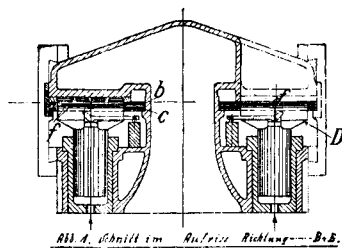


konisches Gehäuse mit der größten Öffnung auf der Auslaßseite liegt, und deren Schnecke an Durchmesser und Steigung gegen den Auslaß zunimmt. — 2. dad. gek., daß die Welle der Förderschnecke (5) durch eine Stange (15) und Kurbel (14) mit einem Schwinghebel (16) verbunden ist, der bei jeder Drehung der Förderschnecke (5) einen schwingbaren Eimer (20) in einen Schwefelsäure auf konstantem Niveau enthaltenden Behälter (21) hineintaucht und sodann hochhebt, bis er in eine Anschlagvorrichtung (22, 23) eingreift, mittels der der Eimer (20) geneigt wird, so daß die darin enthaltene Schwefelsäure in einen diese zur Auslaßöffnung des Natronsalters führenden Trichter (24) hineingegossen wird, wobei der Eimergehalt derart bemessen ist, daß bei jeder Drehung des Förderers eine genau zur Zersetzung des in den Topf (6) hineingeführten Natronsalters genügende Menge Schwefelsäure eingeführt wird. — Die gegenüber dem Hauptpatent bewirkten Abänderungen bezwecken, die Verstopfung des Schneckenförderers, die durch die Temperaturveränderungen bei dessen Durchgang von außen nach dem Innern der Pulverkammer herbeigeführt werden, zu beseitigen sowie die Konstruktion zu vereinfachen und wirtschaftlicher zu gestalten. Weitere Anspr. (D. R. P. 440 576, Kl. 12 i, Gr. 25, vom 1. 4. 1925, ausg. 10. 2. 1927.) *on.*

**Walter Hamlin Kniskern**, Syracuse (New York, V. St. A.). **Verfahren und Anlage zur Behandlung von Kohlenoxyd enthaltendem Gas**, das vor dem Einführen in einen Konverter, unter Ausnutzung der Wärme der Konvertergase, zur Bildung eines Gasdampfgemisches mit Wasser in Berührung gebracht wird, dad. gek., daß sowohl das zur Dampfbildung benötigte Wasser als auch die mit dem Wasser in Berührung gebrachten Frischgase durch Wärmeaustauscher hindurchtreten, die dazu dienen, die dem Konverter zugeführten Frischgase durch die aus ihm abgeleiteten Gase zu beheizen. — Unter einer Reihe von Vorteilen, die durch die Benutzung des Erhitzers erzielt werden, sind zu nennen die Erzeugung von Dampf; die Ausnutzung der den behandelten heißen Gasen innewohnenden Wärme, die sonst nicht richtig ausnutzbar ist, als Mittel zur Dampferzeugung; die vervollkommnete Ausnutzung der den abziehenden Gasen innewohnenden Wärme; die Erhöhung der Wärmeübertragung; die allgemeine Heraufsetzung der Wirtschaftlichkeit und Leistungsfähigkeit; eine erleichterte Bedienung. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 447 646, Kl. 12 i, Gr. 26, vom 21. 9. 1924, Prior. V. St. A. vom 21. 9. 1923, ausg. 1. 8. 1927.) *on.*

#### Kautschuck, Guttapercha, Balaha.

**Horst Ahnhudt**, Konstantinopel. **Vorrichtung zum Pressen dünner Platten aus plastischen Massen**, bei der die Preßformen mit Hilfe eines umlaufenden Tisches im Kreise angeordneten



Pressen zugeführt werden, dad. gek., daß ein abhebbarer, umlaufender Formtisch (b), der auf einem mit Ausschnitten zum Hindurchtritt der Druckplatten (D) der Pressen versehenen Führungstisch (c) ruht, Ausschnitte entsprechend der Größe der zu pressenden Platten hat, in welche das zu pressende Material zwischen deformierbare Formbleche (f) eingeschlossen eingelegt wird. — Dadurch wird eine gute Verteilung des Materials und damit eine gleichmäßige fehlerfreie Pressung sowie eine gute Abdichtung des Formtisches und damit die Vermeidung jeglichen Abfalles erzielt. Weiterer Anspr. (D. R. P. 448 551, Kl. 39 a, Gr. 19, vom 18. 3. 1924, ausg. 22. 8. 1927.) *on.*

#### Sprengstoffe, Zündwaren.

**Johannes Munning**, Castrop i. W. **Sprengverfahren**, bei dem ein Hohlraum zwischen Ladung und Besatz vorgesehen ist, unter Verwendung von mit Entgasungsöffnungen versehenen Zeitzündern, dad. gek., daß ein — gegebenenfalls mit stark gasaufnahmefähigem Stoff gefüllter — Hohlraum vorgesehen ist, der mit den Entgasungsöffnungen in Verbindung steht und so groß bemessen ist, daß er zur Aufnahme der durch den Brand der Verzögerung entstehenden Gase ohne schädliche Druck-

steigerung ausreicht. — Bei diesem Verfahren fällt die Kapselung weg; der Vorzug besteht darin, daß der Raum der Gaskammer mit Leichtigkeit größer gemacht werden kann als der in einer Kapsel zur Verfügung stehende Raum. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 447 118, Kl. 78 e, Gr. 1, vom 24. 4. 1925, ausg. 16. 7. 1927.) *on.*

#### 19. Verschiedenes.

**Peter Leisten**, Siegburg. **Isoliergefäß mit Metaldoppelwandung** und einem zwischen Deckel und Gefäß eingelegten Ring aus wärmeschützendem Stoff, dad. gek., daß der Ring (i) zwischen den beiden Wandungen (f, g) des Deckels sitzt und in die Doppelwandung (a, b) des Gefäßes voll eingreift. — Es findet hier eine gute Abdichtung statt, weil beim Aufsetzen des Deckels ein Ring aus wärmeschützendem Stoff, der die beiden Wandungen des Deckels voneinander trennt, zwischen die beiden Wandungen des Gefäßes voll hineingreift und so gleichzeitig den Verschuß herstellt und den Wärmeübergang von der Innenwandung des Gefäßes zur Außenwandung verhindert. Weiterer Anspr. (D. R. P. 446 820, Kl. 34 i, Gr. 11, vom 4. 2. 1926, ausg. 14. 7. 1927.) *on.*

### Versamlungsberichte.

#### Schweizerische Naturforschende Gesellschaft. 108. Jahresversammlung in Basel.

1. bis 4. September 1927.

In der Geschäftssitzung erstattete der Zentralpräsident des Zentralvorstandes, Prof. Maurice Lugeon, den Jahresbericht: Seit dem Kriegsende nehmen im Jahresbericht die internationalen Beziehungen einen stets wachsenden Raum ein. Der diesjährige Bericht brachte die seit Jahren erhoffte Meldung, daß den ehemaligen Zentralmächten der Zutritt zum internationalen Forschungsrat ermöglicht worden sei. Der Conseil international des Recherches verdankt seine Entstehung einer Anregung des ehemaligen Sekretärs der Pariser Akademie, des Mathematikers Prof. Darboux und wurde im Jahre 1918, noch während des Krieges, ins Leben gerufen. Seine Aufgabe war die Organisation der naturwissenschaftlichen Forschung unter den Forschern der Ententemächte, er sollte einen Ersatz für die durch den Krieg in die Brüche gegangenen internationalen Verbindungen darstellen. Schon im folgenden Jahre wurden die neutralen Staaten, darunter auch die Schweiz, zum Beitritt eingeladen. Am 29. Juni 1926 hat der Conseil international des Recherches in einer für die Entwicklung der internationalen Beziehungen in den Naturwissenschaften denkwürdigen Sitzung beschlossen, den dem Eintritt der Zentralmächte entgegenstehenden Passus der Gründungsstatuten zu streichen und Deutschland, Österreich, Ungarn und Bulgarien zum Beitritt einzuladen. 46 Delegierte von 27 Nationen, größtenteils Forscher von Weltruf, haben einstimmig diesen Beschluß gefaßt, durch den bisher ausgeschlossenen Staaten die Türe weit geöffnet und eine der unerquicklichsten Kriegsfolgen ins Kapitel der Vergangenheit gewiesen wird. Stellt dieser internationale Forschungsrat eher eine Spitzenorganisation dar, so hat die wissenschaftliche Fühlungnahme ihren Sitz mehr in den Fachunionen, in deren Mehrzahl die Schweiz auch durch Delegierte vertreten ist. Diese internationalen Unionen sind es, die große Fachkongresse veranstalten, die Kommissionen einsetzen zur Festsetzung von Einheiten und Begriffen, zur Organisation der internationalen Zusammenarbeit.

Zu Ehrenmitgliedern werden ernannt: Prof. Friedrich Becke in Wien, Mitglied der österreichischen Akademie; Alfr. Lacroix, ständiger Sekretär der Académie des Sciences, Prof. am Naturhistorischen Museum in Paris; Herr Rudolf Zurlinden in Luzern und Herr Dr. Jos. Erb, Direktor der „Bataafschen Petroleum Matschappij“ in Batavia.

#### II. Hauptversammlung.

Prof. L. Duparc, Genf: „Der Ural in geographischer, geologischer und bergbaulicher Hinsicht.“

Prof. Dr. G. S e n n, Basel: „Über die Bedeutung der stickstoffbindenden Bakterien für das stoffliche Gleichgewicht an der Oberfläche der Erde.“

Eine der erstaunlichsten Tatsachen in den Lebenserscheinungen an der Oberfläche der Erde ist das stoffliche Gleichgewicht, das stets bestehen zu bleiben scheint, trotz der Mannigfaltigkeit der Stoffe. Alle Kohlensäure, die aus dem Erdinnern ausströmt, die erzeugt wird, wird wieder reduziert, so daß der Kohlensäuregehalt der Luft konstant bleibt. Von Chemikern sind öfters Befürchtungen ausgesprochen worden, daß das stoffliche Gleichgewicht auf der Erde in bezug auf den Stickstoff in einer für den Organismus bedrohlichen Weise dauernd gestört werden könnte. Für die grünen Pflanzen ist festgestellt, daß sie am besten Nitratverbindungen verarbeiten können, weniger gut Ammoniumverbindungen, daß sie aber den molekularen Stickstoff der Luft nicht verwerten können. Die Tiere und Menschen sind auf Amine angewiesen, die aus den Pflanzen entstehen, aus denen der ganze gebundene Stickstoff der Erdoberfläche stammt. Da die Nitrate auf großen Strecken selten sind, sehen wir unter den Pflanzen den Kampf um den Stickstoff. Die Parasiten entziehen alle ihre Nährstoffe anderen Organismen, aber auch bei grünen Pflanzen kommen Einrichtungen vor, durch die sie sich Salze und Stickstoffverbindungen zu verschaffen vermögen. Vortr. verweist auf die Carnivoren, die wir besonders an Standorten sehen, welche arm an Salzen und speziell an Stickstoff sind. Hierher gehören auch die sogenannten Ameisenpflanzen, die in ihren hohlen Stengeln den Ameisen Wohnung gewähren und aus deren Faeces den notwendigen Stickstoff beziehen. Bei zahlreichen chemischen Umsetzungen auf der Erdoberfläche, so bei der Verbrennung oder Fäulnis organischer Stickstoffverbindungen, wird oft molekularer Stickstoff frei und geht somit für höhere Organismen verloren. Es könnten so die den Pflanzen zugänglichen Stickstoffverbindungen allmählich abnehmen und damit Pflanzen und Tierwelt an Stickstoffhunger zugrunde gehen. Bei elektrischen Entladungen der Atmosphäre wird der freie Stickstoff zu Salpetersäure oxydiert, kommt mit dem Regen wieder in den Boden und kann von den Pflanzen aufgenommen werden. Ob aber auf diese Weise die Mengen Stickstoffs, die aus Verbindungen in molekularen Stickstoff übergeführt werden, kompensiert werden, ist fraglich. Die künstliche Herstellung von Stickstoffverbindungen aus dem Stickstoff der Luft durch elektrische Entladungen beruht auf dem gleichen Prinzip. Die Natur braucht aber zur dauernden Aufrechterhaltung des Gleichgewichts der Stickstoffverbindungen einen sichereren Mitarbeiter, als der Mensch ist. Es ist das Verdienst Berthellots, 1885 nachgewiesen zu haben, daß im Boden, solange er nicht durch hohe Temperatur steril gemacht wird, Anreicherung des Stickstoffgehalts erfolgt. Aus der Tatsache, daß die Stickstoffzunahme in der wärmeren Jahreszeit auftritt, im Winter aber unterbrochen ist, schloß er, daß der Stickstoff im Boden an lebendige Organismen gebunden ist. Acht Jahre später hat dann Winogradsky nachgewiesen, daß es Bakterien sind. Schon vorher hatte Hellriegel ((1886–1889) gezeigt, daß der Stickstoff von Bakterien gebunden wird, und zwar von den Symbionten der Leguminosen. Ähnlich wie die Bakterienknöllchen der Leguminosen speichern auch die Bakterien der Blattknöllchen von einigen Tropenpflanzen, die mit unserem Waldmeister verwandt sind, Stickstoff. Die Frage, ob außer den Bakterien auch andere Mikroorganismen die Fähigkeit der Stickstoffassimilation haben, ist erst spät beantwortet worden. Die Behauptung, daß niedere Algen diese Fähigkeit haben, hat sich als nicht richtig erwiesen, aber bestimmte Faden tierchen können in Medien von freiem Stickstoff gedeihen. Die Assimilation des freien Stickstoffs der Luft durch Pilze ist in Basel eingehend untersucht worden. Die an zahlreichen Standorten isolierten Pilze, die Fungi imperfecti waren, zeigten auf stickstofffreiem Nährboden gutes Wachstum und eine starke Stickstoffzunahme des Nährbodens, der Pilz bindet also mehr Stickstoff, als er braucht, und gibt den Überschuß an die Nährflüssigkeit ab. 1901 wurden dann noch weitere Pilze entdeckt, die Stickstoff zu binden vermögen. Froehlich fand bei den von ihm isolierten Pilzen, daß sie auf Traubenzucker und Cellulose üppige Kulturen gaben, auch auf Inulin und Maltose, dagegen gediehen sie nicht auf

Pentosen, Xylose und Arabinose. Es trat keine Gärung auf, nur Spaltung und Oxydation des Zuckers. Azotobacter Chroococcum und Clostridium Pasteurianum assimilieren viel Stickstoff, ersterer ökonomischer, da die auf das Gramm gebotener Dextrose gewonnene Stickstoffmenge größer ist, obwohl die absolute Menge Stickstoff geringer ist. Die beiden gemeinen Schimmelpilze Aspergillus niger und Penicillium glaucum assimilieren von der gebotenen Zuckermenge verhältnismäßig wenig, der Stickstoffgewinn ist nicht sehr groß. Es zeigt sich, daß die Pilze den Stickstoff der Luft um so besser assimilieren, je mehr die Kulturen vorher Stickstoffverbindungen zugesetzt erhalten haben. Neben den frei lebenden Pilzen wurden auch solche untersucht, die im Innern von Pflanzen gedeihen. Es sind keine Parasiten, sondern sie tragen zur Ernährung bei und leben in Symbiose. Vortr. verweist auf die von Frl. Dr. T e r n e z an Pflanzen auf Torfmooren gefundenen Pilze, Wurzelpilze der Ericaceen; es sind Mykorrhizen und gehören zu den Fungi imperfecti. Für die Beurteilung des Wesens der Bindung des molekularen Stickstoffs der Luft ist von Interesse, daß die Pilze in den Kulturen ihre Fortpflanzungsorgane nur ausbilden, wenn von vornherein gebundener Stickstoff zur Verfügung steht. Wichtig ist, daß das Trockengewicht, das eine Pilzkultur erreicht, kleiner ist, je größer die Menge des aus der Luft assimilierten Stickstoffs ist. Der absolute Stickstoffgewinn bei diesen Pilzen ist geringer als bei den Bakterien der Leguminosen. Diese Pilze arbeiten aber ökonomischer. Wie hausälterisch die Ericaceen mit den Pilzen umgehen, zeigt, daß das relative Maximum der Bindung bei einer 2%igen Lösung liegt, selbst bei der niedrigsten Glucosekonzentration. Je weniger Zucker zur Verfügung steht, desto mehr Stickstoff wird gebunden. Weitere stickstoffbindende Pilze fand Dr. W o l f in den Wurzeln einheimischer Orchideen. Diese Pilze gedeihen merkwürdigerweise am besten in Gerbstofflösungen. Die Orchideenpilze assimilieren nur so viel Stickstoff, als sie zum Aufbau des Körpers nötig haben, während die Pilze der Ericaceen einen Überschuß an Stickstoffverbindungen erzeugen, den sie abgeben.

Jeder Organismus benutzt die Kohlenstoffverbindungen als Energiequelle, die an seinem Standort zur Verfügung steht. Winogradsky glaubt die Assimilation des Stickstoffs erklären zu können durch Stickstoff in statu nascenti im lebenden Protoplasma. Von anderen Forschern wurde diese Annahme zurückgewiesen, da die Reaktion mit einem großen Aufwand von Energie verbunden ist. Es wird unter anderem Oxydation des Stickstoffs zu Salpeter- und salpetriger Säure angenommen. Stoklasa wieder nimmt Cyanverbindungen an, Czapek hält die Bildung von Ammoniumnitrit für möglich. Zu bemerken ist aber, daß man keinen dieser Stoffe bei den Stickstoffbindungen durch Bakterien und Pilze hat nachweisen können. Vortr. stellt es aber als möglich hin, daß die Wirksamkeit der lebenden Zelle wie bei den osmotischen Vorgängen auf der mikroskopischen und ultramikroskopischen Kleinheit des Protoplasmas und seinen Zellen beruht. Die Stickstoffbindung wird möglich, wenn bei der elektrischen Entladung das Stickstoffmolekül dem Wasserstoffmolekül genügend genähert wird. Pflanzen, Bakterien und Pilze können dies vielleicht mit Hilfe der ultramikroskopischen Träger des Protoplasmas, die Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle spalten und so nähern können, daß sie sich direkt zu Ammoniak vereinigen. Es wird also durch die innere Struktur der Zellen das gleiche mit geringer Energie erreicht, was dem Chemiker nur unter Aufwand großer Energiemengen gelingt. Für den Haushalt der Natur haben diese Vorgänge große Bedeutung. Durch die Tätigkeit der Mikroorganismen werden Abbaustoffe wieder zum Aufbau verwendet, der Überschuß wird von den Bakterien wieder ausgeschieden. Die Rolle der stickstoffbindenden Pflanzen ist nicht nur theoretisch berechnet, sondern auch durch Versuche im Großen nachgewiesen worden. So ist in den südfranzösischen Sanddünen durch Anpflanzung mit Kiefern der Boden an Stickstoffverbindungen angereichert worden. Das gleiche gilt für Moorboden. Jede Formation und jede Generation hat ihre stickstoffbindenden Pflanzen. Sie alle leisten der Vegetation, der Tier- und Menschenwelt durch die Assimilation und Speicherung des Stickstoffs einen wichtigen Dienst.

## Abteilung Chemie.

Vorsitzende:

Prof. H. Rivier, Neuchâtel, und Prof. Fichter, Basel.

Prof. Dr. R. Schwarz, Freiburg i. B.: „Kieselsäuren und Alkalisilicate.“

Nach den Untersuchungen des Votr. ergibt sich für die Chemie der Kieselsäure ein wesentlich anderes Bild, als man es sich bisher, hauptsächlich gestützt auf die Arbeiten von Bemmelens und Zsigmondys, zu machen pflegte. Die von diesen Autoren verneinte Fähigkeit des Siliciumdioxids, Hydrate, d. h. Kieselsäuren zu bilden, ist wohl vorhanden, zu ihrem Nachweis sind allerdings die bisher stets angewandten Untersuchungsobjekte, die wasserhaltigen Kieselsäuregele, wegen der durch ihre Struktur bedingten kolloid-chemischen Komplikationen ungeeignet. Die Existenz zweier Hydrate tritt dagegen unzweideutig in Erscheinung, wenn kristalline Alkalisilicate, wie das Natriummetasilicat  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und das Disilicat  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , in festem Zustand der Zersetzung durch eine starke Säure unterzogen werden. Die Dampfdruckisothermen der so erhaltenen Kieselsäurepräparate beweisen die Existenz zweier Hydrate, der Metakieselsäure und der Dikieselsäure. Bei letzterer konnte durch das Röntgenogramm kristalline Struktur festgestellt werden. Auch in den Kieselsäuregele befindet sich neben großen Mengen von Absorptionswasser als chemisches Individuum die Dikieselsäure  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hier allerdings in amorphem Zustand.

In wäßrigen Lösungen von Alkalisilicaten herrscht das Ion der Dikieselsäure  $\text{Si}_2\text{O}_5''$  vor. Die hydrolytische Spaltung der Alkalisalze ist auf Grund elektrometrischer Messungen bedeutend geringer, als man bisher annahm. Sie beträgt bei einer  $n_{10}$ -Lösung des Natriummetasilicates etwa 30%, bei der des Natriumdisilicates nur 5%. Die beiden einzigen Ionenarten sind  $\text{SiO}_3''$  und  $\text{Si}_2\text{O}_5''$ . Sie stehen nach der Gleichung:



in einem Gleichgewicht, das normalerweise stark nach rechts gerichtet ist, sich aber durch Zusatz großer  $\text{OH}'$ -Mengen im Sinne einer Verschiebung nach links beeinflussen läßt. Die qualitative und quantitative Bestimmung der Ionenarten gelang durch ihre Erfassung in Form der schwerlöslichen Bariumsilicate, die wegen der großen Löslichkeit des Bariumhydroxydes für solche Versuche besonders geeignet sind. Die bisher oft angenommenen Ionen der Orthosäure  $\text{SiO}_4'''$  sind in wäßriger Lösung nicht existenzfähig, sie werden auch in stark alkalischen Medium in  $\text{SiO}_3''$  und  $\text{Si}_2\text{O}_5''$  gespalten.

Für die Chemie der Kieselsäure ergibt sich also kurz zusammengefaßt jetzt folgendes Bild: Das Siliciumoxyd vermag zwei Hydrate zu bilden, die Meta- und die Dikieselsäure. Letztere kann unter bestimmten Umständen kristallin erhalten werden. In amorphem Zustand bildet sie das chemische Individuum der Kieselsäuregallerten. Die beiden Hydrate entsprechenden Ionen  $\text{SiO}_3''$  und  $\text{Si}_2\text{O}_5''$  liegen in den hydrolytisch beträchtlich, aber durchaus nicht vollständig gespaltenen Alkalisilicatlösungen vor, und zwar nebeneinander in einem Gleichgewicht, das normalerweise zugunsten der Disilicationen verschoben ist.

Zur Frage Prof. Fichters nach dem Verhalten der Kalium- und Lithiumsilicate bemerkte der Votr., daß diese Silicate schwerer kristallisiert zu erhalten sind als die Natriumsilicate, die Kaliumsalze neigen zur glasigen Erstarrung. Nach dem Auswaschen mit organischen Lösungsmitteln — am besten eignet sich Petroläther — bleiben bei dem genannten Auswaschungsverfahren nur Spuren organischer Substanzen in den Gallerten zurück. Die kristallinen Verbindungen erscheinen nicht nur im Röntgendiagramm, sondern auch unter dem Mikroskop kristallisiert.

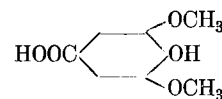
Dr. phil. Th. Gaßmann, Vevey: „Über den Mehrgehalt von Phosphor und das Vorkommen von Selenoxyd im Lecithin.“

Auf Grund experimenteller Untersuchungen über die Lecithinverhältnisse von Nahrungsmitteln, die sich besonders vorteilhaft in der Kalbsleber durchführen lassen, hat es sich ergeben, daß außer der festgestellten Phosphorgruppe der Glycerinphosphorsäure sich noch eine zweite Phosphorgruppe, die einerseits mit dem Cholin, andererseits mit dem Selenoxyd + Glycerinphosphorsäure verknüpft ist, am Aufbau der

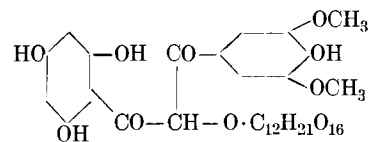
Lecithine beteiligt. Diese Phosphorgruppe muß infolge ihres Verhaltens komplexartigen Charakter haben, was durch die Formel  $(\text{P}_2\text{O})_2$  wiedergegeben wird. Analytisch kommen ihr vier Phosphor- und zwei Sauerstoffatome zu. Addiert man zu diesen vier Phosphoratomen noch dasjenige der Glycerinphosphorsäure, dann stellt man im Lecithin ein Verhältnis von 5P:1N fest, d. h. der Phosphorgehalt im Lecithin ist weitaus höher als bisher angenommen wurde. Von allergrößter Bedeutung für die Beurteilung von physiologischen Vorgängen im Organismus ist fernerhin der Nachweis, daß das Selen in oxydischer Form als  $\text{SeO}$  chemisch mit dem Lecithin verbunden ist. Als Grundlage für den Aufbau des Lecithins kommt die  $(\text{P}_2\text{O})_2\text{-SeO}$ -Substanz in Betracht, die in gleicher Form in atmosphärischen Niederschlägen und in Natureis vorkommt.

Prof. Dr. P. Karrer, Zürich: „Über Blütenfarbstoffe.“

Die Grundlagen der Anthocyanchemie sind durch die Arbeiten Willstätters geschaffen worden, der die Konstitution der Grundkörper der Blütenfarben aufklären konnte und feststellte, daß sie sich durch die Stellung der Hydroxylgruppen unterscheiden. Bei den methylierten Cyanidinen blieb aber die Stellung der Methylgruppen noch offen. Wenn man die Anthocyane mit Barytwasser kocht, entstehen in einer Ausbeute von 10–35% aromatische Oxysäuren, und zwar *p*-Oxybenzoesäure oder Vanillinsäure oder Siringasäure der Formel



Durch die Bildung der Siringasäure, die man z. B. aus dem Farbstoff der blauen Malven erhielt — auch andere Blütenfarbstoffe, die oft Mischungen sind, geben die Siringasäure —, ist die Stellung der Methylgruppen nachgewiesen. Votr. versuchte eine bessere Spaltungsmethode zu finden und über die Stellung der Zuckerreste Aufschluß zu erhalten. Hierbei hat sich das Arbeiten mit Wasserstoffsuperoxyd als besonders geeignet erwiesen. Löst man den Farbstoff der blauen Malven in Wasser und setzt in gleicher Gewichtsmenge 30%iges Wasserstoffsuperoxyd zu, so kristallisiert nach kurzer Zeit eine Verbindung aus; diese ist ein Keton und soll den Namen Malvon erhalten. Durch verdünnte Alkalien oder Säuren tritt leicht Spaltung ein und man erhält Siringasäure. Für das Malvon kommt folgende Formel in Betracht:



Die Bildung aus dem Malvenfarbstoff kann man erklären durch Umlagerung in die Carbinolbase, die dann zu einem Keton oxydiert wird, das nach der Hydrolyse einen Körper gibt, dessen tautomere Form der genannten Formel entspricht. Durch Behandeln mit Alkali wird ein Disaccharid abgespalten, bei Spaltung mit Säure wird 1 Mol. Glucose frei. Die Abspaltung des Zuckers mit Alkali ist nur durch die Stellung der Zuckergruppe in dieser Formel erklärlich. Malvon gibt mit Phenylhydrazin ein Glucosazon, welches nach Erkalten das Phenylhydrazon eines Ketons gibt, das um 1 Mol. Glucose ärmer ist. In der Mutterlauge, aus der Malvon auskristallisiert, befindet sich eine ganz geringe Menge Siringasäure; wenn man aber statt Malvin die zuckerfreie Verbindung Malvidin mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, dann findet man in der Lösung große Mengen von Siringasäure. Um zu ermitteln, ob man auf diese Weise ganz allgemein die Stellung der Zuckergruppe am Hydroxyl 3 feststellen kann, hat Votr. 2 Modellfarbstoffe hergestellt und die Regel bestätigt gefunden. Die Untersuchung einer Reihe Naturfarbstoffe auf ihr Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd zeigte, daß auch hier der Zuckerrest am Hydroxyl 3 steht. Votr. hat ferner die Methylierung der natürlichen Farbstoffe vorgenommen. Wenn man alle OH-Gruppen methyliert und dann die Zuckergruppe abspaltet, muß man eine Verbindung bekommen, die nur eine OH-Gruppe enthält. Es wurden die Verbindungen untersucht, die in Stellung 3, 5 oder 7 die freie OH-Gruppe enthielten. Die Farbenreaktionen und Löslichkeiten dieser Farben sind sehr ähnlich,

sie unterscheiden sich etwas in der Kristallform, aber stark in ihrem Verhalten gegen Natronlauge. Diese Verbindungen mit freiem Hydroxyl in Stellung 5 und 7 werden gelöst, ist das Hydroxyl in Stellung 3, wird eine Carbinolsäure ausgefällt. Pelargonin, Paeonin, Cyanin und Malvin wurden methyliert, der Zuckerrest abgespalten, und Verbindungen mit einem freien Hydroxyl gewonnen. Diese Verbindungen, in Wasser gelöst, konnten mit Natronlauge ausgefällt werden, sie müssen also den Zuckerrest an der Hydroxylgruppe 3 enthalten. Auffallend ist, daß die große Mannigfaltigkeit der Blütenfarben auf eine geringe Zahl von Anthocyanen zurückzuführen ist. Insgesamt sind bisher sechs gefunden, und alle diese Verbindungen haben an Stelle 4' ein freies Hydroxyl. Vor etwa fünf Jahren hat Heilfron gefunden, daß nur Anthocyanidine mit einer freien Hydroxylgruppe im 4'-Stellung mit Alkali Farbumschlag geben. Nur durch Offenhalten von Öl in Stellung 4' wird es der Pflanze ermöglicht, den Farbstoff in roter oder blauer Nuance zu erhalten. Von Willstätter ist zuerst angegeben worden, daß alkalischer Zellsaft blaue, saurer Zellsaft rote Farbreaktionen hervorruft. Man muß annehmen, daß die Asche von blauen Blütenfarbstoffen einen größeren Prozentsatz der Blüten ausmacht als bei roten Blüten. Systematische Untersuchungen gaben die Bestätigung dieser Annahme. Rote Blüten von Granaten, Paeonien und Nelken gaben nur etwa ein Drittel soviel Asche wie die blauen Blüten von violettem Mohn, Waldmalven, Kornblumen und schwarzen Malven. Auch die merkwürdige Tatsache, daß alle Anthocyane den Zuckerrest an OH in Stellung 3 haben, muß einen Grund haben. Votr. glaubt, daß hier vielleicht ein Zusammenhang mit der Beständigkeit der Farbstoffe in alkalischer Lösung vorhanden ist. Wenn das Hydroxyl verstopft ist, ist die blaue Farbe viel länger haltbar als bei freiem Hydroxyl. Es liegt also in der Stellung des Zuckerrestes nicht nur die stärkere Löslichmachung, sondern auch ein Schutz der Farbe. Zur Frage, ob die Farbe der Blüte vielleicht durch strukturelle Verhältnisse bedingt ist, bemerkt der Votr., daß die Pflanzen willkürlich verfahren, Pflanzen der gleichen Art haben oft verschiedene Farbstoffe. Bei nahe verwandten Primeln sind drei verschiedene Farbstoffe gefunden worden, auch Asters können verschiedene Farben führen. Übergänge sind sogar an der gleichen Blüte denkbar. Es sind jetzt Versuche im Gange, ob bei Kreuzungen die Farbstoffe sich vererben, es ist denkbar, daß sie sich wenden.

Dr. R. Kuhn, Zürich: „Über Hämin.“

Während alle Pflanzen das gleiche Blattgrün, ein Gemisch von Chlorophyll a und b enthalten -- die Angaben, daß die Pflanzen spezifische Pigmente enthalten, sind nicht richtig --, ist der aus dem Blut verschiedener Tiere erhaltene Farbstoff Oxyhämoglobin verschieden in Kristallform, Löslichkeit und katalytischem Vermögen bei der Reaktion zwischen Pyrogallol und Wasserstoffsuperoxyd. Diese Unterschiede bleiben auch beim Umkristallisieren der einzelnen Blutfarbstoffe erhalten. Nach Willstätter sind nur die Eiweißstoffe von Tier zu Tier verschieden, die eigentlich farbgebende Gruppe des Bluts aber in der Tierwelt identisch wie bei den Pflanzen das Blattgrün. Küster nimmt dagegen an, daß auch die prosthetischen Gruppen im Blut der Tiere verschieden sind. Scheidet man die Eiweißstoffe aus dem Blut aus, so erhält man Präparate, die in ihrer elementaren Zusammensetzung übereinstimmen aber in Löslichkeit und elektrolytischer Leitfähigkeit verschieden sind. Man nimmt an, daß es verschiedene isomere Hämine gibt. So sind z. B. die Hämine von Kalb und alter Kuh, von gesundem und krankem Pferd verschieden. Isomere Hämine sind von verschiedenen Forschern beschrieben worden, aber die Unterschiede waren immer sehr gering. Seiffert ist es gelungen, ein Isomeres des Hämins darzustellen, das auffallende Eigenschaften hat. Wenn man Hämin katalytisch hydriert, kann ein Mol. Wasserstoff aufgenommen werden, es entsteht das Dihydrohämin mit 5 aktiven H gegenüber 3 beim Hämin. Diese durch Hydrierung hinzukommenden zwei H dienen nicht zur Absättigung der ungesättigten Seitenketten, die als  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $-\text{C}=\text{CH}$  aufgefaßt werden, sondern man muß annehmen, daß sie an den Kern des Porphyrins gehen, sonst könnten sie nicht aktiv sein. Wenn diese Annahme richtig ist, müßte man auch Porphyrine mit gesättigten Seitenketten hydrieren können, und in der Tat

kann man Mesoporphyrin hydrieren, und es wird 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Dies bietet die Handhabe für Umwandlungen der prosthetischen Farbgruppen die im Kern des Hämins angreifen. Votr. hat versucht, die zwei aufgenommenen H zur Darstellung von Derivaten zu benutzen. Bei der Acetylierung des hydrierten Hämins bekommt man ein in Aceton und Chloroform leicht flüssiges Produkt, das nur drei aktive Wasserstoffe hat, es sind aber keine Essigsäurereste in das Molekül eingetreten. Es liegt ein Isomeres des Dihydrohämins vor, bei dem zwei aktive H verschwunden sind. Es ist nicht gelungen, das Hämin selbst in den drei aktiven H zu acetylieren. Läßt man auf Hämin Acetylessigsäure einwirken, so erhält man Kristalle, die sich von denen des Essighämins unterscheiden. Es liegt aber kein Acetylprodukt vor, sondern ein Isomeres des Hämins, das als Allohämin bezeichnet wird und im Gegensatz zu Hämin in Aceton und Chloroform, nicht aber in doppelt neutraler Soda löslich ist. Die Spektren von Hämin und Allohämin sind ganz gleich. Hämin und Allohämin unterscheiden sich beim Kochen mit Eisen und Ameisensäure, ersteres gibt Porphyrin, letzteres nicht. Der Abbau zu Mesoporphyrin geht beim Allohämin leichter als beim Hämin. Allohämin läßt sich leicht umkristallisieren. Löst man es dann in Chloroform und gießt in Eisessig, so bekommt man wieder das Verhalten wie bei Essighämin. Man kann also Hämin leicht in Allohämin überführen und daraus durch Rückwandlung wieder ein Hämin erhalten. Dieses ist aber vom ursprünglichen Hämin in der Kristallform verschieden. Das Hämin II kann quantitativ in Allohämin umgewandelt werden, aber aus Allohämin kann man nicht zu Hämin I kommen. Die Umwandlung Hämin I  $\rightarrow$  Allohämin ist nicht umkehrbar wohl aber die Umwandlung Allohämin  $\rightarrow$  Hämin II.

Zur Frage Prof. Karrer's, ob sich Hämin I und II nur durch die Kristallform unterscheiden, erklärt Votr., daß man Hämin I beliebig oft umkristallisieren kann, man erhält immer die Teichmannschen Kristalle.

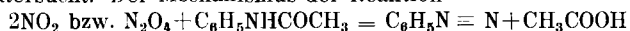
Dr. Ch. Schweizer, Bern: „Über die antiseptische Wirkung von künstlichen Lebensmittelfarbstoffen.“

Votr. hat die von der neuen schweizerischen Lebensmittelverordnung zugelassenen Lebensmittelfarbstoffe auf ihre antiseptische Wirkung und ihre Wirkung als Konservierungsmittel untersucht. Mikroorganismen können aus Fett nicht Farbstoffe herauslösen. Man muß zwischen der Wirkung auf tote und lebendige Zellen unterscheiden. Bei der Wirkung auf tote Zellen ist die Permeabilität der Zellhaut erhöht, und es können Farbstoffe, die sonst von der Zelle nicht aufgenommen werden, eindringen. Für die antiseptische Wirkung kommt nur die Wirkung auf lebende Zellen in Betracht. Man kann drei Phasen unterscheiden. Zunächst ist die Wirkung abhängig von der Permeabilität der Zellhaut. Wenn der Stoff eingedrungen ist, treten Hemmungswirkungen ein. Bei der Permeabilität der Membran lebendiger Zellen unterscheidet man nach Höber physikalische und physiologische Permeabilität. Man hat die Porentheorie, die Lipoidtheorie und Absorptionstheorie für die physikalische Permeabilität angenommen, keine der Theorien allein befriedigt. Die physiologische Permeabilität tritt auf, wenn ein Teil der Zellen zur Assimilation übergeht, sie nehmen dann Stoffe auf, die sonst nicht eindringen können. Für die antiseptische Wirkung kommt nur die physikalische Permeabilität in Betracht, bei der Wirkung als Konservierungsmittel kann auch die physiologische Permeabilität in Frage gezogen werden. Für die Hemmung der Desinfektionswirkung sind die Lipoid- und Absorptionstheorie aufgestellt worden, es könnte auch eine Veränderung der Membranpermeabilität in Frage kommen. Die eigentliche antiseptische Wirkung kann man in zwei Stadien einteilen. Die Wirkung wird bedingt durch die stärkere Löslichkeit des Farbstoffes in der Zelle als in der Außenlösung. Overton hat angenommen, daß die Verteilungskoeffizienten Wasser : Zelle und Wasser : Lipoid gleich sind. Diese Übereinstimmung konnte Votr. bei seinen Untersuchungen nicht finden. Es stimmte die Hemmung und Abtötung überein mit dem Verteilungskoeffizienten Wasser : Zelle, nicht aber Wasser : Lipoid, es kann also nicht eine Lipoidlösung das Modell für die Zelle darstellen. Bei der Wirkung der Farbstoffe auf Zellen bekam man eine Abtötung oder Hemmung der Mikroorganismen,

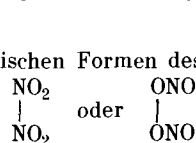
wenn mehr als 50% der Farbstofflösungen von den Zellen aufgenommen wurden. Das zweite Stadium in der Zelle ist dann Salzbildung mit den Zelleninhaltsstoffen, wie sie Schumacher in den Vordergrund gestellt hat. Man muß annehmen, daß die Zellen einen dissoziierbaren Inhalt haben. Die Färbungen, die man im Zellinnern mikroskopisch verfolgen kann, lassen sich durch Wasser wieder auswaschen.

Prof. M. Battagay, Mülhausen: „Hypozotide und Acylamine.“

Votr. hat die Wirkung von Stickstoffdioxid auf Acylamine untersucht. Der Mechanismus der Reaktion



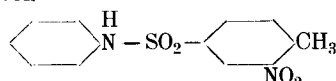
ist durch die symmetrischen Formen des Peroxyds



nicht zu erklären. Es ist noch eine dritte Form des Stickstoffperoxyds möglich,



Während die Reaktion des Stickstoffperoxyds mit Olefinen zur Annahme der symmetrischen Formel führt, bestätigt eine Reihe von Reaktionen die unsymmetrische Struktur. So fanden Reverdin und Crepieux die unsymmetrische Form bei der Nitrierung von



bestätigt. Die Acylaminbildung ist auch nur durch die unsymmetrische Struktur ONONO<sub>2</sub> zu erklären.

Prof. Dr. A. Berthoud, Neuchâtel: „Umwandlung der Allozimtsäure in Zimtsäure bei Gegenwart von Jod unter Einwirkung von Licht.“

Unter Einwirkung von Licht, das als Sensibilisator wirkt, wird die Umwandlung der cis-Form in die trans-Form beschleunigt. Untersuchungen der Bromaddition an Zimtsäure bei Gegenwart von Licht führten zur Annahme, daß zunächst eine Dissoziation des Brommoleküls Br<sub>2</sub> in 2Br bewirkt wird. Votr. verweist auf die Arbeiten von Eggert, der bei der photochemischen Umlagerung von Maleinsäure und Fumarsäure zu der gleichen Annahme der Dissoziation des Broms kommt. Votr. hat die photochemische Umlagerung von Allozimtsäure in Gegenwart von Jod näher untersucht und auch hier die Hypothese bestätigt gefunden, daß zunächst eine Spaltung des Jodmoleküls J<sub>2</sub> → 2J erfolgt. Mischungen von Allozimtsäure und Zimtsäure wurden der Lichtwirkung ausgesetzt, durch Schmelzpunktsbestimmungen wurde nachgewiesen, daß sich die Allozimtsäure vollständig in Zimtsäure umgewandelt hat. Die Umwandlung beruht auf der Addition von Jod zu der Monojodverbindung. Durch die Annahme der Dissoziation des Brommoleküls werden sich manche Vorgänge leichter erklären lassen, die nicht gut verständlich sind durch die Annahme der Addition des ganzen Brommoleküls.

Dr. E. Geiger, Zürich: „Nitron des Iso- und Hydrokautschuks und der Iso- und Hydroguttapercha.“

In Benzol-Lösungen lagern sich bei gewöhnlicher Temperatur und bei Siedehitze Nitrobenzol, o-, m-, p-Nitroso-toluol, o-Nitro-anisol, o-Nitrobenzoesäureester und eine Reihe anderer Stickstoffderivate an die doppelte Bindung des Kautschuks und der Guttapercha an. Bei den Nitroderivaten, die als Substituent eine Aminogruppe oder substituierte Aminogruppen enthalten, reagiert nur 1 Mol. der Nitroverbindung je Doppelverbindung, während bei den anderen Doppelverbindungen 3 Mol. reagieren. Daß das ursprüngliche kolloide Molekül von Kautschuk und Guttapercha erhalten bleibt, zeigen die röntgenographischen Untersuchungen, die nur das Bild des amorphen Rings geben. Starke Unterkühlung ändert den Charakter dieses Bildes nicht. Bei den Nitrosoderivaten der ersten Gruppe (mit Aminsubstituenten) lagert sich das primäre Additionsprodukt in das stabile Nitron um, während das der zweiten Gruppe ein weiteres Mol. Nitrosoderivat zu dem entsprechenden Hydroxylamin zu reduzieren vermag, das sich

dann mit 3 Mol. zu einem Azoxybenzolderivat umsetzt. Die Derivate der unteren Gruppe enthalten keine Doppelbindung mehr im Isoprenrest, während die der zweiten Gruppe eine solche in verschobener Stellung zur ursprünglichen des Kautschuks enthalten. Die Anlagerungsfähigkeit ist nur auf reine Nitrosoderivate beschränkt, Nitrosophenol und Nitrosonaphthylamine reagieren nicht. Die Anlagerungsprodukte von substituierten p-Nitrosoanilinen geben mit Säuren wasserlösliche Ammoniumsalze. Die Derivate der ersten Gruppe wirken katalytisch auf die Schwefelvulkanisation, die Nitronverbindungen haben als Vulkanisationsbeschleuniger Bedeutung erlangt. Wenn ihre Zersetzungspunkte unter 140° liegen, verändern sie sich während der Vulkanisation. (Vielleicht bilden sich primär Anlagerungsverbindungen, die dann beschleunigend wirken. Bei der Schwefelvulkanisation kann die Wirkung nur in der Dissoziation des Schwefelmoleküls bestehen.) Die Produkte haben die Konstitution von Nitronen, sie setzen sich mit Phenylhydrazin zu den Hydrazonen des Keto-isokautschuks und Keto-hydrokautschuks um. Nach der hydroroskopischen Molekulargewichtsbestimmung und der röntgenographischen Aufnahme sind diese Verbindungen hochmolekular. Die Röntgenbilder zeigen, daß die Durchmesser des amorphen Ringes bei diesen Verbindungen gegenüber dem des Kautschuks wenig verschieden sind. Die Darstellung aller dieser genannten Verbindungen erfolgte in benzolischer Lösung, es ist aber auch gelungen, die Derivate direkt aus dem Latex herzustellen. Es ist dies die einzige Reaktion, die es gestattet, den Latex direkt in die Kautschukderivate überzuführen. Es muß vor der Anlagerung eine Polymerisation eingetreten sein.

Zur Frage Prof. Karrers, ob die erhaltenen Derivate die Eigenschaften des Kautschuks zeigen und auch elastisch sind, bemerkt der Votr., daß alle die erhaltenen Verbindungen Pulver sind. Das Quellen in Lösung ist die einzige Eigenschaft, die diese Stoffe mit Kautschuk gemeinsam haben.

Dr. H. Hurter, Basel: „Die Elektrolyse von bleihaltigem Glas.“

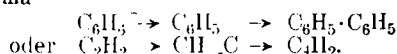
Das für die Glühlampen verwendete Glas ist stark bleihaltig und enthält 15–20% PbO neben 10% Natrium- und Kaliumoxyd. Bei der Elektrolyse färbt sich das Glas braun, es beruht dies auf Abscheidung von kolloidalem Blei, daneben werden auch Natrium und Kalium ausgeschieden. Bei der Elektrolyse wurden als Kathode Glühlampen verwendet, die an Drehstrom angeschlossen sind. Zwischen Glühfaden und Glas ist ein Vakuum; als Anode diente eine Schmelze von NaNO<sub>3</sub>, die auf 59° erhitzt wurde. Setzt man die Lampen in die Schmelze ein und bringt ein Potentialgefälle zwischen Glühfaden und Schmelze, so bemerkt man Stromdurchgang. Das Glas wird zwar nicht gefärbt, aber man merkt eine Spiegelbildung, die daher rührt, daß Natrium abgeschieden wird und sich als Spiegel kondensiert. Die Schmelze wird zugleich elektrolysiert, das Glas ist hierbei Kathode, der Schmelztiegel Anode. Die Glühbirnen werden nach dem Versuch gewogen, die beobachteten Gewichtszunahmen sind durch Aufnahme von Natrium zustande gekommen, und zwar gilt das Faradaysche Gesetz ganz genau. Auch wenn man statt eines Natriumsalzes Kaliumsalz als Anode nimmt, entsprechen die vom Glas während der Elektrolyse aufgenommenen Mengen genau dem Faradayschen Gesetz. Die Untersuchungen über das Verhalten der Glühlampen in Bleisalzschmelzen sollten nachweisen, ob Blei auch quantitativ in das Glas dringt. Frühere Arbeiten erwähnen, daß das Glas nach der Elektrolyse in Bleischmelzen trüb und porös wurde; amerikanische Untersuchungen bemerken nach der Elektrolyse in Bleibromid-Bleijodid-Lösungen Eindringen des Bleis in das Glas. Votr. verwendete bei seinen Versuchen das Eutektikum Bleijodid-Bleibromid; ein quantitatives Eindringen des Bleis nach dem Faradayschen Gesetz wurde nicht bestätigt gefunden, aber etwas Blei dringt ins Glas, welches milchigweiß wird. Möglicherweise rührt die Trübung nicht von Blei her, sondern von einer Abspaltung von Natrium, Entglasung. Die beste Spannung für die Elektrolyse des Glases liegt bei 120–140 Volt.

Dr. F. G. Müller, Winterthur: „Diacetylen als Produkt pyrogener Zersetzung.“

Das Diacetylen C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, besser Butadien CH=C=CH genannt, war bis vor kurzem wenig bekannt. Baeyer hat es



durch das gelbe Silbersalz und das rotbraune Cuprosalz charakterisiert. Die 1897 in Amerika benutzte Darstellung aus Acetylenkupfer, die nur geringe Ausbeuten gab, wurde dann von Strauß, Breslau, ausgebaut. 1925 wurde das Diacetylen aus Tetrabromerythrin durch Behandeln mit alkoholischem Kali erhalten. Man kann das Diacetylen erhalten, wenn man einen Lichtbogen in flüssigem Äthylalkohol brennen läßt; in den Abgasen der Zersetzungsprodukte findet sich das Diacetylen, ein Gas, das im Gegensatz zu seinen Salzen nicht explosiv ist. Berthelot hat auch schon versucht, das Diacetylen durch pyrogene Zersetzungen zu erhalten, Votr. verweist ferner auf die Versuche von Zielinsky. Bei der Darstellung durch pyrogene Zersetzung von Äthylalkohol muß man sich vorstellen, daß es durch Abspaltung von Wasser und Wasserstoff entsteht, intermediär bildet sich Acetylen, aus dem durch Wasserstoffabspaltung dann das Diacetylen entsteht. Wenn diese Annahme richtig ist, muß das Diacetylen überall auftreten, wo durch pyrogene Zersetzung Acetylen entsteht. Zersetzung von Benzol bei Rotglut sowie pyrogene Zersetzung von Isopren gaben ebenfalls keine Diacetylenbildung. Es steht fest, daß bei gewöhnlichen pyrogenen Zersetzungen kein Diacetylen entsteht. Die Verbindung ist sehr empfindlich und polymerisiert schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei das Gas fest wird. Dagegen erhält man Diacetylen, wenn man elektropyrogen zersetzt und dann durch ein flüssiges Medium abschreckt. So wurde verdampfendes Benzol mit Wasser, dann mit einem Tiefkühler von  $-40^{\circ}$  gekühlt, wobei man einige Kubikzentimeter eines Kondensats erhält, welches das charakteristische gelbe Silbersalz gibt. Dieses Salz wurde abgenutscht und mit Salzsäure zersetzt. Das entstehende Acetylen gemisch, bei  $-80^{\circ}$  fraktioniert destilliert, gab 2,5 g Diacetylen. Man kann die Bildung des Diacetylens aus Benzol so erklären: Es entsteht aus Benzol das freie Phenylradikal und Diphenyl oder Acetylen, das freie Radikal  $\text{CH} \cdot \text{C}$  und Diacetylen nach dem Schema



Die beiden freien Radikale  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$  und  $\text{CH} \cdot \text{C}$  geben  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \cdot \text{CH}$ . Diacetylen kann, weil Acetylen sowohl aus aliphatischen wie aromatischen Verbindungen erhalten wird, ganz allgemein bei der pyrogenen Zersetzung organischer Verbindungen im elektrischen Lichtbogen entstehen.

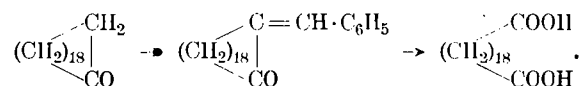
Dr. G. Lunde, Oslo: „Die Jodausscheidungen durch den Harn von Bewohnern eines norwegischen Kropfgebietes. — Der Jodgehalt von Nahrungsmitteln.“

Votr. hat den Harn von Bewohnern eines norwegischen Kropfgebietes auf Jod untersucht, um zu sehen, wie groß die Jodmenge in der Nahrung ist. Die Jodbestimmung erfolgte nach der Methode von Fellerberg, die für diese Zwecke etwas abgeändert wurde. Für die Untersuchung wurde der Harn erwachsener Männer verwandt, die nicht Kropfträger waren, weil bei Kröpfigkeit die Jodspeicherung vielleicht auf andere Gründe zurückzuführen ist. Die erhaltenen Werte für die Jodmengen waren in den verschiedenen Gebieten und bei den verschiedenen Individuen sehr verschieden, aber im Durchschnitt höher als die Werte, die Fellerberg im Effinger Gebiet für die Jodausscheidung fand. Einige Leute schieden besonders viel Jod aus, und die Nachforschung nach der Ernährung ergab, daß die starke Jodausscheidung besonders bei Nahrung von Meerfischen auftrat. Mit abnehmender Kropfhäufigkeit stieg die Jodausscheidung durch den Harn. Man kann deshalb annehmen, daß in Kropfgebieten weniger Jod mit dem Harn ausgeschieden wird als in den anderen Gegenden. Durch Zusatz von Jod zur Nahrung kann man bei Kropf Erfolge erzielen, in der Schweiz erfolgt die Kropfprophylaxe durch jodiertes Kochsalz. Votr. gibt dann eine Zusammenstellung des Jodgehalts der Nahrungsmittel; besonders hoch ist er bei Butter, niedrig bei Rindfleisch. Untersuchungen von Fischen ergab für die in Norwegen viel genossenen Klipp- und Stockfische sehr hohe Jodgehalte. Klippfische enthalten etwa 100mal soviel Jod als andere gewöhnliche Nahrungsmittel; laugt man die Fische in Wasser aus, wie dies vor dem Genuß geschieht, so erhält man noch 30% des Jodgehalts der Klippfische. Die norwegischen Fischkonserven weisen ebenfalls einen etwa 10mal so hohen Jodgehalt auf als gewöhnliche Nahrungsmittel. Man geht

jetzt in Norwegen dazu über, Kropfprophylaxe durch Fischnahrung auszuüben. Der hohe Jodgehalt der Stockfische rührt vielleicht von dem Jodgehalt der Luft in den Gegenden der Fischtrocknung her.

Prof. Dr. L. Ruzicka, Utrecht: „Über die Bildung hochgliedriger Kohlenstoffringe.“

Eine Reihe synthetischer Versuche zur Darstellung natürlicher Rohstoffe führte zu Kohlenstoffringen mit 9–18 C-Atomen, während früher nur Ringverbindungen mit 3–8 Kohlenstoffatomen bekannt waren. Es wurde dann versucht, gegen die obere Grenze vorzudringen. Es sind 19-, 20-, 21- und 29-gliedrige Ringe durch Erhitzen von Dicarbonsäuresalzen hergestellt worden. Hierbei hat sich eine bestimmte Gruppe von Metallen als wirksam erwiesen, besonders Metalle der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems, so Thorium und die seltenen Erden. Die Wertigkeit allein ist wohl nicht maßgebend, denn dreiwertiges Eisen gibt z. B. Ausbeute Null. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Ringverbindungen wurden die Dicarbonsäuren mit 20, 21, 22 und 30 C-Atomen verwendet. Die Dicarbonsäure mit 21 C-Atomen ist die in der Natur vorkommende Japansäure, für die einwandfrei nachgewiesen werden konnte, daß es die normale Dicarbonsäure ist. Die Konstitution der gebildeten Ketone konnte auch nachgewiesen werden. Im Fall des Ketons mit 20 C-Atomen erhielt man bei der Oxydation mit Chromsäure ein Gemisch der Dicarbonsäuren mit 20 und 19 C-Atomen, es ist dies bemerkenswert, weil man früher immer annahm, daß bei Oxydation die Neigung besteht, Abbauprodukte mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome zu bilden. Das ist nicht ausnahmslos der Fall. Votr. verwendete für die Konstitutionsaufklärung eine andere Methode. Das Keton mit 19 C-Atomen wurde mit Benzaldehyd kondensiert und gab bei der Behandlung mit Bromsäure die Dicarbonsäure mit 20 C-Atomen



Votr. hat gewisse Zusammenhänge zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Kohlenstoffatomzahl nachgewiesen. Die bisher nicht bekannten Ketone mit 10 und 11 C-Atomen entstehen nur in sehr geringer Ausbeute, der 10-gliedrige Ring in 0,25%, der Elf-Ring in 0,06%. Das Maximum der Ausbeute erhält man bei den 15- und 16-gliedrigen Ringen, bei den Neun-, Zwanzig- und höheren Ringen ist die Ausbeute etwa 2%. Vergleicht man die Dichte von aliphatischen und cyclischen Ketonen mit z. B. 5, 10, 15 und 29 C-Atomen, so sieht man, daß sie bei den aliphatischen Verbindungen mit der Kohlenstoffzahl kontinuierlich zunimmt, während bei den cyclischen Ketonen die Dichte von den Vier- und Fünf-Ringen an zunimmt, bis sie beim Zehn-Ring ein Maximum erreicht, dann nimmt die Kontinuität ab. Beim 29-Ring nähert sich die Dichte der des aliphatischen Ketons. Als Ursache dieser Erscheinung kann man annehmen, daß die Raumbeanspruchung eines Kohlenstoffatoms immer kleiner wird, je mehr Kohlenstoffatome bei den aliphatischen Verbindungen aneinander gekettet sind. Bei den cyclischen Verbindungen ist wohl auch der gleiche Grund maßgebend, aber das dynamische Verhältnis allein ist nicht maßgebend; denn sonst müßte die größte Dichte bei den niedrigen Ringsystemen vorliegen; es spielt auch der Bau des Ringsystems eine Rolle. Bei höheren Ringsystemen hat man eine ziemliche Beweglichkeit. Daß die Destillation der Dicarbonsäuresalze die einzige Methode zur Darstellung der Ringketone ist, die auf keine andere Weise gelungen ist, hängt damit zusammen, daß die Salze selbst schon Ringe sind. Die Ausbeute an Keton kann durch die Natur des Metalls beeinflusst werden. Gelegentlich wurde behauptet, daß der Kautschuk aus hochringigen Systemen besteht. Wenn dies richtig ist, muß der Hydrokautschuk den untersuchten Verbindungen ähnlich sein. Dies ist aber nicht der Fall, denn er ist ein Kolloid, während die vom Votr. erhaltenen Verbindungen kristallinisch sind. Die Ringsysteme zeigen gegenüber den entsprechenden aliphatischen Verbindungen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit. Die Untersuchungen zeigen, daß die Tendenz der Kohlenstoffatome, zu Ringsystemen zusammenzutreten, unbegrenzt ist wie die Tendenz, aliphatische Verbindungen mit langen Seitenketten zu bilden.

Prof. Dr. A. Stoll, Basel: „Zur Kenntnis von Scillaren.“

Mit Scillaren wird der wirksame Bestandteil der Meerzwiebel bezeichnet, die zu den ältesten Herzheilmitteln gehört. Mit der Einführung der Digitalis hat man sich aber immer mehr von der Verwendung der Meerzwiebel abgewandt. 1918 hat Mendel, Essen, erneut auf die große Bedeutung der Meerzwiebel hingewiesen, und Straub und Markwald haben sich besonders ihrer Untersuchung angenommen. Die Wirksamkeit der Scilladrogen zeigt Schwankungen um 100%, bei Digitalisdrogen schwanken die Werte der Wirksamkeit nur um etwa 30%. Vortr. gibt eine Übersicht über die Wirksamkeit der verschiedenen Scillaprodukte, so des 1912 von Vogel hergestellten Scillins und Scillidins, des Scillipikrins und Scillitoxins von Merck, des 1880 von Jarmerstadt hergestellten Scillains. 1912 hat Ewins ein Scillapräparat beschrieben, 1914 Kopaczewski das Scillitin II und 1926 wurde ein Scillapräparat von Henrijean und Kopaczewski hergestellt. 1927 wurden vom Vortr. und seinen Mitarbeitern, Dr. E. Suter und W. Krei, Scillaren A, Scillaridin A, Scillaren B, Scillaridin B, Scillarentannoid A und Scillarentannoid B dargestellt. Die großen Schwankungen der Werte machten es notwendig, die Scillapräparate näher zu untersuchen, um genaue Dosierbarkeit zu ermöglichen. Die Glucosidnatur der aktiven Substanz ist noch nicht bewiesen. Dr. Suter gelangte durch Anwendung der Liebermannschen Reaktion zu einem Präparat, das von unwirksamen Begleitstoffen frei war. Der Herstellungsprozeß wurde so geleitet, daß die Gesamtheit der in der Droge enthaltenen aktiven Stoffe in den Präparaten enthalten war. Das Scillaren ist keine einheitliche Substanz; es ließ sich in einen schweren löslichen Teil, Scillaren A, und einen leichter löslichen, Scillaren B, spalten. Scillaren A ist in reinem Zustand schwer löslich, die Kristalle verwitern leicht an der Luft. Bei Erhitzen auf 176° zersetzt sich Scillaren A. Es ist optisch linksdrehend, seine Formel  $C_{36}H_{52}O_{13}$ . Die Spaltbarkeit scheint die Ursache für die geringe Wirksamkeit mancher käuflicher Drogen zu sein. Bei der planmäßigen Hydrolyse des Scillarens A traten Schwierigkeiten auf. Die erste Stufe der Hydrolyse führt zu einem Stoff  $C_{24}H_{32}O_4$  und zu Biosen, die zweite Stufe zu Scillaridin und Monosen. Ein großer Teil des Scillaridins sublimiert beim Erhitzen und man erhält Anhydroscillaridin. Die Monosen bestehen aus Glucose und Rhamnose. Scillaridin ist in starken wäßrigen Lösungen unlöslich; die große Beständigkeit läßt vermuten, daß Oxygruppen in  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung sind und daß bei der Spaltung Fünf- oder Sechsringe erhalten werden. Das leichter lösliche Scillaren B ist gegen Hydrolyse beständiger als Scillaren A, das Scillaridin B entspricht der Formel  $C_{15}H_{18}O_3$ . Es zeigt eine höhere Wirksamkeit als Scillaridin A.

Prof. E. Briner, Genf: „Über die Reaktionen zwischen Stickstoffperoxyd und Schwefligsäureanhydrid.“

Mit der Entwicklung der Industrie der Stickstoffverbindungen ist das Stickstoffperoxyd ein wichtiges Produkt geworden. Mit Lunge und Mirimanoff wurden Arbeiten über die Reaktion des flüssigen Stickstoffperoxyds mit dem Schwefligsäureanhydrid aufgenommen, und es ist gelungen festzustellen, daß das Peroxyd bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck mit Schwefeldioxyd reagiert. Die beiden Stoffe wurden flüssig in ein Röhrchen gebracht, und mit einem Manometer wurde nachgewiesen, daß der Druck bis zur Beendigung der Reaktion steigt. Man erhält als Reaktionsprodukt einen festen und einen gasförmigen Stoff. Das Gas ist NO. Der feste Körper entsprach der Bruttoformel  $N_2O_6S_2$ . Die Reaktion ist so vollständig, daß man darauf Meßmethoden gründen könnte.



Die Konstitution der Verbindung  $N_2O_6S_2$  kann aufgefaßt werden als das Anhydrid der Nitrosylschwefelsäure oder als gemischtes Anhydrid  $N_2O_3 \cdot 2SO_3$ . Die Reaktionswärme, die 93 Cal. beträgt, erklärt das explosive Verhalten der Reaktion bei hohen Konzentrationen beider Komponenten. Durch die Feststellung des Vortr. wäre, wie Prof. Fichter bemerkt, die Nitrosylsulfonsäure von Raschig erledigt, da dieser angibt, daß  $SO_2$  und  $NO_2$  im festen Zustand nicht reagieren.

Dr. E. Cherbuliez, Genf: „Über die Trennung der bei der Hydrolyse von Proteinen erhaltenen Aminosäuren.“

Durch Esterifizierung und Acetylierung werden die Monoaminosäuren, die unter den Hydrolyseprodukten der Proteine eine wichtige Rolle spielen, in Derivate folgender Form übergeführt:  $R \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$ . Diese acetylierten Ester sind sehr stabil und können im Vakuum selbst bei hohem Molekulargewicht ohne Zersetzung destilliert werden. So konnte der Acetylesther der Asparaginsäure bei 140°, das Thyrosinderivat bei 184° destilliert werden. Durch Überführung einer Monoaminosäure in den acetylierten Ester kann man die Säuren gut reinigen. Man kann diese Methode zur Reinigung und Trennung der durch Hydrolyse der Proteine entstehenden Monoaminosäuren verwenden.

Prof. P. Ferrero, Genf: „Über die Chlorierung von Naphthalin.“

Während die Synthesen unter Anwendung des Chlorbrenzols in der Technik vielfache Verwendung gefunden haben, haben chlorierte Naphthalinderivate keinen Eingang gefunden. Die Schwierigkeit,  $\alpha$ -Chlornaphthalin technisch rein zu niedrigem Preis zu erhalten, erklärt das Fehlen systematischer Untersuchungen. Vortr. hat mit R. Wunenburg die katalytische Chlorierung des Naphthalins aufgenommen. Die Chlorierung wurde zuerst ohne Katalysator durchgeführt. Die beste Reaktionstemperatur ist 350°, das beste Molekularverhältnis 1,5 Mol. Chlor auf 1 Mol. Naphthalin, die höchste Ausbeute 15 Liter/Stunde. Der theoretische Naphthalinverbrauch bei der Darstellung von Chlornaphthalin ist etwa 60%, die wirklich verbrauchte Naphthalinmenge 85%. Jod ist als Katalysator sehr günstig, am besten verwendet man  $\frac{1}{2}$  Gewichtsprozent bezogen auf Naphthalin. Eisen als  $FeCl_3$  katalysiert die Chlorierung des Naphthalins ebenfalls, führt aber zu Polychloriden. Kontaktmassen, wie poröses Porzellan oder Holzkohle, führen auch zur Bildung von Polychloriden. Das nichtchlorierte Naphthalin kann einer neuen Chlorierung unterworfen werden und liefert wieder  $\alpha$ -Chlornaphthalin. Die gewöhnliche Methode der Chlorierung in flüssigem Zustand in Gegenwart von Jod gibt um 10% geringere Ausbeute; die Reaktion und der Kontakt des Naphthalins mit dem Chlor dauert hier länger und begünstigt die Bildung der höheren Chloride, auch das Fehlen eines Katalysators führt zu den schlechteren Ausbeuten. Bei diesen Verfahren kann aber Jod als Katalysator nicht verwendet werden, da zu große Chlorverluste auftreten, wohl kann aber  $FeCl_3$  verwendet werden, führt aber zur verstärkten Bildung der Polychloride. Die katalytische Chlorierung im Gaszustand hat gute Ergebnisse gezeigt und Vortr. empfiehlt dies Verfahren auch für andere organische Produkte, die bei diesen Temperaturen beständig sind.

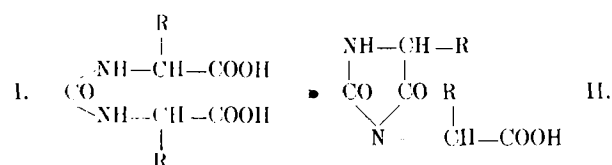
Prof. Dr. Decker, Jena: „Über 1-4-Isomerisation von cyclischen Oxoniumbasen.“

Die Isomerisation von cyclischen Ammoniumbasen unter Wanderung der Gruppe vom fünfwertigen Stickstoff an den  $\alpha$ -Kohlenstoff gehört zu den wichtigsten Umlagerungen. Analog sind die Isomerisationen der cyclischen Oxonium- und Thioniumbasen. Eine innere Dissoziation wirkt sich in den cyclischen Verbindungen als Isomerisation aus. Gleichzeitig mit der Auffindung der Reaktion beim Chinolinium-methylhydroxyd konnte Wanderung der Oxygruppe statt nach der 1- in die 4-Stellung in Betracht gezogen werden, da das Verhalten in der Acridinreihe darauf hindeutet. Kaufmann zeigte, daß in der Tat in der Chinolinreihe die Cyangruppe die Umlagerung in die 4-Stellung erleidet. Auch beim Cumarin kann man derartige Wanderungen annehmen. Dem normalen *o*-Natriumsalz des Acetessigesters wird die Enolform zugeschrieben. Die Methylierung ist so zu erklären, daß sich Jodmethyl in 1-4-Stellung anlagert, und es entsteht dann die methylierte Ketonform.

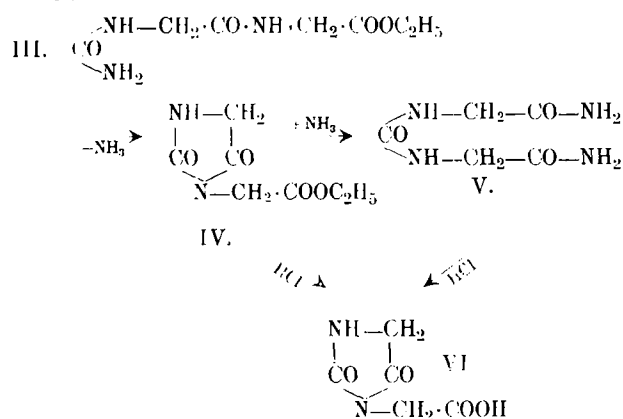
Prof. Ch. Gränacher, Zürich: „Über Carbonylamino-säureanhydride.“

Die Untersuchungen hatten als Ziel, einen experimentellen Weg zu finden, um die An- oder Abwesenheit von Carbonylamino-säurederivaten in Proteinstoffen festzustellen.

Bei Aminosäure-diureiden ist die Möglichkeit zur Bildung einer Anhydridform gegeben, nach folgendem Schema:



wobei 3,5-Hydantoinderivate resultieren müssen. Typen derartiger Hydantoinverbindungen sind bisher nicht bekannt gewesen, es wurde daher zunächst der 3-Hydantoinessigsäure-äthylester IV durch Ammoniakabspaltung aus dem Carbamido-glycylglycinester III gewonnen.



Durch Einwirkung von Ammoniak auf diesen Ester IV wird das Carbamidodiessigsäurediamid V erhalten, das seinerseits durch saure Hydrolyse wieder in die Hydantoin-3-essigsäure VI übergeht. Diese zeichnet sich durch große Säurebeständigkeit aus. Durch Kondensation derselben mit Benzaldehyd und nachherige Hydrierung gelingt es, das Hydantoinderivat zu gewinnen, das dem Anhydrid des Carbonyl-phenylalanin-glycins entspricht, das ebenfalls außerordentlich säurebeständig ist. Der letzte Ringschluß zu Hydantoinderivaten bei der sauren Hydrolyse ist nur auf die Derivate der Carbamidoessigsäure beschränkt, auch die entsprechenden Alanin- und Leucinverbindungen geben die entsprechenden Hydantointypen II.

Schließlich führen nicht nur einfache Diureide-aminosäurekörper bei der sauren Hydrolyse zum Hydantoinring, sondern auch Carbonyl-bis-peptide.

Daraus ergibt sich, daß, wenn in den Proteinstoffen Carbonyl-polypeptid-derivate vorkommen, in den entsprechend gewonnenen Säure-hydrolysaten derselben Hydantoinderivate gefunden werden müssen, deren Auffindung nicht allzu große Schwierigkeiten bereiten sollte, da sie sich in ihren chemischen Eigenschaften wesentlich von den übrigen Hydrolysenprodukten unterscheiden. Schließlich wurden die Hydantoinderivate vom besprochenen Typus auch der Hypobromtitration nach St. Goldschmidt unterworfen, wobei sich Kurven ergeben, die denjenigen des Diketopiperazins ähnlich sind. Auch die von Karrer und Gränacher früher beschriebenen, als Anhydridform von Peptidmodellen auffaßbaren Oxalderivate und ein von Gränacher hergestelltes Imidazolidonderivat zeigen einen raschen Anfangsverbrauch an Hypobromit.

#### Abteilung Pharmazie.

Dr. J. Thomann, Bern: „Chemische Beurteilung und Wertbestimmung der Arsenbenzole.“

Bis jetzt ist es nicht möglich, durch chemische oder chemisch-physikalische Methoden die Arsenbenzole mit genügender Sicherheit festzustellen. Auch die Indices nach de Myttenaere (Belgien) und die neuerdings von Kielbasinski (Polen) angegebenen Indices geben keine genügenden Anhaltspunkte über die Toxizität der Arsenbenzole. Die chemische Untersuchung der Arsenbenzolpräparate kann nur dazu dienen, die Identität und Reinheit zu ermitteln, auch soll sie eine Betriebskontrolle darstellen. Sie erstreckt sich auf die Feststellung der chemisch-physikali-

schen Eigenschaften der Arsenbenzolderivate, insbesondere auf die Feststellung der Löslichkeit, sowie auf die Bestimmung des Gehaltes an den wichtigsten Elementen, für welche in den deutschen amtlichen Prüfungsvorschriften Grenzwerte festgesetzt sind. Für die Pharmakopöen dürften Löslichkeitsangaben und qualitative Reaktionen zur Feststellung von Reinheit und Identität genügen, ähnlich wie das im Text des neuen deutschen Arzneibuches (Ed. VI) befolgt wurde. Dort sind diese Reaktionen nicht als Anleitung einer Nachprüfung in der Apotheke gedacht, sondern nur zur Ergänzung der Beschreibung der Präparate. Wichtig ist die Vorschrift, daß nur staatlich geprüfte Arsenbenzolverbindungen zur Verwendung kommen, bei denen durch biologische Prüfung auch Toxizität und Heilwert unter Zugrundelegung eines Standardpräparates festgestellt worden sind. Die bisherigen Beschlüsse der Völkerbundkommission für die biologische Standardisierung gewisser Medikamente, worunter auch die Arsenbenzole fallen, werden vom Vortragenden erwähnt, und deren große Tragweite wird hervorgehoben. Für die quantitative Bestimmung des Arsens wird die etwas modifizierte Methode von Stolle und Fechtig gegenüber den bisher üblichen nach Lehmann und Rupp und nach Kircher und Ruppert vom Vortr. bevorzugt. Sie wird wie folgt ausgeführt: 0,2 g Substanz werden in einem Kjeldahlkolben von ungefähr 250 cm<sup>3</sup> Inhalt mit 7 g fein gepulvertem Kaliumnitrat gemischt. Hierauf setzt man vorsichtig 15 cm<sup>3</sup> reine konzentrierte Schwefelsäure (Spez. Gew. 1,84) hinzu. Dann erhitzt man auf einem Asbestdrahtnetz über dem Bunsenbrenner etwa 1½ Stunden. Man läßt etwas abkühlen, setzt nochmals vorsichtig 1 g fein gepulvertes Kaliumnitrat hinzu und setzt das Erhitzen während etwa einer Stunde fort. Bei diesem Erhitzen muß eine Endtemperatur von etwa 350° erreicht werden. Man kann diese Temperatur mit dem Thermometer kontrollieren. Einfacher ist die Kontrolle durch Feststellung der Gewichtsabnahme, die am Schlusse des Erhitzens 6 bis 7 g betragen soll. Das Erhitzen wird neuerdings unterbrochen und nach Zugabe von 3 g trockenem Ammonsulfat nochmals 20 Minuten bis zum Sieden fortgesetzt. Man läßt erkalten und versetzt nachher unter Abkühlen mit 40 cm<sup>3</sup> Wasser. Zur abgekühlten Flüssigkeit setzt man 3 cm<sup>3</sup> 50%ige Jodkalilösung hinzu. Nach 20 Minuten wird das ausgeschiedene Jod unter lebhaftem Schwenken durch Zusatz von 0,1 g Natriumthiosulfat titriert. 1 cm<sup>3</sup> 0,1 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,003748 Arsen. Die Methode beruht auf der Zerstörung der organischen Substanz durch Schwefelsäure und Kaliumnitrat und Oxydation des Arsens zu Arsensäure. Die Arsensäure wird dann jodometrisch bestimmt. Auf diese Weise wurden gefunden in:

Neosalvarsan Höchst im Mittel . . .	19,50% As
Novarsenbenzol Billon im Mittel . . .	19,80% As
Novarsol Burmann Genève im Mittel .	19,84% As
Neo-Mesarca 914 Roche Bâle im Mittel	19,70% As

Die Methode garantiert eine genügende Zerstörung der organischen Substanz. Bei Methoden, die zu diesem Zweck konzentrierte Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd verwenden, ist das nicht der Fall. Ebenso wird das Arsen restlos in Arsensäure übergeführt, zugleich die Verflüchtigung von Arsen als arsenige Säure verhindert, die bei der Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure ohne Oxydationsmittel nicht zu vermeiden ist. Die angegebene Methode ist also vorteilhafter und präziser als diejenigen von Lehmann und Rupp und von Kircher und Ruppert. Die letztere wird allerdings bei der staatlichen Prüfung der Salvarsanpräparate in Deutschland noch verwendet. Sie beruht auf der Überführung des Arsens in Arsentrioxyd und dessen jodometrische oder bromometrische Bestimmung. Die Mineralisierung der Substanz geschieht durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat. Die sich bildende schweflige Säure wird durch Erhitzen beseitigt, was zu Verlusten an Arsen führen kann.

Prof. Dr. J. Pritzker, Basel: *Neuere Forschungen über das Ranzigwerden der Fette.*

Mit der Bezeichnung „Ranzigkeit“ werden geruchliche und geschmacklich unangenehme Veränderungen der Fette



bezeichnet. A. Schmidt und H. Kreis waren die ersten, die es versucht haben, auf chemischem Wege diese Veränderung nachzuweisen, besonders hat dann die sogenannte „Verdorbenheitsreaktion Kreis“ große Bedeutung erlangt. Zu ihrer Aufklärung wurden namentlich in Amerika zahlreiche Studien unternommen. Pritzker und Jungkunz haben dann in einer Arbeit über die Verdorbenheit der Fette eine Zusammenstellung der älteren und neueren Literatur über das Ranzigwerden gebracht und dabei auch den äußerst interessanten Werdegang der Kreisschen Reaktion geschildert. Nach Powick soll die bei der Kreisschen Reaktion reagierende Verbindung Epihydrin-aldehyd sein, welcher mit Phloroglucin unter Austritt von 2 Mol. Wasser ein Kondensationsprodukt von der Bruttoformel  $C_{15}H_{12}O_6$  bildet. Über die Entstehung des Epihydrin-aldehydes in ranzigen Fetten und Ölen führt Powick eine Anzahl von Ableitungen an. Nach der Autoxydationstheorie von Tschirch und Barben lassen sich diese Vorgänge viel plausibler erklären. Eine ausführliche Darstellung ist in der mit Jungkunz ausgeführten Arbeit „Über Entstehung und Nachweis der Verdorbenheit von Fetten und Ölen“ zu finden.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Werkstofftagung.

Die erste deutsche Werkstofftagung wird am 22. Oktober in der neuen Ausstellungshalle am Kaiserdamm in Berlin eröffnet. Die Werkstoffvorträge beginnen Montag, den 24. Oktober, und dauern an bis Sonnabend, den 5. November.

(Wir verweisen auf das ausführliche Programm in Heft 33, S. 956, Heft 34, S. 979, Heft 35, S. 997, Heft 36, S. 1020, Heft 38, S. 1068.)

### 8. Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft.

vom 25. bis 29. Oktober 1927 in Berlin.

#### Hauptversammlung

Mittwoch, den 26. Oktober, pünktlich 9 Uhr (vorm.), in der Aula der Vereinigten Staatsschulen für freie und angewandte Kunst, Charlottenburg, Hardenbergstr. 33. (Nur für Mitglieder.)

#### A. Geschäftlicher Teil.

#### B. Technisch-wissenschaftlicher Teil.

##### 1. Berichte der Fachausschüsse.

Donnerstag, den 27. Oktober, pünktlich 9 Uhr (vorm.), in der Techn. Hochschule, Charlottenburg, Berliner Str. 170/172, Hörsaal Nr. 241.

#### Fortsetzung des technisch-wissenschaftlichen Teils.

##### 2. Vorträge:

Oberingenieur Stahl, Berlin: „Die Verwendung von Förderanlagen in der keramischen Industrie zur Verbilligung der Erzeugnisse.“ — Dipl.-Ing. Wirth, Hersfeld: „Verfahren und Anlagen für die Trocknung keramischer Produkte.“ — Dr. Miehr, Stettin: „Zur Konstitutionsänderung der Tone beim Brennen.“ — Dr. Hartmann, Hoerde: „Die Angreifbarkeit feuerfester Stoffe durch Schlacken.“ — Dr. Groothoff, Lübeck: „Einiges über Hängegewölbesteine.“

Freitag, den 28. Oktober, pünktlich 9 Uhr (vorm.):

Dipl.-Ing. Helm, Berlin: „Die Auswirkungen der Zeitstudie in der Praxis.“ — Privatdozent Dr. Gottfried, Berlin: „Röntgenographische Untersuchungsmethoden, mit besonderer Berücksichtigung der keramischen Werkstoffe.“ — Prof. Dr. Berdel, Bunzlau: „Glasuranflüge und Tropfenbildung im Tunnelofen.“ — Prof. Dr. Rieke, Charlottenburg: „Die Anwendung der Anfärbemethode bei keramischen Untersuchungen.“ — Privatdozent Dr. Steger, Berlin: „Spannungen in glasierten Waren und ihr Nachweis.“

#### C. Künstlerischer Teil.

Mittwoch, den 26. Oktober, pünktlich 12,30 Uhr (nachm.), in der Aula der Vereinigten Staatsschulen für freie und angewandte Kunst, Charlottenburg, Hardenbergstr. 33: Festsetzung. Eröffnung der „Ausstellung keramischer Meister- und Schülerarbeiten“.

#### D. Besichtigungen.

#### E. Geselliger Teil.

## Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik.

Am Donnerstag, dem 27. Oktober 1927, findet im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses, Berlin, Luisenstr. 58/59, die 19. Hauptversammlung des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik statt.

### Deutsche Keramische Gesellschaft e. V.

Aus dem Bericht über das Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatiforschung.

Die Einrichtung des Instituts ist über alle Erwartung hinaus schnell und vollständig gelungen, so daß bereits kurze Zeit nach der Begründung einzelne Abteilungen mit ihrer Arbeit beginnen konnten. Das Institut ist jetzt mit den allerneuesten wissenschaftlichen Einrichtungen und Hilfsmitteln versehen, wobei wir nur auf die hervorragende röntgenographische Einrichtung, auf den kürzlich aufgestellten Wolfram-Ofen für Temperaturen über 2000°, auf die Druckanlage für 5000 Atmosphären usw. hinweisen. Wir haben den Eindruck, daß an dieser Stätte mit dem modernsten wissenschaftlichen Rüstzeug die Probleme der Silicatchemie von Grund auf in Angriff genommen werden.

Über die jetzt in Arbeit befindlichen Untersuchungen auf keramischem Gebiet schreibt uns der Direktor des Institutes, Herr Prof. Eitel, dem wir die hervorragende Entwicklung desselben zu verdanken haben, folgendes:

1. Wir setzen die phasentheoretische Untersuchung des Systems  $SiO_2-Al_2O_3$  zur Klärung des Sillimanit-Mullit-Problems fort und haben auf diesem Gebiet einige sehr wichtige neue Beobachtungen gemacht, welche vor allem die Flüchtigkeit des Tonerdesilicates und seine Stabilität bei sehr hohen Temperaturen betreffen. Es stellt sich immer mehr im Sinn meines vorjährigen Vortrages die Bildung des Sillimanit-Moleküls aus homogener Gasphase, sowie sein Zerfall in heterogenen Schmelzsystemen in mullitische disperse Phasen heraus.
2. Nachprüfung der endothermen Bildungswärme des Sillimanits auf kalorimetrischem Wege: die Versuche werden nach neuen Richtungen angelegt.
3. Präzisionsmessungen über Ausdehnungskoeffizienten keramisch-wichtiger Oxyde in Massen und Einkristallen bei Temperaturen bis 1500°. Die Apparatur dazu wird in nächster Zeit fertig zusammengestellt sein, und die eigentlichen Messungsreihen beginnen alsdann zunächst an wohlkristallisierten Oxyden.
4. Wir probieren in den verschiedensten Richtungen höchst feuerfeste Materialien für Tiegel, Röhren usw., insbesondere nach ihrer Eignung zur Anwendung in Wolfram-Öfen u. dgl.
5. Untersuchungen über Einflüsse der Tonsubstanzen auf Glasurrisigkeit u. dgl.
6. Eine ganz neue Versuchsreihe betrifft Systeme von Silicaten und Fluoriden als einfachste Vorbilder der Vorgänge in den Emailleschmelzen.
7. Vorarbeiten für eine vereinfachte röntgenographische Rohstoff-Prüfung, sowie zur Untersuchung von Halb- und Fertigfabrikaten keramischer Art. Dazu eine Neukonstruktion eines besonders einfachen Röntgenapparates für technische Zwecke, gemeinsam mit der Firma Siemens-Reiniger-Weiß. Dazu Ausarbeitung von nomographischen Tafeln für die röntgenographische Berechnung der Silikatkrystallarten.

Der Ausschuß für das Kaiser Wilhelm-Institut:

Dr.-Ing. H. Harkort.

Dr.-Ing. E. h. A. March.

Dr. Nicola Moufang.

Dr. Singer.

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Generaldirektor H. Baum, Berlin, seit vielen Jahren Leiter der A.-G. für Kohlensäureindustrie, feierte vor kurzem seinen 75. Geburtstag.

Dr. H. Ziegenspeck, Nahrungsmittelchemiker, Besitzer der Marien-Apotheke, Augsburg, feierte am 2. Oktober seinen 70. Geburtstag und sein 55jähriges Berufsjubiläum als Apotheker.

H. Gerdes, Direktor der Julius Pintsch A.-G., Berlin, feiert am 15. Oktober das 50jährige Berufsjubiläum bei dieser Firma.