

wand gegen vorstehende statistische Zahlen vorwegzunehmen, sei betont, daß der Anteil der einzelnen Alterskategorien sich selbstverständlich bei zunehmendem Andrang zu einem Studienfach in Richtung der jüngeren Kategorien, bei abnehmendem Andrang in Richtung der älteren Kategorien verschiebt. Für das Fach der Chemie ist ebenso wie für das des Maschinenbaus das letztere der Fall. Wenn dadurch also auch die höheren Alters- und Semesterstufen über die Norm hinaus erhöht sind, so behalten die Ziffern doch auf jeden Fall ihre Beweiskraft für das, was hier in Frage kommt. Sie zeigen auch im Vergleich zu den anderen Studienfächern, daß das Chemiestudium durchschnittlich heute längere Zeit erfordert als irgendein anderes Fach, mindestens so viel mehr, daß das praktische Jahr, das sich bei den Medi-

zinern und der Vorbereitungsdienst, der sich bei Juristen, Philologen usw. an das Studium anschließt, dadurch ausglichen werden. Es kommt noch hinzu, daß heute ein sehr erheblicher Teil der jungen Chemiker nach der Promotion, um überhaupt Aussicht auf Stellung in der Praxis zu haben, durch eine Hochschulassistentenstellung hindurchgehen muß, die auch als eine Art Vorbereitungsdienst aufzufassen ist. Wenn wir also aus den vorstehenden Betrachtungen eine Lehre von dauerndem Werte ziehen wollen, so ist es die, daß der Chemiker auf Grund seiner Ausbildung beanspruchen darf, im Staatsdienst nicht hinter Juristen, Philologen usw. eingereiht zu werden, nur etwa aus dem formalen Grunde, weil er nicht durch eine oder mehrere Staatsprüfungen abgestempelt ist.

[A. 113.]

Das Verhalten des Calciumcarbids gegenüber freiem Halogen und Schwefel.

Von Dr. ERNST BIESALSKI und Dr. HENDRIK VAN ECK.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 21. Mai 1928.)

Nachdem wir in einer vor kurzem in dieser Zeitschrift¹⁾ erschienenen Abhandlung gezeigt haben, daß der Kohlenstoff des Calciumcarbids auch mit anderem Wasserstoff als dem des Wassers in zum Teil größerem Umfange Acetylen, also organische Verbindungen bilden kann, suchten wir durch Einwirkung von freiem Chlor, Brom, Jod und Schwefel auf das Carbid einen analogen Reaktionsablauf zu erreichen.

I. Einwirkung von Chlor auf Carbid.

Nach Moissan²⁾ reagiert trockenes Chlor bei 250° unter Erglühen des Carbids und Bildung von Calciumchlorid und Kohlenstoff. Nach seinen Angaben sind aber die Mengen des letzteren kleiner als die des Carbides, und daraus läßt sich wohl trotz aller Kürze die Bildung einer organischen Substanz vermuten.

Wir ließen zuerst gasförmiges Chlor bei gewöhnlichem Druck auf Calciumcarbid in einer Versuchsanordnung einwirken, die ganz aus Glas bestand und mit Glasschliffen versehen war. Das Reaktionsgefäß in Gestalt eines U-Rohres glich dem in unserer schon erwähnten ersten Arbeit, in dem wir Wasserdampf auf Carbid einwirken ließen, nur befand sich im unteren Raume des breiten Schenkels eine Lage Porzellankügelchen in Höhe von 2 cm, die mit zwei passenden Porzellansiebchen bedeckt waren. Alle Teile waren sorgfältig von Feuchtigkeit befreit, dann wurde scharf getrocknetes Chlor eine Stunde lang durch die ganze Versuchsordnung geleitet; jetzt erst wurde Calciumcarbid, das wie früher die gleiche Zusammensetzung, nämlich 85,3% Calciumcarbid, 11,2% Calciumoxyd, 2,26% in Salzsäure unl. Rückstand und 1,24% nicht bestimmte Anteile aufwies, auf die Siebchen geschüttet und neue Chlormengen langsam durchgeleitet.

Erst bei dreitägiger Erhitzung auf 50° in einem Wasser-, späterhin in einem Paraffinbad, waren weiße Kriställchen in einem hinter dem Reaktionsgefäß angebrachten Kühlrohr, das in eine lange Kühlslange auslief, zu bemerken, desgl. vorne im Reaktionsrohr, wenn auf 100° erhitzt wurde. Sie gaben sich durch ihren kampferartigen Geruch als Hexachloräthan zu erkennen.

Höhere Temperaturen, beispielsweise eine dreitägige Einwirkung bei 160°, bewirkte nur, daß eine immer größer werdende Kohlenstoffausscheidung eintrat, die, wie folgendes Analysenbeispiel zeigt, bis zu 51% steigen konnte.

| | |
|--------------------------------------|----------|
| Angewendetes CaC, | 1,5530 g |
| Ausgeschiedenes C | 0,2540 g |
| In noch unz. Carbid vorh. C | 0,2220 g |
| | ----- |
| Sa.: 0,4760 g | |
| In angew. Carbid vorh. C der Theorie | 0,4970 g |

Bei diesen Verhältnissen erfolgt also zwar die Einwirkung von Chlor auf das Carbid weit unter 250°, doch bewegt sich der Reaktionsablauf sehr langsam und in Richtung einer starken Kohlenstoffabscheidung, so daß für die organische Kohlenstoffverbindung nur ein geringes Ausmaß übrig bleibt, das sich auch nicht bemerkenswert ändert, wenn flüssiges Chlor auf Carbid bei gewöhnlichem Druck einwirkt, was wir in einer entsprechenden abgeänderten Versuchsanordnung vornahmen.

Bessere Resultate aber ergaben sich wiederum erst, wenn wir das verdichtete Chlor unter Druck mit dem Carbid in kleinen, dickwandigen Gläsern zur Reaktion brachten.

Tabelle I.
Einwirkung von flüssigem Chlor auf Calciumcarbid unter Druck.

| Ver- suchs- nummern | Carbid- einwage in g | Gewicht fl. Chlors in g | Einwir- kungs- dauer | Tempe- ratur | Gew.-% unzer- setztes Carbid | C ₂ Cl ₆ Ausbeu- te l. Gew.-% | Gew.-% abge- schiede- ner C | Gew.-% C als org. Verb. |
|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 0,7915 | 1,0410 | 6 Mon. | 20° | 91 | 3,2 | 5,8 | 36,0 |
| 2 | 0,8740 | 1,6470 | 6 " | 20° | 81,1 | 4,85 | 14,0 | 25,6 |
| 3 | 0,3735 | 1,7410 | 6 " | 20° | 82,7 | 3,4 | 13,9 | 20,2 |
| 4 | 1,0060 | 1,5640 | 21 Tage | 50° | 69,4 | 0,6 | 30,0 | 1,8 |
| 5 | 0,3242 | 0,4030 | 30 " | 100° | 40,5 | 1,1 | 58,4 | 1,8 |

Wie die Tabelle I lehrt, ist die Einwirkung auch hier eine sehr langsame; bei höherer Temperatur verläuft sie zwar etwas schneller (vergl. Spalte 5), doch wird die Ausbeute an Hexachloräthan dann geringer (vergl. Spalte 6 u. 8), d. h. es wird ein immer kleiner werdender Prozentsatz von Kohlenstoff an der Bildung von Hexachloräthan beteiligt; auch bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich ein teilweises Ausscheiden von Kohlenstoff nicht verhindern. Hexachloräthan löst sich in flüssigen Chlor, und da es selber verhältnismäßig leicht verdampft, sind geringe Mengen Hexachloräthan sehr schwer aus der Lösung zu isolieren; doch gelang die Bestimmung des Schmelzpunktes zu 186° (statt 187° theoretisch), im übrigen war unter dem Mikroskop die Ausbildung rhombischer Tafeln zu erkennen, weiterhin war der charakteristische campherartige Geruch stark und deutlich.

¹⁾ 41, 278 ff.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 118, 501.

II. Einwirkung von Brom auf Carbid.

Nach dem Verhalten des Chlors und, wie wir gleich voraussetzen wollen, des Jods, sollte man eine mittlere Stärke der Reaktion beim Brom erwarten und einen Verlauf, der zwar eine bessere Ausbeute an organischer Halogenverbindung erwarten läßt, jedoch die Kohlenstoffabscheidung nicht unterdrücken wird. Aber schon E. Barnes³⁾ fand etwas ganz anderes, nämlich, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom aus dem Carbid fast quantitativ Hexabromäthan bildet und keinen Kohlenstoff abscheidet.

Wir brachten Brom bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck mit dem Carbid in verschlossenen Kölben zusammen, die zeitweise geschüttelt wurden. Die Vermutung, daß die gebräuchlichen Bromüberträger Kupfer, Aluminium, Eisen und Jod eine Reaktionsverbesserung hervorrufen könnten, bestätigte sich, wie die Tab. II lehrt, im allgemeinen nicht.

Für die Analyse wurde nach der Reaktion zunächst in einem mit Ätzkali gefüllten Exsikkator langsam Brom evakuiert, darauf der Rückstand im Soxhlet mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, was immerhin erst nach mehr als neun Stunden mit zuletzt frischen Mengen des Extraktionsmittels beendet werden konnte. So ergaben sich schließlich rhombische Prismen von Hexabromäthan, die gegen 200° Zersetzung unter Bromabgabe erlitten. Nach Absaugen des Schwefelkohlenstoffs wurde dann das unzersetzte Carbid in der schon früher geschilderten Weise bestimmt, ebenso das gebildete Calciumbromid, das mit dem der Theorie im Prinzip übereinstimmte.

Tabelle 2.
Einwirkung von Brom auf Carbid.

| Nr. | Carbid-Einwage in g | Gewicht Brom in g | Brom- über- träger in g | Einwir- kungs- dauer | Temp. | C ₆ Br ₆ Ausbeu- tetl. Gew.- % | Gew.-% unzer- setzes Carbid | ausge- schiede- ner Koh- lenstoff 1. Gew. % |
|-----|------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------|---|--------------------------------------|--|
| 1 | 1,730 | 23,99 | — | 3½ Mon. | 20° C | 81% | 16,1 | — |
| 2 | 2,05 | 31,9 | Fe=0,05 3½ | , | 20° | 83% | 13,4 | — |
| 3 | 2,120 | 31,9 | Al=0,04 3½ | , | 20° | 87% | 7 | — |
| 4 | 1,97 | 31,9 | Cu=0,07 3½ | , | 20° | 68% | 18 | — |
| 5 | 1,3690 | 30,76 | — | 6 Woch. | 50° | wenig | 19 | 79,6 |
| 6 | 0,8460 | 9,6 | — | 8 | 100° | — | 9,1 | 87 |

Es ergibt sich also eine zwar sehr langsame Einwirkung des Broms, die aber doch bei gewöhnlicher Temperatur eine fast völlige Bindung des Carbidkohlenstoffs an Brom unter Bildung entsprechender Mengen von Hexabromäthan bewirkt; bemerkenswert erscheint der Umstand, daß kein freier Kohlenstoff auftritt. Erst durch die Einwirkung höherer Temperatur im Bombenrohr ändern sich diese Verhältnisse. Die damit verbundene Abkürzung der Reaktionszeit erscheint gänzlich bedeutungslos gegenüber dem bereits völligen Verschwinden des Hexabromäthans zugunsten großer Kohlenstoffabscheidungen. Wiewohl Tetrabromäthylen sich aus Silberacetylid und Brom bildet, konnte es bei der Einwirkung von Brom auf Calciumcarbid niemals beobachtet werden, was wohl eine Folge des großen Bromüberschusses sein dürfte.

Einwirkung von Jod auf Carbid.

Da Versuche, das Calciumcarbid mit Jod bei gewöhnlicher Temperatur, u. a. durch Verreiben, zur Reaktion zu bringen, erfolglos blieben, nahmen wir die Einwirkung von Jod in zugeschmolzenen Schießröhren vor bei Temperaturen von 50° an (s. Tabelle III).

³⁾ Chem. News 119, 281 [1919].

Beim Öffnen der Röhren Nr. 1 und 2 gab sich ein stark reizender Geruch zu erkennen, den wir auf Dijodacetylen zurückführten, das bei diesen Temperaturen noch beständig ist und erst über 80° unter Druck mit starker Explosion in seine Bestandteile zerfallen kann. Da von anderen organischen Jodverbindungen auch die Bildung von Tetrajodäthylen zu vermuten war, analysierten wir nach der Reaktion, soweit auch Dijodacetylen vorlag, nicht durch Extrahieren mit siedendem Toluol, in dem Dijodacetylen mit Jod Tetrajodäthylen gibt, sondern schnell mit absolutem Äther. Nach vorsichtigen Verdampfen des Äthers bleibt ein Gemisch der schon erwähnten Jodverbindungen übrig, aus dem man durch Umkristallisieren mit Eisessig das Tetrajodäthylen in gelben, glänzenden Blättchen erhält⁴⁾, dem nach Einengen der Mutterlauge weitere Mengen folgen.

Im Destillat ist das Dijodacetylen, das durch Wasser ausgesetzt und durch Schütteln zusammengeballt, filtriert und abgepreßt werden kann. Bei den geringen Mengen, die wir an dieser Jodverbindung erhielten, konnte ein nochmaliges Umkristallisieren aus Ligroin nicht vorgenommen werden, so daß der Schmelzpunkt zu 75° den der Theorie — 78° — nicht ganz erreichte. Doch ist der Geruch von Dijodacetylen so charakteristisch, daß schon hierdurch die nähere Identifizierung möglich war.

Beim Öffnen der Röhren, die bei 100° und höherer Temperatur erhitzt waren, blieb dieser Geruch aus, und hier extrahierten wir mit Toluol im Soxhlet, filtrierten den Rückstand, wuschen zur Entfernung des Toluols mit Äther, verdampften denselben und bestimmten das noch vorhandene Carbid und in einigen Stichproben auch das gebildete Calciumjodid, was zu zufriedenstellenden Analysenresultaten führte.

Die Toluollösung, die den Auszug enthielt, wurde zur Entfernung von Jod nunmehr mit 10%iger Natronlösung behandelt, im Scheidetrichter getrennt und zum Auskristallisieren gebracht. Die Umkristallisierung aus Äther ergab große, gelbe Prismen mit einem Schmelzpunkt von 188° (Tetrajodäthylen: 187°). Biltz (l. c.), der Jod und Calciumcarbid im Schießrohr sechs Stunden auf 170—200° erhitzte, zerlegte das überschüssige Carbid nach der Reaktion mit Wasser und bestimmte nunmehr erst das Tetrajodäthylen. Es ist dabei nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des so gefundenen Tetrajodäthylen sich erst sekundär bilden konnte, darum haben wir die Entfernung der Jodverbindung in der geschilderten Weise vorgenommen. Die Tatsache, daß wir trotz der dreifach längeren Erhitzungsdauer knapp dieselbe Ausbeute wie Biltz erhielten, spricht nicht gegen unsere Vermutung.

Tabelle 3.
Einwirkung von Jod auf Carbid.

| Nr. der Ver- suche | Carbid- Einwage in g | Jod-Ein- wage in g | Einwir- kungs- dauer | Temp. | C ₆ J ₆ Aus- beute in Gew.-% | C ₆ J ₄ Aus- beute in Gew.-% | Gew.-% unzer- setzes Carbid | Gew.-% ausge- schiede- ner Koh- lenstoff |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|-------|---|---|--------------------------------------|--|
| 1 | 0,2820 | 2,8610 | 4 Woch. | 20° | wenig | Geruch | 88,6 | wenig |
| 2 | 0,3725 | 2,410 | 3 | 50° | 7,6 | 1,45 | 86,7 | 1,7 |
| 3 | 0,6930 | 4,820 | 4 | 100° | 34,7 | 0 | 35,5 | 3,1 |
| 4 | 0,4580 | 3,205 | 30 Std. | 115° | 32,4 | 0 | 31,2 | 23,8 |
| 5 | 1,0420 | 10,715 | 19 | 160° | 36,6 | 0 | 4,2 | 44 |

Im Gegensatz zur Chlor- und Bromeinwirkung lehrt die Tabelle III, daß beim Jod die höhere Temperatur zwar auch die Abscheidung von freiem Kohlenstoff vermehrt, daß es aber trotzdem zu maximalen Ausbeuten

⁴⁾ H. Biltz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1200.

wie der von 36,8% Tetrajod-äthylen kommt, mithin also der Carbidkohlenstoff zu einem sehr wesentlichen Teil mit dem Halogen die Bildung einer organischen Jodverbindung eingegangen ist. Gleichzeitig gelingt es, die Reaktionszeitdauer auf nur 19 Stunden herunterzudrücken.

Die Einwirkung von Schwefel auf Carbid.

Bei den vielerlei chemischen Einwirkungen auf Calciumcarbid, die schon früher einmal untersucht wurden, fehlt wohl selten die Angabe: Moissan. So gibt es denn auch bei der Schwefeleinwirkung eine Feststellung von ihm (l. c.), daß das Carbid bei 500° im Schwefeldampf erglüht und Schwefelkohlenstoff sowie Calciumsulfid sich bilden.

Wir fanden, daß bei 500° in heftiger Reaktion Calciumsulfid neben Kohlenstoff entsteht. Schwefelkohlenstoff jedoch konnten wir nur in kleinsten Mengen erhalten. Dagegen entsteht dieser bei 250° reichlich.

Carbid und überschüssiger Schwefel werden in ein gegen Feuchtigkeit sorgfältig geschütztes, schmelzbares Glasrohr von 30 cm Länge eingewogen, das man an der offenen Seite in eine dickwandige Capillare auszieht, die nach dem Evakuieren bei 13 mm Druck abgeschmolzen wird. Nach langsamem Erhitzen im Sandbad auf 250° scheint die Reaktion zu beginnen, bei 350° ist dann schon verdichteter Schwefelkohlenstoff oben in der Capillare zu sehen, so daß der eigentliche Reaktionsablauf wie Tabelle IV lehrt, zwischen 270 und 360° zu setzen sein wird, also viel tiefer liegt, als bei der von Moissan angegebenen Temperatur. So fanden wir bei 360° und nur 1½ stündiger Erhitzungsdauer eine Ausbeute an Schwefelkohlenstoff von 19,8%. Nach dem Erkalten wird das Rohr vorsichtig in flüssige Luft getaucht, geöffnet und der Schwefelkohlenstoff durch geringes Erwärmen quantitativ in alkoholische Kalilauge übergetrieben. Das gebildete Xanthogenat wird nach dem Neutralisieren durch Essigsäure mit einer bekannten Kupfersulfatlösung (12,5 g CuSO₄.5H₂O in 1000 ccm Wasser) titriert und der Endpunkt durch Tüpfeln mit Kaliumferrocyanid festgestellt. Die Bestimmung des unzersetzten Carbids und des ausgeschiedenen Kohlenstoffs, der hier, wie auch sonst, immer amorpher Natur war, ergibt sich aus dem früher Mitgeteilten:

Tabelle 4.
Einwirkung von Schwefel auf Carbid.

| Ver- suchs- nummer | Carbid- inwage in g | Schwefel- inwage in g | Erhit- zungsg- dauer in Std. | Reak- tions- beginn | Höchste Tempe- ratur d. Erhit- zung | C ₂ Aus- beute in Gew.-% | Gew.-% unzer- setztes Carbid | Gew.-% ausge- scheide- ner Koh- lenstoff |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---|---|---------------------------------------|--|
| 1 | 0,8835 | 2,5835 | 1 | — | 600° | — | 0,8 | 96,4 |
| 2 | 0,8770 | 2,3810 | 1½ | 320° | 500° | 10,1 | 0,0 | 87,0 |
| 3 | 0,9345 | 2,6380 | 1½ | 270° | 360° | 19,8 | 8,05 | 71,7 |
| 4 | 0,8650 | 2,0005 | 1½ | 310° | 400° | 16,0 | 9,9 | 71,0 |
| 5 | 0,7430 | 2,1060 | 1½ | 320° | 400° | 14,0 | 8,25 | 74,0 |

Geniessen an der günstigsten Schwefelkohlenstoffausbeute — siehe Versuch 3 der Tabelle IV — zeigt sich hier wie fast überall bei unseren Untersuchungen, daß bei höherer Temperatur und längerer Erhitzungsdauer die Zerfallsgeschwindigkeit der gebildeten organischen Verbindung eine Rolle spielt. Gelingt es weiterhin, durch geeignete Kühlung die Schwefelkohlenstoffdämpfe abzufangen und sie dem Reaktionsbereich zu entziehen, so sollte sich auch ihre Ausbeute erhöhen. Wenn man beispielsweise das oben beschriebene Reaktionsrohr so umbiegt, daß ein längerer Reaktions- und ein kürzerer Kühlungsschenkel entsteht, läßt sich das oben Vermutete

verwirklichen. Wie der eine von uns mit einer derartigen Versuchsanlage späterhin feststellte, erhöht sich dabei der Gewinn an Schwefelkohlenstoff auf 28,8 Gewichtsprozent der Theorie. Eine beträchtliche Ausscheidung von Kohlenstoff läßt sich aber auch in diesem Falle nicht verhindern.

Zusammenfassung.

Die gesuchte Bildung einer organischen Verbindung gelingt beim Einwirken der Halogene auf Calciumcarbid im Höchstmaße, d. h. nahezu quantitativ, und unter Ausschaltung jeglicher Kohlenstoffabscheidung nur beim Brom (Hexabromäthan), und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, was zu einer Bestätigung der Versuche von Barnes (l. c.) führt. Niedrige Temperatur ist auch für die Reaktionswirkung des Chlors günstig, aber es werden nur ungefähr 5% Hexachlorkohlenstoff als Maximum erreicht, wesentliche Mengen von Kohlenstoff werden ungenutzt abgeschieden, die Hauptmasse des Carbids aber bleibt unangegriffen; der Reaktionsverlauf bei Brom und Chlor ist so träge, daß er 3½ bzw. 6 Monate beansprucht.

Während in beiden Fällen höhere Temperatur für die Erhaltung und Bildung von Kohlenstoffhalogenverbindungen durchaus schädlich ist, bilden sich aus Jod und Carbid erst bei 100—160° unter erhöhtem Druck bemerkenswerte Mengen von Tetrajodäthylen, die 34,7 bzw. 36,8% betragen, aber schon von reichlichen Mengen freien Kohlenstoffs begleitet sind. Die Reaktionsdauer ist bis auf 19 Stunden herabgesetzt.

Die Moissan'sche Angabe, daß Schwefelkohlenstoff sich beim Einwirken von Schwefel auf Carbid bei 500° bildet, kann sich nur auf Spuren dieser Verbindung beziehen. Nur, wenn man bei niedrigerer Temperatur arbeitet, bilden sich, wie wir zeigen konnten, Mengen von Schwefelkohlenstoff, die bis zu 29% betragen.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten der mit dem Calciumcarbid zur Einwirkung gebrachten Agentien läßt sich allgemein auf folgende Weise geben:

1. Das betreffende Agens muß adsorbiert werden, um an der Oberfläche des Carbids zu wirken.
2. Das Agens darf durch die bei der Reaktion gebildeten Stoffe nicht verhindert werden, ins Innere des Carbids zu gelangen, so daß die Masse auch an Stellen tieferer Durchdringung sich umsetzen kann.

Wenn das Gas oder die Flüssigkeit auf die Oberfläche des Carbids trifft bzw. dort adsorbiert wird, wird CaX_n und C_n gebildet. Dies C_n kann a) sich zu schwarzem C_n polymerisieren; b) sich mit H₂, Cl₂, Br₂, J₂, S, verbinden. a verläuft viel schneller als b, so daß bei größerer Reaktionsgeschwindigkeit von Carbid mit dem adsorbierten Agens die Reaktion nC_n → C_n weitaus überwiegt. Durch dieses C_n wird die Oberfläche des Carbids bedeckt und dieses gegen weiteren Angriff geschützt; vergleiche hierzu die Einwirkung von H₂O bei 300° von Chlor, von gasförmigem HCl bei höherer Temperatur, d. h. der Umsatz kommt bald zum Stillstand. Wenn aber die Reaktionsgeschwindigkeit von Carbid mit dem Agens klein ist, dann wird C_n räumlich und zeitlich so verdünnt auftreten, daß a langsam verläuft und die räumlich voneinander getrennten C_n-Teilchen mit dem Agens bzw. mit dem H₂, Cl₂, usw. nach b reagieren können zu C-Verbindungen; siehe Br₂, J₂. Weil hierbei C_n weggenommen wird, bleibt dementsprechend die Oberfläche des Carbids reaktionsfähig zu weitergehendem Umsatz.

Die zeitliche und räumliche Anhäufung von C_n befördert also die Bildung von C_n und hindert damit im allgemeinen den weiteren Angriff der durch C_n bedeckten und geschützten Oberfläche.

Aber auch feste Produkte wie Calciumhalogenid könnten eine tiefere Durchdringung des Calciumcarbids mit dem Agens verhindern. Hier werden die Halogenide CaCl_2 , CaBr_2 , CaJ_2 in dieser Reihe zunehmend befähigt sein, Halogen zu lösen; z. B. kann dies in Form von Perhalogenid erfolgen, so daß auf diese Weise der Weg für

das tiefer dringende Halogen nicht versperrt zu werden braucht. Denn Brom und Jod, die einen weit größeren Umsatz an entsprechenden Kohlenstoffverbindungen liefern als Chlor, können beispielsweise mit Kalium Perhalogenid bilden, nicht aber das Chlor.
[A. 92.]

Das kommende Arzneimittelgesetz hat mit „Kurpfuscherei“ nichts zu tun.

Von Dr. Alb. Friedlaender.

In Nr. 17 der Zeitschrift für angewandte Chemie bringt Prof. Dr. Rojahn, Halle, längere Ausführungen über Kurpfuscherei und Arzneimittelgesetz. Ich möchte dabei zunächst feststellen, daß Rojahn sich insofern in einem Irrtum befindet, als das in Vorbereitung befindliche Rahmengesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln und Giften mit Kurpfuscherei gar nichts zu tun hat. Rojahn bezeichnet ja als solche ganz richtig lediglich die Ausübung der Heilkunde durch Laien, sofern diese unter schwindelhaften und betrügerischen Umständen vor sich geht.

Auch die Regelung des Spezialitätenwesens ist wieder eine Angelegenheit für sich, und das erwähnte Rundschreiben des Reichsministeriums des Innern vom 5. Juli 1926 soll nicht etwa als Unterlage für das obenerwähnte Rahmengesetz dienen.

Ehe auf Einzelheiten eingegangen wird, sei gesagt, daß Rojahn bei der Ausarbeitung des Artikels anscheinend nur sehr einseitiges Material zur Verfügung gestanden hat.

Andere seiner Angaben sind durch übereinstimmende Veröffentlichungen der an der Arzneimittelversorgung interessierten Kreise bereits überholt. Ich würde Rojahn und ebenso allen anderen, die sich für dieses Gebiet interessieren, als eine sehr sachliche Materialsammlung das vom Zentralverband der chemisch-technischen Industrie herausgegebene Sonderheft „Pharmazeutik“ empfehlen. In einer Anzahl sehr eingehender und sachlich ausgeführter Abhandlungen ist darin das ganze Gebiet der Arzneimittelversorgung und besonders des Spezialitätenwesens von allen Seiten beleuchtet.

Rojahn erwähnt unter anderem wieder einmal die Fabriken oder Werke, deren Gesamteinrichtung aus einer Badewanne besteht. Wer eine derartige Behauptung aufstellt, dem müßten doch wohl, wie man von seinem Verantwortungsgefühl erwarten sollte, wenigstens einige bestimmt derartige Fälle bekannt sein. Der Verfasser des Artikels möge also doch einmal auch nur einige unter den 30 000 im Codex „Gehe“ aufgeführten Mitteln aufzählen, auf welche seine Behauptung zutrifft. Es wäre wirklich wünschenswert, daß dieses Märchen von der Fabrik mit der Badewanne einmal verschwindet und nicht mehr kritiklos und ohne jede Beweiserbringung von einem Aufsatz in den anderen übernommen wird.

Wenn der Verfasser die Zurückverlegung der ganzen Arzneimittelherstellung in die Apotheke als ideal bezeichnet, so ignoriert er dabei die großen Vorteile der modernen fabrikatorischen Herstellung in bezug auf Exaktheit der Mischung, Genauigkeit in der Dosierung, praktische Einnehmeform, Verbesserung des Geschmackes, Haltbarkeit und besonders auch Wirtschaftlichkeit.

Daß eine große Anzahl von Spezialitäten weit unter dem taxmäßig errechneten Preise geliefert wird, scheint ihm auch nicht bekannt zu sein¹⁾.

Bei der Anführung der Tatsache, daß andere Staaten bereits Spezialitätengesetze geschaffen haben, müßte eigentlich auch gesagt werden, zu welchem Zwecke diese erlassen wurden. Es handelt sich nämlich dabei bekanntermaßen entweder um die Erzielung hoher Verwaltungsgebühren, also um Geldbeschaffung, oder um Länder, welche eine schwach entwickelte eigene pharmazeutische Industrie haben und diese durch Erschwerung der Einfuhr schützen wollen.

¹⁾ Bei den erst kürzlich am 19. April stattgefundenen Verhandlungen über Taxänderungen trug Apotheker Bock, der als Rezeptrevisor für Krankenkassen tätig ist, vor: „Es würden vielfach nur noch solche Spezialitäten von den Krankenkassen zugelassen, deren Abgabepreis 20% unter dem einer gleichartigen oder gleichwertigen Apothekerarznei läge.“

Wenn nach der Ansicht von Rojahn nur Spezialitäten in den Handel gebracht werden dürften, die ein neues Arzneimittel darstellen, so hat dies mit der Volksgesundheit gar nichts zu tun. Es ist dies lediglich der Wunsch extremer Kreise der Ärzte und der Apothekerschaft, die in dem Übernehmen der Spezialitäten eine wirtschaftliche Konkurrenz erblicken und sich von einer Einschränkung derselben eine bessere Frequenz ihrer Sprechstunden, die anderen eine Wiederbelebung der einträglicheren Rezeptur erhoffen. Ob jedoch selbst diese Erwartungen erfüllt würden, wird von anderen stark bezweifelt.

Die vom Verfasser ausgesprochene Ansicht, daß sich eine Registrierung ohne komplizierten Apparat schwer durchführen ließe, hat sich inzwischen durch die Erfahrungen der Praxis als richtig erwiesen. Selbst in kleinen Ländern, in denen es sich darum handelt, eine ganz geringe Anzahl von Arzneimitteln nach den dortigen Bestimmungen zu registrieren, liegen darauf hinzielende Anträge von mir bekannten Industriefirmen bereits seit zwei Jahren unerledigt da.

Die Unmöglichkeit der Durchführung einer klinischen Erprobung der Arzneimittel-Spezialitäten ist allseitig längst erkannt. Wie sollte außerdem diese Bestimmung bei den bereits im Handel befindlichen Spezialitäten durchgeführt werden, wenn man auch deren Zahl nur auf 10 000 annehmen wollte? Sollten diese bereits als erprobt gelten, so wäre für sie im Gegensatz zu den Neukommenden, die eine vielleicht jahrelange Karenzzeit durchmachen müßten, ein Monopol geschaffen. Außerdem würde jeder Fortschritt und jede Verbesserung aufgehoben. Es sind schon die Erfahrungen, welche man bei der Auswahl von Spezialitäten zur Aufnahme in das Verordnungsbuch der Krankenkassen gemacht hat, nicht ermutigend. Wird doch von vielen Seiten bestimmt behauptet, dabei werde eine große Interessenpolitik getrieben, und pekuniäre Zuwendungen und persönliche Einflüsse spielen eine große Rolle. Es dürfte dies weiterhin eine Gesetzesbestimmung sein, die es der Großindustrie bedeutend leichter und schneller ermöglichen würde, das schon lang ersehnte Amt des Totengräbers für die Klein- und Mittelindustrie auszuüben. Für die Großindustrie mit ihrem Einfluß und ihrer Kapitalsmacht wäre es jedenfalls leicht möglich, eine sofortige und glatte Behandlung ihrer Präparate zu erzielen. Kleinere Betriebe hätten wahrscheinlich die größten Schwierigkeiten zu überwinden, um nur überhaupt die Annahme ihrer Mittel zur Prüfung zu erreichen, noch dazu müßten sie eventuell längere Verzögerungen und sonstige Behinderungen befürchten.

Was die chemische Nachprüfung der Bestandteile von Arzneimitteln betrifft, so wird jeder auf diesem Gebiet Tätige wissen, daß manch eine Untersuchung nur eines einzelnen, vielseitig zusammengesetzten Präparates eine Doktorarbeit von monatelanger Dauer wäre. In solchen Fällen, wo keine besonderen charakteristischen und isolierbaren Bestandteile vorliegen, ist sie bisweilen überhaupt ein Ding der Unmöglichkeit.

* * *

Die Schriftleitung hat Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Thoms gebeten, sich zur Sache zu äußern. Herr Thoms schreibt uns daraufhin folgendes:

„Die Einsendung von Dr. Friedlaender charakterisiert den Standpunkt vieler mittlerer und kleinerer Betriebe, die sich mit der Darstellung von Arzneispezialitäten befassen, ist aber anfechtbar. Zwar dürften auch einzelne Forderungen des Prof. Rojahn wohl kaum auf eine Erfüllung rechnen können.

Daß der schrankenlosen Herstellungsmöglichkeit von Spezialitäten durch Nichtsachverständige ein Einhalt geboten werden muß, ist die Ansicht aller einsichtsvollen Beurteiler dieser Frage. Die Argumentation, daß durch die Einschränkung der Spezialitätenherstellung die Existenz mittlerer und kleiner Betriebe gefährdet sei, und daß deshalb bei den