbeitung im Lande selbst vorzunehmen.

Ermöglicht wird diese Entwicklung durch die von staatlicher und privater Seite mit erheblichen Mitteln beförderte Ausgestaltung des chemischen und chemisch-technischen Unterrichts (Ronzoni- und Breda-Institut in Mailand). Dementsprechend ist auch die Zahl der akademisch gebildeten Chemiker in Italien in den letzten Jahren sehr stark angestiegen. Gewachsen ist aber auch das Ansehen der Chemikerschaft in Staat und Verwaltung, wozu auch der Zusammenschluß verschiedener technisch-wissenschaftlicher Vereine erheblich beigetragen haben dürfte. Seit 1919 besitzt Italien auch eine ausgezeichnete chemisch-technische Zeitschrift in dem Giornale di Chimica Industriale ed Applicata.

Trotz aller Bemühungen, sich auch auf dem Gebiete der Forschung, des Unterrichts und der gesamten Technik so unabhängig wie möglich vom Ausland zu machen, legen die italienischen Chemiker in ihrer überwiegenden Mehrzahl den größten Wert auf ein freundschaftliches Zusammenarbeiten mit Deutschland, wie auch den deutschen wie allen übrigen ausländischen Studenten auf den italienischen Hochschulen sehr weitgehende Erleichterungen in bezug auf Honorarerlaß gewährt werden. Es wäre sehr zu wünschen, daß dieses Entgegenkommen auch von deutscher Seite in der rechten Weise benutzt würde. Die jungen deutschen Chemiker, die nach dem Vorbilde von bedeutenden Forschern wie Körner, Hugo Schiff, Dennstedt, Paul Silber u. a. in Zukunft nach Italien zu Studienzwecken gehen werden, werden hoffentlich viel dazu beitragen, die früheren freundschaftlichen Beziehungen zwischen der deutschen und italienischen Chemikerwelt wieder in vollem Umfange herzustellen.

H. Bach: „*Die modernen Verfahren der Abwasserreinigung*“.

In der Abwasserreinigungstechnik ist zu unterscheiden zwischen den Abwassern der Städte und Gemeinden und denen der verschiedenen Gewerbe einschließlich des Bergbaues.

Das städtische (häusliche) Abwasser setzt sich zusammen aus dem Versorgungswasser (Trink- u. Brauchwasser) und den hinzugekommenen Abfallstoffen. Die moderne Beseitigung erfolgt in Schwemmkanälen, die sowohl die flüssigen Abgänge der Häuser wie auch das Niederschlagwasser aufnehmen (Mischkanalisation). Nur ausnahmsweise wird die Trennkanalisation gebraucht, bei der die Niederschläge getrennt von den häuslichen Abwassern abgeleitet werden. Schwemmkanäle führen die Unratstoffe auf dem kürzesten und billigsten Wege aus dem Bereich der Siedlungen ab. Durch Ableitung gewerblicher Abwasser in städtische Kanäle wird vielfach die Abwasserfrage für Fabriken erheblich erleichtert.

Die aus Städten usw. durch Schwemmkanäle abgeführt Abwasser müssen vor Einleitung in die Vorflut mehr oder min-

der gereinigt werden, um nicht Schädigungen, die mannigfaltiger Art sein können, zu veranlassen. Von besonderer Wichtigkeit sind der Gehalt des Flusswassers an gelöstem Sauerstoff und Sauerstoffzehrung (biochemischer Sauerstoffbedarf) als ausschlaggebende Faktoren für die Beurteilung der Selbstreinigungskraft des Gewässers.

Zum Abfangen der ungelösten Stoffe dienen A b f i s c h - oder A b s e t z a n l a g e n . A b f i s c h a n l a g e n weisen in allgemeinen geringen Nutzeffekt auf (5–15 v. H. der ungelösten Stoffe). Sie kommen nur bei Strömen wie Rhein, Elbe usw. in Betracht. Der Absatz des Abfischgutes (Siebrückstände) für landwirtschaftliche Zwecke ist nicht immer gesichert und das Herausbringen der Fäkalien usw. aus dem Abwasser an die Luft, vom ästhetischen Standpunkte abgesehen, auch hygienisch bedenklich. Daher bedeuten die modernen Spül siebe, z. B. von Dorr & Co., einen Fortschritt, da die Siebrückstände weitergeleitet und ohne an die Luft herausgehoben zu werden, verarbeitet werden.

Als Hauptverfahren zum Abfangen der ungelösten Stoffe ist die A b s e t z k l ä r u n g durch Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit des Abwassers anzusehen. Die im wesentlichen mineralischen oder spezifisch schweren Stoffe städtischer Abwasser pflegt man in Sandfängen niederzuschlagen, die gewöhnlich großen Absetzanlagen vorgeschaltet sind. Sandfangrückstände, die bei einer Fließgeschwindigkeit des Abwassers von etwa 30 cm/sec niedergeschlagen wurden, pflegen leicht entwässerbar zu sein und nicht zu faulen. Die Menge der in A b s e t z b e c k e n , A b s e t z b r u n n e n usw. durch Sedimentation abfangbaren ungelösten Stoffe, deren Substanz überwiegend organischer Natur ist, hängt im wesentlichen von der Aufenthaltszeit des Abwassers in den Absetzbehältern, bei stark verminderter (wenige Millimeter bis etwa 4 cm/sec) Fließgeschwindigkeit ab. Wichtig ist die Anordnung von T a u c h b r e t t e n zum Zurückhalten der S c h w i m m s t o f f e . Die Ausdehnung der Aufenthaltszeit über eine gewisse Dauer hinaus ist jedoch zwecklos, da der Klärerfolg dann in keinem Verhältnis mehr zu den für die Vergrößerung der Absetzräume erforderlichen Kosten steht und das Abwasser in Fäulnis geraten kann. Erfahrungsgemäß genügen für frisches städtisches Abwasser 1–2 Stunden Aufenthalt im Klärbecken, um die absetzbaren Schwebestoffe zu Boden zu schlagen. Diese pflegen jedoch nur etwa drei Viertel Gesamtschwebestoffe zu betragen.

Der Charakter der Absetzanlagen hängt von der Art der Beseitigung des anfallenden Klärschlammes ab. Diese ist möglich durch Ausräumung nach Ausschaltung des Klärbeckens, gegebenenfalls nach Abpumpen des Trübwassers und in jedem Falle hygienisch bedenklich und ekelhaft. Besser ist das A u s p u m p e n oder A b l a s s e n des Schlammes unter Wasser während des Betriebes. In modernen Anlagen wird der Schlamm während des Betriebes entweder in untergelegte Räume (Emscherbrunnen, Travis-Becken usw.) oder in nebengelagerte abgesonderte Räume (Neustädter Becken, Kremerverfahren) abgezogen und der Zersetzung unter anaeroben Verhältnissen unterworfen.

Sogenannte F a u l b e c k e n (septic tanks), in denen der Schlamm mitsamt dem Abwasser dem Ausfaulen unterworfen wird, dürfen für Großanlagen als veraltet gelten.

Wichtig ist die Frischhaltung des Abwassers in Absetzanlagen, die durch rasche Schlammbehandlung, nicht zu lange Absetzzeiten, sowie durch Verhütung der Berührung des Abwassers mit faulendem Schlamm, sicherzustellen ist.

Bei A u f a r b e i t u n g des Klärschlammes bietet der „Frischschlamm“ wegen des hohen Wassergehalts und der Beschaffenheit der ekelhaften Massen zahlreiche Unzuträglichkeiten. In der modernen Technik läßt man daher den Klärschlamm unter Wasser a u s f a u l e n , wodurch die Schlammmenge vermindert, der Wassergehalt herabgesetzt und im Endergebnis eine homogene, ästhetisch nicht belästigende Masse erhalten wird. Der Ausfaulung folgt die Entwässerung auf drainierten Beeten. Die Ausfaulung des Schlammes mit nachfolgender Entwässerung hat sich namentlich durch den Betrieb der Emscherbrunnen in zahlreichen Anlagen des In- und Auslandes bestens bewährt. Die Unterbringung ausgefaulten entwässerten Schlammes bietet infolge der harmlosen Beschaffenheit der Masse keine Schwierigkeiten; das Material ist auch

für Düngezwecke besser geeignet als frisch anfallender Klärschlamm.

Die Behandlung städtischer Abwasser in Klärbecken mit Fällungsschemikalien (Kalk, Eisensalze usw.) gilt heute als überwundener Standpunkt.

Die durchgreifende Reinigung des Abwassers ist bei ungenügender Verdünnung des Abwassers in der Vorflut erforderlich und kann nur nach biologischen Verfahren, d. i. unter Mitwirkung von Kleinlebewesen oder Kleinpflanzen erfolgen. Als das natürlichste biologische Verfahren ist das der Verdünnung mit Vorflutwasser anzusehen. Zu den natürlichen biologischen Verfahren sind die verschiedenen Formen der Rieselei zuzurechnen, zu denen in den letzten Jahren auch das Beregnungsverfahren hinzugekommen ist. Ein beachtenswertes natürliches biologisches Reinigungsverfahren für Abwasser bilden auch die Fischteiche. Im Übergang zu den künstlichen biologischen Verfahren steht die intermittierende Bodenfiltration (Staufilter), bei der unter höherer Belastung mit Abwasser auf die Züchtung von Nutzpflanzen verzichtet wird. Künstliche biologische Verfahren im engeren Sinne sind Bröckenkörper, und zwar entweder als Füllkörper, deren ursprünglich intermittierender Betrieb jedoch als veraltet gelten kann, und die noch recht verbreiteten Tropfkörper. Die Frage der besten Verteilung des Abwassers auf das Tropfkörpermaterial scheint durch amerikanische Versuche zugunsten der Streudüsen mit periodischer Druckänderung zwecks gleichmäßiger Verstreitung des Abwassers auf die Materialoberfläche entschieden zu sein. Durch Verbindung von Füllkörpern mit künstlicher Belüftung vermittelst Preßluft habe ich selbst kürzlich versucht, eine neue Form des biologischen Körpers, den dauernd belüfteten Füllkörper zu schaffen, der namentlich zur Behandlung gewisser gewerblicher Abwasser geeignet zu sein scheint. Das höchstwertige der künstlichen biologischen Verfahren ist das mit „belebtem Schlamm“. Durch Luftzufuhr wird der im Wasser schwimmende Unrat (Schlamm) in eine Form überführt (Flocken), die sich zufolge großer Oberflächen einerseits zur Adsorption der kolloiden und gelösten organischen Stoffe eignet und anderseits die Ansiedlung von Kleinlebewesen gestattet, die bei ständiger Luftzufuhr die adsorbierten Schmutzstoffe des Abwassers abbauen. Den wunden Punkt des Verfahrens bildet jedoch die Entstehung ungeheuerer wasserreicher Schlammmassen, deren Beseitigung bisher noch nicht in befriedigender Weise gelungen ist.

Einen gewissen wohlfeilen Ersatz für die hochwertigen aber teuren biologischen Reinigungsanlagen liefert die Behandlung des Abwassers mit Chlor gas, durch die ein wichtiger Effekt des biologischen Verfahrens, nämlich die Verhütung der Anfaulung des Abwassers in einfacher Weise zu erreichen ist. Ferner kommt Chlor als das beste und billigste Desinfektionsmittel für Abwasser dann in Betracht, wenn hygienische Rücksichten die Desinfektion des Abwassers erfordern.

Unter den gewerblichen Abwassern sind die biologischen Reinigung nur die mehr oder minder zugänglich, die organische Schmutzstoffe enthalten, die durch Kleinlebewesen angreifbar sind. Hierzu gehören Abwasser aus Brennereien, Brauereien, Zuckerfabriken, Molkereien, Stärkefabriken, ferner Gerbereien, Flachsroßereien usw. Für faserreiche Textilabwasser baut die deutsche Maschinenindustrie ausgezeichnete Fasernfänger. Färbereiabwasser sind schwierig zu behandeln, oft jedoch durch adsorbierende Stoffe wie Braunkohleschlacken und biologische Behandlung reinigungsfähig. Abwasser, die giftige organische oder anorganische Stoffe enthalten, z. B. solche aus Gaswerken, der Kokereinebenprodukteindustrie, Teerdestillationen und der organischen chemischen Industrie sind sehr schwierig zu behandeln und erfordern meist starke Verdünnung. Neuerdings hat sich gezeigt, daß sogar starke Bakteriengifte, wie Phenole, in entsprechender Verdünnung und bei Zusatz anderer Bakteriennahrung enthaltender Stoffe, z. B. häuslichen Abwassers, durch das biologische Verfahren angegriffen werden können.

Zur Behandlung gewerblicher und bergbaulicher Abwasser die mit indifferenten Stoffen beladen sind, wie z. B. Ab-

wässer von Kohlenwäschereien, Lehmtrüben u. dgl., ferner auch Abwässer von Hüttenwerken, insbesondere der Gasreinigung, kommen im wesentlichen Absetzanlagen in Betracht, die am besten nach dem System der sog. Sickerbecken, d. s. Flachbecken mit verschließbarer Sohlensickerung konstruiert werden. Die größte Schwierigkeit bietet die Beseitigung von Abwässern, die mineralische Salze enthalten, z. B. Kalibewässer, da solche naturgemäß mit wirtschaftlichen Mitteln aus dem Abwasser nicht zu entfernen sind und auch durch biologische Vorgänge nicht zerstört werden können. Hier bleibt nur die Verdünnung mit Vorflutwasser.

Die Beseitigung gewerblicher Abwässer bietet oft deshalb große Schwierigkeiten, weil bei der Anlage von Fabriken, namentlich kleinerer, der Abwasserbeseitigungsfrage zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird. Man steht dann hinterher, wenn Schäden in der nicht ausreichenden Vorflut entstehen, vor schwer zu lösenden Fragen. Bei Neuanlagen oder Umbau von Werken sollte daher stets ein Abwassersachverständiger zu Rate gezogen werden.

Die Abwasserbeseitigungsfrage würde sich in vielen Werken wesentlich vereinfachen und Ersparnisse im Wasserverbrauch erzielen lassen, wenn das gut gereinigte Abwasser noch als Betriebswasser Verwendung finden würde, für Betriebe, deren Wasserbedarf mit weniger reinem Wasser gedeckt werden kann. Ferner werden noch vielfach ungeheure Mengen verwertbarer Abfälle mit den Abwässern abgeschwemmt, um nur Abwässer von Kohlenwäschereien, sowie die bedeutenden Teer- und Ölmenge zu nennen. Eine eingehendere Befassung der Fabriken mit der Abwasserreinigungsfrage kann auch auf diesem Gebiete Nutzen bringen.

L. Stein (i. F. Val. Mehler, Segeltuchweberei A.-G.), Fulda: „Baumwollfiltertücher und ihre Anwendung, Theorie und Praxis“.

Es stößt auf Schwierigkeiten, den das Thema nach den verschiedensten Seiten behandelnden Vortrag durch ein kurzes Referat wiederzugeben. Daher seien hier zunächst nur die wichtigsten Punkte kurz angegeben. Die Baumwollfaser eignet sich in hervorragendem Maße zum Aufbau eines Filtermediums. Eingehende Erklärungen führen in den capillaren Bau des Baumwollfilters ein. Unter Benutzung der Gesetze der Capillarchemie bzw. der Physik wird Theoretisches betreffs Filtrierens durch das Filtertuch entwickelt.

Weiter wird angegeben, wie man den Schwierigkeiten begegnet, so dem Schrumpfen, der faserigen Oberfläche, dem Angriff von Säuren. Redner weist auf die Fälle hin, in denen man von Baumwolltüchern absehen muß. Eine Reihe textilechnischer Einzelheiten erfährt eine gedrängte Besprechung. Gesichtspunkte werden erörtert, nach denen man die Auswahl der Tücher treffen soll.

Der Redner schließt mit einem Appell an die verbrauchende Industrie, der Textilindustrie den Verwendungszweck anzugeben und die anderen nötigen Angaben zu machen, damit die richtigen Tücher zur Anwendung gelangen.

In einem Schlusswort zum Vortrag Stein hebt Prof. Rassow die wirtschaftliche Bedeutung für Materialersparnis und Zeiterersparnis hervor.

Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz. Vors.: Dr. E. Fertig, Köln.

Vors. begrüßt die vom Reichspatentamt erschienenen Herren Brisken, Pfitzinger und Schöppff, sowie das frühere Mitglied Geh. Rat Regelsberger. Geh. Rat Berntsen, dem Beisitzer der Fachgruppe, wurden zu seinem 70. Geburtstag nochmals mündlich die herzlichsten Glückwünsche dargebracht. Es folgten darauf die Vorträge.

F. Warschauer, Berlin: „Das farbige Warenzeichen“

Fast in allen Entscheidungen des Patentamtes und der Gerichte spielt für die Beurteilung der Verwechslungsfähigkeit von Warenzeichen der Standpunkt des „flüchtigen Beschauers“ eine mehr oder weniger ausschlaggebende Rolle. Ganz besonders flüchtig muß der Beschauer öffentliche Verkehrsmittel, z. B. Autodroschken, erkennen können, da sie nicht nur am Standort, sondern auch in Fahrt unterschieden werden müssen. Die

roten Kleinautos, die jetzt in Berlin verkehren, und die grünen, mit einer schwarzweiß-karierten Borte versehenen Motorradroschken, deren Einführung bevorsteht, haben ihre Vorgänger in Paris. Dort sind eine ganze Reihe von Warenzeichenprozessen wegen Nachahmung von mit bestimmten Farben oder Farbenkombinationen versehenen Autodroschken zugunsten der Erstberechtigten entschieden worden. Aber auch für alle anderen Gebiete des geschäftlichen Lebens kommt die „durch die Eile des Verkehrs bedingte Raschheit“ in Betracht, wie das Reichsgericht in einem Urteile aus neuester Zeit die Art der Prüfung beim Kauf von Waren bezeichnet. So erklärt sich die Bedeutung auch derjenigen Warenzeichen, bei welchen eine oder mehrere Farben einen wesentlichen Bestandteil bilden und daher in dem Erinnerungsbild des flüchtigen Beschauers haften bleiben. An über 100 Fällen erläuterte der Vortr. die Entwicklung der Praxis derartiger Warenzeichen. Als in besonderem Maße an dieser Entwicklung beteiligt nannte er von der chemischen Industrie diejenige der Wasch- und Reinigungsmittel, der Schuh- und Metallputzmittel, der Parfümerien, der Farbstoffe und Tinten, von der Nahrungsmittelindustrie die Schokoladenfabrikation, Kaffeeprodukte, Suppenwürzen, alkoholfreie und alkoholische Getränke, ferner die Zigaretten- und sonstige Tabakindustrie und schließlich das Textilgewerbe. Mit Bezug auf die ständig zunehmenden Eintragungen von Packungen und Umhüllungen als farbige Warenzeichen bemängelte der Vortr. die bisher fast allgemein übliche, aber allzu schematische Art der Anmeldung von aufgeklappten Flächendarstellungen. Denn diese geben häufig keine ausreichende Vorstellung von dem wirklichen Aussehen der Packung. An Hand von Beispielen gab der Vortr. Anregungen für die Abstellung dieser Mängel.

#### J. Ephraim, Berlin: „Die Benutzung freier Patente“.

Nach dem Erlöschen von Schutzrechten kann der Inhalt derselben frei benutzt werden. Neuere Entscheidungen betrachten den genauen Nachbau von Einrichtungen als unlauteren Wettbewerb und halten eine völlig übereinstimmende Benutzung für unzulässig. Diese Auffassung führt zu einer tatsächlichen Verlängerung der Schutzrechte trotz ihres Verfalles, obgleich dies von den Gerichten ausdrücklich abgelehnt wird. Wenn nicht zu dem Nachbau noch andere Umstände, wie Nachahmung der anerkannten Ausstattung, Anpreisung unter Bezugnahme auf die Fabrik, welche die nachgemachte Einrichtung auf den Markt brachte, hinzutreten, kann eine unlautere Handlung nicht anerkannt werden. Bedingung für die erlaubte Nachbildung ist, daß die Kenntnis der ursprünglichen Einrichtung nicht in unzulässiger Weise erlangt war.

#### A. Mestern, Berlin: „Aus der Praxis des amerikanischen Patentamtes. Behandlung von sogenannten rush cases“.

Das amerikanische Patentgesetz bestimmt, daß Patentanmeldungen, die in den Vereinigten Staaten von Amerika eingereicht wurden, nachdem bereits mehr als 12 Monate seit der Anmeldung eines Patentes auf dieselbe Erfindung in einem anderen Lande verlossen sind, zur Erteilung eines rechtsgültigen Patentes nur führen können, wenn das amerikanische Patent erteilt wird, bevor auf Grund der betreffenden früheren Anmeldung in einem anderen Lande ein Patent herausgekommen ist.

Bis vor einiger Zeit war es möglich, auf Grund der Ausführungsbestimmungen zum amerikanischen Patentgesetz, nämlich der Rule of Practice Nr. 63, Ziffer f, eine beschleunigte Behandlung derartiger verspäteter Anmeldungen ohne weiteres durchzusetzen.

Großes Aufsehen erregte es, als der Commissioner of Patents die hier in Betracht kommenden Bestimmungen über die mögliche Beschleunigung des Prüfungsverfahrens bei verspäteten Anmeldungen durch Verordnung vom 27. Mai 1922 dahin abänderte, daß Anmeldungen, die mehr als 12 Monate nach Anmeldung derselben Erfindung in einem fremden Lande eingereicht worden sind, nur dann einem beschleunigten Prüfungsverfahren unterworfen werden können, wenn ein begründeter Autrag mit Bezug hierauf eingereicht wird, dem eine amtliche Bescheinigung darüber beigelegt ist, daß das fremde Patent zu einem bestimmten Zeitpunkt herauskommen wird, und daß das fremde Patentamt eine weitere Hinausschiebung der Ausgabe des Patentes abgelehnt hat.

Es wurde ganz allgemein die Befürchtung ausgesprochen, daß unter diesen Umständen für deutsche Anmelder keine Möglichkeit sein werde, die Beschleunigung der Prüfung einer im Sinne des amerikanischen Patentgesetzes zu spät eingereichten Anmeldung durchzusetzen und somit die Erteilung eines gültigen Patentes zu ermöglichen. Da deutsche Erfinder sich häufig erst, nachdem die Prüfung des deutschen Patentamtes zu einem gewissen Abschluß gekommen ist (was oft länger als 12 Monate dauert) zur Anmeldung von Auslandspatenten entschließen können, war die Beunruhigung der deutschen Anmelder begreiflich.

Der Vortr. weist an Hand von neueren Entscheidungen nach, daß die Praxis des amerikanischen Patentamtes auch unter Zugrundelegung der neuen Rule of Practice Nr. 63 f die Erteilung gültiger Patente bei verspätet angemeldeten Patenten ermöglicht, da einerseits das deutsche Patentamt bereitwilligst die Erteilung von Patenten auf erteilungsreife Anmeldungen, falls erforderlich, zurückstellt und hierüber Bescheinigungen ausstellt und da andererseits das amerikanische Patentamt Deutschen gegenüber die neue Rule 63 f mit einer gewissen Liberalität zur Anwendung bringt.

#### H. Cahn I, Nürnberg: „Ausübungzwang bei Patenten“.

Während der § 11 des Deutschen Patentgesetzes vom 7. 4. 1891 einen indirekten Ausführungs- und Lizenzzwang durch die Möglichkeit der Zurücknahme des Patents zum Inhalt gehabt hat, erscholl der Ruf nach der Zwangslizenz auf den Kongressen der führenden Rechtsschutzverbände in Berlin, Köln, Nancy und Brüssel kräftigst. Allerdings war — zur Bekämpfung der Deutschen Chemischen Industrie — im Jahre 1907 in England der Ausführungszwang neu normiert worden, er wurde indes beim Londoner Kongreß (1912) sogar von englischen Sachverständigen mißbilligt. Im Widerspruch zu dem englischen System, wurde im Deutschen Gesetz vom 6. 6. 1911 festgelegt: „Verweigert der Patentinhaber einem anderen die Erlaubnis zur Benutzung der Erfindung, auch bei Angebot einer angemessenen Vergütung, so kann, wenn die Erlaubnis im öffentlichen Interesse geboten ist, dem anderen (jüngeren Erfinder) die Berechtigung zur Benutzung der Erfindung zugesprochen werden“. (Direkter Lizenzzwang.) Im Verhältnis zu den Angehörigen der Pariser Union haben die Erleichterungen des Unionsvertrages zu gelten. Sieht man von den Ausnahmefällen ab, die eine Zurücknahme des nicht ausgenützten Patents auch nach dem Gesetz vom 6. 6. 1911 rechtfertigen, so war die Quintessenz des letzteren, die Schäden des Ausführungszwangs im zwischenvölkischen Verkehr zu mildern. Die Berührungen der Vertrags- und Zwangslizenz sind bedeutsam. Zur Kennzeichnung der Grenzen beider und der Auswirkung des Neulandes werden Reichsgerichtsentscheidungen aus der chemischen, elektrischen, landwirtschaftlichen, Maschinenbranche usw. angeführt. Zumal die Begriffe: öffentliches und wirtschaftliches Interesse, Monopolstellung des älteren Erfinders, Abhängigkeitspatent, Pionierpatente, Blockier- und Defensivpatente, Gewährung von Zwangslizenzen im Wege einer temporären Verfügung, Eventuallizenzen, werden an der Hand der Judikatur (Patentamt und R. G.) sowie Literatur kritisch durchgesprochen. Der Möglichkeit beschränkten Zuspruchs der Zwangslizenz, der Gewährung der Fabrikation in fremden Werkstätten, der Aufwertung der Zwangslizenzzulizenzen, wird gedacht. Hernach gelangen der Deutsch-Amerikanische Staatsvertrag und die Stellung des höchsten Deutschen Gerichtshofs zu ihm, die Staatsverträge mit der Schweiz usw. zur Erörterung. Resigniert werden der Eingriff Amerikas (1917), unter anderem in die Deutschen Chemischen Patente, die Art. 306 u. 310 des Versailler Vertrags, die Auswirkung dieser Maßnahmen und jetzige Rechtslage beleuchtet. Vor allem werden die Konsequenzen der Washingtoner Konferenz, die nunmehrige Stellungnahme des amerikanischen Präsidenten, die konziliante Haltung der Niederlande, die Bestrebungen der reichsdeutschen Abteilung der Internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz (niedergelegt in der Sitzung vom 15. 5. 1923, und gipflend in Aufhebung des Ausführungszwangs sowie Zulassung von Zwangslizenzen im inter-

nationalen Verkehr) anerkennend gewürdigt, und wird von der künftigen Erneuerung des Unionszwanges im Haag das Beste für den gewerblichen Verkehr der führenden Industriestaaten erhofft. Der Gedankengang mündet in zwei Thesen auf 1. Be seitigung des zwischenstaatlichen Ausführungszwanges, 2. Gewährung einer Zwangslizenz an nur den Inhaber eines abhängigen Patentes.

C. Hillig, Leipzig: „Benutzung von Namen und Wortzeichen zur Kennzeichnung technischer Gegenstände“.

Vortr. behandelt aus diesem umfangreichen Thema im wesentlichen nur den Abschnitt des drohenden Verlustes der durch Kennzeichnung technischer Gegenstände mit Namen- und Wortzeichen erworbenen Rechte und erörtert zunächst die Voraussetzungen, unter denen ein solcher Verlust eintreten kann, sodann die dagegen zu ergreifenden Maßnahmen, um zum Schlusse auf die Möglichkeit, solche zu Warennamen umgebildeten eingetragenen Zeichen zu löschen, einzugehen.

G. Danziger, Berlin: „Der neue Stoff im Sinne des Patentgesetzes“.

#### Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e. V.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. Popp, Frankfurt a. M., eröffnete die Sitzung und begrüßte die erschienenen Ehrengäste: Geheimrat Beck, als Vertreter des Reichsgesundheitsamtes, Kommerzienrat Ertheiler, als den Vorsitzenden des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler, sowie den Vertreter des Vereins deutscher Chemiker, Generalsekretär Dr. Schärf, die auch ihrerseits die Versammlung begrüßten. Die diesjährige Tagung war die fünfundzwanzigste des Verbandes. Dieselbe war von 42 Teilnehmern besucht. Nach Erstattung des Jahresberichts (s. S. 848) durch den Vorsitzenden, in dem besonders auf die Behandlung wirtschaftlicher Fragen durch den Vorstand hingewiesen wurde, und Erstattung des Kassenberichts wurde zu den Ausschußwahlen geschritten. Es wurden gewählt für 1926: Dr. Alexander, Berlin, Stellvertreter Dr. Kallis, Leipzig; Dr. Schmiedel, Stuttgart, Stellvertreter Dr. Hundershausen, Stuttgart; für 1926/27: Prof. Dr. F. Schmidt, Hamburg, Stellvertreter Prof. Vaubel, Darmstadt; Prof. Dr. Riechmann, Plauen, Stellvertreter Dr. Hoppe, München; Dr. A. Wendel, Magdeburg, Stellvertreter Dr. O. Wendel, Magdeburg; Dr. F. W. Sieber, Stuttgart, Stellvertreter Dr. Benian, Hamburg; Dr. Hirsch, Berlin, Stellvertreter Prof. Dr. Becker, Frankfurt a. M. Der Jahresbeitrag der ordentlichen Mitglieder wurde auf 12 R.-M. festgesetzt.

Sodann brachte G. Popp, Frankfurt, *Mitteilungen über die verschiedene Handhabung der Vorschriften für die Anstellung von Handelschemikern* und betonte die Notwendigkeit der strikten Einhaltung dieser Vorschriften.

H. Haupt, Bautzen: „Einige Eindrücke von einer Studienreise durch die Vereinigten Staaten“.

Vortr. betont eingangs, daß man nicht Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung, sondern nur Beobachtungen erwarten dürfe und spricht zunächst über den Verkehr und die Verkehrsmittel, Eisenbahn und Automobil, und hebt besonders die Leistungsfähigkeit der amerikanischen Bahn hervor. Eine Eigentümlichkeit derselben sind die Kühlwagen, die zu Hunderten täglich für den Nahrungsmittelhandel verkehren und wesentlich zur Verbilligung leichtverderblicher Nahrungsmittel in den Großstädten beitragen. Die Mechanisierung der amerikanischen Industrie (Ford-System) fällt besonders auf. Dann kommt Vortr. auf hygienische Fragen, besonders die der Trinkwasserversorgung zu sprechen. Der Vorgang der Reinigung ist im allgemeinen folgender:

Das Fluß- oder Seewasser gelangt in ein Mischgerinne; vor dessen Durchfluß wird es mit Kalkmilch versetzt. Nach Passieren des Mischgerinnes erhält das Wasser einen Zusatz von Eisensulfat und bleibt dann in ungeheuren Zementabsitzbecken 34 Stunden sich selbst überlassen. Nun wird es durch Wassermesser genommen und mit einer dem Verschmutzungsgrad angepaßten Lösung von Aluminiumsulfat versetzt. Das Aluminiumhydroxyd reißt bei der Ausflockung alle kolloiden Unreinigkeiten mit zu Boden. Das Wasser geht hiernach durch Schuell-

filter. Für die Millionenstadt St. Louis haben die Filter eine Gesamtleistung von 720 000 cbm in 24 Stunden.

Das filtrierte Wasser zeigt in dicker Schicht eine grünliche Färbung, ist aber völlig klar. Bevor es zu den Hochdruckpumpstationen gelangt, wird es mittels flüssigem Chlor desinfiziert, welches genau dosiert dem Wasser zugeführt wird. Die Verteilungseinrichtungen sind silberplattierte, die Schwimmer aus Hartgummi. Im allgemeinen gibt man etwa 4–6 engl. Pfund Chlorgas auf eine Million Gallons Wasser zu und erreicht dadurch ein nahezu keimfreies Wasser. Während im Rohwasser drei- bis viermalhunderttausend Keime, im filtrierten Wasser immer noch 6–20 000 Keime in 1 ccm Wasser enthalten sind, zeigt das gechlortete Wasser noch 3–4 Keime in 1 ccm. Als bester Prüfstein, ob nicht etwa ein Überschuß von Chlor vorhanden ist, gilt die Geschmacksprobe. Nicht überall benutzt man zur Fällung Kalk und Eisensulfat. In vielen Fällen wird lediglich Kalk und Alaun verwendet. In den Gruppenwasserwerken von East St. Louis, welche einen Teil des Staates Illinois mit Wasser versorgen, verwendet man zurzeit 200 englische Pfund einer Mischung von Alaun und Kalk auf 20 Millionen Gallons Wasser, und läßt sechs Stunden absitzen. Die 18 Filter, über welche das Wasser dann genommen wird, werden alle 24 Stunden gespült. Jeder Filter hat einen Inhalt von 750 000 Gallons Wasser. Die Erzeugung von Reinwasser in diesem Wasserwerk beträgt täglich 20–21 Millionen Gallons. Die Filter werden täglich gespült und die auf ihnen abgesetzte Schlammmasse beträgt bei einer überstauten Wasseroberfläche von etwa 12 Fuß nicht weniger als 3–4 Fuß. Der Verlust an Wasser, der durch die Spülung der Filter mit Reinwasser entsteht, beträgt etwa 6 % des erzeugten Reinwassers.

Von besonderem Interesse dürfte noch sein, daß die Stadt Rochester im Staate New York seit vier Jahren ihrem Trinkwasser Jodkalium zusetzt, wofür sie jährlich 3000 Dollar aufwendet. Über den Erfolg habe ich leider nichts Näheres in Erfahrung bringen können.

Vortr. kommt auf die Abwasserbeseitigung zu sprechen, die stellenweise noch darniederliegt. Es besteht allgemein das Bestreben, die Industrie von den kostspieligen Einzelkläranlagen zu entlasten; die Industrieabwasser werden deshalb fast überall mit den städtischen Abwässern gemeinsam geklärt.

Die größte Umwälzung auf dem Gebiete der gesamten Abwasserbeseitigung ist die Einführung des Belebtschlammverfahrens (activated sludge process). Nachdem Clark und seine Mitarbeiter Adams und andere vierzehn Jahre lang in Lawrence Mass. dieses Verfahren ausprobiert haben, hat nunmehr die Stadt Milwaukee eine Riesenanlage mit einem Aufwand von 8 Millionen Dollar errichtet. Trotz dieser hohen Anlagekosten soll sich das Verfahren billiger stellen als die bisherige Abwasserreinigung mittels Emscherbrunnen oder Faulbecken und nachfolgender Oxydation auf biologischen Tropfkörpern. Die Anlage ist von Hatton und seinen Mitarbeitern erbaut und bedeckt einen Raum von 151 englischen Quadratmeilen. Es werden täglich 135 000 cbm Abwasser gereinigt. Die Vorreinigung muß in aller sorgsamster Weise erfolgen durch Rechen, Sandfang und rotierende Siebtrommeln. Dem so vorgereinigten Wasser wird nun feinverteilt Druckluft zugeführt, wodurch sich in dem Abwasser die luftliebenden Organismen entwickeln, so daß es nicht zu den sonst im Abwasser üblichen Fäulniserscheinungen und Reduktionsprozessen kommen kann.

Das Abwasser gelangt alsdann in große Absitzbecken, wo sich der belebte Schlamm niedersetzt, während das über ihm stehende Wasser klar, geruchlos und nicht mehr faulnisdürig abfließt. Mit einem Teil dem Schlammes wird das neu in die Absitzbecken eintretende mechanisch vorgereinigte Abwasser geimpft, so daß die Organismen eine große Vermehrung erfahren, und die Schmutzstoffe aus dem neu hinzukommenden Abwasser gewissermaßen herausgefressen werden.

Der überschüssige Schlamm gelangt in Schlammabsitzbecken und wird dort nochmals intensiv belüftet, um ihn für die nun folgende Vakuum-Filtration geeignet zu machen. Nachdem die Luft aus dem Schlamm entwichen ist, werden ihm vor der Filtration auch noch besondere Zusätze von Chemikalien gemacht. Der auf den Vakuum-Siebtrommeln von 93 % Wassergehalt bis auf 85 % entwässerte Schlamm wird alsdann in einem horizontalen Drehofen, der ähnlich den für die

Zementfabrikation üblichen konstruiert ist, bis auf 10 % Wassergehalt herab getrocknet. Die Befeuerung des Drehofens ist eine gewöhnliche Kettenrostfeuerung. Die beim Trocknen entstehenden Abgase werden unter den langen Kesseln völlig ausgenutzt, so daß die abgesaugte Abluft geruchlos ist.

Der völlig sterile Trockenschlamm stellt ein hochwertiges Düngemittel mit mindestens 6 % Stickstoffgehalt dar. Das schwarze Pulver ist gut streubar und kostet 20 Dollar für die Tonne. Die Einnahmen aus dem erzeugten Dünger werden somit in Milwaukee (mit 600 000 Einwohnern) und zahlreichen Gerbereien auf täglich 3000 Dollar geschätzt.

Durch dieses Verfahren hofft man, den bisher wundesten Punkt aller Abwasserbeseitigung, nämlich die Schlamfrage, einer endgültigen Lösung entgegengeführt zu haben. Fraglich erscheint nur, ob das Düngemittel — durch das allein die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gesichert ist — auch dann genügenden Absatz finden wird, wenn sämtliche Großstädte es erzeugen. Immerhin sollten die deutschen Großstädte, die nicht genügend Platz für gute Schlammbeseitigung haben, ihr Augenmerk dem neuen Verfahren zuwenden. In Deutschland hat sich die bekannte deutsche Abwasserreinigungsgesellschaft Wiesbaden die Mithilfe hervorragender amerikanischer Abwasserfachleute gesichert, um einwandfreie Anlagen nach diesen Verfahren errichten zu können.

Die amerikanische Nahrungsmittelkontrolle ist überaus streng. Die Zentralkontrolle in Washington wird vom Chemistry Bureau, das einen Teil des Ackerbauministeriums bildet, ausgeübt. Hier arbeiten unter Führung von Dr. Brown 300 Chemiker in verschiedenen Abteilungen zum größten Teil rein wissenschaftlich. Die Anstalt entspricht unserem Gesundheitsamt und Materialprüfungsamt zusammen. Sie ist beteiligt am Überwachungsdienst für den Bundesdistrikt Columbia und übt gleichzeitig die Bewachung der Wasserversorgung auf sämtlichen Schiffen und Eisenbahnen der U. S. A. aus.

Die Nahrungsmittelkontrolle selbst wird von den einzelnen Staaten durchgeführt, und die Laboratorien sind zum Teil in den staatlichen Gebäuden selbst untergebracht, so z. B. das Laboratorium in Boston Mass., das unter der Leitung von Dr. Clark, dem Erfinder des aktivierten Schlammverfahrens, steht, in dem herrlichen Marmorspalast des Regierungsbüros.

Wenn man die Bibliothek dieser Laboratorien sieht, so fällt es auf, wie viele deutsche grundlegende chemische Werke z. B. Beilstein und andere ins Englische übertragen worden sind und zu dem Rüstzeug des dortigen Chemikers gehören.

Die Institute selbst sind ausgezeichnet ausgestattet, weit besser als manche Universitätslaboratorien, die zum Teil, z. B. das chemische Institut der Washington-Universität in St. Louis, etwas veraltet in der Ausstattung sind.

Ein ganz besonderes Verdienst hat sich das amerikanische Ackerbauministerium durch die Herausgabe von billigen kleinen Schriften über alle möglichen Gebiete der Nahrungsmittelhygiene sowie der Untersuchungsmethoden der einzelnen Nahrungsmittel erworben. Diese Schriften werden immer wieder nach dem neuesten Stande der Wissenschaft revidiert. Sie wurden früher kostenlos, jetzt zum Selbstkostenpreis des Druckes, für 10—20 Cts., an die Bevölkerung abgegeben und in großem Maßstabe allenthalben verbreitet, — ähnlich wie die Merkblätter des Reichsgesundheitsamtes, nur mit dem Unterschiede, daß sich diese Schriften einer viel größeren Verbreitung in der Bevölkerung erfreuen. Die Folge dieser Aufklärungsarbeit ist, daß anscheinend neuerdings in Amerika weit mehr Rohstoffe für die Nahrungsmittelindustrie in den Privatlaboratorien untersucht werden, als es bei uns der Fall sein dürfte.

Zum Schluß betont Vortr. noch die überaus freundliche Aufnahme, die er in allen Teilen, sowohl in den wissenschaftlichen Instituten, als auch in den Fabriken allgemein gefunden hat.

E. Schiller, Schweinfurt: „Beiträge zur Ätiologie der Dürrener Rinderkrankheit“.

Vortr. gibt eine kurze Darstellung der in der Berliner tierärztlichen Wochenschrift 1924 von Dr. Lothes und Dr. Profé erscheinenden aufsehenerregenden Veröffentlichung

„Zur Ätiologie der Dürrener Rinderkrankheit“, einem im großen Umfang im Rheinland auftretenden Milchkuhsterben, von dem die anderen Nutztiere verschont blieben.

Nach den Arbeiten einer Reihe Autoren (Dr. Lothes und Dr. Profé, Stockmann, Eickmann) wurde als Ursache eine Vergiftungsscheinung durch Fütterung von mit „Trichloräthylen extrahiertem Sojaschrot“ gefunden. In Unterfranken wurde die Krankheit in Mariaburghausen, Bimbach, Heitstedter Hof konstatiert, außer Gütern in Oberbayern. Verfasser beschreibt die für die Fälle in Bayern wie im Rheinland gleich auftretenden pathologischen Erscheinungen.

Durch umfassende Untersuchungen, auch von anderen Mitarbeitern, wurde nachgewiesen, daß der Krankheit bakteriologische Infektionserscheinungen nicht zugrunde lagen. Kinzel und anderen Verfassern entgegen, wird die Ursachenerklärung der Krankheit nicht der Vitaminarmut, d. h. einer Art „Avitaminose“, wonach das lebenswichtige Vitamin A im extrahierten Schrot fehle, zugrunde gelegt, sondern auf eine Giftwirkung aller hocheiweißhaltigen Kraftfuttermittel bei übermäßig starker Fütterung zurückgeführt, indem wie bei der Sojabohne im tierischen Organismus der Milchkuh giftwirkende Eiweißabbauprodukte entstehen. Diese Annahme wird durch Tierversuche erhärtet.

Frihere Arbeiten von Schmidt, Kellner, Busse und Mitarbeiter, Lohmann, Abderhalden, Osborne, Thompson, Zaleski, Neuberg, E. Fischer und Mitarbeiter, Hammarsten, werden herangezogen, die auf den physiologischen Stoffwechselprozeß beim Vergiftungsvorgang der Sojabohnenfütterung eingehen und nachgewiesen haben, daß giftige Beimengungen im Sojabrot nicht vorliegen. Nach umfassenden Untersuchungen aller vorliegenden Sojaschrotproben wird nachgewiesen, daß dieselben bis aufs äußerste vom Öl extrahiert sind, so daß die giftwirkenden Eiweißarten im Gehalt sehr erhöht erscheinen. Eine eigentliche Vergiftung ist durch das Trichloräthylen nicht in der Sojabohne gegeben.

Nach einer Reihe Untersuchungen, die weiterhin fortgesetzt werden, wird nach der Schlußfolgerung Schmidts, veranlaßt durch Kellners Rationierungsrichtlinien, erneut die Forderung gestellt, alle Eiweißkraftfutter an Milchkühe mit größter Vorsicht, nur in geringen Mengen als Beifutter nach Normen von Rindfutterungsversuchen der einzelnen Überwachungsstationen zu gebrauchen.

#### Jahresbericht 1925.

Unser Verband begeht heute ein Jubiläum insofern, als diese Mitgliederversammlung die 25. seit seinem Bestehen ist. Während das erste Mitgliederverzeichnis, das im Jahre 1896 gedruckt wurde, nur 82 Mitglieder aufwies, zählt der Verband heute 178 Mitglieder.

Unser stolzes und angesehenes Band, die Zeitschrift für öffentliche Chemie, mußten wir unter dem Druck der Verhältnisse aufgeben und Anschluß an den größeren Verband aller Chemiker, den Verein deutscher Chemiker, suchen, der uns in freundlicher Weise aufgenommen hat, und bei dem wir uns unter Wahrung unserer Selbständigkeit im übrigen besonders dadurch wohlfühlen, daß die Geschäftsführung des Vereins unsere Bestrebungen unterstützend, kräftig für unsere Interessen eintritt.

Das abgelaufene Jahr hat für die Verbandsleitung eine Menge Arbeit gebracht und doch ist es nicht gelungen, mehrere der auch schon auf der vorigen Hauptversammlung berührten Fragen und Bestrebungen zum Abschluß zu bringen.

Die Frage der Stellvertretung der Handelschemiker ist immer noch in der Schwere. Nach dem von dem juristischen Beirat des Vereins deutscher Chemiker, Justizrat Dr. Hillig, abgegebenen Gutachten gibt der § 47 der Gewerbeordnung der Behörde, welche die Konzessionierung oder Anstellung zu erklären hat, also hier den Industrie- und Handeskammern, das Recht im einzelnen Fall eine Stellvertretung der beeidigten und öffentlich angestellten Handelschemiker zu bestimmen, jedoch mit der Beschränkung, daß für jeden einzelnen Fall der Behinderung eines vereidigten Chemikers durch Krankheit oder Abwesenheit, die Bestellung des Vertreters erfolgt, und daß die Funktion des Stellvertreters erlischt, sobald die Behinderung für den Vertretenen wegfällt. Unser Wunsch, darüber hinaus eine allgemeine Stellvertretung zu erreichen, ist

mit der gegenwärtigen, gesetzlichen Lage nicht vereinbar. Dr. Hillig führt aus: „Die Vereidigung eines Chemikers verleiht ihm stets einen öffentlichen Charakter, ähnlich wie z. B. dem Notar. Dieser, von dem Vertrauen der Allgemeinheit getragene, Charakter verliert aber sofort an Gewicht, wenn ganz oder für gewisse Funktionen Angestellte mit derselben Wirkung tätig sein können. Deshalb kennt auch die Notariatsordnung sowohl wie die Rechtsanwaltsordnung nur die Stellvertretungsbefugnis im engeren Sinne, d. h. für die Zeit der Behinderung durch Krankheit oder längere Abwesenheit.“

Wir sind hiernach zunächst gezwungen, uns mit der durch den § 47 der Gewerbeordnung gegebenen Möglichkeit zu begnügen. Viele unserer Kollegen haben einen Ausweg dadurch gefunden, daß sich mehrere in einem Laboratorium vereinigt haben, so daß die gegenseitige Stellvertretung leicht ohne weiteres eintreten kann. In anderen Fällen verfahren die Kollegen wie die Ärzte. Besonders schwierig liegen die Verhältnisse nach wie vor in Hamburg. Ein Ausweg aus der dort gegebenen Schwierigkeit ist meines Wissens bisher nicht gefunden worden.

Eine andere Frage, welche uns auch schon früher beschäftigte, war die Zuständigkeit der Handelschemiker als Probenehmer. Bekanntlich sollen die Handelschemiker nach der von den Handeskammern gegebenen Auskunft im Verzeichnis der Probenehmer der Handeskammern an erster Stelle geführt werden und es ist keine Frage, daß die von den amtlichen Handelsvertretungen beeidigten und öffentlich angestellten Handelschemiker berechtigt sind, aus der zu untersuchenden Ware selbst die zur Untersuchung bestimmten Proben zu entnehmen, und verpflichtet sind, dabei etwa besondere Probenahmeverordnungen zu beachten. Soweit für bestimmte Waren aber besondere Vorschriften bestehen, legen die Handeskammern Wert darauf, daß eine besondere Prüfung der Sachkenntnis und besondere Vereidigung als Probenehmer stattfindet. Da dies im allgemeinen keine Schwierigkeiten macht, haben wir gegen diese Handhabung keinen Einspruch erhoben. Nicht anerkannt werden kann aber die Stellungnahme der Handelskammer Kassel, daß der vom Handelschemiker geleistete Eid nicht diejenigen Fälle decken soll, in denen er Proben zieht, die nicht von ihm, sondern von einem anderen untersucht werden sollen. Diese Auslegung findet in der Verordnung keine Stütze und entspricht auch nicht der Übung, welche seither allgemein in dieser Beziehung geschah.

Mehrere Erörterungen fanden statt betreffend die Auslegung der Vorschriften für die Beeidigung von Handelschemikern. Über diese Frage soll gesondert berichtet werden.

In dem Entwurf zu dem neuen Futtermittelgesetz war in § 8 vorgesehen, daß Schiedsanalysen nur durch die landwirtschaftlichen Versuchsstationen ausgeführt werden dürften. Gegen die dadurch ausgesprochene Zurücksetzung der öffentlich angestellten Handelschemiker haben wir in Gemeinschaft mit dem Verein deutscher Chemiker und der Vereinigung der an der Untersuchung von Futter- und Düngemittel beteiligten Kollegen eine Eingabe an den Reichsminister für Ernährung und Landwirtschaft gerichtet und erreicht, daß unsere Kollegen mit denen der Versuchsstationen gleichgestellt werden.

Die Vereinigung der Handelschemiker in Danzig hat sich beschwerdeführend an uns gewandt, weil die Dozenten für Chemie an der dortigen Technischen Hochschule regelmäßig Handelsanalysen übernehmen und ihre Leistungen als hochwertiger erklären als diejenige der im freien Beruf Stehenden. Es wurde dabei auf ein Rundschreiben des Vereins deutscher Chemiker verwiesen, in welchem gesagt wurde, daß wenn der Auftraggeber sich an einen Hochschullehrer wende, er damit seine Ansicht kundgäbe, eine besonders hochwertige Leistung zu beanspruchen. Dieses Rundschreiben war allerdings unglücklich abgefaßt und geeignet, die Stellung der öffentlichen Chemiker zu schädigen. Es soll bei gegebener Gelegenheit eine entsprechende Richtigstellung stattfinden.

Bei der Regelung der Gebührenfragen hat unser Verband, als Mitglied der Gebührenkommission, lebhaft Anteil genommen, besonders auch bei den Verhandlungen mit den Vertretern der landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Über diese Anlässe wird der Vorsitzende der Gebührenkommission Ihnen gesondert berichten (s. S. 797).

Sehr zahlreich waren die Klagen mehrerer Kollegen über Minderbewertung ihrer Gebührenrechnungen durch die Gerichte, besonders bezüglich des Honorars bei der Wahrnehmung von mündlichen Verhandlungen. Hier kann in Strafsachen nach dem Gebührengesetz nicht der übliche Preis entsprechend § 4 beansprucht werden, sondern nur die allgemeine Gebühr nach § 3 der Gebührenordnung für Zeugen und Sachverständige, oder in Preußen die Gebühr nach den Gebührensätzen für Medizinalbeamte und Chemiker von 1909. In Zivilprozessen dagegen kann eine Vereinbarung stattfinden, die aber zweckmäßig schon bei Beginn der Verhandlung geschieht, denn nachträgliche Forderungen begegnen in der Regel dem Widerstand der unterliegenden Partei.

Mehrere Kollegen fragten wegen der Möglichkeit einer Haftpflichtversicherung für Berufsfehler an. Dasselbe mußte erwähnt werden, daß auf unserer Hauptversammlung in Plauen der Entschluß gefaßt wurde, im Interesse des Ansehens des Standes von einer allgemeinen Empfehlung einer solchen Versicherung absehen zu sollen und es dem einzelnen zu überlassen, die von der Oberrheinischen Versicherungs-Gesellschaft in Mannheim gegebene Möglichkeit zu benutzen. Ein in dieser Beziehung interessanter Fall traf bei einer Analyse von Thomasmehl die Anwendung von Ammoniak, das 0,3% Wasserglas enthielt und bei Nichtbeachtung dieser Verunreinigung zu hohe Resultate lieferte. Der benachteiligte Auftraggeber wollte den Chemiker für den Schaden verantwortlich machen und dieser versuchte auf den Lieferanten des Ammoniaks zurückzugreifen. Nach der von uns gegebenen Auskunft war der Lieferant ersetztverpflichtig, denn er hatte chemisch reines Ammoniak als Reagens zu liefern und nicht technisch reines Ammoniak. Allerdings kann der Analytiker von der Prüfung seiner Reagenzien nicht entbunden werden. Es wäre ratsam, daß die Kollegen beim Bezug von Reagenzien ihren Lieferanten stets den Reinheitsgrad genau vorschreiben.

Mehrere Besprechungen hatte die Verbandsleitung mit Vertretern des Bundes angestellter Akademiker technisch-wissenschaftlicher Berufe e. V., welche über den Schiedsgerichtsvertrag hinaus den Abschluß eines örtlichen Tarifvertrages für den Rhein-Main-Bezirk anstrebten, um dadurch den von uns seinerzeit abgelehnten Tarifvertrag dennoch zu erreichen. Der Vorschlag des Bundes vom 8. 1. 1924 ging dahin, für das 1. Berufsjahr als Mindestsatz 260.— R.-M. steigend bis zum 5. Berufsjahr auf 375.— R.-M. pro Monat festzusetzen. Nach Anhörung der für die regionale Regelung in Betracht kommenden Laboratoriumsinhaber haben wir den Abschluß eines solchen Tarifvertrages abgelehnt mit der Begründung, daß die Verhältnisse in den einzelnen Laboratorien zu verschieden seien, und der Schaden schließlich bei den Arbeitnehmern liegen würde, wenn die Einstellung eines in schwieriger Lage (nur teilweise Brauchbarkeit [Karenzzeit] oder vorübergehende Beschäftigung ohne Einarbeitungsmöglichkeit) befindlichen Chemikers aus finanziellen Gründen unter dem Zwang des Tarifvertrages unmöglich gemacht würde. Der Bund wollte daraufhin einen Schlichtungsausschuß, bzw. ein Schiedsgericht berufen, das aber mangels eines konkreten Falles nach unseren Abmachungen nicht in Wirksamkeit treten konnte. Die Angelegenheit wurde daher vorläufig ad acta gelegt.

Im abgelaufenen Jahr fand auch ein Schiedsgericht statt, welches von einem Kollegen gegen einen andern auf Grund des § 6 Ziff. 3 unserer Satzungen berufen worden war. Die dem Beklagten durch das Ehrengericht ausgesprochene Belohnung wurde abgelehnt, jedoch die rechtzeitige Berufung an den Ausschuß versäumt. Die Angelegenheit beschäftigt den Ausschuß zurzeit noch.

Die Vorarbeiten für das geplante Normenbuch sind im Gange und Prof. Vaubel und ich bitten die Kollegen um weitere Unterstützung dieses Planes.

Unsere Beziehungen zu anderen Kollegenverbänden, namentlich zu dem Verein deutscher Nahrungsmittelchemiker, den Schweizer analytischen Chemikern, der Deutschen Bunsengesellschaft, sowie zu wirtschaftlichen Verbänden, wie dem Bund deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler, dem Bund deutscher Kalkwerke, dem Reichsbund deutscher Technik, sind die alten guten geblieben, und wir haben nach Möglichkeit den Einladungen dieser Verbände zu ihren Versammlungen durch Abordnung von Vertretern entsprochen.

**Achema IV Nürnberg 1925.**

Nach einer Pause von zwei Jahren ist die segensreiche Institution der Ausstellung für chemisches Apparatewesen wieder in die Tat umgesetzt worden. Während wir bei den ersten drei Ausstellungen von Jahr zu Jahr ein systematisches Wachsen feststellen konnten, so hatte der Umfang der Ausstellung diesmal sprungweise mehr als die doppelte Größe erreicht, ein Beweis, wie sehr in der Zwischenzeit gearbeitet worden ist und wie der Gedanke der Ausstellung, sowohl in den Kreisen der aktiven Interessenten, der Aussteller und der passiven Interessenten, der Besucher, festen Fuß gefaßt hat. Während die Ausstellung in Hamburg einen Flächenraum von 1500 qm bedeckte, ist die genutzte Ausstellungsfläche in Nürnberg auf ungefähr 3500 qm gestiegen. Aus den folgenden Ausführungen soll es ersichtlich werden, daß nicht nur der Umfang der Ausstellung gewachsen ist, sondern auch die Qualität des Gebotenen und daß der zeitliche Sprung 1922/1925 auch gekennzeichnet ist durch sprunghafte Fortschritte auf allen Gebieten, die die Ausstellung umfaßt. —

Um zur Beschreibung der Ausstellung selbst überzugehen, soll vor allem auf eine kleine, aber bedeutsame Gruppe aufmerksam gemacht werden. In der Mitte der großen Halle ist ein sehr belehrender Aufbau aufgestellt worden, der die in unserer vaterländischen Erde vorkommenden Naturschätze zur Anschauung bringt: Steinkohle, Braunkohle, Kali, Eisen, Erze, Bauxit, Flußspat . . . damit dürfte die Reihe bald erschöpft sein. Vor einigen Wochen ist in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> über die Ausstellung des britischen Weltreiches berichtet und vor allem der unermäßliche Reichtum dieses Reiches an Naturschätzen aller Art hervorgehoben worden. Welch ein Unterschied! Dem Besucher wird unwillkürlich die Forderung klar werden, daß wir in Deutschland notwendigerweise Veredelungsindustrie haben müssen. Wir dürfen nicht in Rohstoffen wüsten, wir müssen die von der Natur gebotenen, leider auch so kargen Schätze bis zum letzten ausnutzen und in hochveredelter Form in den Verkehr entlassen. Die chemische Industrie, die größte der deutschen Industrien, braucht zu diesem Zwecke Werkzeug. Je entwickelter das Werkzeug, desto höher die Erzeugnisse. Wir finden in der Ausstellung, daß die darin vertretenen, recht heterogenen Zweige der Apparateindustrie den Ansprüchen ihrer Auftraggeberin, der chemischen Industrie, das Beste an Werkzeug geliefert haben.

Vor allem ist für den Chemiker die Wahl des Materials, aus dem seine Apparate gebaut sein müssen, von größter Bedeutung. Die Angriffe von Säuren und Basen, von ölichen Flüssigkeiten, von Feuergasen und Dampf aller Temperaturen und Spannungen, von elektrischem Strom erfordern jeweils besondere Baustoffe. Eine ganze Reihe neuer Materialien ist wieder vorgeführt. Von früheren Ausstellungen sind die säurefesten Stahllegierungen und der säurefeste Guß (Thermisilid) der Firma Krupp wohlbekannt. Diese Firma zeigt heuer eine Reihe neuer Verwendungen dieses Materials. Außerdem bereits früher bekannten Anwendungen für Kessel, Rohre, chirurgische und sonstige Instrumente ist dieses wertvolle Material durch Vervollkommenung seiner Bearbeitungsmethoden schlechthin für alle Zwecke verwendbar, die Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure und Schwefelsäure verlangen. Gegen Salzsäure ist auch das erwähnte Thermisilid brauchbar. Pumpen aus diesem Material stellt die Amag-Hilpert-Pegnitzhütte aus. Besonders interessiert die Herstellung von Bierfässern aus V2A-Stahl, ferner die nahtlosen gezogenen Rohre aus demselben Stahl. Eine unverbindliche Anfrage ergab, daß der einstmals so teure Stahl im Preise nur etwa 2-3 mal so teuer ist wie der gewöhnliche und somit infolge seiner Haltbarkeit auch für weniger wertvolle Apparate in Frage kommen kann. — Säurebeständigen Guß stellt auch die Maschinenfabrik Eßlingen aus (Si-Guß), insbesondere in seiner Anwendung auf Kreiselpumpen, Rohre, Kessel, Konzentrationsschalen, Tröge usw. Sehr beachtet sind auch die säurebeständigen Röhrenheizkörper. Ferner tritt auch die Rheinische Eisengießerei und Maschinenfabrik A.-G., Mannheim als Erzeugerin von säurebeständigem Ferro-Silicium-Guß in Erscheinung. Ein ähnliches Material wie V2A-Stahl ist das Mokelmetall, das ebenfalls ausgestellt ist. Wo säurefester

Stahl und ebensolches Gußeisen nicht ausreicht, muß auf Emailleapparate zurückgegriffen werden, die z. B. durch Paul Schütze u. Co., A.-G., Oggersheim, vertreten sind. Auch das Blei wird seine Stellung, insbesondere in Schwefelsäure erzeugenden und verarbeitenden Betrieben beibehalten. Eine umfangreiche Ausstellung bietet diesmal das Werk Halsbrücke der Staatlich-Sächs. Hütten- und Blaufarbenwerke: Zentrifugalpumpen aus Bleiguß, bei denen die Welle innerhalb des Pumpenkörpers homogen verbreit ist, Rührwerkessel, Armaturen, Bleirohre in allen Abmessungen usw. Andere Bleiapparate stellt, die Bleiindustrie A.-G. Freiberg aus, ferner Bleiwerk Goslar G. m. b. H. Die gleichen Zwecke wie Blei verfolgt als Apparatebaumaterial Gummi. Die Firma Franz Clouth, Rheinische Gummiwarenfabrik A.-G. Köln-Nippes, stellt außer sonstigen kleineren Gummigegenständen, wie Rohren, Platten, Stäben usw. auch eine Zentrifuge mit vergummierter Trommel aus, ebenso vergummierte Zentrifugalpumpen und ähnliches. Diese Bekleidung schützt die Apparate gegen Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, schwache Laugen, Chlorzinnlösungen, aktiven Sauerstoff. Ebenso sind die Kautschukwerke Dr. H. Traun, Naumburg, mit ihren Erzeugnissen, Waschläufen, Hähnen, Röhren, Zentrifugentrommeln vertreten.

Zum erstenmal erscheinen die von J. Wirth erfundenen Haveg-Apparate in der Öffentlichkeit. Sie bestehen aus in Bakelitemasse eingebettetem Asbest und sind in verschiedenen Formen bereits ausgeführt. Die Zukunft wird lehren, wie sich dieses schöne Material, das zum großen Teil aus heimischen Rohstoffen, und zwar aus den der Stein- und Braunkohle entstammenden Phenolen hergestellt ist, in den einzelnen chemischen Betrieben bewähren wird. — Ein besonders schönes, aber auch sehr teures Apparatebaumaterial ist das reine Nickel, das von der Firma Berndorfer Metallwarenfabrik, Arthur Krupp A.-G. in Form von Kesseln, Schalen, Rohren, Stangen usw. ausgestellt wird. — Das Aluminium, das ja so vielfach Verwendung findet, und über dessen Brauchbarkeit in der letzten Zeit eine eingehende Rundfrage in der Industrie veranstaltet wurde, ist nur durch die Aluminium-Spritgußwerke, Nürnberg, vertreten.

Ein Baumaterial, das bis jetzt ebenfalls noch nicht bekannt geworden ist, ist Schmelzbasalt, der von der Firma Schmelz-Basalt A.-G., Linz/Rh. hergestellt und von C. H. Borrman, Essen ausgestellt wird. Der Schmelzbasalt ist reiner geschmolzener Naturbasalt, hart, sehr druckfest, säure- und alkali-beständig und deshalb dem Verschleiß wenig ausgesetzt. Man kann neugierig sein, wie sich dieses Material in der chemischen Industrie einführen wird. — Die feuerfesten Materialien sind diesmal reicher vertreten als auf den bisherigen Ausstellungen. Thonwerk Biebrich A.-G. hat einen Ausstellungsstand, der in origineller Weise durchweg aus eigenem Material, und zwar besonders aus Füllkörpern und Formsteinen zusammengebaut ist. Daneben erscheinen auch Retorten, Muffeln, Ausfütterungsplatten usw. Das Stella-Werk A.-G. vorm. Willisch & Co., Bergisch-Gladbach, Köln, stellt insbesondere säurefestes Steinmaterial aus. Von großem Interesse ist ein Wasch- und Absorptionsturm, aus einzelnen ineinandergeschichteten konzentrischen Türen bestehend, ein transportabler Schmelzofen u. a. Das Annawerk, Schamotte- und Tonwerk A.-G., Oeslau b. Coburg, bringt in erster Linie Gegenstände aus säurefestem, braun glasiertem Steinzeug, wie Kondensationsgefäß für Salzsäure, Türme, Schalen, Wannen usw. — Dykerhoff & Wildmann A.-G., Biebrich/Rhein, stellt Erzeugnisse aus säurebeständigem Beton, den sie Prodorit nennt, aus. — Die Staatliche Porzellanmanufaktur hat diesmal eine große Sammlung von unglasierten Filterkörpern ausgestellt, die sowohl in Form von Tiegeln und Trichtern für Laboratoriumszwecke, als auch in Form von Platten für großtechnische Filterzwecke Verwendung finden können. Daneben, die bereits früher gezeigten Gegenstände aus Porzellan, wie Schalen, Wannen, Rohrschlägen, Destilliergefäße, Röhren usw. Besonders interessiert auch eine heizbare Nutsche, sowie eine Nutsche mit auswechselbarem Sieb oder porösen Schalen. — Keramische Filterplatten stellt das Deutsche Filterwerk Kom.-Ges. Meyer & Co., Meißen/Elbe aus. — Isoliermaterial für Wärme und Kälte bringt C. & E. Mahla, Nürnberg.

Graphit als Baumaterial für Rohre und Platten, ferner als Material für Elektroden, Kohlebürsten, Elementstäbe stellt Dr. Albert Lessing, Nürnberg, aus. Bemerkenswert sind insbeson-

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 664 [1925].

dere die Elektroden in den größten Ausmaßen für Carbid- und Stahlöfen.

Die Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg, die große heimische Firma der Tagungsstadt hat das Modell eines Schraubenschauflers und ferner ein großes Modell der Verladeanlage Bruckhausen ausgestellt, das sozusagen den Inbegriff der Transportanlagen, welche diese Firma baut, darstellt. Es ist zu bedauern, daß gerade Transportanlagen, die für jeden Betrieb so wichtig, zuweilen von ausschlaggebender Bedeutung sind, sonst auf der Ausstellung nicht vertreten sind. Leider hat auch die M. A. N. von ihren Erzeugnissen nichts weiter gezeigt außer Zeichnungen verschiedener Projekte und ausgeführter Anlagen. — Von andern Fördermitteln sind Pumpen aller Art ausgestellt, wie ja bereits bei der Besprechung der einzelnen Baumaterialien erwähnt. Klein, Schanzlin & Becker A.-G., Frankenthal, zeigen insbesondere eine Hochdruckkessel-speisepumpe mit mehreren Druckstufen, die es ermöglicht, gleichzeitig Kessel verschiedener Drucke von einem Aggregat aus zu speisen. Diese Pumpen erscheinen auf der Achema zum ersten Male. Daneben interessiert auch ein Schiebertopf neuer Konstruktion. — Die Firma Borsig bringt diesmal verschiedene für die chemische Industrie bedeutsame Apparate, unter denen vor allem die Ferraris-Säurepumpe erwähnt sei. Diese Pumpe benötigt ein besonderes Baumaterial, da als Zwischenglied zwischen dem Metall und der zu fördernden Säure Vaselinöl verwendet wird. Daneben sehen wir eine Reaktionsmaschine System „Buhtz“. In dieser sollen chemische Stoffe laufend quantitativ miteinander in Berührung gebracht werden, wobei sie gekühlt oder erwärmt werden können. Das hauptsächlichste Element dieser Maschine ist eine drehbare Scheibe, welcher durch ihre hohle Achse oder durch Zufluß über ihrer Mitte die Reaktionsstoffe zugeführt werden. — Dieselbe Firma stellt unter anderem auch Projekte von Anlagen zur Verwendung von Silicagel für Adsorptionen aus. —

Die Bamag-Meguin A.-G. stellt neben einer betriebsmäßigen Anlage zur Ammoniakverbrennung System Dr. Frank-Caro, mehrere Modelle von Taifun-Rührwerken, ferner von Adsorptionsanlagen mittels aktiver Kohle nach dem Verfahren von Bayer und verschiedene Gaswerksapparate aus. — Andere Rührwerke und Dreiwalzenmaschinen zeigen Frigge & Welz, Mannheim. Knetmaschinen neuer Arten bringt Peter Küpper, Aachen, besonders solche mit rotierendem und ausfahrbarem Bottich. Hier interessieren besonders die verschiedenen Konstruktionen der Rührflügel. Werner & Pfleidner, Cannstatt, haben eine Anzahl ihrer altbewährten Knetmaschinen ausgestellt. — Von Zerkleinerungsanlagen fallen besonders auf die Konstruktionen der Rema, Rheinische Maschinenfabrik. Die ausgestellte Vacuum-Mahlanlage mit Ring- und Schleudergrillen wird jetzt in der Zeit, da die Kohlenstaubfeuerung im Mittelpunkt der Diskussion steht, besonderes Interesse der Fachgenossen finden. Recht sinnreich ist auch eine Faßpackmaschine der gleichen Firma. Andere Zerkleinerungsapparate stellt die Maschinenfabrik Fr. Gröpel, Bochum, aus. — Die Linde A.-G. zeigt verschiedene Kompressoren, die zur Gasverflüssigung dienen sollen. — Sehr anschaulich sind die ausgestellten Modelle der Trocknungsanlagen-A.-Gesellschaft, Berlin. Diese Firma baut außer den alten Plandarren insbesondere Walzentrockner für die Seifenindustrie und für die Kartoffeltrocknung. Der Trommeleinbau der Trockentrommeln dürfte in erfolgreiche Konkurrenz mit dem Zelleneinbau der Fa. Möller & Pfeffer, Berlin, treten, die ebenfalls Modelle ihrer Anlagen ausstellt. Eine neue Trockentrommel zeigt C. G. Mozer, Göppingen. — Zahn & Co., Berlin, stellten im Verbande der Borsigschen Ausstellung Modelle und Zeichnungen von Rohrverdampf- und Kristallisier-Anlagen, ferner eines Gaserzeugers aus. — Eine besonders schöne und umfangreiche Ausstellung bietet die Firma Wegelin & Hübner, Halle, die die großen Kosten nicht gescheut hat, um unseren Fachgenossen ihre altbewährten Filterpressen-Bauarten vorzuführen. Die Hochdruckpressen dieser Firma finden ja in der Paraffin-Industrie weitgehende Verwendung. Daneben werden Modell- und betriebsmäßige Ausführung eines Kelly-Filters besondere Beachtung finden. Dieser Apparat zeichnet sich dadurch aus, daß die Filtration in einer großen Druckkammer stattfindet, wo unter hydraulischem Druck das Filtrat durch die Filterbeutel hindurchgepreßt wird. Die Firma zeigt auch eine

Säurepumpe, bei der durch vertikale Anordnung die Stopfbüchse durch einen Flüssigkeitsverschluß ersetzt wird, so daß ein Abtropfen der Säure unmöglich wird. — Hydraulische Pressen finden wir bei der Rheinischen Eisengießerei und Maschinenfabrik A.-G. P. Hoffmann & Städen, Mannheim. Andere Filterpressen in großer Anzahl und verschiedener Größe bringt die ebenfalls auf diesem Gebiete spezialisierte Firma A. L. G. Dehne, Halle. — Die Destillation ist im allgemeinen spärlicher vertreten. Beachtliche Modelle finden wir von C. H. Borrman & Co., Essen, ausgestellt. Unter anderem das Modell der bekannten Borrmannschen kontinuierlichen Rohöldestillationsanlage. Diese Firma stellt weiter eine Düsen-Kolonne und einen Gegenstrom-Misch-Kondensator aus, ferner eine Auslaugevorrichtung. In demselben Stand zeigen Willy Selge & Co., Berlin, einen Apparat zur Herstellung konzentrierter Lösungen und Max Schöner & Co., Wurzen, eine Entstaubungseinrichtung. — Die Sudenburger Maschinenfabrik und Eisenegießerei A.-G. zu Magdeburg stellt das Modell einer stetigen Diffusion für die Zuckerindustrie aus, die nicht mehr von geschlossenen Diffuseuren Gebrauch macht. — Von Filteranlagen sehen wir sonst verschiedene Trommelfilter, so von der Firma Gröppel, Bamag-Meguin und von anderen Ausstellern. — Feuerungen und Dampfkessel, die Seele jedes chemischen Betriebes, sind von der Fa. Steinmüller, Gummersbach, ausgestellt. Der Schachbretrost ist bereits verschiedentlich gezeigt und besprochen worden. — Eine große Rolle in pharmazeutischen Werken spielen die Abfüll- und Dosiermaschinen. Konstruktionen solcher Maschinen sind von verschiedenen Firmen ausgestellt, Wilhelm Busse & J. Perl & Co., L. Anger, Hamburg, Dokama, G. m. b. H., Nürnberg, L. Hormuth, Heidelberg.

Von Laboratoriums-Apparatebaufirmen sind nahezu alle deutschen Firmen durch recht liebevolle Ausstellung vertreten. Die Fachgruppe für chemisches Apparatewesen zeigt die Muster der bisher genormten Apparate. Von Porzellan-Fabriken zeigt die Fa. Rosenthal, daß sie mit ihren Erzeugnissen für Laboratoriumsbedarf durchaus gleichwertig neben die bisher vorgezogenen, beispielsweise der Staatlichen Berliner Porzellanmanufaktur, treten kann. Sehr interessant und lehrreich sind die Ausstellungen der Firmen Zeiss, Goerz, Heraeus, Vereinigung Göttinger Werke, Koch & Sterzel, Dresden. Über alle diese wird noch gesondert berichtet werden.

### Neue Bücher.

#### **Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen.**

**I. Allgemeine Elektrochemie.** Von H. Danneel. Sammlung Göschen. Berlin und Leipzig bei Walter de Gruyter u. Co. 4., völlig umgearbeitete Auflage. 1924. 173 Seiten. Geb. M 1,25

Der Verfasser hat sein bekanntes Kompendium der Elektrochemie neu umgearbeitet, und man muß es wiederum bewundern, welche Fülle von Stoff er in klarer und schlichter Weise auf engem Raum zu meistern versteht. Der Inhalt entspricht in den ersten 6 Kapiteln etwa demjenigen, wie ihn die allgemeine Lehre von der chemischen Energie, die Lösungskemie und insbesondere die theoretische Elektrochemie unter der Hand von Wilh. Ostwald erhalten haben. Die letzteren sind also ganz auf der Arrheniuschen Theorie des Dissoziationsgleichgewichts der Ionen aufgebaut. Die neuere Entwicklungen der Ionenlehre scheint der Verfasser auf eines der weiteren Bändchen, die dem vorliegenden Bd. I folgen sollen, verwiesen zu haben. Den Schluß des vorliegenden Bändchens bildet ein von Rolf Danneel bearbeitetes Kapitel: Elektronen und ihre Theorie, in welchem wiederum in größter Kürze, aber doch sehr klar und inhaltsreich, die wichtigsten Erfahrungen über das Elektron, die verschiedenen Arten elektrischer Strahlungen, die Radioaktivität, Atombau und seine Beziehungen zum periodischen System dargelegt werden. Wer sich schnell und doch gründlich in die Grundlehren der chemischen Energetik und ihre Anwendungen in der Elektrochemie sowie in die Grundlehren vom Atombau einarbeiten will, wird das vorliegende Bändchen sicher mit gutem Erfolge benutzen; in der Ionenlehre wird er freilich etwas umlernen müssen, um auch die heutigen Auffassungen zu beherrschen.

F. Foerster. [BB. 40.]