

Den Molekülbegriff an der Zerteilung von Kristallgittern zu erörtern, ist bedenklich, da er gerade in den Gittern anorganischer Verbindungen seine Bedeutung häufig verliert.

Hückel. [BB. 150.]

Vor- und Unterstufe zum Lehrgang der Chemie. Von K ü s p e r t. Mit 177 Abbdg. 161 Seiten. Nürnberg 1927. Carl Koch Verlag. Geb. M. 3,—

Noch viel weiter als Mannheimer geht Küspert in dem Bestreben, eine breite Basis für den Chemieunterricht in der Unterstufe zu schaffen. Wenn in der in Küsperts Lehrgang durchgeführten Art und Weise der Anfangsunterricht in der Chemie erteilt wird, so ist das geradezu gefährlich zu nennen. Die Schüler bekommen eine Menge Wissensstoff mit, bleiben aber überall an der Oberfläche und gehen nirgends in die Tiefe. Ferner fehlt ein die einzelnen Tatsachen verbindender Gedankengang. Schüler, die den von Küspert in der Unterstufe — für Untertertia bis Untersekunda — gegebenen Stoff beherrschen, besitzen trotz ihrer vielen Kenntnisse nur eine Halbbildung, denn vom chemischen Forschen und Denken haben sie keinen Begriff bekommen, glauben aber Wunder was zu wissen. Über schwierige Dinge wird spielend hinweggegangen, wie denn überhaupt die Behandlung des Stoffes reichlich spielend gehalten ist. Doch müssen auch Spiele, die erziehend wirken sollen, in die Tiefe gehen, und das vermißt man hier. So wird bereits S. 4 (!) die Atomtheorie in einer Weise eingeführt, daß der Schüler dem Lehrer blindlings glauben muß, denn irgendwelche Tatsachen, auf Grund deren die Annahme von Atomen als zweckmäßig erscheinen kann, hat der Schüler noch nicht kennengelernt; die Aggregatzustände zwingen dazu nicht. So bekommen die Schüler gleich einen ganz falschen Begriff vom naturwissenschaftlichen Forschen — man muß sofort für irgendeine Beobachtung eine Erklärung suchen. Das ist aber nicht der Zweck einer Hypothese. In dieser Richtung lassen sich noch eine ganze Reihe von Beispielen aus dem Buche anführen. Überhaupt sind die aus den Beobachtungen gezogenen Schlüsse nicht immer logisch. So S. 10: Ein rostiger Nagel wird mit Papier abgewischt und hinterläßt eine rotbraune Spur: „Nun weißt du auch, warum Ziegel beim Brennen rot werden. Im Lehm steckt nämlich eine Art natürlichen Rostes als Verunreinigung des Tonstoffes.“ Auf das Rotwerden der Hydrate des Eisenoxys beim Brennen kann man doch aus der Rotspur des Nagels nicht schließen!

Die Ausdrucksweise ist oft kindlich: „Beim Kalklöschchen werden die Brocken ganz wild.“ „Wer Eisen rosten läßt und nicht vergessen hat, es vorher zu wägen.“ „Stickstoff ist ein träges Element, er ist es aber nicht so sehr“ (soll heißen, er geht schwer aus dem elementaren Zustand in Verbindungen über, bildet aber doch viele und mannigfaltige Verbindungen). „Der saure Wasserstoff sitzt so locker, daß er schon beim Lösen der Säuren aus den Säuremolekülen losgesprengt wird und in Lösung frei schwärmt.“ Ferner führt Küspert eine Reihe neuer Bezeichnungen ein: Fein- und Feinstteilchen, Kleinstmengen, Grund- und Mehrmengen, ein Querfinger Salz, ein Bruchrohr.

Im Gegensatz zur Ausdrucksweise sind die Forderungen an das Begriffs- und Fassungsvermögen der Schüler sehr hoch. Die Begriffe Arbeit, Wärmemenge, Kalorie (S. 20!) kann man bei Untertertianern doch nicht voraussetzen. Bei der ersten Besprechung des Stickstoffs bekommt der Schüler gleich Benzol, Nitrobenzol, Anilin, Carbonsäure, Pikrinsäure, Nitroglycerin, Dynamit mit Formeln vorgesetzt. Darauf wird Ammoniak und Kälteerzeugung besprochen und von den mit Haut und Haar erhaltenen Mammutleichen erzählt. Auf der nächsten Seite kommt der Phosphor, der „ein doppeltes Gesicht“ zeigt, daran schließt sich lichtempfindliches Selen und Fernphotographie (der Kohlenstoff ist an dieser Stelle noch nicht besprochen). Die Beispiele, an denen allgemeine Gesetze erörtert werden, sind nicht sehr glücklich gewählt. Das Gesetz der konstanten Proportionen wird am Kaolin mit den Worten erörtert: In der chemischen Zersetzung des Kaolins ist Ordnung, Maß und Zahl. Beide Neustoffe kommen nicht so: bald mehr, bald weniger, sondern immer (folgt Mengenverhältnis in Prozenten).

Die angeführten Proben mögen genügen, um zu zeigen, daß die von Küspert geübte Unterrichtsmethodik zur Oberflächlichkeit erzieht und lediglich eine Menge Wissensstoff den Schülern in unverdaulicher Form übermittelt. Aus diesem

Grunde kann man von einem Unterricht, der das Küspertsche Buch zugrunde legt, nicht das erwarten, was der Chemieunterricht in der Schule wecken soll: V e r s t ä n d n i s für chemische Fragen.

Hückel. [BB. 90.]

Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. Von Ebeling. I. Teil: Unorganische Chemie. 6. Aufl. Bearbeitet von O. Curio. Mit einer Karte und 311 Abbdg. 384 Seiten. Berlin 1926. Weidmannsche Buchhandlung. M. 6,—

Aus diesem Schulbuch hat der Referent am meisten gelernt. Denn es bringt viel nebensächliche Einzelheiten, die oft mit Chemie gar nichts zu tun haben und doch hoch interessant sind, z. B. wie der Luftballon Andréas hieß, wieviel Kubikmeter er faßte, an welchen Tagen die Zeppelinluftschiffe aufstiegen, daß 20 155 Personen in den Stickstoffwerken beschäftigt waren usw. Spezielle technische Bezeichnungen, die weder dem Referenten noch der Mehrzahl der fortgeschrittenen Studenten bekannt waren, werden in großer Zahl geboten.

Die physikalisch-chemischen Kapitel stehen ohne Zusammenhang im Lehrgang und sind oft dem derzeitigen Stand der Kenntnisse des Schülers gar nicht angemessen; man merkt, wie sie in eine frühere Auflage hineingeflickt worden sind. Zum Beispiel wird das periodische System behandelt, ehe die Schüler die Eigenschaften der Metalle kennen, das Massenwirkungsgesetz folgt auf die Kristallographie. Es finden sich ferner mehrere Unrichtigkeiten. Die Abbildungen sind zum Teil schlecht, auch überflüssig (ein längst überholter Fesselballonaufstieg nimmt eine ganze Seite ein!) und lassen häufig das, worauf es ankommt, nicht erkennen. Bei der erdrückenden Stofffülle tritt das Wesentliche nirgends in den Vordergrund.

Es ist nur zu wünschen, daß diese Neuauflage die letzte ist, und es sei hiermit vor der Einführung dieses Buches in die Schule wie in den Privatgebrauch eines Lehrers dringend gewarnt.

Hückel. [BB. 366.]

Verein deutscher Chemiker.

Allgemeines deutsches Gebührenverzeichnis für Chemiker.

Für die in Vorbereitung befindliche Neuauflage werden Abänderungs- und Verbesserungsvorschläge an den Schriftleiter, Herrn Oberregierungsrat Prof. Dr. Rau, Stuttgart, Gerokstraße 66, erbeten.

Aus den Bezirksvereinen.

Hessischer Bezirksverein und Ortsgruppe Göttingen (Göttinger Chemische Gesellschaft). Gemeinsame Sommersitzung im Chemischen Institut der Forstlichen Hochschule in Hann-Münden am Sonntag, den 19. Juni, vormittags 10 Uhr. Professor W e d e k i n d begrüßte die aus Göttingen, Kassel und Münden zahlreich erschienenen Teilnehmer und hielt darauf den ersten Vortrag: „Über die Bildung von Solvaten bei der Einwirkung von Aminen auf quartäre Ammoniumsalze.“ (Nach Versuchen von Dr. F. Feistel.)

Nitrate und Perchlorate quartärer asymmetrischer Ammoniumbasen¹⁾, deren Halogenide in chloroformischer Lösung in bekannter Weise zerfallen (bei inaktiven Formen unter zeitlichem Verlust der Drehung), sind unter denselben Bedingungen durchaus beständig. Fügt man aber irgendein primäres oder sekundäres Amin hinzu, so erfolgt ein Zerfall, dessen zeitlicher Verlauf entweder polarimetrisch oder bei den inaktiven Formen durch den entsprechenden Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden kann. Es wurde gezeigt, daß dieser Zerfall vermittelt wird durch intermediäre Bildung von Solvaten, welche gegebenenfalls weit unbeständiger sind als die Salze als solche. Die Existenz von Solvaten wurde einerseits durch Aufnahme von Zersetzungskurven bewiesen, andererseits durch die Abhängigkeit der spezifischen Drehungen der Nitrate in Lösungen der Amine von der Konzentration, und endlich durch kryoskopische Messungen in p-Toluidin. Tertiäre Amine rufen weder einen Zerfall hervor, noch zeigen sie die ge-

¹⁾ Nach der Regel von W e d e k i n d und P a s c h k e nur solche Salze, welche im Kation neben Aryl den Benzyl- oder Allylrest enthalten.

ringste Tendenz zur Bildung von Solvaten. Entscheidend ist also die Anwesenheit von mindestens einem Wasserstoff-Atom am Stickstoff. Im übrigen geht die Geschwindigkeit des Zerfalls den Affinitätsgrößen der Basen soweit parallel, daß die Reihenfolge nach der Größe der Geschwindigkeit, bzw. nach der Halbwertszeit geordnet, dieselbe ist, welche man aus den bisher bekannten, auf anderem Wege gefundenen Daten über die Stärke der Basizitäten ermittelt hat.

In der Diskussion sprachen die Herren Windaus und Brauer. Es folgte dann der Vortrag von Prof. Windaus: „Über pflanzliche Herzgifte.“ (Vgl. das Referat in der Ztschr. angew. Chem. 40, 697 [1927].)

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

Der dritte Vortrag fand im großen Hörsaal der Forstlichen Hochschule statt, in welchem Prof. R. Falck zahlreiche Tabellen und Probestücke aus dem Gebiete des Holzschutzes ausgestellt hatte; an der Hand derselben hielt Prof. Falck den angekündigten Vortrag über: „Neuere Probleme des Holzschutzes.“

Die Holzschutzarbeiten des Mykologischen Institutes haben auf Grund neuer exakter Methoden der Holzschutzmittelprüfungen zu dem Ergebnis geführt, daß die anorganischen Fluor-, Kieselfluor- und Arsenverbindungen infolge ihrer hohen mykoziden und insektiziden Wirksamkeit, Haltbarkeit und Billigkeit als die wichtigsten Holzschutzmittel anzusprechen sind. Der Wasserlöslichkeit und dem Vermögen, wasserhaltiges Holz zu durchdringen, entspricht die leichte Auswaschbarkeit dieser Körper. Für viele Gebrauchszwecke kommt es aber darauf an, daß die Schutzmittel durch Wasser nicht oder schwer auslaugbar an das Holz gebunden sind. So entstand die Aufgabe, Fluor und Arsen unauswaschbar an das Holz zu binden. Dieser theoretischen Forderung steht die zuletzt von Batemann vertretene These entgegen, daß wasserunlösliche Stoffe keine Giftwirkung entfalten können. Die These hat sich als unhaltbar erwiesen. Wir können, wie Votr. zeigte, Giftstoffe so an das Holz binden, daß sie vom Wasser nicht ausgelaugt werden und doch ihre volle Giftwirkung entfalten, so, als ob die betreffenden Fluor- und Arsenanteile in wasserleichtlöslicher Form am Holz sitzen würden. Für das Verständnis dieser Vorgänge ist es nötig, auf die Bedingungen einzugehen, unter denen der Befall des Holzes erfolgt, und auf die Art und Weise, wie die Mycelien den Angriff auf die Holzzellen vollziehen. Als allgemeinste Bedingung für den Befall ist ein gewisses Maß von Feuchtigkeit erforderlich. Trockenholz kann von Fadenpilzen nicht zersetzt werden. Einen ebenso guten Schutz bietet aber auch die volle Unterwasserssetzung des Holzes. Die Mycelien der holzerstörenden Pilze sind nicht imstande, in ein wäßriges oder wassergefülltes Substrat viel tiefer als 1 cm einzudringen. Die günstigste Befallsbedingung des Holzes liegt bei dem Feuchtigkeitsgehalt, den trockenes Splintholz aus feuchtigkeitsgesättigter Luft nach einer gewissen Zeit aufnimmt, und der etwa 20–25% beträgt. Es ist dies etwa diejenige Wassermenge, die als Quellungswasser am Holz fester gebunden ist wie das übrige Wasser und entsprechend schwerer abgegeben wird. Erst wenn das Holz mit Quellungswasser gesättigt ist, nimmt es aus feuchtigkeitsgesättigter Luft kein Wasser mehr auf und vermag dann auch dem Mycelium kein Wasser zu entziehen. Gegen Wasserentziehung ist das leicht austrocknende Mycelium aber sehr empfindlich. Darauf beruhen alle Methoden des Trockenschutzes. Wird dem im Wachstum befindlichen und hinreichend ernährten Mycelium aber das Wasser nicht in erheblichem Maße entzogen, dann vermag es die Innenräume ungehemmt zu durchwachsen und das Holz zu zersetzen, auch wenn dieses außer dem Quellungswasser kein flüssiges Wasser enthält. Diese Erkenntnis hat dazu geführt, bei der Methode zur Prüfung der Holzschutzmittel dem Pilzmycel nicht etwa das mit der Lösung der in Frage kommenden Substanz durchtränkte Holz darzubieten, in das es nicht oder nur gehemmt eindringen kann, sondern die Versuchsklötzchen erst völlig zu trocknen, bevor sie dem Pilzbefall ausgesetzt werden. Dort befindet sich das Gift in verdünnter wäßriger Lösung, während hier in dem lufttrocken in den luftfeuchten Raum des Schwammherdes eingebrachten „luftfeuchten“ Holz das Holzschutzmittel in eingetrocknetem oder höchstkonzentriertem Zustande enthalten ist. Bei den Ver-

suchen mit vergifteten Agarnährböden, also auf wassergefülltem Substrat, wurden daher auch wesentlich abweichende Ergebnisse erzielt.

Wenn nun der Pilzfaden im Holz kein flüssiges Wasser vorfindet, das er dem Holz entziehen kann und die Zersetzung dennoch verstärkt vonstatten geht, so müssen wir annehmen, daß er selbst eine Flüssigkeit als „Sekret“ ausscheidet, welche imstande ist, die angrenzende Holzsubstanz zu zersetzen und die dabei erhältlichen Nährstoffe in Lösung zu bringen. Der Beobachtung, daß das (etwas anders geartete) Oberflächenmycel Wasser in großen Tropfen ausscheidet, verdankt der Hausschwamm seinen Namen „lacrymans“, doch sind auch die Mycelien anderer Pilze imstande, Flüssigkeitstropfen auszupressen. Die Tatsache der Aufnahme von in Lösung gebrachten Nährstoffen setzt notwendig voraus, daß der ersten Phase der Sekretauusscheidung eine zweite Phase der Aufnahme der gelösten Substanz in dem entsprechend veränderten Sekret nachfolgen muß. Die hochmolekularen Nährstoffe, die der Pilz bei der Zersetzung der unlöslichen Holzsubstanz auf enzymatischem Wege in Lösung bringt, sind Fehlingsche Lösung reduzierende Hexosen und lösliche Eiweißstoffe, dieselben Stoffe, die wir auch anwenden müssen, um die Mycelien im künstlichen Agarsubstrat zu kultivieren. Ebenso wichtig wie die gelösten Zucker- und Eiweißstoffe, ist das im Sekret und Substrat nur spärlich vorhandene Wasser. Daraus folgt, daß die Nahrung aufnehmende Pilzzelle voraussichtlich keine oder nur geringe Möglichkeit hat, auf osmotischem Wege unter den im Sekret gelösten hochmolekularen Stoffen eine Auswahl zu treffen oder bestimmte Anteile des Gemisches von der Aufnahme auszuschließen. Wenn aber ein osmotisches Gefälle und semipermeable Membranen für diese Aufnahme verhältnismäßig konzentrierter Lösungen keine sehr wesentliche Rolle spielen, scheint nur die Annahme übrig zu sein, daß der Ausscheidung des enzymatischen Sekretes durch Auspressen die Wiederaufnahme desselben durch Einsaugen folgt, wobei die äußere Pilzmembran als ein durch die zylindrische Form in sich hinreichend gefestigtes, leicht durchlässiges Filter wirksam ist. Diese Hypothese erklärt es nun auch, daß hochmolekulare Giftstoffe, die in Wasser unlöslich sind, sofern sie vom Pilzsekret gelöst werden, von der Zelle aufgenommen und dadurch ebenso wirksam werden wie die Gifte in wasserleichtlöslicher Salzform. Daß im Wasser unlösliche Stoffe, die im Pilzsaft gelöst sind, nach außen hin ausgeschieden werden können, beweist die Bildung des Sparassols²⁾ an der Myceloberfläche von Sparassis ramosa. Verteilt man Sparassol im Holz, so vermag es auf die Mycelien anderer holzerstörender Pilze als stark hemmendes Gift einzuwirken, wodurch bewiesen ist, daß es durch den Pilzsaft gelöst wurde.

Um nun die beiden genannten Stoffe Fluor und Arsen an das Holz in dieser Art zu fixieren, wurden das Arsen und das Fluor an Farbbasen gebunden, welche, wie Votr. fand, die Holzfaser in geeigneter Konzentration echt anfärben. Eine Farbbase dieser Art ist z. B. das arsensaure Neugrün, das wegen seiner hohen Giftigkeit von der I. G.-Farbenindustrie in Leverkusen bereits als Pflanzenschutzmittel hergestellt wurde, ebenso aber auch das flußsaure und kieselflußsaure Neugrün. Obwohl das zuerst genannte Farbsalz durch Wasser in bestimmbarer Konzentration nicht aus dem Holz extrahierbar ist, wirkt in ihm das Arsen etwa so stark, wie in Form eines wasserlöslichen Salzes, woraus geschlossen werden kann, daß es durch das Pilzsekret gelöst wird und zur Aufnahme gelangt. Die Wasserlöslichkeit einer giftigen Substanz ist somit keine wesentliche Voraussetzung für ihre Wirksamkeit für den Holzschutz, soweit dieser Holzschutz auf der Bekämpfung holzerstörender Mycelien beruht.

In der Diskussion sprachen die Herren Feist, Jander, Wedekind und der Vortragende.

Anschließend fand ein Mittagessen auf dem „Bergschlößchen“ statt, an dem sich etwa 50 Herren und Damen beteiligten. Auf den geplanten Ausflug in das Werratal mußte infolge der ungünstigen Witterung verzichtet werden.

²⁾ Vgl. R. Falck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2555 [1923], sowie E. Wedekind u. K. Fleischer, ebenda 56, 2556 ff. und 57, 1121 ff. [1924].