

10d. Tätigkeit des Gebührenausschusses im Jahre 1929.

Nachdem im November 1928 die 5. Auflage des „Allgemeinen deutschen Gebührenverzeichnisses für Chemiker“ mit seinen durchschnittlich um 15% erhöhten Sätzen herausgekommen war, kam es darauf an, die Anerkennung der Verkehrsüblichkeit der erhöhten Sätze bei Gerichten und Handelskammern durchzusetzen. Im allgemeinen machte dies keine Schwierigkeiten. Lediglich die Berliner Industrie- und Handelskammer erachtete es als notwendig, sich erst eine Zeitlang abwartend zu verhalten. Sie hat dann ein Jahr nach Inkrafttreten der Neuauflage sich durch eine Umfrage die Überzeugung von der Verkehrsüblichkeit der erhöhten Sätze verschafft und im Februar 1930 die Anerkennung amtlich ausgesprochen.

Wichtig war auch die Anerkennung des Ministeriums des Innern in Thüringen, daß sich das Gebührenverzeichnis durchaus bewährt hat, und die Sätze im Vergleich mit den Gebühren anderer freier Berufe nicht für zu hoch gehalten werden und nur annähernd zur Deckung der tatsächlichen Ausgaben ausreichen.

Eine Sitzung des Gebührenausschusses fand am 25. September 1929 in Weimar statt. Die Beratung betraf u. a. Aufnahme einiger neuer Positionen in das Gebührenverzeichnis, eine Änderung in der Berechnung der ersten Stunde sowie einige zusätzliche Abschnitte zu der die Probenahme betreffenden Ziffer des Gebührenverzeichnisses.

Mit Sorgen verfolgt der Gebührenausschuß die Vorgänge in Hamburg, wo teilweise aus persönlichen Unstimmigkeiten ein Preiskampf auf dem Gebiete der Futtermittelanalysen ausgetragen ist, nachdem persönliche Versuche des Herrn Prof. Fresenius und des Unterzeichneten, die widerstreitenden Außenseiter zum Anschluß zu bewegen, ergebnislos verlaufen waren.

An Stelle des in den Ruhestand getretenen Reg.-Rats Dr. Goetze ist vom Reichsministerium des Innern Dr. Metz, gleichfalls an der Chemisch-technischen Reichsanstalt tätig, in den Gebührenausschuß entsandt worden. Scharf.

Echtheitskommission im Jahre 1929.

Außer der bereits im Bericht über das Jahr 1928 behandelten Sitzung vom 18. April 1929 fand im Berichtsjahr keine weitere Zusammenkunft des Arbeitsausschusses statt. Dies hing wohl größtenteils damit zusammen, daß der Gesundheitszustand des Vorsitzenden, Geheimrat Prof. Dr. A. Lehne, immer unbefriedigender wurde. Die ersten Zeichen davon machten sich schon auf der Jahresversammlung in Breslau

bemerkbar. Der Zustand verschlimmerte sich und führte nach langem und schwerem Leiden am 1. Februar 1930 zum Hinscheiden des verehrten Mannes, der die Geschicke der Echtheitskommission von Anfang an, seit 1911, mit sicherer Hand geleitet hatte.

In einer am 25. März 1930 in Frankfurt a. M. abgehaltenen Sitzung des Arbeitsausschusses der E. K., über deren sachliche Ergebnisse später berichtet werden soll, hat sich der Ausschuß folgendermaßen neu konstituiert: Prof. Dr. Krais, Dresden, Vorsitzender, Dipl.-Ing. Meyer, Delmenhorst, Schriftführer, Dir. Dr. Beil, Höchst, Prof. Dr. Brass, Prag, Prof. Dr. Haller, Basel, Dir. Dr. Hansmann, Mainkur, Ing.-Chem. Jost, Basel, Oberstudienrat Dr. Keiper, Krefeld (als Vorsitzender der Textilfachgruppe), Dr. Kesseler, Ludwigshafen a. Rh., Dr. Loewenthal, Frankfurt a. M., B. Schroers, Krefeld, Dir. Dr. Wahlther, Leverkusen, Dr. Frederking, Dahlem.

Die bisherigen Mitglieder Prof. Dr. Hoemberg, Charlottenburg, und Dir. Dr. Immerheisser, Ludwigshafen, sind ausgeschieden.

Am 1. November 1929 hat Prof. Dr. Krais einen ausführlichen Bericht an die Mitglieder des Arbeitsausschusses ver sandt, der sich hauptsächlich mit den Bestrebungen befaßt, den Normen und Typen der E. K. auch im Ausland Geltung zu verschaffen. Der schwedische Färberverband hat diese schon vor einigen Jahren en bloc angenommen. Die amerikanische Gesellschaft der Textilchemiker und Koloristen hat sich zu dem Vorschlag, die deutschen Lichtechnitstypen für praktische Beurteilungen anzunehmen, noch nicht endgültig geäußert. Die englische Echtheitskommission hat auf den gleichen Vorschlag hin Gegenvorschläge gemacht, die gegenwärtig in Bearbeitung sind. Die in der Tschechoslowakei und in Polen, auch in Frankreich aufgetretenen Bemühungen für eine Echtheitsnormierung scheinen noch nicht über den ersten Anstoß hinausgekommen zu sein. Aus der Schweiz war im Jahre 1929 noch nichts bekannt geworden, man fängt aber dort jetzt an, sich mit den Fragen zu beschäftigen.

Der Arbeitsausschuß selbst ist dabei, die in der 4. Ausgabe seines Berichts von 1928 (von dem nur noch wenige Exemplare beim Verlag Chemie, Berlin W 10, vorhanden sind) aufgeführte Bäuchechtheitsprüfung für gefärbte Baumwolle zu ändern und statt der für Seide, Viscoseseide und Acetatseide aufgestellten fünf Lichtechnitstypen deren je acht einzusetzen, wie bei Baumwolle und Wolle. Die dem 4. Bericht entsprechenden Typfärbungen sind gegen Voreinsendung der Kosten (ganzer Satz 30,— RM., Typen einer Faserart 5,— RM.) vom Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden, Wiener Str. 6, zu beziehen.

Krais.

FACHGRUPPENSITZUNGEN

Gemeinsame Sitzung verschiedener Fachgruppen.

1. Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Stock, Karlsruhe: „Epidiaskopische Projizierung von Vorlesungsversuchen mit dem neuen Zeisschen Epidiaskop“ (Experimentalvortrag¹⁾).

2. Prof. Dr. E. Terres, Braunschweig: „Zur Kenntnis der Verbrennung in Motoren.“

Bekanntlich wird bei der Verbrennung in Motoren nur ein kleiner Teil der von den Brennstoffen entwickelten Wärme in Arbeit umgewandelt. So beträgt die tatsächliche Arbeitsleistung bei den Explosionsmotoren etwa 20 bis 25%, bei den Dieselmotoren 30 bis 35% der Verbrennungswärme des Brennstoffs. Eingehende Untersuchungen über die Verbrennung und ihre Beeinflussung durch die Mischungsverhältnisse des Brennstoffluftgemisches, Luftüberschuß, Luftmangel, Vorwärmung, Kompression usw. führten nach mehrjährigen Versuchen den Vortr. zu einer Zweiteilung des Verbrennungsvorgangs bei der motorischen Verbrennung, bei der die erste Explosion im Luftmangelgebiet auf unvollständige Verbrennung arbeitet und dann die Reaktionsprodukte dieser ersten Verbrennung im zweiten

Explosionsgang zu Ende verbrannt werden. Es wurde eine Dieselmashine nach diesem neuen Prinzip umgebaut, wobei statt, wie bisher üblich im Viertakt, im Sechstakt gearbeitet wird. Die an der Versuchsmashine, einem Man-Dieselmotor, durchgeführten Versuche zeigten die Steigerung der Leistung, die durch dieses Prinzip erreicht werden kann. Stellte man die besten beim Viertakt erhaltenen Leistungen den besten Sechstaktleistungen gegenüber, so stieg die Leistung von 10,4 effektiven Pferdestärken auf 15,2. Der Brennstoffverbrauch bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen von Brennstoffluft, bezogen auf eine effektive Pferdekraft, war bei dem Sechstaktmotor um 50 bis 55% geringer als beim Viertaktmotor, die Brennstoffersparnis, bezogen auf gleiche Leistung, betrug im besten Fall sogar 67%. Die bisherigen Versuche zeigen, daß die Zweiteilung des Verbrennungsvorgangs nach dem Sechstaktprinzip in der Maschine durchführbar ist und zu einer besseren Ausnutzung der Brennstoffe führt. —

Mit Dankesworten an den Ortsausschuß in Frankfurt schloß Prof. Quincke die außerordentlich gut verlaufene Versammlung. Die nächste Versammlung wird Pfingsten 1931 in Wien stattfinden.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 42, 1165 [1929].

Sprechabend des Fachausschusses für Anstrichtechnik im V.D.I. und V.d.Ch. gemeinsam mit der Fachgruppe für Körperfarben und Anstrichstoffe.

Donnerstag, 12. Juni, 20 Uhr.

Prof. Dr. H. Wagner, Stuttgart: „Fehler bei Außenanstrichen.“

Die durch den Untergrund bedingten Gefahren werden selbst im Außenanstrich vielfach unterschätzt. In erster Linie gilt das von der Alkalität des Putzes. Während der Zementputz in seiner Gefährlichkeit eher über- als unterschätzt wird, gilt vom Kalkputz gerade das Gegenteil. Es ist irrig, zu glauben, daß ein lufttrockener, etwa 4—6 Wochen alter Kalkputz ungefährlich sei und sich mit jedem Außenbindemittel und Farbmaterial behandeln lasse. Versuche des Vortr. zeigten, daß z. B. Chromgelb auf gut lufttrockenem Putz in Emulsion, Leinöl und Holzöllack innerhalb eines halben Jahres weit stärker zerstört wurde als auf einem ebenso alten, aber mit Fluat isolierten Zementputz. Aus diesen Versuchen geht der Wert der Isolierung deutlich hervor, und es wäre daher dringend zu empfehlen, die Fluatisolierung, die ja sehr billig ist, bei jeglicher Art des Außenanstrichs auf Putze in Anwendung zu bringen, soweit es sich nicht um Techniken handelt, deren Abbinden auf einer Umsetzung mit Kalkhydrat beruht. Die gegen die Fluatisolierung vorgebrachten Einwände, sie bringe die Gefahr der Überneutralisation und ihre Wirkung sei zeitlich sehr beschränkt, sind nicht stichhaltig. Für Zement- und Kalkputze dürfen aber nicht die nur für Holz und Gips geeigneten schwach sauren Handelspräparate gewählt werden und umgekehrt. Die Neutralisation der Putze mit Schwefelsäure oder sauren Sulfaten (Alaun, Zinksulfat) muß als gefährlich und ungenügend abgelehnt werden, obwohl sie von Praktikern immer wieder empfohlen wird.

Für die Holzvorbehandlung sind die Fluate von geringerer Wichtigkeit. Sie können das Abplatzen von Emulsions-, Wasser-glas-, mageren Öl- und Holzöllackanstrichen auf gehobeltem Holz entlang den Spätholzrissen nicht verhindern. Ihre Wirkung ist beim Holz hauptsächlich eine keimtötende und feuchtigkeitabweisende, die aber sicherer und vollkommener durch die ölfreie Grundierung erreicht wird, welche natürlich wesentlich teurer ist. Nur für die Konservierung des Holzes zum Versand käinen allein Holzfluate in Betracht. Die Haltbarkeit von Holzölläufenlacken auf gehobeltem Holz steht hinter der des Leinöls zurück. Auf Putz aber ist gerade das Umgekehrte der Fall.

Mit der Zerstörung einer Holzöllackschicht auf Holz durch Bewitterung können Farbmaterialien leiden, die sich in Leinöl gut bewähren, z. B. Cadmiumfarben. Ein vom Vortr. bewittertes Cadmiumorange war innerhalb 10 Monaten in Leinöl unverändert geblieben. In Holzöllack aber wurde es nach Zerstörung der Bindemittelschicht durch die Witterung infolge oberflächlicher Bildung von Cadmiumcarbonat nahezu ausgebleicht. Cadmiumrot hält sich weit besser. Vom Vortr. ausgeführte Freskoversuche zeigten, daß Cadmiumgelb und Orange in dieser Technik der Witterung nicht standhalten. Cadmiumrot dagegen blieb unverändert, sofern es rein verwendet worden war. Die abgeschwächten Sorten dagegen hielten sich auch nicht. An weiterhin mitbewitterten Farben waren zerstört worden: 2 Krappacke. Gehalten hatten sich: 3 Ultramarine für Kalk, Ultramarin-Pfaublau, 2 Ultramarin-grün, Chromrot. Bei letzterem war jedoch in der Unterschicht ein Gelberwerden zu beobachten.

Auffallend und für die Praxis besonders bedeutsam ist die Beobachtung, daß Caseinzusatz zu Freskofarben deren Beständigkeit durch Bildung eines schützenden Casein-Kalkhäutchens wesentlich zu erhöhen vermag. Selbst die in reiner Freskotechnik total zerstörten Cadmiumgelb- und -orangesorten hatten in Caseinfresco wenigstens einigermaßen gehalten.

Die meisten Außenanstrichprobleme sind chemische Probleme und dürfen deshalb dem Fachchemiker vom Praktiker nicht streitig gemacht werden.

Dr. H. Bernard, Uerdingen: „Neuere Ergebnisse in der Prüfung von Rostschutzfarben.“ — Referat fehlt.

Aussprache.

I. Fachgruppe für analytische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig.

Sitzung 12. Juni 1930 (etwa 70 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorsitzender berichtet über normierte Diapositive. — Der Bund der Deutschen Nordmährens in Olmütz hat sich an die Fachgruppe um Zeichnung eines Anteiles gewandt. Da die Fachgruppe Beiträge nicht erhebt, kann dem Antrag nicht Folge gegeben werden. — Auf Antrag des Vorsitzenden wird der ehemalige Vorsitzende der Fachgruppe, Prof. Dr. W. Fresenius, zum Ehrenvorsitzenden ernannt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. Fr. Grassner, Oppau: „Über einige neuere Apparate zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen chemischer Stoffe.“

Die Methodik zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen chemischer Stoffe, welche in großen Mengen anderer Stoffe enthalten sind — die sogenannte Spurensuche —, ist in neuerer Zeit bedeutend ausgebaut worden und hat sich zu einem beachtenswerten Sondergebiet der analytischen Chemie entwickelt. Eng verknüpft ist dieses Sondergebiet mit der Mikroanalyse; die Mikromethoden und Apparate, wie sie von Pregl, Emich u. a. für die eigentliche Mikroanalyse angegeben worden sind, lassen sich mit recht gutem Erfolg auch bei der Spurensuche anwenden. An Hand von Lichtbildern und Modellen wird eine Reihe von Apparaten aus der analytischen Abteilung des Forschungslaboratoriums des Werkes Oppau der I. G. Farbenindustrie, welche dort für die Spurensuche in verschiedenen chemischen Produkten und Stoffen konstruiert wurden und in Benutzung sind, kurz erläutert. Zur Bestimmung von Schwefel (und Chlor) in Teeren, Teerölen, Benzinen und Gasen wird das Preglsche Perlenröhren in modifizierter Form benutzt; zur quantitativen Ermittlung von Spuren von organischen Kohlenstoffverbindungen wird eine Apparatur gezeigt, in welcher die Kohlenstoffverbindungen der Luft im Verbrennungsröhren nach Pregl verbrannt und die geringen Kohlensäremengen manometrisch ermittelt werden. Weiter werden Apparate zur Bestimmung von Metallcarbonylspuren in der Luft und zur Ermittlung kleinsten Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff im sogenannten Carbonyleisen demonstriert. Schließlich wird noch kurz auf die Mikroelektroanalyse eingegangen und über Apparate zur Bestimmung kleinsten Mengen von Blei (z. B. in Salmiak) und von Kupferspuren berichtet. Die Erfassungsgrenzen der Methoden werden jeweils angegeben.

Aussprache:

Feigl, Hahn, Bandel, Fischer, Böttger.

Dr. P. Wulff und W. Kordatzki, München: „Die registrierende Messung von Wasserstoff- und anderen Ionenkonzentrationen mit einem neuen universell verwendbaren Röhreninstrument.“

Die Elektronenröhre hat zwar für elektrometrische und konduktometrische Titrationen schon vielfach Verwendung gefunden, konnte sich aber für empfindliche Millivoltmeterschaltungen zur Messung elektrochemisch erzeugter Potentiale z. B. bei der pH-Bestimmung noch nicht die Bedeutung erobern, die man nach der ersten Veröffentlichung von K. H. Good (1921) über diesen Gegenstand erwartete. Fast alle Autoren nach Good haben die Röhre nur für Titrationen benutzt, denn bei Titrationen kommt es auf absolute Genauigkeit nicht an, und der bei den meist bisher verwendeten Schaltungen beobachtete Nullpunktsgang ist nur bedeutungslos. Die Inkonstanz der Bezugsstellung dürfte der Hauptgrund sein, der der Verwendung der Elektronenröhre in der Voltmeterschaltung im Wege steht.

Bei der Untersuchung der Frage, worauf diese Inkonstanz zurückzuführen ist, haben wir den Grund darin gefunden, daß die Heizbatterie einer Röhre gegenüber der Anodenbatterie und einer eventuell verwendeten Kompensationsbatterie sehr viel stärker entladen wird (Versuche mit G. Bäumlein). Das damit verbundene Absinken der Heizspannung verschiebt

während der Brennperiode der Röhre allmählich das elektrische Strömungsgleichgewicht und läßt den Nullpunkt oder die Bezugstellung am Meßinstrument im Anodenstromkreis wandern.

Da man Stromquellen mit derart konstanter Stromlieferung, wie sie das Röhrenvoltmeter eigentlich verlangt, auf einfache Weise nicht erzeugen kann, muß man die Wanderung des Nullpunktes durch andere experimentelle Hilfsmittel beseitigen. Dies kann man bei einer gegenüber *Good* etwas modifizierten Kompensationsschaltung auf sehr einfache Weise dadurch erreichen, daß man durch einen veränderlichen Nebenschlußwiderstand die Entladungsgeschwindigkeit der Kompensationsbatterie regulierbar macht. Bei einer bestimmten, leicht einzustellenden Entladungsstromstärke der Kompensationsbatterie gleicht der von der Kompensationsbatterie herrührende Gang den durch die Heizbatterie verursachten vollständig aus. Man kann so mit gewöhnlichen Akkumulatoren eine Konstanz des Nullpunktes bis auf 1 Millivolt über 24 Stunden erreichen. Damit dürfte der Hauptmangel der bisher beschriebenen Röhrenvoltmeterschaltungen mit hoher Empfindlichkeit beseitigt sein.

Die schon bekannten Schaltungen sind hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit nicht gleichwertig. Die Empfindlichkeit der verschiedenen Röhrenvoltmeterschaltungen läßt sich rechnerisch leicht diskutieren, wobei auch die charakteristischen Eigenchaften der Röhren prinzipiell mit zu erörtern sind.

Nach den sich daraus ergebenden theoretischen und unter Berücksichtigung wichtiger praktischer Gesichtspunkte wurde ein Röhrenvoltmeter konstruiert, das bei einer für die Messung der Wasserstoffionenkonzentration genügend hohen Empfindlichkeit und konstantem Nullpunkt geeignet ist, den pH-Wert ohne Vornahme von Handgriffen und Schaltungen nicht nur direkt anzuzeigen, sondern auch unbeaufsichtigt zu registrieren. Letzteres läßt sich, soweit heute bereits geeignete Elektroden-Systeme ausgearbeitet sind, auch auf andere Ionen übertragen.

Mit diesem Instrument kann man ebensogut elektrometrische und konduktometrische Titrationen ausführen. Neu und wichtig ist, daß man diese Titrationen in Verbindung mit einer besonderen, von *W. Kordatzki* angegebenen Bürette vollautomatisch registrierend ausführen kann, während die Ausführung derselben bisher die persönliche Anwesenheit und ungeteilte Aufmerksamkeit des Analytikers für die ganze Dauer der Titration erforderte.

Aussprache:

Graßner.

Priv.-Doz. Dr. G. Pfeiffer, Bonn: „*Perhydrol-Schwefelsäure-Aufschluß zur Mikrojodbestimmung*“¹⁾ (mit Demonstrationen).

Aussprache:

Kröcker, Loebe.

Dr. Dr.-Ing. H. Hölemann, Aachen: „*Versuche zur Trennung von Antimon und Kupfer aus den Lösungen ihrer Chloride*.“

Im Aachener anorganischen und elektrochemischen Institut sind in den letzten Jahren eingehend die elektroanalytischen Methoden zur Abscheidung und Trennung der Metalle aus Chloridlösungen untersucht worden. Damit eine Trennung zweier Metalle möglich ist, muß der Abstand der Abscheidungspotentiale genügend groß sein; ferner dürfen die Abscheidungspotentiale des schwerer abscheidbaren Metallers nicht wesentlich durch die Abscheidung des zuerst fällbaren beeinflußt werden. In Chloridlösungen tritt beim Kupfer starke chemische Polarisierung auf; infolgedessen rücken die Abscheidungspotentiale von Antimon und Kupfer noch dichter zusammen als sie an sich in der Spannungsreihe stehen. Es wurde deshalb der Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten, der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit untersucht. In vielen Fällen wurde ein Röhrenvoltmeter benutzt, um die Potentiale kontinuierlich verfolgen zu können. Erwartungsgemäß verringern gesteigerte Temperatur und Rührgeschwindigkeit die Polarisierung. Die zugesetzten Reduktionsmittel, Hydrazin- oder Hydroxylaminchlor-

hydrat, verschieben bei hohen Konzentrationen die Abscheidungspotentiale zu negativeren Werten, und zwar beim Kupfer stärker als beim Antimon. Mit wachsender Salzsäurekonzentration werden die Abscheidungspotentiale wesentlich negativer, beim Kupfer wiederum viel stärker als beim Antimon. Bei niedrigem Gehalt an Salzsäure liegt der Beginn der Kupferabscheidung vor dem der Antimonfällung, bei hohen Konzentrationen umgekehrt. Weil man die Salzsäurekonzentration nicht zu hoch und nicht zu tief wählen darf, ist der Unterschied in den Abscheidungspotentialen gering. Deshalb muß durch einen Komplexbildner der Unterschied der Abscheidungspotentiale genügend vergrößert werden. Mit Weinsäure konnte dies weder bei hohen noch bei tiefen Temperaturen erreicht werden. Stets wird das Kupferpotential durch die Salzsäure so stark verschoben, daß es in die Nähe des Antimonpotentiales rückt. Erst in den Lösungen, die nur die Chloride enthalten und frei von fremder Salzsäure sind, erreicht der Unterschied der Potentiale einen Betrag von 220 bis 250 mV. Da die Abscheidung jedes der beiden Metalle aus der weinsauren Lösung nur mit starker Polarisierung möglich ist, ist diese Spanne etwas gering. Vorversuche haben gezeigt, daß man nicht die ganze vorhandene Kupfermenge frei von Antimon fällen kann. Man wird also darauf verzichten müssen, das Kupfer vollständig zu fällen, und den Rest mit Hilfe von Schwefelalkali abscheiden. Entsprechende Versuche sind im Gange. —

Aussprache:

Wulff, Hahn, Böttger.

Dr. E. Lehrer, Oppau: „*Die registrierende magnetische Waage, ein neues analytisches Hilfsmittel*.“

Die magnetische Analyse ferromagnetischer Körper beruht darauf, daß die Sättigungsmagnetisierung und die magnetische Umwandlung der ferromagnetischen Stoffe nur von ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem Kristallgitter abhängen. Aus den ersten kann daher auf letztere geschlossen werden. Sie erfordert die Messung der Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die magnetische Waage ermöglicht es, die Magnetisierungs-Temperaturkurven in einfacher Weise zu registrieren. Sie mißt die Kraft, die ein starkes, inhomogenes Magnetfeld auf eine kleine, in ein Quarzröhrchen eingeschlossene Probe ausübt, durch den Ausschlag eines Pendels¹⁾. Letzteres ist mit einer photographischen Registriervorrichtung verbunden. Das Magnetfeld wird so stark gewählt, daß die Probe magnetisch gesättigt ist. Dann ist die ponderomotorische Kraft proportional der Sättigungsmagnetisierung und der Menge der Probe.

Aus den Magnetisierungs-Temperaturkurven kann das Auftreten eines bestimmten ferromagnetischen Körpers geschlossen werden, wenn sich dessen magnetischer Umwandlungspunkt zeigt. Das Mischungsverhältnis eines Gemenges läßt sich aus dessen Sättigungsmomenten bei verschiedenen, geeignet gewählten Temperaturen berechnen, wenn die Sättigungsmagnetisierung der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt ist. Für metallographische Untersuchungen ist wichtig, daß die Temperatur-Magnetisierungskurven auch Umwandlungen des Kristallgitters anzeigen, da diese mit Änderungen der magnetischen Konstanten verbunden sind.

Ein Beispiel für die qualitative, magnetische Analyse geben die Magnetisierungs-Temperaturkurven verschiedener Eisen-Nickel-Legierungen. Sie zeigen den Unterschied zwischen rein magnetischen Umwandlungen (Curiepunkte), die ohne Änderung des Kristallgitters verlaufen (reversible Legierungen), und magnetischen Umwandlungen, die mit einer Gitterumwandlung verbunden sind (irreversible Legierungen).

Ein Beispiel für die quantitative magnetische Analyse liefert die Bestimmung des Zementitgehaltes in Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. —

Aussprache:

Schaaf, Wulff, Böttger.

¹⁾ Vgl. Biochem. Ztschr. 215, 126 [1929].

¹⁾ Vgl. E. Lehrer, Ztschr. techn. Physik 10, 177 [1929].

Sitzung 13. Juni 1930, vormittags (etwa 80 Teilnehmer).

Vorsitzender: Prof. Dr. Fresenius, Wiesbaden.

Prof. Dr. O. Hahn, Berlin-Dahlem: „Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen an kristallinen Niederschlägen.“

Von acht verschiedenen chemischen Elementen sind kurzelbige radioaktive Isotope bekannt und unschwer herstellbar. Mit ihrer Hilfe läßt sich das Verhalten dieser acht Elemente in Verdünnungen studieren, die weit jenseits der üblichen chemischen Nachweisbarkeit liegen. Deshalb sind die radioaktiven Substanzen auch für das Studium analytischer Vorgänge mit Vorteil zu verwenden. Es hat sich gezeigt, daß das Verhalten minimalster radioaktiver Substanzmengen bei Fällungs- und Adsorptionsvorgängen an inaktiven Niederschlägen nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten verläuft, so daß man aus diesem Verhalten direkte Aussagen über die Eigenschaften der entsprechenden Elemente machen kann.

Für das Verhalten von Elementen äußerster Verdünnung bei Fällungs- und Adsorptionsreaktionen wurden schon im Jahre 1913 die bekannten radioaktiven Fällungs- und Adsorptionsregeln von Fajans und Paneth aufgestellt. Im Laufe der Zeit hat sich herausgestellt, daß diese Regeln in der Form, wie sie ausgedrückt wurden, den tatsächlichen Befunden nicht immer entsprechen. Verf. hat deshalb vor einigen Jahren zwei neue Regeln aufgestellt, die er zum Unterschied von den alten Fällungs- und Adsorptionsregeln als Fällungs- und Adsorptionssätze bezeichnet hat. Dabei wird schon bei der Entfernung eines Fremdions mit einem ausfallenden Niederschlag zwischen Fällung und Adsorption unterschieden, der Ausdruck Adsorption also nicht auf die Vorgänge an präformierten Niederschlägen oder Solen beschränkt. Fällung im Sinne des Fällungssatzes findet statt, wenn die Ausscheidung des Fremdions unabhängig von allen äußeren Bedingungen der Abscheidung unter allen Umständen erfolgt: es werden isomorphe oder isodimorphe Mischkristalle gebildet. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß sich hierbei neue Aussagen machen lassen.

Im Gegensatz zur Fällung steht die Adsorption. Sie tritt nur unter bestimmten Abscheidungsbedingungen auf, ist weitgehend abhängig von der Oberflächengröße und der Oberflächenladung des Niederschlags und auch von den chemischen Eigenschaften des Adsorptivs. Eine Reihe von Beispielen zeigt die Zweckmäßigkeit des Satzes. Zum Schluß wird dargetan, daß durch neuere Untersuchungen von Fajans und seinen Schülern (vor allem Dr. Gruz) und von Dr. Imre im Institute des Verf. die Aussagen des Adsorptionssatzes einer gewissen Einschränkung bedürfen, derart, daß zwar unter den Bedingungen des Adsorptionssatzes eine Adsorption immer eintritt, daß aber unter gewissen Umständen eine nachweisbare Adsorption auch schon dann beobachtet wird, wenn die Bedingungen des Adsorptionssatzes nicht erfüllt sind.

Dr. L. Imre, Berlin-Dahlem: „Adsorption leicht- und schwerlöslicher Elektrolyte an oberflächenreichen Niederschlägen.“

Bei ein und demselben Niederschlag verlaufen Schwerlöslichkeit und Adsorbierbarkeit von Elektrolyten im allgemeinen symbiotisch (Paneth-Fajansche Adsorptions- und Fällungsregel: Schwerlöslichkeit der Verbindung eines Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Niederschlags). Den quantitativen Verhältnissen an verschiedenen artigen Niederschlägen wird aber erst durch den Adsorptionssatz von O. Hahn Rechnung getragen, der die ausschlaggebende Rolle der Oberflächenladung und damit der heteropolaren Struktur des Niederschlags betont.

Für das Ausmaß der Adsorption ist neben der Größe der Oberflächenladung die Oberflächenänderung des gefällten Niederschlags (Kristallisation bzw. Koagulation) maßgebend, die ebenfalls in der spezifisch polaren Struktur der Oberfläche begründet ist. Diese zeitliche Oberflächenänderung läuft parallel mit einer Vergrößerung der Adsorptionswerte bezogen auf gleiche Oberfläche und Ladung. Bei Untersuchung von Verbindungen mit rascher Oberflächenänderung läßt sich die durch diese Änderung bedingte Adsorptionszunahme praktisch nicht mehr feststellen, sondern man findet kurz nach der

Fällung bereits ihr Maximum. Bei Verbindungen mit langsamer Oberflächenänderung dagegen läßt sich die durch die Änderung bedingte Adsorptionszunahme schrittweise beobachten. Weiterhin hat sich ganz allgemein eine Abhängigkeit des Ausmaßes dieser Adsorptionszunahme von der Schwerlöslichkeit der zu adsorbierenden Verbindung ergeben. So z. B. ist die Adsorption von Blei (ThB) an kolloidem AgBr kurz nach der Fällung größer als an AgJ, obgleich die Oberflächengröße und -ladung der Silberhalogenide — unter gleichen Bedingungen z. B. des Halogenidüberschusses ausgefällt — in der Reihenfolge $\text{Cl}' < \text{Br}' < \text{J}'$ zunimmt. Während aber beim AgBr eine Zunahme dieser Adsorption mit der Zeit nicht mehr feststellbar ist, beobachtet man beim besonders oberflächenreichen AgJ noch eine allmähliche Zunahme. Im Falle leichtlöslicher Adsorbenda wurde diese Zunahme an AgJ nicht gefunden; in solchen Fällen stimmten auch die Adsorptionswerte mit der Reihenfolge der Ladung $\text{Cl}' < \text{Br}' < \text{J}'$ überein.

Alle Beobachtungen sprechen dafür, daß dieser Zeitvorgang im wesentlichen eine Molekülbildung des adsorptiven Ions mit den Oberflächenionen des Niederschlags ist. Die „Lebensdauer“ dieser Moleküle an der Oberfläche hängt von ihrer Löslichkeit ab. Die Geschwindigkeit dieser Molekülbildung ist bei Niederschlägen von großer Umkristallisations- bzw. Koagulationsgeschwindigkeit groß. An solchen Niederschlägen ist also die Adsorption schwerlöslicher Substanzen verhältnismäßig größer, als an stabileren Oberflächen.

Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden: „Halogen-silbersole.“

Vortr. berichtet zusammenfassend über seine Kolloidstudien an Halogensilberverbindungen. Als Typus dieser Verbindungen wird das Jodsilber vorangestellt. Wenn man 20 cm^3 einer 1/10 -KJ-Lösung in etwa 1,5 l Wasser löst und dann unter kräftigem Durchrühren dieser Lösung aus einer Bürette langsam 1/10 -AgNO₃-Lösung zutropfen läßt, so entsteht zunächst nur eine grünliche Färbung, die mit weiterem Zusatz von AgNO₃ nach und nach in eine Opalescenz übergeht. Diese wird immer intensiver, macht schließlich, wenn man nahe an den Äquivalenzpunkt herankommt, einer Trübung Platz und geht plötzlich kurz vor dem Äquivalenzpunkt in eine Fällung über, die im Äquivalenzpunkt vollständig ist. Genau so verläuft die Titration, wenn man ebenso stark verdünnte AgNO₃-Lösung mit KJ-Lösung titriert. Das mit überschüssigem KJ gewonnene Sol ist negativ, das mit überschüssigem AgNO₃ dargestellte positiv geladen. Schon hiernach wird bewiesen, daß im ersten Falle das Jodion, im zweiten Falle das Silberion das ladunggebende Ion ist; denn in beiden Fällen entsteht bei der Umsetzung KNO₃, welches also für die Ladung nicht verantwortlich zu machen ist. Einen bündigen Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung lieferten die gemeinschaftlich mit Petersen durchgeführten elektrometrischen Titrationen, die gleichzeitig zeigen, daß die ladunggebenden Ionen vom kolloiden AgJ adsorbiert worden sind. Die wirklich gefundenen Kurven verlaufen flacher als die unter der Annahme fehlender Adsorption errechneten S-Kurven.

Analog liegen die Verhältnisse bei allen schwerlöslichen Silbersalzen. Gleichzeitig verraten die elektrometrischen Titrationen auch die geringere oder stärkere Lichtempfindlichkeit der Silbersalze. Im diffusen Tageslicht läßt sich z. B. Silbernitrat mit Bromkalium wegen zu starker Abflachung der S-Kurve, d. h. fast vollständigen Fehlens eines größeren Potentialsprunges im Äquivalenzpunkte nicht elektrometrisch titrieren.

Die Größe der Adsorption läßt sich aus der Abweichung der Titrationskurve von der theoretischen errechnen. Endlich gibt sich der Eintritt der Fällung in der nächsten Nähe des Äquivalenzpunktes durch einen schwachen Knick in der Kurve, allerdings nur bei den am schwersten löslichen Silbersalzen, zu erkennen.

Daß aber gleichzeitig vorhandene, an der Reaktion nicht unmittelbar beteiligte Ionen auf den Eintritt der Fällung einen Einfluß haben, geht daraus hervor, daß mehrwertige Ionen, welche eine der Ladung des Sols entgegengesetzte Ladung tragen, wenigstens bei höheren Konzentrationen der reagierenden Lösungen, den Fällungsendpunkt weit vor dem Äquivalenzpunkt eintreten lassen. —

Prof. Dr. K. Fajans und Dr. P. Wulff, München: „Über maßanalytische Farbstoffadsorptionsindikatoren“ (vorgetragen von P. Wulff).

Die bei der Fällung schwer löslicher Salze entstehenden Niederschläge besitzen in vielen Fällen ein erhebliches Adsorptionsvermögen für Ionen, dessen Stärke von der Ionenart abhängt, in deren Überschuß die Herstellung des betr. Niederschlags vorgenommen wurde. Die Oberfläche polarer Kristallgitter, wie z. B. AgBr, ist schon selber entweder durch adsorbierte Br⁻ oder Ag⁺-Ionen aufgeladen. Die negative Ladung bei Br⁻-Adsorption bzw. die positive bei Ag⁺-Adsorption sind verantwortlich für das in quantitativer Beziehung so sehr unterschiedliche Adsorptionsvermögen des Bromsilbers sowohl gegenüber adsorbierbaren Kationen als auch Anionen.

Ob ein Ion überhaupt adsorbiert wird, kann vom Standpunkt der Paneth-Fajansschen Adsorptionsregel diskutiert werden. Diese besagt, daß Ionen an der Oberfläche eines polaren Kristalls dann gut adsorbiert werden, wenn sie mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Kristallgitters eine in dem betreffenden Lösungsmittel schwer lösliche oder schwer dissoziierbare Verbindung bilden.

Die Farbstoffionen des Fluoresceins und seine Halogen-substitutionsprodukte bilden mit Silberionen mehr oder weniger schwer lösliche Verbindungen. Ganz im Sinne der Paneth-Fajansschen Adsorptionsregel werden diese Farbstoffe an Silberhalogeniden adsorbiert; unter dem oben erwähnten Einfluß der Ladungen findet man eine starke Adsorption der Farbstoffanionen erst bei positiv geladener Kristalloberfläche, also an Halogensilber-niederschlägen, die bei Überschuß von Ag-Ionen hergestellt wurden.

Die Silbersalze dieser Farbstoffe besitzen eine andere Farbe als ihre wässrigen Lösungen. Auch die Adsorptionsverbindungen der Farbstoffanionen an Silberhalogeniden sind ähnlich den schwer löslichen Silbersalzen anders als die Farbstofflösungen gefärbt. Ein Halogensilbersol, das Farbstoff adsorbiert hat, unterscheidet sich also bezüglich der Farbe deutlich von einem nicht adsorbierenden Sol, das in der wässrigen Lösung des betr. Farbstoffes suspendiert ist.

Dieser Farbunterschied kann für Titrationszwecke benutzt werden. Die Zugabe von Silbernitrat zu einer Bromidlösung, welche einen Zusatz von Eosin erhalten hat, bringt so lange in der Lösung keine Farbänderung hervor, als noch ein Überschuß von Bromionen vorhanden ist.

Ganz entsprechend tritt eine mit Farbenumschlag verknüpfte starke Erhöhung der Adsorption des Farbstoffkations im Äquivalenzpunkt ein, wenn man z. B. die Halogenidlösung zur Silberlösung in Gegenwart von Rhodamin fließen läßt.

Für die Diskussion, welche Farbstoffe bei den einzelnen Silber-Halogenid-Titrationen die deutlichsten Umschläge geben, muß man die Adsorptionsisothermen der betr. Farbstoffe an den verschiedenen Silberhalogeniden studieren. Es zeigt sich ferner, daß die Farbstoffionen mit den selbst adsorbierbaren Ionen des Kristallgitters an der Oberfläche in Konkurrenz treten. Die Schwerlöslichkeiten der Farbstoffsilbersalze und die diesen symbiotisch liegenden Adsorbierbarkeiten erlauben, eine Deutung für die Größe der Adsorptionsänderung am Äquivalenzpunkt während der Titration zu geben.

Es wird eine Übersicht über die Fälle gegeben, wo die Adsorptionsindikatoren bisher angewendet wurden, und an einigen Demonstrationen das Wesentliche des beschriebenen Farbumschlages gezeigt. —

Aussprache:

Böttger, Fresenius, da Rocha-Schmidt, Lottermoser, F. Hahn, O. Hahn, Wulff, Feigl.

Sitzung 13. Juni 1930, nachmittags (etwa 50 Teilnehmer).

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig.

Dr. H. Fischer, Berlin-Siemensstadt: „Die Bedeutung von Alterungerscheinungen für die Analyse.“

Mit dem allmäßlichen Übergang der jungen Gele aus dem kristallographisch noch völlig unorientierten Zustand in eine meist gut durch Röntgeninterferenzen definierbare Alterungsform sind erhebliche Änderungen physikalischer und

chemischer Eigenschaften verbunden, welche für die Analyse bedeutsam sein können.

Gealterte Niederschläge sind im Vergleich zu der kolloiden Beschaffenheit junger Gele wesentlich dichter. Sie lassen sich daher leichter filtrieren, dekantieren und auswaschen. Sie besitzen keine oder nur geringe Neigung zur Adsorption, welche bei analytischer Verwendung nicht gealterter, amorpher Niederschläge oft außerordentlich stört. Von analytischer Bedeutung ist ferner die weit geringere Löslichkeit der gealterten Fällungen, wie überhaupt ihre geringere chemische Angreifbarkeit, z. B. durch Säuren, Alkalien und manche Komplexbildner.

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Gewinnung gealterter Niederschläge, einmal die alternde Behandlung frisch gefällter, amorpher Gele, zweitens die direkte Gewinnung von Niederschlägen, die bereits der kristallinen Endstufe nahestehen. Der erste Weg, der hauptsächlich in einer Wasserentziehung (durch Erwärmung im geeigneten Medium, durch wasserentziehende Mittel usw.) besteht, ist, weil zeitraubend, für den Analytiker selten gangbar. Für den zweiten Weg kommen Reaktionen in Betracht, welche das allmäßliche Entstehen der Verbindung begünstigen, wobei bereits genügend Zeit zur Ausbildung eines Gitters gegeben ist. Sowohl präparativ wie analytisch geeignet sind hierfür vor allem Hydrolysereaktionen. Weitere Möglichkeiten sind gegeben z. B. durch Ausscheidung aus übersättigten Lösungen, durch Abspaltung aus komplexen Verbindungen, durch elektrolytische Abscheidung (z. B. von Al[HO]₃).

Analytische Bedeutung besitzen Alterungerscheinungen vor allem bei Oxyhydraten, z. B. der Metalle Fe, Al, Be, Ti usw. Bei der Analyse wird man sich vorzugsweise der stark gealterten Oxyhydrate bedienen, die nach einer der genannten Methoden erhältlich sind. Praktischen Nutzen kann man auch aus der Alterung vieler anderer analytisch verwendeter Niederschläge, z. B. der Sulfide, Phosphate, Fluoride usw., ziehen.

Aussprache:

Feigl, Deiß, F. L. Hahn, Böttger.

Dr. Feigl, Wien: „Zur Auswertung von Adsorptionserscheinungen in der qualitativen Analyse.“

Adsorptionserscheinungen sind bei analytischen Operationen vielfach unerwünscht, weil sie die Ursache von mitunter erheblichen Fehlerquellen sein können. In der qualitativen Analyse können aber adsorbierbare Stoffe mitunter wesentlich dazu beitragen, die Empfindlichkeit und Einsinnigkeit von Nachweisreaktionen günstig zu beeinflussen. Von analytisch ausgewerteten Adsorptionsreaktionen ist vor allem das anorganische Gegenstück zur Jod-Stärke-Reaktion zu nennen, die blaue Lanthanacetat-Jod-Verbindung, welche neuerdings von K rü g e r und T s c h i r s c h zum Nachweis von Essigsäure bzw. Acetaten herangezogen worden ist. Die genannten Adsorptionsverbindungen des Jods, sowie die gleichfalls hierher zu zählende Schlagdenkauflösung Reaktion auf Magnesium zeigen die analytisch bemerkenswerte Tatsache, daß mit einer Adsorption eine charakteristische Farbvertiefung des adsorbierten Anteiles einhergehen kann. Das gleiche ist auch bei zahlreichen Farbreaktionen des Magnesiums wahrzunehmen, wie Untersuchungen von E e g r i w e u. a. ergeben haben; bei diesen Farbreaktionen entstehen in alkalischer Lösung charakteristisch gefärbte Niederschläge, die Farbstoffe werden von Mg(OH)₂ unter Umfärbung aufgenommen. Nach Untersuchungen mit K. We i s s e l b e r g handelt es sich bei der Farbreaktion mit p-Nitrobenzol-azo- α -Naphthol um eine Adsorption des Farbstoffes an Mg(OH). Die Empfindlichkeit der Mg-Nachweise mit Farbstoffen ist durchweg sehr groß, mit p-Nitro-azo- α -Naphthol läßt sich z. B. noch in einer Verdünnung 1 : 4 200 000 Magnesium erkennen. Wie diesbezügliche Versuche ergeben haben, handelt es sich bei den Farbreaktionen des Magnesiums jedoch nicht um Verbindungen mit besonders kleinen Löslichkeitsprodukten, sondern lediglich darum, daß der Schwellenwert der Sichtbarkeit von Magnesiumhydroxyd durch die Adsorption von Farbstoffen in günstiger Weise verschoben wird. Diese günstige Beeinflussung der Sichtbarkeit von Reaktionsprodukten, auf deren Wichtigkeit für die Empfindlichkeit von Nachweisen erstmalig W. Böttger verwiesen hat, scheint für Adsorp-

tionsreaktionen charakteristisch zu sein; der empfindliche Nachweis von Aluminium nach Moser und Nießner, sowie die Alizarinreaktion nach Attack sind weitere Beispiele hierfür. Von Beispielen sogenannter induzierter Fällungen ist die von Montequi beschriebene charakteristische Umfärbung des weißen $Zn[Hg(CNS)₄]$ bei Anwesenheit von Kupferspuren zu nennen, welche zum Nachweis kleiner Zink- und Kupfermengen dienen kann. Eine mit H. Gleich beobachtete Erhöhung der Empfindlichkeit eines Kobaltnachweises mit Benzimidazol (Fällungsreaktion) bei Anwesenheit von Nickelsalzen beruht auf der induzierten Fällung des Nickels mit Benzimidazol. Nach Untersuchungen mit J. Tanchyna und L. Weidenfeld ist gemeinsam mit $BaSO_4$ gefälltes $PbSO_4$ gegenüber einer Essigsäure-Ammonacetat-Mischung weitgehend resistent. Auch aus starker HCl und HNO_3 ist die Fällung von $PbSO_4$ (ohne Äbrauchen) vollständig, wenn zugleich $BaSO_4$ gebildet wird und die Menge an Ba etwa die 20fache des Pb ist. Aus der Lösung von $PbSO_4$ in essigsaurer Ammonacetat wird $PbSO_4$ durch $BaSO_4$ niedergeschlagen. In 100 cm³ einer Lösung, die 10 cm³ 25%iges Natriumacetat enthält, vermögen 42 mg $BaSO_4$, 99,5 mg Pb (von 175 mg gelöstem Blei) zurückzuhalten. Diese Tatsache erlaubt, kleine Ba-Mengen nachzuweisen, wenn an Stelle von H_2SO_4 eine Lösung von $PbSO_4$ in Essigsäure-Ammonacetat als Fällungsmittel verwendet wird. Die Grenzkonzentration des Bariumnachweises wird dadurch von 1:74 000 auf 1:550 000 verschoben.

Aussprache:

Böttger, F. L. Hahn.

Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig: „Das Bariumsulfatproblem.“

Der Fall des Bariumsulfats ist für die Verhandlungen über das zur Diskussion stehende Thema insofern von besonderer Bedeutung, als die Bedingungen, unter denen es beim Fällen von Bariumsulfat in Gegenwart anderer Stoffe zur Aufnahme von Fremdstoffen nicht nur an der Oberfläche (Adsorption), vielmehr auch zur Einschließung und zur Okklusion kommt, sehr eingehend untersucht worden sind.

Von Adsorption im strengen Sinne kann man eigentlich nur bei Versuchen sprechen, wie sie von Paneth und Horowitz, Doerner und Hoskins u. a. ausgeführt worden sind, bei denen das als Adsorbens dienende Bariumsulfat nicht in Gegenwart des Fremdstoffs durch Fällung erzeugt wird. Wenn dies geschieht, ist mit einer Steigerung der Aufnahme des Fremdstoffs in Gestalt mechanischen Einschlusses, durch Okklusion (molekularhomogene Verteilung), durch Bildung von Mischkristallen, durch Bildung von komplexen bzw. doppelsalzartigen Verbindungen, durch sog. „innere Adsorption“ (Balarew) zu rechnen. Es ist anzunehmen, daß alle diese möglichen Vorgänge auch tatsächlich, wenn auch ohne Zweifel in recht verschiedenem Ausmaße, zur Geltung kommen werden, und zwar wahrscheinlich nach Maßgabe der, d. h. in Abhängigkeit von der auf die Oberfläche beschränkten, eigentlichen (wahren) Adsorption. Es ergibt sich daraus, daß die Feststellungen über die Aufnahme von Fremdstoffen unter Umständen, die das Stattfinden der erwähnten Folgeerscheinungen nicht ausschließen oder nicht in weitgehendem Maße einengen, nur mit Vorbehalt für die Aufklärung der für die Adsorption maßgebenden Kräfte und der daraus sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten Verwendung finden können. Andererseits werden sich aus den eingehenden Feststellungen am Beispiel des Bariumsulfats Anhaltspunkte dafür gewinnen lassen, ob und in welchen anderen Fällen etwa mit einer Steigerung der Adsorption zu rechnen ist.

Da über die wahre Adsorption von Salzen durch Bariumsulfat nur ziemlich mangelhafte und unvollständige Werte vorliegen, sind im verflossenen (Winter-) Semester in der chemischen Abteilung des Physik.-chem. Instituts der Universität Leipzig von Prof. Dr. M. L. Nichols aus Ithaca Versuche über die Adsorption von Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid sowie von Kaliumbromid, -chlorat, -nitrat und -permanganat ausgeführt worden. Die hinsichtlich der Anzahl der untersuchten Salze noch ziemlich spärlichen Ergebnisse lassen noch keine weitgehenden Schlüsse über das Verhältnis der „wahren“ zur „totalen“ Adsorption wie auch mit Bezug auf das Stattfinden bestimmter Regelmäßigkeiten zu. Darüber wird

sich erst nach Erweiterung des Versuchsmaterials ein Urteil gewinnen lassen.

Aussprache:

Feigl, Wulff, F. L. Hahn, Fischer, O. Hahn.

Dr. L. Fresenius, Wiesbaden: „Wie schützt sich der Analytiker gegen die Einflüsse der Adsorption.“

Es wird ein Überblick über die bei der Ausführung von Analysen gebräuchlichen Methoden zur Vermeidung der durch Adsorption bedingten Fehlerquellen gegeben. Die älteren Analytiker bedienen sich zu diesem Zweck vor allem der doppelten Fällung, deren Wirkungsweise und Bedeutung an einigen Beispielen erläutert werden.

Neuerdings ist es auf Grund der in den vorausgegangenen Vorträgen zum Teil besprochenen eingehenderen Kenntnis der Adsorptionsvorgänge möglich, die Fällungsbedingungen von vornherein so zu wählen, daß die durch Adsorption bedingten Fehler auf ein Minimum herabgedrückt werden. Auch für diese Verfahren, die vor allen Dingen in geeigneten Konzentrationsbedingungen oder in einer passenden Wahl der Wassersstoffionenkonzentration der Fällungslösung beruhen, werden verschiedene Beispiele mitgeteilt. Weiter werden noch die Methoden besprochen, die darauf beruhen, daß zur Verhinderung der Adsorption einer zu bestimmenden Substanz eine andete leicht adsorbierbare Substanz in so hoher Konzentration zugesetzt wird, daß die zu bestimmende Substanz von ihr verdrängt wird.

Aussprache:

F. L. Hahn, Fischer, Böttger, Feigl, Schikorr.

Am Schluß der Sitzung fragt der Vorsitzende die Versammlung, ob eine Beschränkung auf weniger Vorträge im kommenden Jahre erwünscht ist. Hierzu sprechen: Hahn, W. Fresenius, da Rocha-Schmidt.

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. J. Müller, Wien.

Sitzung 11. Juni 1930 (etwa 250 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Als stellvertretender Vorsitzender wird Dr. Kühne, Leverkusen, wiedergewählt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: „Zur Einführung!“

Redner bespricht die Schwierigkeiten, welche aus patentrechtlichen Gründen und Rücksichten auf die Geheimhaltung von Verfahren der Besprechung eines allgemeinen Themas „Die Entwicklung der Verfahren der anorganischen Großindustrie auf Grund neuerer wissenschaftlicher Forschungen“ entgegenstehen und betont, daß es eine angenehme Überraschung war, daß zu diesem Thema eine so große Reihe von Vorträgen angemeldet wurde. Als besonders erfreulich für die Allgemeinheit begrüßt er es, daß sich unter den Vorträgen eine große Reihe mit modernen Meßmethoden beschäftigt, welche sich, je länger, je mehr, als eine unerlässliche Grundlage für jede rationelle Fabrikation erwiesen haben.

Wenn auch ein so weitgehender Erfahrungsaustausch, wie er sich z. B. im Verein deutscher Eisenhüttenleute durch die verschiedenen Ausschüsse durchgesetzt hat, in der chemischen Industrie in absehbarer Zeit nicht zu erwarten ist, so zeigen doch die Vortragsanmeldungen, daß ein solcher nicht zu den unmöglichen Dingen gehört, so daß die reiche Anmeldung von Vorträgen zum allgemeinen Thema als ein wertvolles Bekanntnis zur Gemeinschaftsarbeit in der chemischen Industrie zu werten ist. —

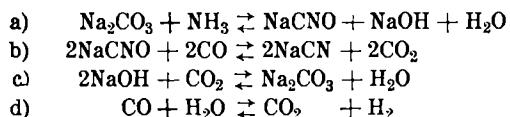
Dr. F. A. Henglein: „Über eine neue Cyanidsynthese.“ (Mitteilung aus dem anorganischen wissenschaftlichen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie, Leverkusen.)

Chemische Thermodynamik und chemische Technik sind heute eng miteinander verbunden. — In unserem Jahrhundert hat die Zahl der technischen Gasreaktionen stetig zugenommen

(Ammoniaksynthese, Verbrennung des Ammoniaks zu Salpetersäure, Kalkstickstoffbildung, Methanolbildung, Hydrierungsreaktionen u. a. m.). Vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre waren die früheren technischen Reaktionen praktisch vollständig verlaufende, während heute einige großtechnische Reaktionen noch nicht einmal bis zur Erreichung des Gleichgewichtes ausgeführt werden. Diese Arbeitsweise bedingt, daß aus dem Reaktionsgemisch der entstandene Stoff abgeschieden werden muß und die Ausgangsstoffe, die nicht vollständig reagierten, von neuem in den Reaktionsofen gebracht werden (Ammoniaksynthese). Um diese Methode wirtschaftlich zu machen, müssen die an Stoffe gebundenen Wärmeenergien und die Reaktionswärme nutzbar verwandt werden durch Wiedergewinnung mittels Wärmeaustauscher. Diese Tatsachen bedingen die so kompliziert aussehenden Apparaturen, die wir bei den heutigen technischen Gasreaktionen finden.

Eine in thermodynamischer Hinsicht interessante Reaktion wurde in Leverkusen untersucht, indem Kohlenoxyd und Ammoniak auf Soda einwirken; es stellt diese Reaktion eine neue Cyanidsynthese dar. Die Reaktion ist thermodynamisch neuartig insofern, als zwei verschiedene Gase auf eine Schmelze einwirken, wofür in Wissenschaft und Technik noch kein Beispiel vorliegt.

Läßt man bei etwa 600—650° Kohlenoxyd und Ammoniak auf feinverteilte Soda einwirken, so bildet sich quantitativ Natriumcyanid. Das Gasgemisch reichert sich an Kohlensäure und Wasserstoff an. Blausäure läßt sich nicht nachweisen, während unter Umständen in der Schmelze außer Cyanid auch Cyanat gefunden wird. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



a + b + c + d



Wie aus den Gleichungen a und c hervorgeht, bildet sich bei der Reaktion Wasser, jedoch wird ein Teil wieder verbraucht, indem nach Gleichung d die Wassergasreaktion eintritt, auch ohne Gegenwart eines Katalysators; das Kohlenoxyd wirkt offenbar auf das Wasser im status nascendi ein. Wie die Reaktionsgleichung a + b + c + d zeigt, ist die Reaktion druckunabhängig, so daß in der Tat erhöhte Drucke keinen besseren Umsatz geben. Da die Reaktion heterogen ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer, je feinverteilter die Soda ist. Für die technische Durchführung ist daher eine feine Verteilung der Gase und der Schmelze ausschlaggebend. Zunächst läßt man ein Gemisch von Kohlenoxyd und Ammoniak auf eine mit Cyanid versetzte Sodschmelze einwirken. Aus dem entstandenen Gasgemisch Kohlenoxyd, Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser wird Ammoniumcarbonat als solches herausgenommen, ebenso Wasser mit Trockenmitteln, und die Gase werden von neuem auf die Schmelze zur Reaktion gebracht. Ist die Anreicherung an Wasserstoff zu stark geworden, so wird das Gemisch Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Heizzwecken verwendet und mit frischen Gasgemischen aus Kohlenoxyd und Ammoniak gearbeitet.

Die Reaktion lehrt, welche große Bedeutung heute die Anwendung der thermodynamischen Gesetze für die Technik hat.

Dr. P. Gmelin, Mannheim: „Physikalische Technik in der anorganischen chemischen Technik.“

Nach einer Einleitung über die Einführung der physikalischen Technik in die anorganische chemische Industrie anlässlich der Bearbeitung des Luftstickstoffproblems (Schönerr, Norwegen, 1909; Bosch, Oppau, 1912) werden folgende vier Hauptgruppen von Arbeitsgebieten der technischen Physiker abgegrenzt:

I. Tätigkeit für die Kontrolle und Sicherheit der laufenden Betriebe: 1. Ausbau einer laufenden Betriebskontrolle: Forschungsarbeiten über Meßmethoden; Schaffung neuer Meßmethoden und Meßapparate; Ersatz der diskontinuierlichen chemischen durch kontinuierliche physika-

lische, selbsttätige Analysen; Auswertung der laufenden Messungen zu täglichen Stoff- und Energiebilanzen für die Werksleitung. — 2. Ausbau von Sicherheitsvorrichtungen: Verbesserung an Hochdruckmanometern; Sicherung vor der Bildung explosibler Gemische. — 3. Ausbildung von selbsttätigen Regelvorrichtungen: Gemischregler; Feuchtigkeitsregler.

II. Tätigkeit für Betriebsforschung und Betriebsführung: 1. Erforschung der Betriebsvorgänge im laufenden Betrieb. — 2. Schaffung kalkulatorischer und konstruktiver Unterlagen für Projektierung neuer Anlagen durch Versuche und Berechnungen. — 3. Ausarbeitung neuer physikalisch-chemischer Verfahren. — 4. Führung von chemischen Betrieben.

III. Physikalische Hilfsarbeiten für die maschinentechnischen und bautechnischen Abteilungen: 1. Abnahmeverweise. — 2. Erschütterungsmessungen an Gebäuden und Maschinen. — 3. Verbesserungen an Förderanlagen.

IV. Ausarbeitung neuer physikalischer Analysenverfahren für die wissenschaftlichen und technischen Laboratorien, einschließlich Materialprüfungslabore: Quantitative Spektralanalyse im Ultravioletten; dasselbe im Ultrarot; magnetische Analysen. —

Im einzelnen werden an Hand von Lichtbildern folgende Arbeiten besprochen:

Zu I.: Präzisionsbestimmungen der Durchflußbeiwerte von Meßdüsen (neuerdings vom VDI als „Deutsche Normdüse 1930“ für Mengenmessungen angenommen); registrierende Druckwaage und Dichteschreiber als Hilfsapparate für Mengenmessungen; physikalische Analysenapparate (Wärmetönungsapparate, Thermokolorimeter, automatischer Titrierapparat), (mit Alarmvorrichtung auch als Sicherheitsapparate verwendbar); einstellbare, selbsttätige Mischapparatur für feste Stoffe; Hygrograph für Trockenanlagen und für automatische Regelung der Feuchtigkeit in Lagerräumen.

Zu II.: Betriebsuntersuchungen an Gasgeneratoranlagen, Mehrfachverdampfern und Verdunsteranlagen; Versuche zur Schaffung von Unterlagen für den Bau von Injektoren.

Zu III.: Beispiele für Erschütterungsmessungen; verbesserte Absackapparatur.

Zu IV.: Quantitative Bestimmung von Spuren Wismut in Blei, von Eisen in Molybdän und von Kohlenstoff in Eisen mit Ultraviolettspektrograph; quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Gasgemischen mit neuem Ultrarotspektrograph nach Steinheil und Verfasser; quantitative magnetische Analysen an ferromagnetischen Körpern mit dem Registrermagnetometer. —

Dr. P. Neubert, Leverkusen: „Über technische Temperaturmessung.“

Es gibt vier Arten der Temperaturmessung in der Technik: 1. Durch Messung der Ausdehnung von Körpern: Flüssigkeits- und Gasthermometer, Quecksilber-Druckthermometer, Tensions-thermometer. 2. Durch Beobachtung der Veränderung von elektrischen Eigenschaften mit der Temperatur: Widerstandsthermometer und Thermoelemente. 3. Durch Beobachtung der elektromagnetischen Strahlung (Licht- oder Wärmestrahlung): Teil-Strahlungspyrometer, Gesamt-Strahlungspyrometer, Farbpyrometer. 4. Messung der Temperatur durch Schmelzpunkte der Körper: Seeger-Kegel.

Diskussion dieser verschiedenen Meßmethoden, ihre besonderen Fehler und Verwendungszwecke.

Es wird die Art des Einbaues zur Vermeidung von Ableitungsfehlern besprochen. Oberster Grundsatz ist: Verminderung des Wärmeflusses durch Leitung und Strahlung nach außen, Vergrößerung des Wärmeübergangs an der Meßstelle. Bei Flüssigkeiten und kondensierenden Dämpfen sind geringe Fehler vorhanden, bei Gasen und überhitzen Dämpfen bedeutend größere. Verminderung des Wärmeflusses wird durch Verlängerung des Thermometerrohres, Verkleinerung des Querschnittes und Strahlungsschutz erreicht. Vergrößerung des Wärmeübergangs an der Meßstelle durch Rippen oder Erhöhung der Gasgeschwindigkeit durch Absaugung.

Wichtig, besonders für die chemische Industrie, ist die Materialfrage der Schutzrohre. In einer Tabelle werden zwölf verschiedene Schutzrohre für die verschiedenartigsten Temperaturen und Verwendungszwecke angegeben.

Die Temperaturregelung, die in der Technik eine immer größere Rolle spielt, wird kurz besprochen.

Ferner werden kurz die Registraturinstrumente angeführt, die zu Überwachung, vor allem der Regelvorgänge, unbedingt nötig sind. —

Dr. C. Wurster, Ludwigshafen a. Rh.: „Die technische Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid.“

Vortr. gibt eine kurze historische Übersicht über die vor hundert Jahren begonnenen Darstellungsmethoden für wasserfreies Aluminiumchlorid. Das alte Verfahren der Darstellung aus Aluminiumoxyd, Kohle und Chlor stößt vor allem auf große apparative Schwierigkeiten, wenn die chlorbeständigen Apparaturen von außen beheizt werden sollen. Es konnte infolgedessen bis jetzt nur diskontinuierlich und unter großem Apparateverschleiß gearbeitet werden. Technisch durchgeführt wurde deshalb bis vor kurzer Zeit nur die Herstellung aus metallischem Aluminium und Chlor bzw. Chlorwasserstoff. Es gelang nun, im Werk Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A.-G. in den letzten Jahren, besonders durch die Arbeiten des vor kurzem verstorbenen Dr. J. Brode und des Vortr., ein kontinuierliches Verfahren für den Großbetrieb auszuarbeiten, das sich den exothermen Charakter der Aluminiumchloridbildungsreaktion aus tonerdehaltigen Rohmaterialien, Chlor und Kohlenoxyd bzw. Kohle zunutze macht und ohne jede Zusatzheizung ausgeführt wird. Man arbeitet in Schachtöfen, die durch einen äußerem, kaltbleibenden Metallmantel gegen das Austreten von Reaktionsgasen geschützt sind, während innen ein feuerfester und chlorbeständiger Hohlzylinder aus kiesel-säurehaltigen Materialien eingesetzt ist, in dem sich die eigentliche Reaktion abspielt. Die Öfen werden oben mit dem tonerdehaltigen Rohmaterial (z. B. Ton oder Bauxit) beschickt, während von unten nach dem Gegenstromprinzip die Reaktionsgase (z. B. Chlor und Kohlenoxyd) eingeblasen werden. Die Systeme können jahrelang ohne Unterbrechung oder Nachheizung in Betrieb gehalten werden. Vortr. macht nähere Angaben über die technische Ausführungsform des Verfahrens. Man erhält ein etwa 97%iges Aluminiumchlorid, das außerdem noch etwa 2,5% Eisenchlorid und 0,5% Titanchlorid enthält und das für die meisten Zwecke das reine wasserfreie Aluminiumchlorid ersetzen kann.

Vortr. hofft, daß sich durch die Verbilligung dieses wichtigen Zwischenproduktes in der organischen chemischen Industrie Möglichkeiten zur technischen Durchführung von Aluminiumchloridsynthesen ergeben, die seither am Preis scheiterten.

Prof. Dr. A. Reis, Dahlem: „Die Verfeinerung der Röntgenmethode nach Debye-Scherrer und ihre industrielle Anwendung.“

Eine genaue Untersuchung der Verteilung der Intensität innerhalb einer Debye-Scherrer-Linie in Abhängigkeit von der Begrenzung des Primärstrahls und des Präparates, von der Absorption des Präparates und vom Beugungswinkel¹⁾ hat die Grundlage zu einer verfeinerten Methodik der Pulveraufnahmen geliefert. Es läßt sich nunmehr die Schärfe, Intensität und Reproduzierbarkeit einer jeden Spektrallinie sowie die Intensitätsverteilung über das Spektrum voraussehen. Umgekehrt lassen sich aus den an die Aufnahmen gestellten Anforderungen die geeigneten Aufnahmebedingungen ermitteln. Es ist jetzt möglich, Übersichtsaufnahmen über das ganze Spektrum unter Bedingungen durchzuführen, die gleichzeitig hohes Auflösungsvermögen, starke Intensität und vorzügliche Reproduzierbarkeit der Linien sichern. Eine erhöhte Leistungsfähigkeit der Methodik wird insbesondere in folgenden Punkten erreicht: 1. Erhöhtes Auflösungsvermögen bei kleinen Beugungswinkeln. Dies ist von entscheidender Bedeutung bei linienreichen Spektren, bei denen die stark abgebeugten Linien entweder zu schwach sind oder für die Indizierung zu große Unsicherheit ergeben. In solchen Fällen ist häufig für die Auflösungsleistung der

¹⁾ H. Möller u. A. Reis, Ztschr. physikal. Chem., A. Haber-Band, S. 425 [1928], B 2, 317 [1929].

Methodik der Winkelbereich 30° bis 60° (gemessen zwischen Primärstrahl und Interferenzstrahl) entscheidend. In diesem Bereich gelingt es ohne Verlängerung der Expositionsdauer, das mit den bisher üblichen breiteren Linien erhältliche Auflösungsvermögen auf das Zwei- bis Dreifache zu erhöhen. Für die sichere Zuordnung der Spektrallinien kann jedoch bereits eine näßige Erhöhung des Auflösungsvermögens wesentlich sein. — 2. Die Empfindlichkeitsgrenze für den Nachweis von beigemengten Kristallarten, die bisher nach übereinstimmenden Urteilen im Durchschnittsfall von 10% nicht weit entfernt war, rückt in die Größenordnung von 1%. Diese Verbesserung wird großenteils dadurch herbeigeführt, daß die stärksten Spektrallinien, die bisher bei Materialien von geringer Halbwertsschichtdicke abnorm geschwächt waren, volle Intensität erhalten. Die Verbesserung der Reproduzierbarkeit gestattet gleichzeitig eine angenähere Mengenschätzung der beigemengten Kristallarten. — 3. Sichere Erfassung von geringer Linienverbreiterung. Für diese ist eine geringe und genau reproduzierbare Linienbreite die notwendige Voraussetzung. — 4. Reproduzierbare Intensitätsverteilung im Spektrum. — 5. Die ziemlich genaue Bestimmung aller Netzebenenabstände aus einer Aufnahme (ohne Anbringung von Korrekturen, ohne Verwendung einer Eichsubstanz und ohne mikrometrische Messungen).

Mit Hilfe der verfeinerten Methodik gestaltet sich die Pulveraufnahme zu einer Untersuchungsmethode von sehr allgemeiner Brauchbarkeit für chemische, metallurgische, keramische und viele andere Industriebetriebe. Sie vermag Anhaltpunkte dafür zu liefern, ob ein Material für eine technische Operation geeignet ist; sie bietet bei der Verfolgung technischer Prozesse eine sehr wirksame Kontrolle, und sie kann bei Störungen im Betriebe zur Aufklärung der Ursachen wesentlich beitragen. Die präzise Vorbereitung und Durchführung der Aufnahmen kann von Laboranten leicht erlernt werden, und die Apparate sind einfach und wohlfeil. —

Geh. Rat Prof. Dr. D. Vorländer, Halle: „Ein anderer Weg zur Darstellung von Ammoniumsulfat und Stickstoff.“

Es gab bisher kein technisch brauchbares Mittel zur Darstellung von elementarem Stickstoff aus Luft durch chemische Bindung des Sauerstoffs. Neben den älteren Verfahren mittels Eisen, Kupfer u. a., ist auch das in neuerer Zeit vorgeschlagene Verfahren mit schwefligsaurem Ammonium nicht anzuwenden, denn dieses Salz allein wirkt viel zu träge auf Sauerstoff ein.

Gemeinsam mit Albert Lainau hat Vortr. in dem Sulfitkobaltammoniak-Komplex einen ganz außerordentlich wirksamen Katalysator gefunden und näher untersucht. Dieser Kobaltkatalysator beschleunigt die Geschwindigkeit der Oxydation des Ammoniumsulfits mit Luft zu Sulfat so stark, daß die Reaktion ohne weitere Wärmezufuhr in kürzester Zeit vor sich geht. Er enthält keine mit Schwefelammonium sofort fällbaren Kobaltoionen und befindet sich im Gegensatz zu den meisten gewöhnlichen Katalysatoren in homogener Lösung.

Das Kobalt kann nach beendeter Oxydation des Sulfits im Kreisprozeß dem Reaktionsraum mit Wasser, Ammoniak, Schwefelkohlenoxyd und Luft wieder zugeführt werden, während elementarer Stickstoff entweicht. Gegen Verunreinigungen des Ammoniaks und des Schwefelkohlenoxyds, im besonderen gegen Arsenik, ist der Kobaltkatalysator unempfindlich.

Sitzung 12. Juni 1930, nachmittags (etwa 200 Teilnehmer).

Prof. Dr. H. H. Franck, gemeinsam mit Dipl.-Ing. H. Füldner, Chem.-Techn. Inst. der Techn. Hochschule Berlin, bzw. Centrallaboratorium d. Bayer. Stickstoff-Werke A.-G., Berlin (vorgetragen von Prof. H. H. Franck): „Reduktion des Tricalciumphosphats mit Kohle.“

Es wurden die der technischen Reduktion des Tricalciumphosphats mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen zugrunde liegenden Reaktionssysteme einer qualitativen und soweit möglich einer quantitativen Untersuchung bis zum Temperaturbereich von 1850° unterzogen. Die Arbeit umfaßt die vier Dreikomponenten-Systeme: 1. Phosphat + Kohle = Phosphid + Kohlenoxyd; 2. Phosphat + Phosphid = Kalk + Phosphor; 3. Phosphid + Kohle = Carbid + Phosphor; 4. Kalk + Kohle = Carbid + Kohlenoxyd.

I. Die Phosphatreduktion mit Kohle wurde als eine Stufenreaktion zwischen einer primären Phosphidbildung aus Phosphat und Kohle und gleichzeitiger Umsetzung des primär gebildeten Phosphids mit noch vorhandenem Phosphat zu Kalk und Phosphor erkannt. Unterhalb einer ungefähren Temperaturgrenze von 1550° ist Kalk das ausschließliche Reaktionsprodukt, während mit steigenden Temperaturen die Phosphid-Konzentrationen je nach den Bedingungen verschieden stark zunehmen. Anschließend läuft die Reaktion der Carbiddbildung aus Kalk und Kohle ebenso wie aus Phosphid und Kohle. In letzterem Falle bleiben bestimmte Phosphidkonzentrationen unzerstört.

II. Nach Bestimmung der $\text{CO} + \text{P}_n$ -Drucke über einem Bodenkörper von Phosphat, Phosphid, Kalk und Kohle einerseits und der Bestimmung der reinen P_n -Drucke über Phosphat, Phosphid und Kalk andererseits (Temperaturbereich 1100 bis etwa 1500°) wurden durch Differenzbildung die CO-Drucke des für sich nicht ohne weiteres isolierbaren Systems Phosphat, Phosphid und Kohle ermittelt. Danach erreicht das System einen CO -Druck $= 1$ Atm. bei 1560° und genügt der Gleichung

$$\log p_{\text{CO}} = 9,0 - \frac{16480}{T}.$$

III. Diese CO-Drucke wurden zur Berechnung der Wärmetönung dieser Reaktion und zur Bestimmung der Bildungswärme von Calciumphosphid nach van't Hoff ausgewertet. In Zusammenfassung mit einem in direkter, calorimetrischer Messung gefundenen Wert wurde für die Bildungswärme ein Wert von rund 130,0 Cal gemittelt, mit dem ein nach Nernst ermittelter Wert von 128,1 Cal gut übereinstimmt.

IV. Der funktionale Zusammenhang zwischen Temperatur, Druckverhältnis, CO/P_n und der Bodenkörper-Zusammensetzung für das System Carbid, Phosphid und Kohle wurde in einem Raumdiagramm zum Ausdruck gebracht. Die Ergebnisse geben die Arbeitsbedingungen für die Einzeldarstellung der verschiedenen Reaktionsprodukte.

V. Bei dem heute technisch allgemein üblichen sauren Phosphorverfahren wirken alle kalkbindenden (gleichzeitig zementbildenden) Zuschläge (SiO_2 , Al_2O_3 u. dgl.) in dem Sinne, daß sie die Möglichkeit einer Gleichgewichtseinstellung aufheben und gleichzeitig die Geschwindigkeit des Prozesses beschleunigen.

VI. Eine frühere Erklärung des Reaktionsablaufes über eine primäre Dissoziation des Phosphates (Jacob und Reynolds) wird als gänzlich unzulänglich erkannt. Demgegenüber werden alle Einzelergebnisse früherer Autoren betr. Phosphatreduktion mit und ohne Zuschläge unter einem einheitlichen Gesichtspunkt geklärt.

Aussprache:

Henglein, Müller, Kasner.

Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig: „Thermochemie des Mangans, Eisens und Nickels nach neueren Untersuchungen.“

Eine im Auftrage der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Metallurgischer Ausschuß) unternommene größere Arbeit ist auszugsweise in dieser Zeitschrift (42, 981 [1929]) abgedruckt worden. Die dort angegebenen Werte weichen vielfach von den Literaturwerten ab. Für ihre Richtigkeit spricht, daß sich die Reihenfolge der Bildungswärmen gleicher Verbindungen des Mn, Fe, Ni vollkommen dem periodischen System anpaßt, ferner, daß sich die bei höheren Temperaturen beobachteten Gleichgewichte in der Technik mit den neuen Zahlen vollkommen erklären lassen.

Die größte Unsicherheit bestand bei den metallurgisch so wichtigen Carbiden der drei Metalle; für den Zementit schwanken die bisher angegebenen Zahlen zwischen $+8,9$ und $-19,2$ kcal; der vom Vortr. und seinen Mitarbeitern gefundene Wert von $-3,9$ kcal ist in einer neueren japanischen Arbeit (T. Watasé) vollkommen bestätigt worden, denn es ergab sich unter Benutzung der neueren Bildungswärmen der Eisenoxyde $-2,5$ kcal. Hierbei handelt es sich um eine kleine Differenz zwischen großen und fast gleichen Zahlen. Der neue Mittelwert $-3,2$ kcal dürfte sehr sicher sein.

Es hatte sich herausgestellt, daß das FeO unter Wärmeentwicklung feste Lösungen in Fe_3O_4 bildet. Das stimmt mit den

mannigfachen Beobachtungen im Laboratorium von Schenck vollkommen überein. Die Bildungswärme von Fe_3O_4 aus FeO und Fe_2O_3 , die sogenannte „Spinellwärme“, scheint größer zu sein, als bisher angenommen wurde. Die früheren Versuche in der calorimetrischen Bombe bei Zimmertemperatur wurden inzwischen zum Teil durch Lösungsversuche bei höheren Temperaturen nachkontrolliert. Zum Lösen von Eisenerzen aller Art muß man 20%ige Salzsäure und eine Temperatur von fast 100° benutzen. Das ist schwierig und macht Korrekturen aller Art notwendig. So geht mit dem sich aus Fe und Salzsäure entwickelnden Wasserstoff soviel Wasser- und HCl -Dampf flüchtig, daß die positive Lösungswärme durch die negative Verdünnungswärme überkompeniert wird. Beim Lösen von FeO bildet sich etwas Wasser; es tritt eine merkliche Verdünnungswärme auf, die berücksichtigt werden muß. Nach Anbringung aller Korrekturen fand Vortr. mit H. Umbach die Bildungswärme von FeO bei konstantem Druck, auf 20° umgerechnet, zu $+64,35$ kcal, während die Bombenversuche $+64,3$ ergeben hatten und die Literaturwerte zwischen $+60$ und $+68$ schwankten. Wenn die Schwierigkeit der calorimetrischen Überführung von Ferrosalzen bei 98° in Ferrosalze überwunden ist, werden noch mehr Kontrollen der Bombenwerte vorliegen.

Aussprache:

Franck.

Dr. E. Heymann, Frankfurt a. M.: „Über den Lösungszustand des Metalls in den Pyrosolen.“ (Unter Mitarbeit von E. Friedländer)

Um die Frage des Lösungszustandes des Metalls in den Pyrosolen aufzuklären, untersuchte Vortr. gemeinsam mit E. Friedländer das Verteilungsgleichgewicht des Cadmiums zwischen geschmolzenem Wismut (als einer Phase) und geschmolzenem Cadmiumchlorid (als anderer Phase). Nach Heycock und Neville ist die Lösung des Cadmiums in Wismut einatomig. Die Versuche ergeben für nicht zu hohe Konzentrationen eine direkte Proportionalität zwischen der Cadmiumkonzentration in der Salzphase (C_2) und derjenigen in der Metallphase (C_1). Hieraus ergibt sich nach dem Nernstischen Verteilungssatz, daß die Lösung von Cadmium in Cadmiumchlorid einatomig ist. Bestünden die Metallteilchen aus n -Atomen, so müßte die Beziehung

$$C_1 = K \sqrt[n]{C_2}$$

gelten, wobei n im Falle eines kolloiden Dispersitätsgrades eine große Zahl sein müßte.

Durch eine Kombination des Henryschen und des Raoultschen Gesetzes (Vorschlag von A. Magnus) läßt sich zeigen, daß im Fall einer einatomigen Lösung des Metalls auch bei sehr hohen Cadmiumkonzentrationen in der Metallphase Proportionalität zwischen den Cadmiumkonzentrationen in der Metall- und der Salzphase bestehen muß. Kennt man die Konzentration des Cadmiums in der Salzphase bei Anwendung von reinem Cadmium als Metallphase, so kann man aus der Größe des Wismutzusatzes direkt die zu erwartende Konzentration des Cadmiums im Pyrosol berechnen. Die Versuche ergaben einmal die lineare Konzentrationsabhängigkeit in beiden Phasen, und die berechneten und die gefundenen Werte stimmten ausgezeichnet überein. Hierdurch ist ebenfalls die Einatomigkeit des Cadmiums im Pyrosol erwiesen.

Im Einklang damit erwies sich auch die Konzentration des Cadmiums im Pyrosol als unabhängig von dem Volumenverhältnis der Phasen (W. Ostwaldsche Bodenkörperregel).

Es erscheint somit unzweifelhaft, daß gerade die klassischen Vertreter der „Pyrosole“ (Pb, Cd) echte Lösungen sind. Wie die Verhältnisse bei anderen Systemen (z. B. Zn - und Sn -Nebeln) liegen, ist noch offen. —

Aussprache:

Klemm, Hüttig.

Prof. Dr. G. Jander, Göttingen: „Aufbau und Abbau hochmolekularer anorganischer Verbindungen in Lösung.“

Der Grad der Hydrolyse von gelösten Salzen schwacher Basen und Säuren ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der wässrigen Lösung. Schwierigkeiten aber hat stets

die Frage nach der Beschaffenheit der Hydrolyseprodukte bereitet: ob sie als monomolekular oder als polymolekular anzusprechen sind. Wegen der unübersichtlichen Vielheit der vorhandenen Teilchen lassen sich Molekulargewichtsbestimmungen nach den üblichen (osmotischen) Methoden nicht durchführen. Dagegen können folgende Untersuchungsmethoden verwendet werden:

1. Die Farbe im weiteren Sinne des Wortes gibt Anhaltspunkte. (An Hand der Projektion von Kurvenbildern, welche die optische Absorption von Chromat- und Bichromatsalzen wiedergeben, wird die Verwendbarkeit dieser optischen Methode erläutert.)

2. Eine direkte Molekulargewichtsbestimmung in solchen im hydrolytischen Gleichgewicht befindlichen Systemen kann durch die Ermittlung des speziellen Diffusionsvermögens der vorliegenden Hydrolyseprodukte geschehen. Besonders übersichtlich werden die Verhältnisse, wenn man die ermittelten Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration aufträgt.

3. Weitere Untersuchungsmöglichkeiten sind analytische Methoden, thermometrische und konduktometrische Titrationen.

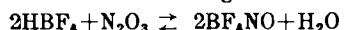
Die Anwendung dieser Methoden auf ein Molybdänsäure-system ergibt, daß die einfachen, in alkalischer Lösung beständigen Anionen der Molybdate bei Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration zunächst übergehen in Anionen einer Trimolybdänsäure, diese bei weiterer Steigerung in solche von Hexa-Molybdänsäuren, ihnen folgen 12fach aggregierte und endlich sogar 24fach aggregierte Polymolybdänsäuren. Es ist ein Kennzeichen des Molybdänsäuresystems, daß bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration jedesmal nur eine einzige Anionenart existenzfähig ist, sodaß sich also in Lösung der Aufbau von Polymolybdate (Molekulargewicht etwa 3600) aus den einfach molekularen Molybdate (Molekulargewicht ≈ 160) über eine Reihe wohldefinierter und faßbarer Zwischenprodukte gut verfolgen läßt.

Im Gegensatz dazu sind bei Ferriperchlorat in wässriger Lösung keine deutlich abgegrenzten Bereiche von der Wasserstoffionenkonzentration (im folgenden: W. I.) zu erkennen, in denen nur eine ganz bestimmte Art von Polybasen existenzfähig ist, vielmehr liegt zunächst im saureren Gebiet einfach molekular verteiltes Ferriperchlorat vor. Mit abnehmender W. I. der Lösung setzt sofort Aggregation der durch die Hydrolyse gebildeten basischen Produkte ein. Je weiter die W. I. sinkt, um so basischer werden die Hydrolyseprodukte, aber auch um so höher aggregiert. Bei der W. I. $\approx 10^{-4}$ fällt aus den Lösungen schließlich Göthit $\text{FeO}(\text{OH})$ aus. Die letzte vorher in der Lösung beständige, isopolybasische Eisenverbindung hat ein mittleres Molekulargewicht von 5000 bis 6000. Von dem molekularverteilten Ferriperchlorat führt eine kontinuierliche Reihe immer höhermolekularer Verbindungen zu der letzten sehr hochmolekularen Polybase des dreiwertigen Eisens. —

Aussprache:
Hüttig, Schwarz.

Dr. G. Balz, Stuttgart: „Zur Kenntnis des Nitrosylborfluorids.“

Für das Nitrosylborfluorid, das in umkehrbarer Reaktion beim Einleiten von N_2O_3 in konzentrierte Borfluorwasserstoffsäure entsteht¹⁾ nach der Gleichung:



wurde eine vereinfachte Methode zur Darstellung größerer Mengen ausgearbeitet. Die aus käuflicher Flüssäure und Borsäure erhaltene Borfluorwasserstoffsäure wurde durch langsames Eindampfen im Platingerät auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens konzentriert und in die abgekühlte Säure N_2O_3 eingeleitet, das aus glasigem Arsenik und Salpetersäure (1,35) entwickelt wurde. Das Filtrat von dem ausgesunkenen Nitrosylborfluorid wurde durch wiederholtes Eindampfen weiter verarbeitet. Der Niederschlag wurde abgesaugt, im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet, nach einem besonderen Verfahren gereinigt und zuletzt durch Sublimation im Hochvakuum vollständig rein erhalten. Die Dichte des sublimierten Produkts wurde nach dem Hoch-

vakuumverfahren des W. Biltz'schen Laboratoriums zu $\sigma_4^{25} = 2,185 \text{ gcm}^{-3}$ mit Nitrobenzol als Sperrflüssigkeit ermittelt, woraus sich ein Molvolumen von $42,5 \text{ cm}^3$ ergibt. Das Nitrosylborfluorid sublimiert ohne Zersetzung im Gegensatz zum Nitrosylperchlorat, das beim Erhitzen glatt in Nitrosylchlorid und Sauerstoff zerfällt. Es läßt sich als Kondensationsprodukt von Bortrifluorid und Nitrosylfluorid auffassen. Durch geeignete Arbeitsweise sollte man daraus das Nitrosylfluorid erhalten, das von Ruff und Stäuber²⁾ aus Nitrosylchlorid und Silberfluorid dargestellt wurde. Durch Erwärmen von Nitrosylborfluorid mit Natriumfluorid im Kupfer- oder Platin-gerät erhält man tatsächlich Nitrosylfluorid, das an der Entflammung von rotem Phosphor, Silicium, Arsen u. a. erkannt werden konnte, während im Rückstand sich Natriumborfluorid nachweisen ließ. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



In einer Vakuumapparatur wurden größere Mengen von Nitrosylfluorid dargestellt, das wegen seiner enormen Reaktionsfähigkeit noch durch kleine Mengen Stickoxyd verunreinigt war. Im Gegensatz zum Nitrylluorid NO_2F wird es von Quecksilber nicht vollständig absorbiert. Mit Schwefeldioxyd liefert es bei -79° ein schön kristallisiertes Kondensationsprodukt, das bei Zimmertemperatur wieder in die Komponenten zerfallen ist. Die Versuche wurden gemeinsam mit E. Mailänder ausgeführt.

Prof. Dr. W. Klemm, Hannover: „Über das periodische Verhalten von Ionen der seltenen Erden.“

1. Das Studium der Verbindungen der seltenen Erden bietet nach verschiedenen Seiten hin besonderes Interesse. In den dreiwertigen Kationen liegt eine Reihe mit regelmäßig fallendem Radius vor. Man kann infolgedessen den Einfluß der Ionengröße auf die Eigenschaften der Verbindungen viel eingehender studieren als sonst, da man in anderen Reihen — wegen der großen Differenzen in den Radien der einzelnen Glieder — meist nur grobe Änderungen findet. Die bisherigen Untersuchungen von Goldschmidt, v. Hevesy und dem Vortr. zeigen, daß der Übergang zwischen verschiedenen Kristallstrukturen scharf und sprunghaft ist, solange das Anion wenig polarisierbar ist (z. B. Oxyde); dagegen treten allmähliche Übergänge und kompliziertere Strukturen dann auf, wenn es sich um große, stark polarisierbare Anionen handelt, wie namentlich am Beispiel der Sulfide gut verfolgt werden kann.

2. Das Auftreten periodischer Eigenschaften führt zu einer Systematik der Ionen der seltenen Erden. Besonders sind hier — neben Farbe und Magnetismus der dreiwertigen Ionen — die höheren Oxyde und die Dihalogenide von Bedeutung. Es ist durch neuere Untersuchungen von Jantsch und dem Vortr. sicher nachgewiesen, daß in den letzteren wirklich zweiwertige Ionen vorliegen, während der Dioxyd- (nicht Superoxyd-) Charakter der höheren Oxyde bereits aus älteren Untersuchungen von St. Meyer und Goldschmidt hervorgeht. Alle periodischen Eigenschaften führen zu dem Ergebnis, daß die Elektronenkonfigurationen des La^{+++} , Gd^{+++} und Cp^{+++} besonders stabil sind. Dieses Ergebnis ist nach Fues auch theoretisch zu begründen.

3. Die Reduktion mit H_2 gelingt bei Oxyden und Fluoriden z. T. gar nicht, z. T. nur in geringem Umfang. Wie Versuche mit W. Schüth beim Ytterbium zeigten, ist die Reduzierbarkeit der Sulfide etwas größer, aber immer noch geringer als bei den Chloriden.

4. Verwendet man stärkere Reduktionsmittel, z. B. Metalle der seltenen Erden, so kommt man auch bei den Halogeniden derjenigen Erden, die mit H_2 nicht reduzierbar sind, zu Produkten, die etwa die Zusammensetzung MeCl_2 besitzen, die aber wegen des Angriffs auf das Gefäßmaterial noch nicht ganz rein erhalten werden können. Für diese Verbindungen konnte noch nicht nachgewiesen werden, ob es sich wirklich um Dihalogenide handelt oder nur um Lösungen des Metalls. Es wird sich eine sichere Entscheidung wahrscheinlich

¹⁾ Ebenda 121, 260 [1922]; 134, 130 [1924].

²⁾ Ebenda 47, 190 [1905].

erst dann treffen lassen, wenn man die Einwirkung von Metallen auf Schmelzen ihrer Halogenide systematisch untersucht.

Aussprache:
Simon, Keilen.

Dr. R. Glauner, Stuttgart: „Lösungsgeschwindigkeit und kristallographische Orientierung bei Kupfereinkristallen.“

Die Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeit von Metall-einkristallen ist für unsere Einsichten in die Reaktionskinetik heterogener Systeme und in die Gitterenergetik der Metalle, wie auch für die Korrosionsforschung von Wichtigkeit. Vortr. untersuchte die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung bei Kupfereinkristallen, die durch Kristallisation aus dem Schmelzfluß nach dem Verfahren von Glocker und Graf¹⁾ gezüchtet worden waren.

Zur Durchführung der Versuche, die in Thermostaten erfolgte, wurden kurze Einkristallstäbe derart auf eine aus mehreren Glaskreuzen bestehende Rührvorrichtung aufgekittet, daß die zur Stabachse senkrechte, geschliffene und polierte Fläche freilag und beim Rotieren der Vorrichtung im Lösungsmittel in Richtung der Flächennormalen bespült wurde. Jede Orientierung war stets mit zwei Kristallexemplaren vertreten, so daß man sich gegebenenfalls von der Übereinstimmung der für die beiden gleichorientierten Flächen gefundenen Werte überzeugen konnte. Eine geeignete Wahl der Flächenorientierungen gestattete das Aufstellen der Lösungskugeln des Kupfers beim Auflösen in verschiedenen Agentien.

Die Messungen in einer Reihe von anorganischen und organischen Lösungsmitteln, vor allem in Säure-Wasserstoff-superoxyd-Gemischen, zeigten die oft beträchtliche Verschiedenheit der den verschiedenen orientierten Flächen zukommenden Lösungsgeschwindigkeiten (bis zum Verhältnis 1:4), sowie deren starke Abhängigkeit von der Natur des Anions. So ergaben sich beispielsweise für das Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeiten der Flächen (111), (110) und (210) in einigen Lösungsmitteln bei $+25 \pm 0,05^\circ$ folgende Zahlenwerte:

Für $0,02\text{-n-}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: $v_{111} : v_{110} : v_{210} = 1 : 1,5 : 1,3$,
„ 0,3-n- CH_3COOH + 0,1-n- H_2O_2 : = 1 : 0,46 : 0,26,
„ 0,3-n- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ + 0,1-n- H_2O_2 : = 1 : 1,35 : 0,88.

Zur Erklärung dieses Befundes bedarf die Nernst-Brunnische Diffusionstheorie, nach welcher die Lösungsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle des Lösungsmittels bestimmt wird, einer Erweiterung, welche die spezifische Wirkung einer jeden Kristallfläche berücksichtigt.

Weiter ergab sich, daß bei manchen Lösungsmitteln die Lösungsgeschwindigkeit nicht durch die Orientierung der Einkristallfläche, sondern durch Kristallstörungen bestimmt wird. Letztere sind aber für die einzelnen Kristallstücke charakteristisch; sie erstrecken sich über makroskopische Bereiche derselben und gestatten eine Reproduktion der gemessenen Lösungsgeschwindigkeiten. Eine Lösungskugel kann für solche Lösungsmittel nicht aufgestellt werden.

Bei Kupfereinkristallen gehorcht die Kinetik des Lösungsvorgangs der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = a + k \cdot x,$$

welche bereits für die Lösungsgeschwindigkeit von polykristallinem Kupfer mit verschiedener Kristallitlage²⁾ aufgestellt werden konnte. —

Aussprache:
Ruff, Müller.

Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag (nach Versuchen von H. Schmeiser): „Die wahren spezifischen Wärmen des Zinkoxyds und Zinkhydroxyds bis zu tiefen Temperaturen und deren thermodynamische Auswertung.“

Die spezifischen Wärmen des ZnO und $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der Abhängigkeit von der Temperatur werden mitgeteilt, wie sie in

¹⁾ R. Glocker und L. Graf, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 188, 232 [1930].

²⁾ R. Glauner, Ztschr. physikal. Chem., Abt. A, 142, 67 [1929].

einer von F. Simon angegebenen Apparatur erhalten wurden. Aus diesen Daten und aus den von W. A. Roth und P. Chall mitgeteilten Bildungswärmen des $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird das Zustandsdiagramm des Systems $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$ konstruiert.

Aussprache:
Klemm.

Prof. Dr. Fr. Hein, Leipzig: „Über eine neue Methode zur Absorption von Wasserstoff.“

Es wurde gefunden, daß wäßrige Silberpermanganatlösungen bereits bei gewöhnlicher Temperatur und Druck weit rascher als gesättigte KMnO_4 -Lösungen Wasserstoff absorbieren. Diese Geschwindigkeit wurde noch wesentlich gesteigert durch Zusätze geeigneter anderer Silbersalze wie z. B. Silbernitrat. Die Reaktion hat autokatalytischen Charakter und erreicht erst nach einer Vorperiode die maximale Geschwindigkeit. Durch Zusatz von Kontaktsubstanzen — Silber auf Kieselgel — ließ sich auch die Anfangsgeschwindigkeit so steigern, daß die Reaktion für die gasanalytische Bestimmung von Wasserstoff verwertet werden konnte. Der Reaktionsmechanismus und die Aktivierung des MnO_4 -Sauerstoffs durch das Silberion bildeten den Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Aussprache:
Ruff, Müller, Mengel, Burkhardt, Bachmann.

Dr. R. Scholder, Erlangen: „Über Brenzkatechin-Erdalkali-Verbindungen.“

Die Tendenz zur Komplexbildung ist beim Calcium, Strontium und Barium im Gegensatz zu den Schwermetallen außerordentlich gering. In Lösung beständige Verbindungen dieser Metalle mit komplexem Anion sind daher bisher noch nicht bekannt geworden. Zur Darstellung solcher Verbindungen schien das Brenzkatechin besonders geeignet, das mit fast allen Schwermetallen und auch mit Magnesium beständige anionische Komplexe bildet (R. Weinland und Mitarbeiter). Von Brenzkatechinverbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums wird in der Literatur nur die Verbindung $\text{Ca}-\beta\text{H}_2$ beschrieben. ($\beta = -\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$). Diese Verbindungen kann man als komplexe Di-Brenzkatechin-Calcium-Säure auffassen. Dann müßten entsprechende Alkalialze existieren. Unter extremen Versuchsbedingungen aus sehr stark alkalischer Lösung gelang die Darstellung folgender Verbindungen:

- I. $[\text{Ca}_2\beta_2]\text{K}_2 + [6\text{Ca}\beta_2]\text{K}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$
- II. $[\text{Ca}\beta_2]\text{K}_2 \cdot 2$ bzw. $4\text{H}_2\text{O}$
- III. $[\text{Ca}\beta_2]\text{Na}_2 + [\text{Ca}\beta_2]\text{Na}_4 + 22\text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Ca}\beta_2]\text{K}_2 + [\text{Ca}\beta_2]\text{K}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- IV. $[\text{Ca}\beta_2]\text{Na}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- V. $[\text{Ca}\beta_2]\text{Na}_6 + [\text{Ca}\beta_2]\text{Na}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindungen kristallisieren gut, oxydieren sich aber an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erwärmung. Die wäßrige Lösung gibt in der Kälte mit Natriumcarbonat erst nach längerem Stehen einen Niederschlag. Umgekehrt kann man frisch gefälltes Calciumcarbonat durch Zusatz von β und konzentrierter Alkalilauge klar in Lösung bringen. Beim Kochen der Lösungen scheidet sich $\text{Ca}\beta \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ab.

Der Verbindung $\text{Ca}\beta_2\text{H}_2 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entsprechen die ebenfalls neu dargestellten Verbindungen $\text{Sr}\beta_2\text{H}_2 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}\beta_2\text{H}_2 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Die Darstellung der entsprechenden Alkaliverbindungen gelang jedoch nicht. Vielmehr erhält man aus alkalischen Lösungen die neutralen Verbindungen $\text{Sr}\beta \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ba}\beta \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Die Darstellung des neutralen $\text{Ca}\beta \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ gibt über den Charakter dieser Verbindungen Aufschluß. Gibt man zu Calciumchloridlösungen Brenzkatechin und dann langsam Natronlauge, so entsteht erst eine Fällung von $\text{Ca}\beta_2\text{H}_2$, die sich bei Zugabe von mehr Natronlauge wieder auflöst. Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich plötzlich $\text{Ca}\beta$ ab. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß die neutralen Brenzkatechinate Selbst-Komplexe sind, im Falle des Calciums z. B. $[\text{Ca}\beta_2] \cdot \text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dafür spricht auch, daß die Lösung von $[\text{Ca}\beta_2]\text{K}_2$ mit Strontiumchlorid eine Fällung des entsprechenden Strontiumsalzes gibt.

Eine gewisse Analogie für diese Brenzkatechinatooverbindungen dürften die Tartratooverbindungen der Erdalkalien bilden, über die sich in der Literatur jedoch nur unvollständige Angaben finden.

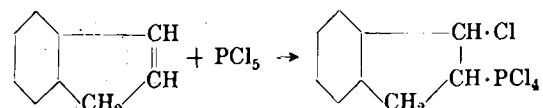
Aussprache:

Keilen, Ruff.

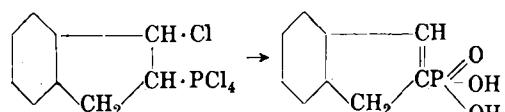
Dr. E. Bergmann und Dr. A. Bondi, Berlin: „Über die Reaktionsweisen des Phosphorpentachlorids“¹⁾. (Vorgetragen von Dr. A. Bondi, Berlin.)

Weder nach der Oktetttheorie noch nach den Prinzipien der Wernerschen Koordinationslehre können die fünf Chloratome des Phosphorpentachlorids gleichartig um das Zentralatom angeordnet sein. Auf Grund der Dissoziation von PCl_5 in PCl_3 und Cl_2 und einiger anderer Reaktionen wird bekanntlich angenommen, daß zwei von den Chloratomen des Phosphorpentachlorids sich in andersartiger Bindung befinden als die drei übrigen.

Es wurde folgende Umsetzung aufgefunden, welche die Sonderstellung eines Chloratoms im Phosphorpentachlorid erweist. Olefinkohlenwasserstoffe wie Inden, Styrol, α -Methylstyrol und asym. Diphenyläthylen addieren bei Zimmertemperatur in benzolischer Lösung pro Molekül je ein Mol Phosphorpentachlorid; die Addition verläuft dabei z. B. nach folgendem Schema:



Im Gegensatz zu den bisher bekannten Einwirkungsprodukten von Äthylenen auf Metallhalogenide sind diese Additionsprodukte Hauptvalenzverbindungen, wie das Verhalten der Substanzen bei der Hydrolyse zeigt; hierbei werden unter Einsatz der vier Chloratome des Restes PCl_4 und gleichzeitiger intramolekularer Abspaltung des fünften Chloratoms als HCl Verbindungen vom Typus ungesättigter Phosphinsäuren¹⁾ gebildet, z. B.:



Die thermische Dissoziation des Phosphorpentachlorids kann nicht zum Konfigurationsbeweis herangezogen werden, da auch bei zunächst gleichartiger Anlagerung aller Chloratome bei hoher Temperatur eine Abdrängung des einen oder anderen Liganden denkbar ist. Phosphorpentachlorid ist tetragonal kristallisiert. Die Gleichwertigkeit von vier Chloratomen kann in Übereinstimmung damit geometrisch durch folgendes Modell gedeutet werden: die 4 Chloratome sitzen in den vier Basissecken einer vierseitigen Pyramide, in deren Spitze sich das fünfte Chloratom und in deren Schwerpunkt sich der Phosphor befindet.

Mit dieser Auffassung lassen sich die bisher bekannten Reaktionen des PCl_5 sowie die Eigenschaften des Orthophosphorsäureesters $\text{P}(\text{OR})_5$ ²⁾ gut in Einklang bringen, wofür Vortr. einige Beispiele anführt. Dasselbe gilt für andere Pentahalogenide, die zur Zeit untersucht werden, und ähnliche Verbindungen. Addition von Halogeniden an Doppelbindungen scheint allgemein nur möglich zu sein, wenn ein Halogenatom bereits eine besondere Stellung einnimmt. So addiert sich Phosgen³⁾ an Doppelbindungen, z. B. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ nur bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; es bildet sich der koordinativ vierzählige Komplex $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} & \text{Cl} \\ \text{Cl} & \text{Al} \end{smallmatrix}\right] \text{COCl}$, in dem das eine Chloratom des Phosgens „reakтив“ geworden ist.

Aussprache:

Strauß, Feigl, Bergmann, Hüttig, Klemm.

¹⁾ Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1158–1173 [1930].

²⁾ L. Anschütz, LIEBIGS Ann. 454, 71 [1927].

³⁾ Vgl. E. Pace, Chem. Ztrbl. 1930, I, 213.

III. Fachgruppe für organische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Walden, Rostock.

Sitzung 14. Juni 1930.

Geschäftliche Sitzung: Bericht fehlt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. G. Scheibe, Erlangen: „Messung und Verwertung der Absorptionsspektren in der organischen Chemie.“

Den verschiedenen Absorptionsgebieten entspricht jeweils die Energieaufnahme des absorbierenden Moleküls. Die im Ultrarot liegenden Rotationsspektren entsprechen Energieaufnahmen von einigen Hundert cal pro Mol. Die im kurzwelligen Ultrarot liegenden Schwingungsspektren 5–25 Kcal und die im sichtbaren bis äußersten Ultraviolett liegenden Elektronenspektren 50–einige 100 Kcal.

Bei zweiatomigen Molekülen kann man heute wichtige Molekülkonstanten aus dem Spektrum ablesen; aus dem Rotationsspektrum das Trägheitsmoment und damit den Abstand der Atomkerne, aus dem Schwingungsspektrum zusammen mit dem Rotationsspektrum den Verlauf der Abstoßungs- und Anziehungskräfte zwischen den Kernen und in günstigen Fällen auch die Trennungsarbeit der Kerne. Hierzu ist besonders das Elektronenspektrum geeignet, in dem das Schwingungsspektrum überlagert scheint. Das Elektronenspektrum läßt auch häufig die Veränderung der Anziehungs- und Abstoßungs Kräfte im angeregten Zustand ablesen und erkennen, wann der angeregte Zustand instabil ist und das Molekül zerfallen läßt.

Bei Spektren mehratomiger Moleküle stößt die genaue Analyse auf Schwierigkeiten, doch lassen sich z. B. charakteristische Schwingungen zwischen Atomen und Atomgruppen in verschiedenen Molekülen wiedererkennen und damit Fingerzeige für die Konstitution erhalten. Auch die kleinen Veränderungen, die diese Schwingungen durch Nachbargruppen erleiden, lassen sich für die Konstitutionsforschung auswerten. (Raman effect, Vortrag Dadiu¹⁾.)

In der organischen Chemie sind bisher am häufigsten die Elektronenspektren verwendet, und zwar meist untersucht an gelösten Stoffen. Die große Ähnlichkeit zwischen dem Spektrum mancher gasförmiger Moleküle mit denen ihrer Lösung erlaubt häufig die Zuordnung auch im zweiten Falle zu einem bestimmten Elementarprozeß. (Zerlegung, Anregung des Moleküls.) Liegen die Absorptionsbanden im gasförmigen und flüssigen Zustand an der gleichen Stelle des Spektrums, so kann man schließen, daß die Kräfte der Nachbarmoleküle in der Flüssigkeit keine erhebliche Änderung der Potentialkurven hervorbringen. Kleine Änderungen dieser Lage erlauben Schlüsse auf die Dipolnatur und auf den Einbau bestimmter Gruppen im Molekül. Die Potentialkurven einer bestimmten absorbierenden Gruppe können aber auch durch konstitutive Veränderungen im Molekül beeinflußt werden. Wie gerade auf dieser Tatsache die Verwendung der Absorptionsspektren zur Konstitutionsaufklärung in der organischen Chemie beruht, wird an einigen Beispielen gezeigt.

Schließlich wird auf die analytische Verwendung der Absorptionsspektren hingewiesen, z. B. bei der Abtrennung unbekannter Stoffe, ferner bei der Feststellung instabiler Reaktionsprodukte und der kinetischen Verfolgung von Reaktionen. Zuletzt werden einige für das Laboratorium verwendbare Methoden der quantitativen Absorptionsmessung besprochen.

Aussprache:

Lederer: Wir haben vor kurzem im Hamburger Lichtforschungsinstitut bei allen gesättigten Fettsäuren (von der Propion- bis zur Stearinsäure) eine von den bisherigen Untersuchern übersehene, schwache Absorption im UV-Gebiet zwischen 2700 u. 2800 Å gefunden, über die ich an anderer Stelle (Abtlg. Fettgruppe) berichtete. Auf Verunreinigungen dürfte sie nicht zurückzuführen sein, da sie (abgesehen von den vorgenommenen Vorsichtsmaßnahmen) auch bei synthetischen Fettsäuren auftritt, außerdem ist eine schwache Verschiebung und Vertiefung mit Anstieg des Molekulargewichts

¹⁾ Vgl. auch Kornfeld, diese Ztschr. 43, 393 [1930].

wahrzunehmen. Man könnte diese Absorption, nach den eben vorgebrachten Erwägungen, auf Zerfall zurückführen. Es wäre aber auch die Erklärung möglich, daß sie der Modifikation der „echten“ Säure (Hantzsch) zukommt. Dann durfte bei den Estern keine Absorption an dieser Stelle auftreten, während sie bei den Salzen (Seifen) verstärkt sich bemerkbar machen mußte. Die erstere Tatsache hat sich beim Tributyrin als richtig erwiesen; dagegen zeigte wider Erwarten auch das Na-Butyrat keine Absorption an dieser Stelle. Doch wäre es möglich, daß in diesem Falle das schwere Na an Stelle des leichten H in der COOH-Gruppe die Schwingung dieser Gruppe stört. (Es wird ein Diagramm gezeigt, aus welchem sich das Mitgeteilte ersehen läßt). — Lipp.

Priv.-Doz. Dr. F. Krollpfeiffer, Marburg (Lahn): „Spektrochemische Konstitutionsbestimmung in der organischen Chemie.“

Nach S. W. Brühl bezeichnet man die Benutzung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens für Zwecke der Konstitutionsforschung als „spektrochemische Methode“. Die Ergebnisse der neueren refraktometrischen Arbeiten der Fajansschen Schule lassen beim heutigen Stand unserer Kenntnis über den Atombau und über das Wesen der chemischen Bindung die klassische Art der Zerlegung des Brechungsvermögens einer Substanz in den einzelnen Atomen zukommende Anteile als theoretisch unbefriedigend erscheinen. In dieser Beziehung bedeutet die von Fajans und Knorr unter Zugrundeziehung der Lewis-Langmuirschen Annahmen über die Verteilung der Elektronen in den Molekülen vorgeschlagene Zerlegung des Brechungsvermögens einer Substanz in Bindungs- und Oktett-Refaktionsketten einen Fortschritt, der sich in Zukunft auch für die refraktometrische Praxis des Organikers noch auswirken wird.

Unabhängig von den Fortschritten auf rein theoretischen Gebiet besitzt für Zwecke der Konstitutionsforschung auf dem Gebiete der organischen Chemie die von Brühl begründete klassische Spektrochemie trotz ihres rein empirischen Charakters größte Bedeutung. Das ist einmal darin begründet, daß der Organiker vorläufig noch an dem System seiner alten Strukturformeln festhalten muß und sie einstweilen lediglich durch etwas modifizierte Auffassungen den neuen Erkenntnissen über den Atombau anzupassen versucht, andererseits dadurch, daß Brühl und seine Nachfolger, von diesen vornehmlich K. von Auwers, stets bemüht waren, die Methode auf dem Boden des Experimentes und der Beobachtung zu einem einfachen und sicheren Hilfsmittel in der Hand des Organikers auszubauen.

Nach kurzem Eingehen auf Prinzip und Arbeitsweise der alten Brühlschen Methode wird an Hand der optischen Daten des Pentadiens-2,4 und des 6-Methyl-heptadiens-2,4 die Bedeutung der von Auwers und Eisenlohr eingeführten $E\Sigma$ -Werte als vergleichbares Maß für das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen von Körpern analoger Struktur dargelegt. Die Einführung der $E\Sigma$ -Werte ermöglichte die Aufstellung von spektrochemischen Normalwerten für eine große Anzahl von Verbindungstypen. Diese Entwicklung der Spektrochemie in quantitativer Richtung stellt einen wesentlichen Fortschritt dar und ist für ihre Leistungsfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Außerdem ist die Anwendbarkeit der Methode durch die Möglichkeit der Bestimmung vom Brechungsindex und Dichte gegeben. Arbeiten der letzten Jahre haben gezeigt, daß auch an Lösungen bestimmte Werte unter gewissen Umständen brauchbar sind. Ihrem Wesen nach bietet die spektrochemische Methode die Möglichkeit, in weitestem Maße Grad und Lage des ungesättigten Charakters einer Substanz festzustellen. Ihre Leistungsfähigkeit ist dadurch begrenzt, daß sie nicht in der Lage ist, über die Konstitution eines zu einem unerforschten analogielenen Verbindungstypus gehörenden Körpers sichere Aussagen zu machen.

Arbeitsweise, Gesetze und Erfolge der spektrochemischen Methode werden sodann an einigen Beispielen der letzten Zeit besprochen. So konnte von Auwers auf Grund der bekannten optischen Wirksamkeit von Doppelbindungen in konjugierter Stellung die von Schlenk und Bergmann für einige phenylierte Olefine vorgeschlagenen Formeln widerlegen. Die

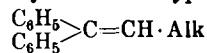
Tatsache des optisch normalen Verhaltens von Substanzen mit isolierten mehrfachen Bindungen ermöglichte ihm die spektrochemische Bestätigung der Formel des von Wieland und Kloss kürzlich gewonnenen Hexaphenylbutins.

Auf dem Gebiete der mehrkernigen aromatischen Verbindungen führten spektrochemische Untersuchungen zu neuen Anschauungen über den Aufbau dieser Verbindungen und zur Widerlegung der alten Gräbe-Liebermannschen Anthracenformel und der entsprechenden Formel des Acridins. Zur Entscheidung der Frage nach cyclischem oder kettenförmigem Aufbau gewisser Oxyaldehyde und Oxyketone haben Helferich und M. Bergmann die Spektrochemie mit Erfolg benutzt. Auch im Falle des von F. Arndt auf Grund chemischer Argumente als cyclisch erkannten Schlotterbeckschen „Trichloracetons“ fand von Auwers die cyclische Formel in bester Übereinstimmung mit dem spektrochemischen Befund. Fortschritte und Anwendung spektrochemischer Unterstützungen bei Keto-Enol-Tautomerien werden an Beispielen des Benzoylacetons und α -Alkyl-benzoylessigesters erläutert. Für die Ketimid-Enamin-Tautomerie führten die neuesten spektrochemischen Arbeiten von Auwers' zu dem überraschenden Ergebnis, daß hier im Gegensatz zu den Erfahrungen bei der Keto-Enol-Tautomerie ganz einseitig die Enaminform die bevorzugtere ist.

Zum Schluß wurde die Verwendbarkeit der Methode für Konstitutionsbestimmungen in der heterocyclischen Reihe durch die spektrochemischen Konstanten gewisser Pyrazole und Δ^2 -Pyrazoline belegt. Hier führt die chemische Konstitutionsbestimmung, wenn sie überhaupt möglich ist, oft nur sehr mühsam zum Ziel. Zwischen 3- und 5-Derivaten dieser Verbindungen mit Substituenten, die ihrem Bau nach zur Bildung optisch wirksamer Konjugationen befähigt sind, entscheidet in kürzester Zeit mit Sicherheit die Bestimmung des Brechungsindex und der Dichte.

Aussprache:

Bergmann: Athylene vom Typus



reagieren — trotz der spektrochemischen Daten — mitunter in einer allyltautomeren Form, deren Vorliegen (im Gleichgewicht) durch Messungen nicht ausgeschlossen werden kann. Es konnten sogar beim Triphenylbenzyl-äthylen die „tautomeren“ Formen isoliert dargestellt werden. — Krollpfeiffer: Es wäre interessant, die Existenz der beiden desmotropen phenylierten Athylene, die Bergmann isoliert hat, auch auf spektrochemischem Wege zu bestätigen. Vor Aufführung dieser Untersuchungen, zu denen Vortr. bereit ist, kann nichts Weiteres gesagt werden. Das Vorliegen phenylierter Athylene mit isolierter Doppelbindung in den von Auwers im Schmelzfluß untersuchten Substanzen kann nach allen spektrochemischen Erfahrungen als gesichert gelten.

Prof. Dr. H. Lindemann, Braunschweig: „Der Parachor und seine Anwendung“¹⁾.

Von S. Sugden ist in die Chemie der Begriff des Parachors eingeführt worden, einer Molekülkonstante, die durch den Ausdruck $P = \frac{M}{D} \gamma^{1/4}$ wiedergegeben wird ($\frac{M}{D}$ = Molvolumen, γ = Oberflächenspannung) und nahezu temperaturunabhängig ist. Ihre Bestimmung bedeutet den Vergleich der Molekularvolumina von Flüssigkeiten bei Temperaturen, unter denen sie gleiche Oberflächenspannung besitzen. Wie seine ältere Schwester, das Refraktionsvermögen, ist der Parachor zunächst empirisch abgeleitet worden; mehr noch als sie ist er additiver Natur. Aus den von Sugden ermittelten Atom- und Bindungs-Parachoren kann man den Parachorwert eines Moleküls auf einfachste Weise errechnen.

Mehrreiche Bindung in einem Molekül äußert sich in einer erheblichen Erhöhung des Parachorwertes. Diese ist unabhängig von der Art der verbundenen Atome und beträgt z. B. für nicht polare Doppelbindungen ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{S}$) 23,2, für Dreifachbindungen 46,6 Einheiten. Semipolare Doppelbindungen dagegen verursachen eine analoge Exaltation des P-Wertes nicht. Mit Hilfe des Parachors läßt sich also leicht feststellen, ob eine in einem Molekül

¹⁾ Vgl. dazu Sippel, diese Ztschr. 42, 849, 873, 1040 [1929].

vorhandene Doppelbindung semipolar oder nichtpolar ist. Die Anwesenheit semipolarer Doppelbindungen hat in zahlreichen Fällen nachgewiesen werden können, in denen sie von der Oktetttheorie vorausgesagt wurde, so z. B. in den Sulfinsäuren und Sulfoxiden; die von Phillips durchgeführte Spaltung dieser Verbindungen in optische Antipoden findet damit ihre einfache Erklärung. In den Isonitriolen liegt nach der Parachorbestimmung dreifache Atombindung zwischen C und N vor; dieser Befund ist allein mit der von der Oktetttheorie vorausgesagten Formel $C \equiv NR$ zu vereinbaren; auch für das Kohlenoxyd dürfte die analoge Formulierung $C \equiv O$ in Frage kommen.

Ringschlüsse bewirken wie Mehrfachbindungen eine Erhöhung des Molekülpachors, wenn auch in geringerem Maße. Die Bestimmung des Parachorwertes bei einer Reihe von Estern der Stickstoffwasserstoffsäure und bei einigen aliphatischen Diazoverbindungen spricht für die Anwesenheit eines Dreiringes in diesen Gebilden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Parachor bei der Erforschung von Konstitutionsproblemen ein oftmals brauchbares Hilfsmittel bildet, das der Molekularrefraktion an die Seite zu stellen ist, ihr gegenüber aber den Vorzug hat, gegen kleine konstitutive Veränderungen weniger empfindlich zu sein. —

Aussprache:

Lipp. — Bergmann: Die röntgenographische Strukturbestimmung des Rubidiumazids deutet wie die Reaktion der organischen Azide auf die Kettenform hin. Bei den aliphatischen Diazoverbindungen ist die optische Aktivität gewisser Vertreter mit der Ringformel ebensowenig vereinbar wie mit der Annahme eines Gleichgewichts zwischen Ring- und Kettenform.

Dr. K. L. Wolf, Karlsruhe: „Über die elektrischen Eigenschaften organischer Moleküle.“

Das Studium der elektrischen Eigenschaften der Moleküle leistet gerade dort Wesentliches, wo die Versuche, Struktur und Eigenschaften der Moleküle auf Grund von Hypothesen über die Art der chemischen Bindung abzuleiten, über formale Aussagen nicht hinauskamen, also besonders bei organischen Molekülen.

1. Überblick über Meßmethoden und Theorien. Bei der Betrachtung der elektrischen Eigenschaften der Moleküle hat man in erster Linie nach Verteilung und Beweglichkeit der Ladungen im Molekül zu fragen. Aufschluß über die Verteilung der Ladungen ermöglicht in erster Linie die Debye'sche Theorie der permanenten molekularen Dipole, Aufschluß über die Beweglichkeit der Ladungen (Polarisierbarkeit) die Clausius-Mosotti'sche Theorie der Molekularpolarisation und in weiterführender Form die Theorien der Anisotropie der Polarisierbarkeit (Langenvin, Born und Gans). Die experimentellen Methoden beruhen auf Bestimmung der Molekularpolarisation, der Depolarisation des Streulichts und des Kerreffekts.

2. Elektrische Eigenschaften und Molekülstruktur. Hinsichtlich der Ladungsverteilung unterscheidet man zwei Klassen von Molekülen, nämlich dipollose und solche mit einem permanenten Dipolmoment. Die Feststellung des Fehlens oder Bestehens eines Dipolmomentes überhaupt führt oft bereits zu ganz bestimmten Aussagen über die Molekülstruktur (Stabform bei CO_2 , Tetraedermodell bei CH_4 und CCl_4 usw.; Winkelform bei H_2O und den Äthern usw.). Noch weiter führt die Betrachtung der Zahlenwerte der Dipolmomente, wie an zahlreichen Tatsachen demonstriert werden kann. Besonders genannt seien: Dipolmomente in homologen Reihen, Existenz von charakteristischen Bindungsmomenten, Vektorzusammensetzung des Gesamtmomenten, Valenzwinkel, Ringspannung, Prinzip der freien Drehbarkeit und seine Grenzen, Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments, Struktur von Naphthalin, Diphenyl u. a.

Weitere strukturelle Aufschlüsse, die die obigen Resultate ergänzen und oft ihre Auswertung erst ermöglichen, gibt das

Studium der Beweglichkeit der Ladung. An Einzelheiten seien genannt: Anisotropie der Doppelbindung, konjugierte Doppelbindungen, Valenzwinkel und Lage des Moments im Molekül.

Alles in allem läßt sich sagen, daß die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der organischen Moleküle eine weitgehende Bestätigung der Vorstellungen der klassischen Stereochemie und ferner eine Vertiefung und bessere Fundierung ihrer Grundprinzipien erbracht hat.

3. Reaktionsmechanismus. Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Moleküle ist ferner grundlegend für das Verständnis des Reaktionsmechanismus in der organischen Chemie, da den zwischen den Dipolen bestehenden Kraftwirkungen hier eine ähnliche Bedeutung zukommt wie den Ionenkräften in der anorganischen Chemie. Daneben spielt die große Polarisierbarkeit bestimmter Molekülteile eine Rolle. (Assoziation, Solvatation, Löslichkeiten, Vorverbindungen, Lage des Moments im Molekül und sterische Hinderung, Katalyse und Momentvergrößerung.)

Aussprache:

Bergmann: Es sind in der Literatur bereits zwei Fälle bekannt, in denen Anzeichen für Ladungsverschiebungen bei organischen Molekülen vorliegen: die Meerweinsche Reaktion von Diazomethan mit Aceton, die nur bei Gegenwart von Wasser abläuft, und die von Sherill und Carr behauptete Existenz zweier elektronenisoniomerer 1-Methyl-2-äthyläthylene. — Lange: weist auf die Wichtigkeit hin, nur reine Substanzen zu verwenden und (besonders bei Abweichungen von einer Regel) die Substanzen erneut und nach verschiedenen Methoden herzustellen. — Wolff: Nach Messungen von Ebert und Waldschmidt (Würzburg) stimmt bei den Difluorderivaten des Benzols die Vektoradditivität ausgezeichnet, viel besser als bei Cl, Br, J. Das deutet darauf, daß die Abweichungen Deformationseffekte sind, die bei dem wenig deformierbaren Fluor zu vernachlässigen sind.

Dr. A. Dadieu, Graz: „Der Ramaneffekt und seine Anwendungen auf die organische Chemie“¹⁾.

Die Erscheinung des Ramaneffektes sowie die gebräuchlichste Versuchsanordnung werden beschrieben. Zahl und Lage der Ramanlinien sind für das Molekül charakteristisch. Im besonderen zeigt sich, daß bestimmte Bindungen im Molekül ganz typische, immer wiederkehrende Ramanfrequenzen verursachen und letztere daher für das Vorhandensein dieser Bindungen im Molekül bezeichnend sind. Folgende Gruppen zeigen charakteristische Frequenzwerte:

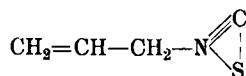
$C-H$	$\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$
$C=C$	$\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$
$C \equiv C$	$\approx 1960 \text{ cm}^{-1}$
$C=O$	$\approx 1710 \text{ cm}^{-1}$
$C \equiv N$	$\approx 2200 \text{ cm}^{-1}$
Benzolkern	$\approx 600, 1000, 1600 \text{ cm}^{-1}$
$N-H$	$\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$
NO_2	$\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$
CH_2	$\approx 1440 \text{ cm}^{-1}$

Diese Werte sind aber nicht vollkommen konstant, sie werden durch benachbarte Bindungen beeinflußt und zeigen Schwankungen in einem bestimmten engen Bereich. Während also das Auftreten von Frequenzen in den oben angegebenen Bereichen das Vorhandensein der betreffenden Gruppen im Molekül beweist, lassen sich an Hand der geringen Verschiebungen solcher typischer Frequenzen konstitutionelle Einflüsse nachweisen. Am Beispiel der $C-H$ - und der $C=O$ -Bindung wird die Beeinflussung der Ramanfrequenzen durch Konstitutionseinflüsse demonstriert.

Neben diesen relativ konstanten, den sogenannten „inneren“ Schwingungen entsprechenden Frequenzen gibt es noch eine Reihe anderer, durch sogenannte „äußere“ oder Gruppenschwingungen hervorgerufene Ramanlinien, die durch konstitutionelle Einflüsse so stark verändert werden, daß ihnen kein bestimmter Frequenzbereich zugeordnet werden kann. Die von der CH_2 -Gruppe und dem Cl-Atom hervorgerufenen unter 1000 cm^{-1} liegenden Frequenzen entsprechen solchen „äußeren“ Schwingungen.

¹⁾ Vgl. dazu Kornfeld, diese Ztschr. 43, 393 [1930].

Die Brauchbarkeit der Ramanuntersuchungen zur Klärung von Konstitutionsproblemen wird an einigen Beispielen dargestellt: 1. An Acetessigester läßt sich das Vorhandensein von Keto- und Enolform nachweisen. 2. An Kohlenoxyd wird die von Langmuir und Hückel vorgeschlagene Konstitution $C\equiv O$ bestätigt. 3. Die Untersuchung von Äthylen-, Allyl- und Butadienverbindungen zeigt das Vorhandensein ungestörter Doppelbindungen auch in letzteren. Da die Frequenz 1600 cm^{-1} der $C=C$ -Bindung auch im Benzol und seinen Derivaten auftritt, spricht der Ramanbefund zugunsten der Kekuléformel. 4. In Allylsenföl treten Frequenzen auf, die sich am besten durch folgende Konstitutionsformel erklären lassen:



Schließlich wird gezeigt, wie der Versuch einer vollkommenen Analyse des Ramanspektrums in gewissen einfachen Fällen auch zur Gestaltbestimmung von Molekülen verwendet werden kann. Unter Benützung der Bjerrum'schen Theorie für das Dreipunktmodell und der Dennison'schen Formel für das Vierpunktmodell lassen sich für Methylchlorid, -bromid und -jodid sowie für Chloroform aus dem Ramanspektrum die Kräfte zwischen den Atomen, sowie die Winkel zwischen den Valenzrichtungen im Molekül angeben. —

Aussprache:

Weygand: Die vom Vortr. betonte Verschiedenheit der Ramanspektren der Senföle und Isocyanate findet eine Parallele in den von uns gemessenen Kerrkonstanten. Phenylsenföl hat eine Konstante von der Größenordnung des Nitrobenzols, Phenylisocyanat, eine um mehr als das 10fache kleinere, beide Methoden deuten also gleicherweise darauf hin, daß Senföle und Isocyanate verschiedenen Bau haben sollten.

Sitzung 15. Juni 1930.

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Weitz, Halle.

Dr. R. J. Katz, Amsterdam: „Die Spreitung zu monomolekularen Schichten als Untersuchungsmethode in der organischen Chemie.“ (Referat fehlt.)

Dr. W. Graßmann, München: „Über Enzymspezifität und ihre Bedeutung für die Konstitutionsermittlung von Naturstoffen“ (zusammenfassender Vortrag).

Beim Abbau zusammengesetzter Naturstoffe bietet die Anwendung der Enzyme gegenüber derjenigen anderer Abbau-reagenzien den Vorteil einer streng spezifischen Wirkung unter gelindesten Reaktionsbedingungen. Für derartige Zwecke ist es allerdings in vielen Fällen zunächst notwendig, die in der Natur vorkommenden Enzymgemische in ihre Einzelkomponenten aufzulösen. Vortr. berichtet über einige neuere Fortschritte in dieser Richtung und bespricht dann am Beispiel der zucker- und peptidspaltenden Enzyme die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und enzymatischer Angreifbarkeit. Während bei den Glucosiden, Di- und Trisacchariden lediglich die Atomanordnung des glucosidisch verknüpften Zuckerrestes für den Eintritt der enzymatischen Spaltung verantwortlich zu sein scheint (R. Weidenhagen), sind für die enzymatische Spaltbarkeit der Peptide und Peptidderivate in erster Linie die freien NH_2 - und COOH -Gruppen und ihre räumliche Lage im Verhältnis zur Peptidbindung entscheidend. Die einzelnen Peptidasetypen werden unter diesem Gesichtspunkte in ihrer verschiedenartigen Angriffsweise gekennzeichnet.

Mit Hilfe geeigneter Enzyme läßt sich in vielen Fällen der planmäßige und stufenweise Abbau von Naturstoffen, z. B. von Tri- und Tetrasacchariden oder von Polypeptiden und damit deren Konstitutionsermittlung außerordentlich glatt durchführen. Die Anwendbarkeit der Methode wird am Beispiel

einer neuen Untersuchung des Vortr. über die Konstitution des Glutathions gezeigt. Glutathion ist nach F. G. Hopkins ein Tripeptid aus Glutaminsäure, Cystein und Glykokoll. Da die freie NH_2 -Gruppe des Peptids der Glutaminsäure angehört (Kendall), sind statt der überhaupt möglichen 12 Isomeren nur 6 in Betracht zu ziehen. Die vom Vortr. durchgeführten Versuche über die enzymatische Spaltung des dehydrierten Glutathions haben ergeben: Glutathion wird im Gegensatz zur großen Mehrzahl der bisher untersuchten synthetischen Peptide weder von Dipeptidase und Amino-Polypeptidase, noch von irgendeiner der geprüften Proteinases zerlegt. Eine rasche und glatte Aufspaltung wird dagegen von der Carboxy-polypeptidase aus Pankreas bewirkt; sie verläuft optimal bei $\text{pH} = 7.5$. Die Einwirkung des Enzyms kommt scharf zum Stillstand, wenn die Hälfte der im Molekül vorhandenen Peptidbindungen zerlegt ist, und sie führt zur Abspaltung des gesamten Glykokolls. Der Rest des Peptids, Di-Glutamyl-cystein, widersteht der Einwirkung des Enzyms. Damit ist bewiesen, daß der Glycinrest am Ende der Peptidkette steht, und zwar muß seine COOH -Gruppe frei, seine NH_2 -Gruppe gebunden sein. Zu demselben Ergebnisse sind neuerdings unabhängig und auf völlig anderem Wege auch Kendall und Mitarbeiter gelangt. Da Hopkins beim Abbau des Glutathions Glycyl-cystinanhidrid in ziemlich guter Ausbeute gewonnen hat, muß der Cystinrest in der Mitte der Peptidkette zwischen Glutaminsäure und Glykokoll stehen. Die Konstitution des Glutathions ist damit die eines Glutamyl-cysteinyl-glycins, und es bleibt nur noch zu entscheiden, welche der beiden COOH -Gruppen der Glutaminsäure mit dem Cystinrest verknüpft ist. Sehr wahrscheinlich ist dies das endständige Carboxyl der Glutaminsäure, während die der freien NH_2 -Gruppe benachbarte Carboxylgruppe unbesetzt ist; denn nur diese Anordnung bietet eine befriedigende Erklärung für die Resistenz des Peptids gegenüber der Aminopolypeptidase. — Die reduzierte Form des Glutathions wird von keinem der untersuchten Enzyme zerlegt.

Aussprache:

Krollpfeiffer.

Dr. O. Schmidt, Ludwigshafen a. Rh.: „Mechanismus der Hydrierungskatalyse.“

Es werden die Fragen zu beantworten versucht:

1. Was ist ein Hydrierungskatalysator?
2. Wie ist der Mechanismus des Hydrierungsprozesses?
3. Wie kommt die Wirksamkeit der Mischkatalysatoren zustande?

Die Fragen werden wie folgt beantwortet:

1. Hydrierungskatalysatoren sind fein verteilte, meist mehrwertige Elemente; sie sind durch die Eigenschaften ihrer Ionen (kleiner Ionenradius, hohe Elektronenbesetzung in der Außenschale), nicht durch die der Atome charakterisiert. Die maximale Größe des Ionenradius für zweiwertige Elemente beträgt etwa $1,0 \text{ \AA}$, wobei die Goldschmidt'schen Werte für die Ionenradien zu benutzen sind. Elemente mit größerem Ionenradius wie Hg ($1,12 \text{ \AA}$) Pb ($1,32 \text{ \AA}$) sind hydrierungskatalytisch unwirksam.

2. Die der Hydrierung voraufgehende Dissoziation des Wasserstoffmoleküls führt zur Bildung von Wasserstoffionen im Katalysator. Äthylen läßt sich mit Wasserstoff zum Gas- element kombinieren.

3. Nickel von höchster Reinheit ist unter milden Bedingungen, auch in feinst verteiltem Zustand hydrierungskatalytisch völlig unwirksam. Das in ihm stets vorhandene Nickeloxyd bewirkt demnach keine ausreichende Aktivierung. Es wird erst durch Zusätze wirksam. Es wird gezeigt, daß Mischkatalysatoren dadurch charakterisiert sind, daß ihre Bestandteile eine erhebliche Voltadifferenz zeigen.

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg: „Methoden zur Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Verbindungen.“

Zwei Gruppen organischer Verbindungen werden auf Grund ihrer Eigenschaften für hochmolekular angesehen, ohne daß es bisher gelang, ihren Bau aufzuklären: unlösliche Stoffe, die man als 1-aggregatige bezeichnen kann, da sie nur im festen Zustand beständig sind; Beispiel: Cellulose, Hornsubstanzen, Polyoxymethylene, vulkanisierter Kautschuk. Kolloidlösliche Stoffe, wie Kautschuk, Stärke, Eiweißstoffe, Polystyrole, Polyvinylacetate usw.

I. Betreffs der Konstitution der unlöslichen Stoffe hatten früher Karrer, Bergmann, Mark und andere Forscher Bedenken geäußert, hauptsächlich auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen, ob man hier die normalen Methoden zur Konstitutionsbestimmung organischer Substanzen anwenden könnte, und die Frage aufgeworfen, ob diese Stoffe nicht ein ganz anderes Aufbauprinzip als niedermolekulare Verbindungen hätten. Tatsächlich ist dies nicht der Fall. In manchen einfachen Fällen gelingt es, die Konstitution der 1-aggregativen Stoffe aufzuklären, d. h. die Größe des Moleküls und die Bindungsart der Atome in demselben zu bestimmen auf Grund folgender Methoden:

1. Untersuchung der physikalischen Eigenschaften (Dichte, Refraktion, Löslichkeit, Flüchtigkeit) im Vergleich zu denjenigen analog gebauter, einfacher, organischer Verbindungen.

2. Darstellung von einer Reihe von Verbindungen des gleichen Bauprinzips, also einer polymer-homologen Reihe, bei denen die niedrigsten Glieder löslich sind, so daß hier die Konstitutionsaufklärung zu erreichen ist. Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen mit bekanntem Molekulargewicht mit den Eigenschaften der Hochpolymeren gibt Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad. Derselbe kann ganz verschieden sein, denn die Unlöslichkeit ist nicht nur von der Länge, sondern auch vom Bau der Moleküle abhängig. Beispiel: das 1-aggregative Polycyclo-pentadien mit dem Polymerisationsgrad 6 und die 1-aggregativen Polyoxymethylene mit dem Polymerisationsgrad über 100.

3. Abbau der hochmolekularen Verbindungen; Beispiel: Polyoxymethylene.

4. Bestimmung des Molekulargewichts durch quantitative Bestimmung der Endgruppen. Dabei ist Voraussetzung, daß polymereinheitliche Verbindungen in den 1-aggregativen Stoffen vorliegen. Beispiel: Polyoxymethylene.

5. Röntgenometrische Methoden: Dieselben führen nur bei einfachen Stoffen zum Ziel; bei komplizierter gebauten können sie dazu dienen, eine Vorstellung über die Lagerung der Ketten im festen Stoff zu geben, wenn der Bau derselben durch eine der vorigen Methoden aufgeklärt ist.

II. Bei den kolloidlöslichen Stoffen muß untersucht werden, ob Assoziationskolloide oder Molekülkolloide vorliegen, also ob das Kolloidteilchen einen micellaren Bau hat, wie man früher allgemein angenommen hat, oder ob es mit dem Molekül identisch ist. Dazu dienen folgende Wege:

1. Umwandlung in Derivate. Bei Assoziationskolloiden sind Derivate häufig normal löslich. Beispiel: Seifen.

2. Viscosimetrische Untersuchungen: Prüfung der spezifischen Viscosität $\eta_{sp} = (\eta_r - 1)$ bei verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen. Bleibt die spezifische Viscosität beim Erwärmen gleich, so ist das Kolloidteilchen identisch mit einem Kolloidmolekül. Verändert sie sich, so sind die Kolloidteilchen in der Lösung micellar gebaut; es liegen Assoziationen vor. Beispiel: Untersuchung der kolloiden Lösungen von Polystyrol, Kautschuk, Polyvinylalkohol und Stärke.

3. Die Größe des Moleküls läßt sich unter bestimmten Bedingungen durch osmotische Methoden feststellen, nämlich, wenn Messungen im Gebiet der Sollösung unternommen werden.

4. Die einfachste Methode zur Bestimmung der Molekülgröße ergibt sich bei Fadenmolekülen auf Grund eines Zu-

sammenhangs zwischen der spezifischen Viscosität und dem Molekulargewicht nach der Formel

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot M,$$

wobei K_m eine Konstante ist, die bei niederen Gliedern der polymerhomologen Reihe bestimmt werden muß.

5. Außer durch die Bestimmung der Viscositätsmolekulargewichtskonstante K_m kann das Molekulargewicht von Kolloiden auch auf Grund der Kenntnis der Viscositätskonzentrationskonstante K_c bestimmt werden:

$$K_c = \frac{\log \eta_r}{c}$$

Diese Viscositätskonzentrationskonstanten verschiedener Polymerhomologen stehen mit dem Molekulargewicht in Beziehung. Beispiel: Polystyrol und Kautschuk.

6. Viscositätsuntersuchungen spielen weiter bei der Untersuchung chemischer Umsetzungen an den Molekülkolloiden eine große Rolle, da solche, z. B. oxidative Spaltung der Ketten, durch Viscositätsänderung leicht verfolgt werden können.

7. In manchen Fällen kann das Molekulargewicht durch Bestimmung charakteristischer Endgruppen ermittelt werden: Beispiel Polyäthylenoxyde. Doch ist diese Methode für die Untersuchung makromolekularer Substanzen ungenau.

Zu beachten ist schließlich, daß bei allen hochmolekularen Substanzen es sich in der Regel nicht um einheitliche Stoffe, sondern um Gemische polymer-homologer oder konstitutiv-homologer Substanzen handelt, so daß das erhaltene Molekulargewicht nur einen Durchschnittswert darstellt. —

A u s s p r a c h e :

Pummerer: Zwischen den osmotischen Methoden besteht untereinander keine Übereinstimmung. Der Grund dafür ist noch nicht klar. Es besteht auch keine Übereinstimmung zwischen den Staudingerschen Werten für die Molgröße des Kautschuks, die nach der Viscositätsmethode bestimmt sind, und irgendwelchen osmotischen Werten. — K. H. Meyer: Eine einheitliche Meinung darüber, ob die spezifische Viscosität dem Molekulargewicht proportional verläuft, kann bis jetzt auf Grund der vorliegenden Resultate nicht angenommen werden. Sicher ist wohl ein gleichsinniger Verlauf, der aber auch nach einer anderen Funktion als der einfachen Proportionalität verlaufen kann. — Mark: Die Anwendung der Staudingerschen Viscositätsgleichung auf die Hochpolymeren stellt eine Extrapolation dieser Beziehung aus dem Bereich $x = 10$ bis $x = 50$ auf den Bereich $x = 1000$ dar. Eine theoretisch so undurchsichtige Gleichung sollte nur mit allergrößter Vorsicht zur Erzielung quantitativer Angaben durch Extrapolation verwendet werden. Die von Staudinger besonders betonte Übereinstimmung mit den osmotischen Messungen besteht nicht, wenn man die Gesamtheit dieser Messungen betrachtet. Der derzeitige Sachverhalt gestattet zwar, ein gleichsinniges Ansteigen von Viscosität und Molekulargewicht festzustellen, begründete quantitative Angaben sind aber im Gebiete hoher Polymerisationsgrade wohl noch nicht möglich.

Dr. G. Kränzlein, I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst am Main: „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“¹⁾.

Vortr. weist in einer Zusammenstellung die wissenschaftliche und technische Bedeutung von wasserfreiem Aluminiumchlorid in der organischen Chemie an Hand folgender Einteilung nach:

I. Friedel-Craftsche Reaktion. II. Friesche Verschiebung. III. Schollsche Reaktion. IV. Dehydrierungsreaktionen. V. Additionsreaktionen. VI. Kondensation unter Wasserabspaltung. VII. Halogenübertragende Wirkung. VIII. Einführung von Nitrogruppen. IX. Polymerisation und Kondensation. X. Spaltungsreaktionen und Umlagerungen. XI. Cracken.

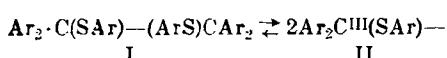
¹⁾ Die Einzelkapitel sind eingehend mit Literaturangaben versehen, eine Zusammenstellung, wie sie in dieser Fülle noch nicht existiert. Der Vortrag ist bereits als Sonderdruck im Verlag Chemie erschienen.

Nach einem ausführlichen Überblick über die Kohlenwasserstoff-Synthesen mittels Aluminiumchlorid wird die Entwicklung der Gattermann-Kochschen Aldehydsynthese behandelt. Darauf folgt ein Hinweis auf die verschiedenen Möglichkeiten zur Gewinnung von aromatischen Carbonsäuren. Eingehend wird die Darstellung von Ketonen dargelegt unter besonderer Betonung der technischen Wichtigkeit der Benzoyl-*o*-benzoësäuren. Die Anwendung von Aluminiumchlorid zu Ringschlüssen wird an Beispielen erläutert, z. B. Oxythiophene, Acenaphthenon. Kondensationen mit Oxalylchlorid führen zu offenen und Ringketonen. Vollzählig sind die mit Aluminiumchlorid ausführbaren Isatinsynthesen. Kurz erwähnt ist die Verknüpfung anderer als C-Atome mit aromatischen Kernen. Die Erkenntnis über die Friesche Verschiebung ist nach den neuesten Forschungsergebnissen dargelegt. Bei der Schollschen Reaktion wird auf die gemachten Fortschritte hingewiesen und gezeigt, wie wesentlich die Wegnahme des abgespaltenen Wassersstoffs durch Oxydationsmittel ist.

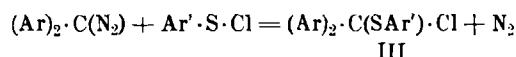
des abgespaltenen Wasserstoffs durch Oxidationsmittel ist. Unter anderen Dehydrierungsreaktionen folgt die Darstellung von Flavanthren und von 2,5-Diphenylbenzochinon. Weiter wird bei Additionsreaktionen die beschleunigende Wirkung durch Aluminiumchlorid gezeigt, wie Wasserabspaltung bewirkt und der Eintritt von Halogen- oder der Nitrogruppe in aromatische Kerne erleichtert wird. Die spaltende Wirkung ist an Beispielen aus der aromatischen und aliphatischen Reihe belegt; im besonderen wird hingewiesen auf die verschiedenen Modifikationen des Crackens von Mineralölen mittels Aluminiumchlorid.

Prof. Dr. A. Schönberg, Berlin: „Radikalwanderung und Radikaldissoziation bei organischen Schwefelverbindungen“.

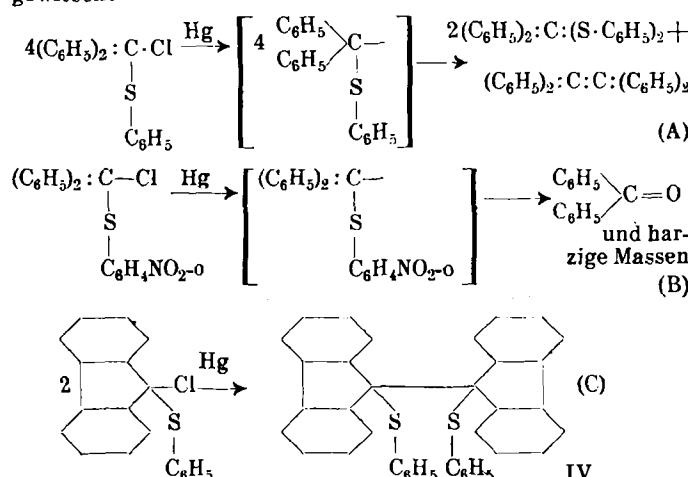
Vortr. hat versucht, die bisher unbekannten Tetra-aryl-(diarylmercapto)-äthane (I) zu erhalten, welche auf ihre Fähigkeit in freie Radikale zu zerfallen, geprüft werden sollten.



Um zu I zu gelangen, wurde die Einwirkung von Metallen (insbesondere Hg) auf aromatische Halbmercaptol-Chloride (III) untersucht, welche bis vor kurzem noch unbekannt waren, jetzt aber nach den Untersuchungen des Vortragenden¹⁾ leicht zugänglich sind:



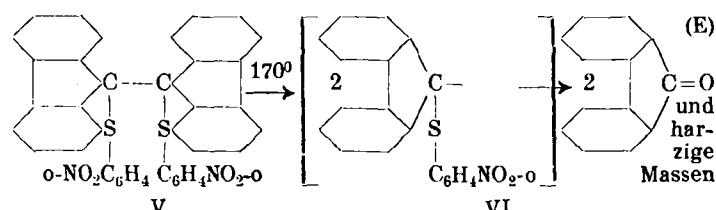
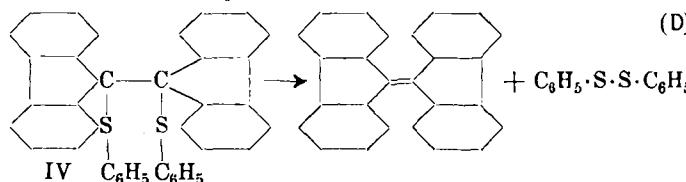
Bei der Einwirkung der Metalle auf III treten hauptsächlich drei verschiedene Reaktionen ein, welche sich teilweise überlagern; auf die folgenden charakteristischen Beispiele wird hingewiesen:



Es treten also bei der Halogenentziehung der Halbmercaptol-halogenide (III) neben Verbindungen der Äthanreihe zwar Diaryl-arylmercapto-methyle (II) auf, welche jedoch nicht als solche, sondern nur in Gestalt ihrer charakteristischen Stabilisierungsprodukte (Mercaptole, Ketone usw.) abgefangen wurden.

¹⁾ A. Schönberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1663 [1929].

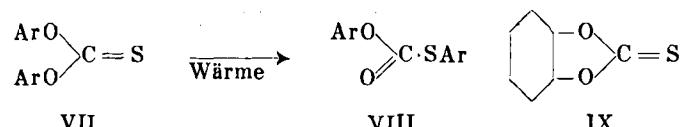
Ein Umsatz nach Schema C wurde bisher nur in der Fluorenreihe beobachtet. So wurden z. B. die Verbindungen IV und V erhalten, welche in der Wärme in charakteristischer Weise sich zersetzen. IV bildet farblose Kristalle, die sich bei Zimmertemperatur (unter Lichtabschluß) farblos auflösen; in der Hitze färben sich die Lösungen orange, da ein Zerfall von IV unter Bildung des in der Hitze gelben Phenyl-disulfids und des roten Graebe'schen Kohlenwasserstoffs eintritt (vgl. D):



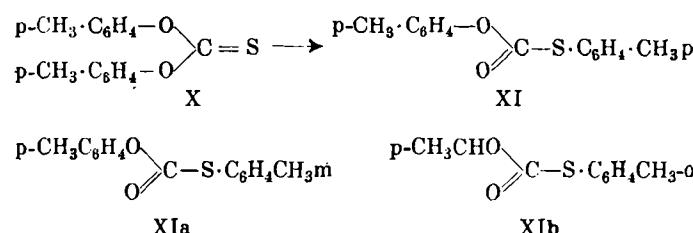
Die Bildung von Fluorenon aus V bei 170° , welche sich schnell vollzieht, dürfte wohl wie folgt zu erklären sein: zuerst Bildung des freien Radikals VI, dessen 3wertiges C-Atom seinen Sauerstoffhunger durch Abreißen eines O-Atoms aus der benachbarten Nitrogruppe zu stillen sucht. Eine analoge Erklärung wird für die Reaktion B vorgeschlagen.

Im zweiten Teile seiner Ausführungen ging Vortr. auf die von ihm erstmalig beobachtete Hitze-Umlagerung der Thionkohlensäureester VII in Thiolkohlensäureester VIII ein²). Die diesbezüglichen Erfahrungen lassen sich in drei Regeln zusammenfassen:

1. Die Umlagerungen lassen sich ausnahmslos in der aromatischen Reihe — nur diese wurde bisher untersucht — durchführen, wenn das C-Atom der C = S-Gruppe nicht Ringglied ist (vgl. VII), jedoch tritt die Umlagerung nicht ein, wenn das C-Atom Ringglied ist (vgl. IX).



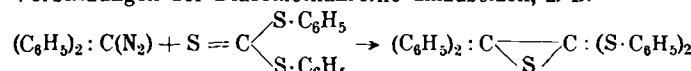
2. Es findet sich dasjenige Kohlenstoff-Atom, welches vor der Umlagerung am O-Atom haftet, nach der Umlagerung am S-Atom wieder. So entsteht aus X die Verbindung XI und nicht XI a oder XI b.



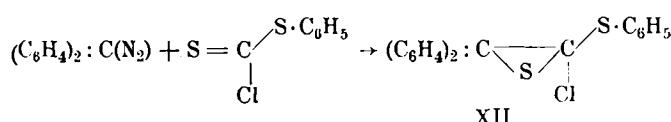
3. Die Umlagerung verläuft ausnahmslos derart, daß aus einer höherschmelzenden Verbindung eine tieferschmelzende entsteht.

„Zur Kenntnis der Thionester.“

Vortr. teilte mit, daß es ihm gelungen sei, Thionester mit Verbindungen der Diazomethanreihe umzusetzen, z. B.

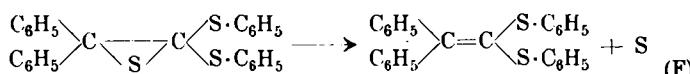


- 2) Eine analog verlaufende Umlagerung eines Xanthogen-säureesters ist schon früher von K. Freudenberg und A. Wolf beschrieben worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 282 [1927].)

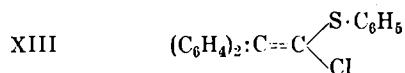


Man erhält unter N_2 -Entwicklung Verbindungen der Äthylen-sulfidreihe; ein analoger Umsatz mit reinen O-Estern hat sich bisher niemals durchführen lassen.

Die so erhaltenen Verbindungen der Äthylen-sulfidreihe spalten mehr oder weniger leicht Schwefel ab, z. B.:



Durch diesen Prozeß ist der Weg zur Synthese von vielen Ketederivaten, die bisher nicht darstellbar waren, gefunden; so entsteht nach (F) das Phenylmercaptol des Diphenylketens $(C_6H_5)_2 : C = C = O$. Auch Keten-acetalchloride und -thioacetalchloride lassen sich so erhalten, z. B. XIII aus XII:



Aussprache:

Bergmann.

Dr. A. Stettbacher, Zürich: „Ein neuer Universal-Sprengstoff.“

Mit der Sprenggelatine schien die gesamte Sprengtechnik schon seit über einem halben Jahrhundert an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt zu sein. Was Nobel 1873 mit seinem Dynamitrekord vorwegnahm, das glaubte man bis heute keiner Steigerung mehr fähig. In der Tat nähert sich die gewerbliche Sprenggelatine, das 100%ige Dynamit, jenem Sprengstoffideal, das — rein sprengtechnisch in bezug auf Energie und Detonationsgeschwindigkeit betrachtet — noch von keinem der vielen wissenschaftlich bekannten Explosivkörper ganz erreicht worden ist, — nicht zu reden von den Militärsprengstoffen, deren „schnellster“ Vertreter Tetranitromethylanilin (Tetryl) nur zwei Drittel jener Energie in sich vereinigt.

Vortr. ist es gelungen, das unter dem Namen Penthrinit bekanntgewordene Sprengstoffgemenge aus festem Penta-erythrit-tetranitrat (Penthrit) und flüssigem Nitroglycerin oder flüssigem Nitroglycerin-Nitroglykol-Gemisch zum mächtigsten Sprengmittel für gewerbliche und militärische Zwecke zu entwickeln. Innerhalb eines Mengenverhältnisses von 10 bis 70% Penthrit und 90 bis 30% Nitroglycerin (= 10/90- bis 70/30-Penthrit) wird die beste, frisch bereitete Sprenggelatine an Zerstörungsgewalt übertragen. Beispielsweise schlägt ein 50/50-Penthrit-Gemenge nicht bloß ein zweieinhälftiges Loch in die eiserne Unterlagsplatte, sondern zerteilt auch den eisernen Einschluß mit weit größerer Wucht, so daß die Splitter zahlreicher und tiefer in die Plattenoberfläche geschossen werden. Beim 40/60-Penthrit, wo der ölige Anteil des flüssigen Esters schon ziemlich überwiegt, nimmt die Splitter-Brisanz zwar etwas ab, die Durchschlagsöffnung aber derart in die Länge zu, daß die schwere Platte wie in zwei Stücken geschlagen erscheint.

Das Penthrit ist in Sprengöl wenig löslich und darin als suspendierte Kristallmasse sehr leicht gelatinier- und fixierbar. Das Penthrit kann man in jedem Mengenverhältnis mit Nitroglycerin nicht nur gelatinieren, sondern auch phlegmatisieren und stabilisieren, indem man einfach die erforderlichen Zusätze, wie z. B. Campher und Centralit, im Sprengöl löst. All diese Penthrinit-Gelatinen haben vor der gewöhnlichen Sprenggelatine und dem Gelatinatedynamit den unschätzbaren Vorzug, ihre ursprüngliche Detonationsgeschwindigkeit auch bei unbegrenzter Lagerdauer beizubehalten und stets mit derselben, maximalen Brisanz zu explodieren. Dieser Umstand ist besonders wichtig bei der gecampherten, sog. Kriegs-Sprenggelatine, wo schon ein Zusatz von 20% Penthrit die Wirkung auffällig erhöht (Plattenbeschüsse). Dabei liegt die militärisch so wichtige Schlagempfindlichkeit weit unter der des Tetryls, und der Gestehungspreis wird unter die Hälfte der Herstellungskosten des aromatischen Nitrokörpers fallen, sobald die elektrochemische

Industrie der wichtigsten Länder sich des Pentaerythrits als Ausgangsproduktes zu diesem kräftigsten aller Sprengmittel bemächtigt.

Hervorragend ist ferner die Wirkung des gewöhnlichen und gelatinierten Penthrits in Verbindung mit Sauerstoffsalzen. So ergibt ein Ammon-Penthrit, bestehend aus 40% Penthrit, 10% Nitroglycerin, 1,7% Vaseline und 48,3% Ammonnitrat, noch annähernd die Wirkung frischbereiteter Sprenggelatine. Auch diese Zusammensetzungen behalten ihre Brisanz auf jede Dauer und in jedem Klima bei und besitzen ein weit über alle Dynamite hinausgehendes Detonations-Übertragungsvermögen.

Die größte aller bis jetzt beobachteten Explosionsgewalten entfesselt ein Penthrit, dem die zur vollständigen Oxydation erforderliche Menge Ammonperchlorat einverlebt worden ist (Plattenbeschuß mit 80 g im Vergleich zu reinem Penthrit, Tetryl und Tetryl). —

Aussprache:

Czimatis: Abgeschlossene Erfahrungen über die optimale Zusammensetzung der Penthritgemische liegen nicht vor.

Dr. L. Meyer, Göttingen: „Elektrostatische Behinderung der freien Drehbarkeit.“ (Referat fehlt.)

Aussprache:

Bergmann.

Dr. Walter Voß, Breslau: „Über Schwefligsäureester und ihre Anwendung zu Synthesen“ (gemeinsam mit Dipl.-Ing. Erich Blanke).

Ester der schwefligen Säure sind seit langer Zeit bekannt, und von beiden Formen der schwefligen Säure sind Alkyl-derivate in großer Zahl hergestellt worden. Eine erneute eingehende Untersuchung beider Esterarten, also der Dialkylsulfite (I) und der Alkylsulfonsäureester (II), hat aber doch zu überraschenden Ergebnissen geführt.

Zur Darstellung der symmetrischen Ester wird der Umsatz von Alkoholen mit Thionylchlorid verwendet, durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen werden dabei die Ausbeuten gegen früher verdreifacht.

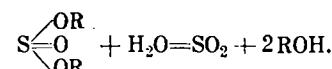


Die symmetrischen Ester (I) können als Alkylierungsmittel verwendet werden; als Beispiel sei die Darstellung von Phenoläthern und die Alkylierung von Anilin erwähnt. Verglichen mit der Anwendung von Dialkylsulfaten ergeben sich aber bei den Esteren der niederen Alkohole keine Vorteile, diese treten erst in Erscheinung, wenn die Einführung von höheren Alkylen, z. B. den Butyl- und Amylresten, beabsichtigt ist.

Bei der Verwendung der symmetrischen Schwefligsäureester als Alkylierungsmittel ist die Übertragung der bisher bekannten Erfahrungen mit Esteren von anderen organischen Säuren bei entsprechender Verwendung ziemlich schematisch erfolgt, die besondere Eigenart der Schwefligsäureester ist nicht berücksichtigt.

Die symmetrischen und die unsymmetrischen Ester der schwefligen Säure zeigen in ihrem Verhalten interessante Unterschiede; am meisten überrascht die Verseifung mit Wasser. Beim unsymmetrischen Ester verläuft die Reaktion in saurer Lösung sehr langsam, in alkalischer Lösung aber mit großer Geschwindigkeit. Dieses Verhältnis dreht sich beim symmetrischen Ester vollkommen um, die Geschwindigkeit der sauren Verseifung ist sehr viel größer als die der alkalischen Verseifung.

Die mit großer Geschwindigkeit verlaufende und durch H-Ionen katalysierte Verseifung der symmetrischen Schwefligsäureester:



kann nun durch Reaktionskopplung zur Durchführung von anderen Reaktionen benutzt werden. Möglich ist diese Kopp-

lung bei allen Reaktionen, die durch folgende Bedingungen gekennzeichnet werden:

- die Reaktion verläuft unter Beteiligung eines Alkoholes,
- durch die Bildung von Wasser entsteht ein Gleichgewicht,
- die Einstellung des Gleichgewichts wird durch H-Ionen beschleunigt.

Als Beispiele für derartige Reaktionen seien genannt:

- die Bildung von Estern aus Carbonsäure und Alkoholen,
- die Bildung von Acetalen der Aldehyde und Ketone,
- die Bildung von Glykosiden aus Zuckern und Alkoholen.

Es ist auch möglich, die Darstellung von Estern mit der anfangs erwähnten Alkylierung am Stickstoff zu kombinieren, d. h. durch Einwirkung von symmetrischen Schwefligsäureestern auf Aminosäuren entstehen Betaine.

Die Kopplung der unter 1 bis 3 genannten Reaktionen mit der Reaktion zwischen symmetrischem Dialkylsulfit und Wasser geschieht in der Weise, daß dem jeweiligen Reaktionsgemisch für je 1 Mol Wasser, das durch vollständigen Ablauf der Reaktion entstehen würde, je ein Mol Dialkylsulfit zugesetzt wird. Das gewünschte Reaktionsprodukt erhält man so in rein alkoholischer Lösung, also ein ähnlicher Vorteil, den Thionylchlorid zur Darstellung von Säurechloriden bietet.

Die bei der Darstellung von Acetalen gewonnenen Erfahrungen geben aber Veranlassung, die Beteiligung anderer zu diesem Zweck verwendbarer Agentien, also z. B. der Orthoester der Ameisensäure und Kieselsäure, unter neuen Gesichtspunkten zu betrachten.

Aussprache:

Schöpf: Die interessanteste Reaktion der Schwefligsäureester ist ihre „Umlagerung“ in Sulfonsäuren, die z. B. mit Alkali eintritt. Da es wahrscheinlich ist, daß dabei die Sulfonsäure aus schwefligsaurem oder alkylschwefligsaurem Salz durch Alkylierung durch noch unveränderte Ester entsteht, so wäre eine Untersuchung über die Alkylierung der Salze anorganischer Säuren, z. B. HNO_2 durch Schwefligsäureester von Interesse. — **Levy:**

Dr. K. Lehmann, Hannover: „Über Acridin.“

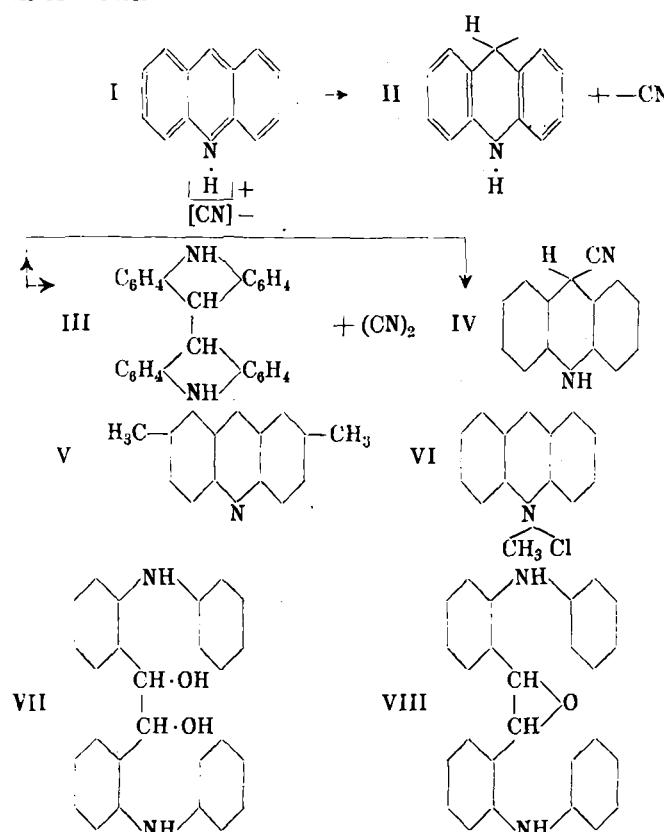
Wenn man Cyanwasserstoffsäure auf Acridin in einem Lösungsmittel einwirken läßt, das nicht hydrolysierend wirkt, so entstehen zwei Substanzen, das 9-Cyan-acridan IV und das m-Tetrahydro-9,9'-diacridyl III. Der Reaktionsverlauf ist so zu erklären, daß sich die Blausäure zunächst nach Art eines Ammoniumsalzes anlagert (I). Dann tritt unter Ladungsausgleich der beiden schwachen Ionen eine Bindungsverschiebung ein (II), so daß freie Acridyl-(9)- und Cyanradikale gebildet werden. Die freien Reste stabilisieren sich durch Verbindung mit einem gleichen oder verschiedenen Radikal. So entstehen einerseits das Tetrahydro-diacridyl III und Dicyan, andererseits das 9-Cyan-acridan IV. — Eine neuerdings mit 2,7-Dimethyl-acridin V durchgeführte Untersuchung ergab einen völlig gleichartigen Reaktionsverlauf, so daß es sich um eine allgemeinere Umsetzung der Acridine handeln dürfte.

Ältere Angaben¹⁾ ließen vermuten, daß bei der Behandlung des N-Methyl-acridinium-chlorids VI mit Kaliumcyanid eine ähnliche Molekülverdoppelung wie bei III eintritt. Die Analyse der fraglichen, früher nicht untersuchten Substanz ergab aber, daß es sich um ein polymeres N-Methyl-cyan-acridan handelt. Die quaternären Cyanide des Acridins reagieren also nicht nach dem obigen Schema, sondern folgen der von T. M. Lowry²⁾ aufgestellten Regel.

Wenn man die 9-Cyan-acridane (z. B. IV) in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so schließen sich zwei Moleküle unter Bildung von Natriumcyanid zu Derivaten des Tetrahydro-diacridyls (z. B. III) zusammen. Es treten hier eigenartige Isomerieerscheinungen auf, die Verf. kürzlich beschrieben hat³⁾.

Die m-Tetrahydro-9,9'-diacridyle erleiden durch Schwefelsäure eine Ringspaltung zu dem Glykol VII, das leicht unter Wasserverlust in das Äthylenoxyd VIII und unter nochmaliger

Wasserabspaltung wieder in ein Tetrahydro-diacridyl übergeht. Auch diese Reaktion hat allgemeinere Bedeutung in der Acridinreihe. —



Aussprache:

Bergmann, Bucherer, Häuerlein, Eisleb. — **Blum-Bergmann:** $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ addiert sich leicht an das chinoide System des Acridins und gibt ein leicht sich dehydrierendes Dihydrophenylacridin.

IV. Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Vorsitzender: Dr. R. Berendes, Elberfeld.

Sitzung 12. u. 13. Juni 1930 (etwa 200 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung: Bericht fehlt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. H. Schmidt, Elberfeld: „Antimon in der Arzneimittelsynthese.“

Antimon ist im 16.—18. Jahrhundert eines der meistverwendeten Arzneimittel aus dem Mineralreich gewesen und hat besonders in Deutschland rege Förderung erfahren (Paracelsus, Basilius Valentinus). Im Laufe des 19. Jahrhunderts ist es als Heilmittel mehr und mehr in den Hintergrund getreten. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden grundlegende Entdeckungen gemacht über die ätiologische Wirksamkeit des Antimons bei tropischen Krankheiten (Plummer und Thomson, Broden, Vianna, Rogers, Muir, Christoperson u. a.). Dabei wurde zunächst der Brechweinstein verwendet, der aus der alten Apotheke auf uns überkommen ist. So unentbehrlich der Brechweinstein zur Behandlung tropischer Seuchen wie Kala-azar, Bilharziosis, Orientbeule, venerisches Granulom, Tsetsekrankheit u. a. in wenigen Jahren geworden war, so machten sich immer störender die toxischen Nebenwirkungen dieses Präparates bemerkbar, das wegen seiner gewebsschädigenden Eigenschaften nur intravenös gegeben werden konnte.

Vortr. entwickelt, wie in den letzten Jahren auf verschiedenen Wegen nach wirksamen, weniger toxischen Antimonverbindungen geforscht wurde und wie in experimentellen Heilversuchen am Tier (Uhlenhuth, Kuhn, Röhl) und in pharmakologischen Untersuchungen (Eichholz, Weese)

¹⁾ A. Kaufmann u. A. Albertini, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1999 [1909].

²⁾ Philos. Magazine (7) 6, 50 [1928].

³⁾ K. Lehmann u. H. Hundertmark, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1229 [1930].

in Verbindung mit seinen synthetischen Arbeiten neue Antimonverbindungen gefunden wurden, welche dann in den Endemiebezirken der tropischen Seuchen erprobt wurden, z. T. noch erprobt werden.

Ein Weg führte vom Brechweinstein, dem labilen Komplexsalz des dreiwertigen Antimons mit weinsaurem Kali durch Wahl eines geeigneteren Komplexbildners über das Antimosan zum Fuadin (Antimon-III-dibenzocatechindisulfures Natrium), das Antimon in außerordentlich fester, komplexer Bindung enthält. Fuadin (Neo-Antimosan) wird nach der umfassenden Prüfung durch Khalil und F. M. Peter in Ägypten als wirksames, intramuskulär injizierbares und gefahrloses Antimonpräparat an Stelle des Brechweinsteins zur Bekämpfung der Bilharziosis verwendet.

Langjährige Arbeit wurde auch den Antimonkohlenstoffverbindungen gewidmet, die, wie sich in den experimentellen Heilversuchen zeigte, ein starkes Variieren der therapeutischen Funktion, besonders durch die Benzolsubstituenten der aromatischen Stibinsäuren ermöglicht haben. Praktische Anwendung haben eine Reihe von Derivaten der p-Aminophenylstibinsäure gefunden, vor allem bei Kala-azar. Das wirksamste und ungiftigste dieser Präparate ist das in den letzten Jahren gefundene p-aminophenylstibinsäure Diäthylamin (Neostibosan). Nach Napier, Calcutta, heißt Neostibosan den Kala-azar nach 8 bis 10 Injektionen in 98% der Fälle. Die Seuche hatte vor Einführung der Brechweinsteinbehandlung eine Sterblichkeitsziffer von 90—95%. Zur Durchführung der Brechweinsteinbehandlung waren 30 bis 40 intravenöse Injektionen (zwei bis drei Monate) notwendig und führten zu einem Heilungsprozentsatz von etwa 80%. Röhl, der früh verstorbene ehemalige Leiter des Elberfelder Chemotherapeutischen Laboratoriums, hat den Index des Neostibosans (Verhältnis von wirksamer zu vertragener Dosis) am mit Kala-azar experimentell infizierten Hamster 1 : 50 gefunden.

Fünfwertige aromatische Stibinsäuren (Neostibosan) haben sich somit als optimale Darreichungsform für Antimon bei Kala-azar erwiesen, während bei Bilharziosis dreiwertiges Antimon (Fuadin) sich wirksamer gezeigt hat.

Soweit es sich bei anderen Krankheiten bis jetzt übersehen lässt, ist das venerische Granulom dem Neostibosan, die Tsetsekrankheit der Rinder und Pferde dagegen dem dreiwertigen Antimon zuzuordnen.

Prof. Dr. H. Schmidt, Marburg: „Aktive Schutzimpfung bei Diphtherie.“

Die aktive Schutzimpfung ist in der Annahme begründet, daß die Immunität gegen Diphtherie eine rein antitoxische Immunität ist und auf Antitoxinbildung beruht, die der Körper aktiv gegen das Toxin von Diphtheriebazillen gebildet hat. Das Vorhandensein oder Fehlen der Immunität lässt sich durch den negativen oder positiven Ausfall der Schickprobe feststellen. Ob dies allgemein gültig ist, ist unsicher, da manche Autoren annehmen, daß eine erst nach einigen Jahren einsetzende serologische Reifung zur Antitoxinbildung nötig ist und nach Eintreten derselben eine antitoxische Immunität auch ohne Infektion mit Diphtheriebazillen sich bilden kann.

Die bisherigen Mittel, Kinder aktiv zu immunisieren, sind verschieden zusammengesetzte Mischungen resp. Verbindungen von Di-Toxin und Di-Antitoxin, von denen die T.A. bezeichneten Präparate als neutrale und unter- bzw. überneutrale T.A.-Präparate in gelöster flüssiger Form und die T.A.F. bezeichneten in Form von Suspensionen einer in Gestalt von Flocken bei der Neutralisation optimaler Toxin-Antitoxin-Mischungen ausfallenden festen T.A.-Bindung zur Verwendung kommen. Das Antitoxin in den T.A.-Präparaten ist zweckmäßig Rinderimmunserum, da Pferdeimmunserum trotz der im T.A.-Präparat vorhandenen geringen Mengen doch imstande ist, gegen später evtl. nötig werdende Heilserumeinspritzung antitoxischer von Pferden gewonnener Immunseren überempfindlich zu machen. — Außerdem wird das Anatoxin zur aktiven Immunisierung benutzt, ein durch Formoleinwirkung in der Wärme ungiftig gemachtes, aber in seiner immunisierenden Fähigkeit nicht beeinträchtigtes Di-Toxin. Da das sogenannte Di-Toxin das keimfreie Filtrat einer Diphtheriebouillonkultur ist, so haften dem Anatoxin alle unspezifischen und unerwünschten Nebenwirkungen an, die auf die Bouillon

zurückzuführen sind und auf das in der Bouillon gelöste, aber selbst nicht toxische Di-Bazilleneiweiß.

Alle Präparate haben bezüglich Dosierung, Schnelligkeit der Wirkung, Verträglichkeit Vor- und Nachteile und daher ist eine individualisierende Behandlung angezeigt.

Die staatliche Prüfung der T.A.-Präparate schließt heute die Gefahr einer Schädigung aus.

Dr. F. Lindner, Höchst a. M.: „Neuere Arbeiten über Tuberkulin.“

Es wird ein kurzer Überblick über die Geschichte des Tuberkulins und die verschiedenen Tuberkulinpräparate gegeben. Unter Tuberkulin im engeren Sinne werden die Substanzen verstanden, die im tuberkulösen Organismus allgemeine und lokale Reaktionen hervorrufen, während sie beim Gesunden so gut wie keine Wirkung zeigen. Auf dieser Eigenschaft beruhen auch die verschiedenen Verfahren zur Auswertung der Tuberkulinpräparate, die kritisch besprochen werden; es wird kurz auf die Frage der Spezifität der Tuberkulinreaktion und auf die Versuche zur Aufklärung ihres Wesens eingegangen.

Als Grundlage für die chemische Bearbeitung des Tuberkulinproblems wird der chemische Aufbau des Tuberkelbazillus besprochen. Seine wichtigsten Bestandteile gehören den Gruppen der Eiweißstoffe, Kohlehydrate, Lipoide und Nukleinsäuren an. In Bestätigung des Grundgedankens der Muchischen Theorie von den Partialantigenen hat sich ergeben, daß Stoffe aus allen diesen Körperklassen spezifische physiologische Wirksamkeit besitzen. Die Lipoide und Kohlehydrate wurden in neuerer Zeit hauptsächlich von amerikanischen Forschern bearbeitet und haben wahrscheinlich mit der Tuberkulinwirkung im engeren Sinne nichts zu tun.

Die neueren Arbeiten von Long und Seibert u. a. über das eigentliche Tuberkulin haben zu dem Ergebnis geführt, daß die wirksamen Substanzen hochmolekulare Körper von Eiweißnatur sind. Eigene Versuche haben diese Auffassung bestätigt, soweit es sich um Präparate handelt, die unter den schonendsten Bedingungen gewonnen wurden.

Daneben haben aber ältere Versuche, insbesondere von Lautenschläger und Bieling gezeigt, daß es auch niedermolekulare Substanzen mit spezifischer Tuberkulinwirkung geben muß. Bei weiteren Versuchen in dieser Richtung konnte aus dem Long-Seibertschen Eiweißkörper durch vorsichtige Hydrolyse ein ultrafiltrierbares Spaltprodukt mit hoher spezifischer Tuberkulinwirkung isoliert werden. Es wird daher die Ansicht vertreten, daß die wirksamen Substanzen des Tuberkulins zwar in genuiner Form als hochmolekulare Produkte vorliegen, daß aber auch einfachere Spaltstücke daraus spezifische Tuberkulinwirkung besitzen.

Daneben kommt nach eigenen Versuchen auch der gereinigte Tuberkelbazillen-Nukleinsäure im Gegensatz zu den Angaben amerikanischer Forscher und in teilweiser Übereinstimmung mit den alten Angaben Ruppels, spezifische Tuberkulinwirkung, jedenfalls bei der intrakutanen Reaktion, zu. Es wird auf Unterschiede, die sich bei der Auswertung im Intra- und Subkutanversuch bei einzelnen Fraktionen ergeben haben, hingewiesen. Die Versuche über diese interessante Erscheinung sind jedoch noch nicht abgeschlossen. —

Dr. A. Butenandt, Göttingen: „Untersuchungen über das kristallisierte weibliche Sexualhormon.“

Mit der im letzten Jahre erfolgten Reindarstellung eines weiblichen Sexualhormons, des Follikelhormons, hat die wissenschaftliche Forschung auf dem Arbeitsgebiet dieses Hormons einen gewissen Abschluß erreicht und ist in ein neues Stadium getreten. Von diesem Gesichtspunkt aus erörtert Vortr. die Entwicklung der Problemstellung bei der Untersuchung des Follikelhormons von den Anfängen medizinischer Arbeiten (um 1900) bis zur erfolgten Reindarstellung, die unabhängig voneinander gleichzeitig durch Doisy (St. Louis) und Butenandt erfolgte. Die Ergebnisse der medizinischen Arbeiten werden besprochen und die physiologischen und chemischen Arbeitsmethoden erörtert, die zur Kristallisation des Hormons geführt haben. (Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 1097 [1929] und 43, 95 [1930].)

Im zweiten Teil des Vortrages werden die physikalischen, physiologischen und chemischen Eigenschaften des kristallisierten Follikelhormons und die bisherigen Ergebnisse der Konstitutionsermittlung, einschließlich der sich gegenwärtig ergebenden Problemstellungen erörtert. Das in weißen Blättchen vom F. P. 245° kristallisierende Hormon zeigt in seiner Löslichkeit Lipoidcharakter. Je nach Art der angewandten Auswertungstechnik besitzt es einen Wirkungswert von 10 bis 40 Millionen ME pro Gramm. Doisy hat seine Kristallisate bisher lediglich physiologisch charakterisiert, die von ihm angegebenen Wirksamkeiten decken sich mit denen vom Vortr. La queur konnte kürzlich ebenfalls Kristallisate erhalten, an denen er eine Reihe der vom Vortr. veröffentlichten Eigenschaften des Hormons bestätigen konnte. Es besteht heute kein Zweifel mehr, daß das isolierte Hormon ein einheitliches chemisches Individuum darstellt und damit der Weg zu seiner chemischen Untersuchung geebnet ist.

Das Hormon hat die wahrscheinliche Formel $C_{24}H_{28}O_3$ oder $C_{24}H_{30}O_3$. Durch einige Umsetzungen und Darstellung einer Reihe von Derivaten, eines kristallisierten Acetats FP. 126° und dessen Hydrierungsproduktes, konnte die chemische Konstitution als die eines ungesättigten Oxylacrons ermittelt werden. Die Molekularformel zeigt, daß das Hormon nicht in chemischem Zusammenhang mit Eiweißstoffen und Kohlenhydraten steht, ein Zusammenhang mit Sterinen und Gallensäuren ist möglich. Es werden alle experimentellen und theoretischen Anhaltspunkte erörtert, die auf diesen Zusammenhang hindeuten, insbesondere wird die Verwandtschaft zum Pregnandiol, einem Begleitstoff des Hormons im Schwangerenharn der Formel $C_{21}H_{36}O_2$, wie auch zu den Grundstoffen der pflanzlichen Digitalisherzgifte und Krötengifte besprochen und auf Grund dieser Beziehungen eine hypothetische Konstitutionsformel des Hormons entwickelt.

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Jena: „Synthese schwefelhaltiger Heilmittel.“

Physiologische Versuche des letzten Jahrzehnts über die Bedeutung des Schwefels im Organismus und in den Stoffwechselprozessen haben dazu geführt, diesem Heilmittel wieder größere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Dem Glutathion, das wie Cystin und Cystein in einer Mercapto- und Disulfidform auftreten kann, kommen nach den grundlegenden Arbeiten von F. G. Hopkins wichtige biologische Aufgaben zu. Leicht abspaltbarer Schwefel ist auch ein integrierender Bestandteil des Insulins, das durch Verlust des Schwefels inaktiviert wird. Auch von pharmakologischer und klinischer Seite wird über neuartige Ergebnisse der Anwendung von Schwefel und seiner Verbindungen berichtet. Neben der unentbehrlichen Medikation in der Dermatologie werden neuerdings dem Schwefel hypotonische und hypoglykämische Wirkungen zugeschrieben. Auch bei den Erscheinungsformen der Arthritis und sogar bei metaluetischen Erkrankungen ist die Schwefeltherapie jüngst mit gutem Erfolg in Anwendung gebracht worden. Aufgabe des auf dem Gebiet der Arzneimittelsynthese tätigen Chemikers ist es, neue Verbindungen des Schwefels, die Aussicht auf erfolgreiche Anwendung bieten, für den Pharmakologen bereitzustellen.

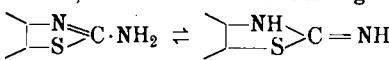
Die vom Vortr. vor mehreren Jahren beschriebene Rhodanierungsmethode gibt die Möglichkeit der Synthese zahlreicher, strukturell eindeutig bestimmter Schwefelverbindungen. Sie wird durch folgende Reaktionen gekennzeichnet:

- $$\begin{aligned}
 1) \quad & \text{RH} + 2\text{NaSCN} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{RSCN} + 2\text{NaBr} + \text{HSCN} \\
 2) \quad & -\text{CH}=\text{CH}- + 2\text{NaSCN} + \text{Br}_2 \rightarrow -\underset{\substack{| \\ \text{SCN}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{| \\ \text{SCN}}}{\text{CH}}- + 2\text{NaBr}
 \end{aligned}$$

Die so in großer Zahl gewonnenen Rhodanverbindungen erwiesen sich teilweise als unerwartet giftig, wenn sie per os verabreicht wurden; so ist z. B. das Rhodanthy mol, das die erwarteten bakteriziden Eigenschaften aufwies, höchst toxisch. Ob im Organismus eine Aufspaltung in das entsprechende Mercaptan und Cyanwasserstoffsäure stattfindet, muß noch geprüft werden. Nach Beobachtungen von T a u b - m a n n (Pharmakologisches Institut der Universität Breslau) sind die Symptome der durch einzelne Rhodanide ausgelösten Giftwirkungen nicht mit denjenigen der Blausäurevergiftung identisch.

Bedeutsamer erscheint die Anwendung der oben genannten Methode zur Gewinnung anderer Schwefelabkömmlinge. Infolge der leichten Umwandlung der Rhodanide in Mercaptane konnte Votr. in Gemeinschaft mit F. Pöhlmann eine Reihe neuer Stoffe dieser Art darstellen, wobei als Grundstoffe pharmakologisch gut definierte Heilmittel genommen wurden. Ihre Überführung in Thioäther, z. B. durch Kondensation mit Ketonen, bereitete keine Schwierigkeiten. Besonderen Wert aber legte Votr. auf die Umwandlung der Mercaptoverbindungen in Polysulfide. Auf Salicylsäurederivaten z. B. aufbauend, gelang die Synthese von Tetra- und Trisulfiden, die infolge ihres eigenartigen Verhaltens günstige Aussichten für die physiologische Anwendung eröffnen.

Aus Aminorhodaniden stellte Votr. in Gemeinschaft mit F. Wurl eine Gruppe rhodanierte Harnstoffe und Thioharnstoffe her. Mit dem gleichen Mitarbeiter wurde die Umwandlung aromatischer o-Aminorhodanide in 2-Aminobenzthiazole studiert, insbesondere das Gleichgewicht

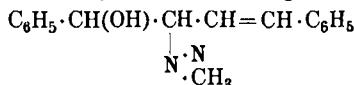


untersucht.

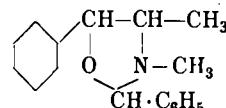
Dr. G. Ehrhart, Höchst: „Über Beziehungen zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung verschiedener Ephedrin-Abkömmlinge.“

Lange nach der Einführung des Suprarenins in den Arzneischatz wird in dem Ephedrin ein Medikament für dieses Indikationsgebiet geschaffen, das ganz bedeutende Ausdehnung erlangt hat. Die Synthesen des Ephedrins wurden von Eberhard, von Spaeth und später von Skita¹⁾ ausgeführt.

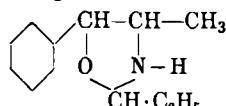
Die Methylierung des Nor-Ephedrins verläuft nicht eindeutig. Schmidt beschreibt nun eine Verbindung, die er aus Ephedrin und Benzaldehyd erhält, mit folgender Konstitution²:



Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Konstitution nicht zutrifft. Vielmehr handelt es sich um einen Oxazolidinring:



Überträgt man diese Reaktion auf das Nor-Ephedrin, so erhält man folgende Verbindung:



die sich aber erst aus der Benzalverbindung nach kurzem Erwärmen bildet. Durch Methylierung dieser Verbindung bzw. der vor Umlagerung hydrierten Schiffschen Base und Abspaltung von Benzaldehyd bzw. Toloul gelangt man zum Ephedrin.

Durch Einführung von Alkylgruppen in den Phenylkern wurde p-Methyl-, p-Aethyl- und p-Butyl-Ephedrin hergestellt. Diese Substanzen sind stark toxisch und zeigen keine Kreislaufwirkung mehr.

Die Verlängerung der Seitenkette des Ephedrins führt zu Phenylmethylamidobutanol bzw. Phenylmethylamidoisobutanol. Die pharmakologische Wirkung ist sehr stark abgeschwächt. Das Phenylmethylamidoäthylmethylcarbinol zeigt nur noch ange deutete Ephedrinwirkung.

Zu interessanten Körpern führt die Alkylierung am Stickstoff. Es wurden: Benzyl-Ephedrin, Allyl-Ephedrin, p-Methylbenzyl-Ephedrin und Cinnamyl-Ephedrin dargestellt. Die Substanzen machen Blutgefäßweiterung und

Die Substitution des Wasserstoffs im Phenylkern durch eine Hydroxylgruppe führt zu physiologisch sehr stark wirksamen Substanzen. Es wurden ortho-, para- und meta-Oxy-Ephedrin-

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. **42**, 501 [1929].

²⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **252**, 98.

bzw. Nor-Ephedrin aus den zugehörigen Ketonen über die Isonitrosoverbindungen, die durch Reduktion in die Norverbindungen übergehen, dargestellt. Die pharmakologische Untersuchung der Substanzen hat ganz allgemein ergeben, daß diese Verbindungen eine starke Annäherung der Ephedrinwirkung an die Suprareninwirkung zeigen, wobei die Metaverbindung ein Maximum darstellt.

Allgemein läßt sich sagen, daß in der Ephedrinreihe die Norverbindungen stärker wirksam sind als die n-Methylverbindungen. Am deutlichsten tritt diese Erscheinung hervor bei den Homologen des Suprarenins, dem Dioxyphenylamido-propanol und dem Dioxyphenylmethylamido-propanol, die beide ausgehend vom Brenzkatechin synthetisiert wurden. Das Dioxyphenylmethylamido-propanol ist etwa 50mal weniger wirksam als Suprarenin, während das Dioxyphenylamido-propanol dem Suprarenin nur wenig nachsteht und trotzdem Annäherung an die Ephedrinwirkung zeigt.

Geh. Rat Prof. Dr. G. Lockemann, Berlin: „Über die Bedeutung des Rhodangehalts des Magensaftes.“

In Untersuchungen, die Vortr. gemeinsam mit Ulrich ausführte, zeigte sich, daß die Rhodanide in sauren Lösungen ein überraschend hohes keimtötendes Vermögen besitzen. Man kann also sagen, daß Wasserstoffionen gemeinsam mit Rhodanionen diese Wirkung ausüben, die sich bei den starken Säuren schon in Verdünnungen von mehreren hundertstel- bis zu tausendstel-Normal gegenüber den gewöhnlichen pathogenen Keimen bemerkbar macht.

Die Rhodanverbindungen spielen in der Biologie eine besondere Rolle, worauf vor allem M. v. Nencki und A. Edinger wiederholt hingewiesen haben. So ist z. B. im normalen Speichel und im normalen Magensaft regelmäßig ein gewisser Rhodanidgehalt nachweisbar. Bei der außerordentlich hohen keimtötenden Wirkung, die von dem Rhodanion entfaltet wird, sobald Wasserstoffion zugegen ist, darf man wohl annehmen, daß dem im Magensaft auch nur in geringen Mengen vorhandenen Rhodanid bei Gegenwart der Magensalzsäure im wesentlichen eine desinfizierende Rolle gegenüber den mit den Speisen in den Magen gekommenen Bakterien zufällt.

In einzelnen Tabellen wurde die keimtötende Wirkung von sauren Rhodanidlösungen verschiedener Stärke bei verschiedenen Temperaturen näher veranschaulicht.

Aussprache:

Danckworth: Es kommen rhodanhaltige Zahnpasten in den Handel, die nach den Ausführungen des Vortrages im alkalischen Speichel unwirksam sein müssen. Im Speichel kann der Rhodangehalt durch Rauchen um das Dreißigfache erhöht werden.

Priv.-Doz. Dr. G. Pfeiffer, Bonn: „Der Transport und die Transformation von biologischem und ionisiertem Jod.“

Die Frage des geeigneten Jodangebotes bei Mensch und Tier für einen normalen Stoffhaushalt ist noch sehr umstritten, da ungenau dosierte oder zu große Jodkaliumpgaben bei empfindlichen Individuen gesundheitliche Störungen verursachen. Auch ist bei der therapeutischen und prophylaktischen Verabreichung der verschiedenen Jodsalze zur Kropfbekämpfung ihre spezielle Eignung für die Schilddrüsentransformation nicht genügend geklärt. Es wurden daher, veranlaßt durch den natürlichen Kreislauf des Jods, pflanzliche Jodverbindungen auf ihre verschiedenen Eigenschaften experimentell untersucht. Es gelang zunächst, heimische Kulturpflanzen, Möhren und Radieschen durch periodische KJ-Zufuhr sehr stark mit Jod anzureichern; die maximale Jodaufnahme betrug etwa 1100 bzw. 1500 γ in 1 g Trockensubstanz, d. h. das 600fache der Kontrollpflanzen. Diese biologischen Jodverbindungen wurden zur Prüfung ihrer Resorptions- und Transformationsfähigkeit neben einer jodarmen gemischten Kost an Hunde verfüttert, nachdem der Funktionszustand und der Grundjodgehalt ihrer Schilddrüsen durch vorherige, halbseitige Thyreoidektomie festgestellt war. Die Jodzulage geschah 7 Tage lang in Höhe von 2000 bis 3000 γ pro die; während dieser wie der folgenden 10 Tage wurde der Jodtransport verfolgt und zwischen dem 18. und 20. Tage die zweite Drüse entfernt. Die Jodresorption war nahezu

quantitativ, der Jodtransport sehr intensiv und mit längerer Retention verbunden. Die Jodtransformation in den Drüsen erreichte einen Wert bis zu 2000 γ pro Gramm frische Drüse, gegenüber einem durchschnittlichen Grundjodgehalt von etwa 400 γ vor Versuchsbeginn. Durch den Kot wurden etwa 5% der Jodeinnahmen ausgeschieden, wovon noch ein Teil dem intermediären Stoffwechsel entstammte, wie Gallenuntersuchungen ergaben; bei höherem Angebot stieg der Jodgehalt im Kot erheblich an. Bei Überbelastung mit biologischem Jod reguliert mithin der Organismus selbständig sein physiologisches Jodbedürfnis, indem er den Überschuß unresorbiert durch den Darm ausscheidet. Bei Verabreichung gleich großer Mengen Jodropfen, einem synthetischen Jodeiweiß der Köln-Mülheimer Troponwerke, wurde ebenfalls eine weitgehende Jodtransformation in den Drüsen und eine beträchtliche Jodretention festgestellt. Der Jodstoffwechsel nach Belastung mit Jodkaliump unter gleichen Verhältnissen unterschied sich während der Versuchstage nicht merklich vom Transport der pflanzlichen Jodverbindungen, jedoch zeigte sich auf die Dauer eine geringere Jodretention. In den untersuchten Fällen war die Jodtransformation in den Drüsen bedeutend niedriger, wie nach biologischen Jodgaben und Jodropfen, und pathologisch veränderte Drüsen hatten kaum reagiert.

Aussprache:

Heim: In den Ausführungen wurde bemerkt, daß bisher exakte Methoden zur Trennung von anorganischem und organischem Jod noch nicht existieren; die wichtigste Frage aber ist, wieviel von dem aufgenommenen anorganischen Jod praktisch in organisches Jod übergeführt wird. Die Zahlen von Jodresorption und Jodausscheidung nach Zufuhr von anorganischem und organischem Jod erscheinen nicht beweisend.

V. Fachgruppe für Geschichte der Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Henrich, Erlangen.

Sitzung 11. Juni 1930 (etwa 57 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Prof. Dr. F. Henrich, Erlangen, 1. Vorsitzender; Prof. Dr. J. Ruska, Berlin, 2. Vorsitzender.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. J. Ruska, Berlin: „Über Gifte und Giftwirkungen bei Dschabir ibn Hajjan.“

Es handelt sich um ein Werk, das die Gifte und ihre Wirkungen zum Gegenstand hat und ebenso sehr das Interesse des Chemikers wie des Mediziners und Pharmakologen beanspruchen darf. Dschabir teilt den Stoff in sechs große Abschnitte. Der erste gibt eine allgemeine Einleitung über die Funktionen der Organe und die Wirkungen von Arzneien und Giften. Im zweiten Abschnitt werden die dem Verfasser bekannten tierischen, pflanzlichen und mineralischen Gifte beschrieben. In den weiter folgenden Abschnitten werden die Symptome der Vergiftungen und die in jedem Falle anzuwendenden Gegenmittel behandelt.

Vortr. erläutert den Inhalt durch zahlreiche Beispiele und kommt zum Schluß auf die Ergebnisse der jüngsten Forschungen zu sprechen, durch die der Beweis geliefert wird, daß die arabischen Dschabir-Schriften ein Erzeugnis von Gelehrten sind, die der Sekte der Ismailiten angehörten. Die Entstehungszeit der Schriften fällt daher nicht, wie man bisher glaubte, in das 8., sondern in die erste Hälfte des 10. Jahrhunderts.

Aussprache:

Ruska: Auf die Frage von Henrich über die Herkunft der Beschreibungen von Giftwirkungen: Sie stammen im wesentlichen von griechischen Ärzten her, deren Werke um 900 bekannt waren. Zur Frage von Lockemann, ob nicht doch ein Dschabir ibn Hajjan im 8. Jahrhundert gelebt hat: Die Möglichkeit besteht, aber alles, was wir zu wissen glauben, ist den als unecht erwiesenen Schriften entnommen. Historisch

sicher ist Hajjan, 721 hingerichtet, ob er einen Sohn Dschabir hatte, ist fraglich geworden.

Dr. G. Bugge, Konstanz: „Aus der frühen Geschichte der Formaldehydherstellung.“

Formaldehyd — einst als chemische Substanz ein wissenschaftliches Kuriösrum, heute ein wichtiges Erzeugnis der chemischen Großindustrie, das jährlich in Mengen von etwa 25 000 t hergestellt wird und eine vielseitige Anwendung in den verschiedensten Industrien findet — wurde von A. W. von Hofmann 1867 entdeckt (nicht 1868 oder 1869, wie in manchen Büchern, sogar in chemiegeschichtlichen, angegeben wird). Hofmann erhielt Formaldehyd in verdünnter methylalkoholischer Lösung, als er einen mit Methylalkohol beladenen Luftstrom über eine glühende Platinspirale leitete und die dampfförmigen Reaktionsprodukte in einer Vorlage verdichtete. Schon vor Hofmann — 1859 — hatte allerdings Butlerow Formaldehyd beim Erhitzen von „Dioxymethylen“ (Paraformaldehyd) erhalten, ohne aber sich dessen bewußt geworden zu sein. 1875 hat sich Volhard mit der Herstellung von Formaldehyd beschäftigt, und 1882 veröffentlichten Kablukow und etwa gleichzeitig Tolliens Arbeiten über ein verbessertes Darstellungsverfahren. Bis dahin war man bei der Verwendung von Platin als Kontaktmaterial geblieben. Durch eine zufällige Beobachtung angeregt, fand O. Loew 1886 im Kupfer einen wirksameren und vor allem billigeren Katalysator, der lange Zeit auch in der Industrie Verwendung gefunden hat. Ein Verfahren von Trillat scheint zu keiner technischen Anwendung gekommen zu sein. Die erste technische Fabrikation von Formaldehyd dürfte um 1889 von der Chemischen Fabrik von Mercklin & Lösekann in Seelze b. Hannover aufgenommen worden sein. Weitere Verbesserungen stammen von A. Hempel, H. Finkenbeiner (Chemische Fabrik Hugo Blank, Berlin), M. Klar (Chefchemiker der Apparatebaufirma F. H. Meyer, Hannover-Hainholz), Orlow, Kusnezow und anderen. Vortr. schildert, teilweise an Hand von Lichtbildern, die Entwicklung der verschiedenen Apparaturen und den industriellen Werdegang der Formaldehydgewinnung.

Die Erfahrungen, die er bei der Sammlung des Materials für die vorliegende historische Skizze gemacht hat, veranlassen ihn zu der Mahnung, mehr als bisher für die Erhaltung der jetzt noch zugänglichen dokumentarischen Quellen für die Geschichte der chemischen Industrie zu sorgen. Leider fehlt heute noch eine zentrale Stelle für die Sammlung und Sichtung derartiger Belege für den Werdegang unserer chemischen Industrie, eine Stelle, die zugleich auch eine Forschungsstätte sein müßte, wo das gesamte geschichtliche Material nicht nur nach der technischen, sondern auch nach der wirtschaftlich-statistischen Seite hin erschlossen werden könnte. Ein solches Institut, das zweckmäßig in Verbindung mit einem „Museum der Chemie“ zu errichten wäre, könnte wohl nur auf internationaler Grundlage geschaffen werden und brauchte keineswegs das Arbeits- und Wirkungsbereich des „Deutschen Museums“ zu beeinträchtigen. —

Aussprache:

Lud. Meyer. — Färber: Die vom Vortr. vorgeschlagene Sammlung würde wohl zu Anfang am besten im Anschluß an die Bestrebungen des Vereins Deutscher Ingenieure unternommen werden.

Geh. Rat Prof. Dr. G. Lockemann, Berlin: „Wöhlers Einfluß auf die chemische Industrie.“

Wöhlers Name ist besonders durch seine beiden Großtaten: die Gewinnung des metallischen Aluminiums und die künstliche Darstellung des Harnstoffs bekannt. Daß er aber auch sonst noch mancherlei geleistet hat, was nicht nur für die chemische Wissenschaft, sondern auch für die chemische Industrie von Bedeutung ist, darauf wird hier im einzelnen hingewiesen, und zwar auf Grund einer unter der Leitung des Vortr. ausgeführten chemiegeschichtlichen Doktordissertation von Theodor Kunzmann: „Über die Bedeutung der wissenschaftlichen Tätigkeit von Liebig, Wöhler und Schönbein für die Entwicklung der deutschen chemischen Industrie.“ Neben der in größerem Glanze strahlenden Erscheinung

Liebigs darf der nach außen weniger hervortretende, in zurückgezogener Ruhe wirkende Wöhler auch als erfolgreicher akademischer Lehrer nicht übersehen werden.

Aussprache:

Ruska, Henrich, Diergart. — R. Schmidt: Als weiterer Beweis für die außerordentliche Vielseitigkeit Wöhlers in der anorganischen Chemie sei noch angeführt, daß Wöhler 1842 die Natur der Kupferrubin- und Hämatinon-Gläser aufklärte, indem er nachwies, daß die Färbung nicht durch Cu_2SiO_3 , wie bisher angenommen, sondern durch elementare Cu-Flitter hervorgebracht werde. — Lockemann.

P. Diergart, Bonn: „Behandlung der Chemiegeschichte im Hochschulunterricht.“

Vortr. fordert für den Chemiker eingehendere Kenntnisse in der Geschichte der Chemie. Ein größeres Kolleg über die Entwicklung der Geschichte der Naturwissenschaften für alle naturwissenschaftlichen Hörer verbindlich zu machen, genügt nicht. Es werden Experimentalvorlesungen vorgeschlagen, in denen an alten Apparaten die Versuche unter den ursprünglichen Bedingungen vorgeführt werden. Die chemiegeschichtliche Schulung würde am besten im dritten Studienjahr erfolgen. In allen chemischen Prüfungen sollten auch geschichtlich-chemische Anforderungen gestellt werden. Auf Wunsch sollte Chemiegeschichte auch als Hauptfach geprüft werden können.

Diese Vorschläge können in vielen Fällen auch auf andere naturwissenschaftliche Fächer, wie Physik usw., übertragen werden.

Aussprache:

Lockemann. — Dannemann verweist auf einen Sonderdruck seines Aufsatzes „Die Bedeutung der Geschichte der exakten Wissenschaften und der Technik für die Universität, die Technische Hochschule und die höheren Schulen“⁴⁾. — Vortr.

Dr. E. Färber, Heidelberg: „Zur Geschichte der Zuordnung von Stoff und Eigenschaft.“

Es gibt zwei gegensätzliche Auffassungsweisen für das Verhältnis zwischen Stoff und Eigenschaften. Nach der einen ist ein „eigenschaftsloses“ Grundgebilde allein real, Form und Bewegung seiner Teile schaffen die Mannigfalt der Erscheinungen; die andere erkennt qualitativ verschiedene Grund-einheiten an. Dies ist der Gegensatz zwischen Demokrit und Aristoteles. Er hat weiterhin verschiedene Ausbildungen erfahren. Solange einige besondere Eigenschaften allein betont wurden, genügte der „Eigenschaftsstoff“ allen Ansprüchen. Das Phlogiston war nicht der zeitlich letzte dieser im wesentlichen eine Eigenschaft verkörpernden Stoffe. Bei Boyle bereitet sich ein Umschwung vor, der dazu führte, nicht mehr in den einzelnen Eigenschaften die Elementargebilde zu suchen, sondern in den als Stoffe und Dinge isolierbaren Eigenschaftskomplexen. Dennoch blieb es dabei, daß eine einzige charakteristische Eigenschaftsgröße das Vorhandensein eines Stoffes, und selbst eines im übrigen noch gänzlich unbekannten Stoffes, anzuzeigen vermag.

Welche Eigenschaften in diesem Sinne charakteristisch sind, entschied die verfeinerte Beobachtung meist anders als das Gefühl. Die Farbe z. B., einst das hauptsächliche Kennzeichen für viele praktisch wichtige Stoffe und das Leitmotiv der Alchemisten, wurde um 1800 für ganz zufällig und nebensächlich erklärt und konnte ein Jahrhundert später als empfindlichster Ausdruck einer chemischen Konstitution gewertet werden.

Das Zuordnungsverhältnis von Stoff und Eigenschaft hat zu gleich von jeher hervorragende technische Bedeutung besessen. Weil kein Stoff mit seinen sämtlichen Eigenschaften gewertet wird, sondern nach einigen wenigen, läßt sich deren Kombination mit anderen Eigenschaften, welche in neuen Mischungen

⁴⁾ Zeitschrift für Geschichte der Erziehung und des Unterrichts, Berlin W 57, Elsholzstr. 34/37, Jahrg. 20, 1930, Heft 1. Sonderdrucke sind gratis vom Verfasser, Bad Godesberg, Sedanstraße 12, zu erhalten.

oder Verbindungen erzielt wird, an sehr vielen Stellen mit Vorteil für die älteren Stoffe spezialisierend einsetzen. Besondere Schwierigkeiten boten dann die Fälle, wo die kennzeichnenden Eigenschaften von den verwendeten Eigenschaften verschieden waren und in dem Ersatzstoff sich anders zu einander verhielten.

Dr. K. Würth, Schlebusch: „Antike Maltechniken.“

Unter antiken Maltechniken verstehen wir im allgemeinen die der alten Griechen und Römer, im weiteren Sinne auch die der Ägypter. Unsere Kenntnisse gründen sich in erster Linie auf die hinterlassenen Schriften der Alten, auf vergleichende Untersuchungen von Malereien an alten Fundstücken mit solchen, die nach überlieferten oder rekonstruierten Techniken hergestellt sind, ferner auf chemische Untersuchungen und seit neuerer Zeit auf die Ergebnisse der mikroskopischen und mikrochemischen Analyse der Bildschichten, wie auch von Malerfarben, die in Pompeji und in Gräbern gefunden wurden. Erhalten sind uns nur solche Reste antiker Malereien, die gegen die Einflüsse der Witterung geschützt waren. Wichtige Fundquellen sind Pompeji und Herkulaneum, aber auch die Trümmerfelder in Griechenland und neuerdings Ausgrabungen in Köln. Für die Kenntnis der Tafelbildmalerei sind vor allem die unter griechischem Einfluß entstandenen Mumienbildnisse von Bedeutung.

Sehr gut unterrichtet sind wir über die Farbstoffe vor allem durch die Untersuchungen Raehlmanns u. a. Als Farbstoffe dienten in erster Linie feingepulverte Mineralien und Erden, organische Stoffe, wie Indigo, aber auch künstlich hergestellte Produkte, unter denen ein Frittenblau und ein gelber Farbstoff besonderes Interesse beanspruchen. Auch Farblacke waren bereits bekannt. Für die Wandmalerei bediente man sich in erster Linie des Kalks als Bindemittel, außerdem organischer Stoffe, die auch in der Tafelbildmalerei Anwendung fanden. In dieser wurde mit Eiweiß, Casein, Gummi u. dgl., mit Harzen, Wachs, Ölen und verseiften Stoffen gearbeitet. Der Nachweis ist schwierig, zum Teil nicht mehr möglich, da sich diese Stoffe im Laufe der Jahrhunderte verändert haben. Als Hilfsmittel zur Untersuchung spielt u. a. auch die Analysenquarzlampe eine Rolle. Die Technik paßte sich den Eigenschaften der Werkstoffe an. An manchem Stück zeigten sich infolgedessen verschiedene Techniken. Die Wandmalerei war vielfach eine Schichtenmalerei von hoher Vollendung, in manchen Fällen auch Fresko, häufig Tempera. Die Tafelbildmalerei war meist Tempera oder Enkaustik. Aus dem Fund von Hernes-St. Hubert geht hervor, daß auch eine Art Aquarellmalerei bekannt war. Wachs diente einerseits als Bindemittel, andererseits zur Herstellung schützender Überzüge. Solche wurden auch an frisch ausgegrabenen Wänden in Pompeji gefunden.

Die antike Maltechnik war hoch entwickelt, sie zeugt von einer erstaunlichen Beherrschung des Werkstoffs und von der Fähigkeit, ihn zum Ausdrucksmittel künstlerischen Empfindens zu machen. —

Die Ausführungen werden durch Lichtbilder, Tafeln und Originalstücke aus Pompeji, Rom, Hernes-St. Hubert und Köln ergänzt.

Aussprache:

Hülsen, Würth.

P. Diergärt, Bonn: „Falsche und richtige Wege auf der Suche nach dem Erfinder des europäischen Porzellans, eine Warnung vor voreiligen oder zweifelhaften Denkmälern und Denkmünzen.“

Anlässlich der beschlossenen Aufstellung einer Böttger-Büste ohne Tschirnhaus im Ehrensaal des Deutschen Museums zu München ist die alte und ungelöste Frage nach der Erfindung des Meißner Porzellans wieder zur Tagesordnung erhoben worden. Es wird dargelegt, warum zur Zeit nur eine negative Antwort gegeben werden kann, so daß die Schaffung von Böttger-Denkmalen und Böttger-Denkünzen abzulehnen ist. Ausführliche Begründung erfolgt im „Arch. f. Gesch. d. Math., d. Naturwissenschaften u. d. Technik“, Band 13 (1930), Verlag F. C. W. Vogel in Leipzig.

VI. Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. F. Fischer, Mülheim/Ruhr.

Sitzung 12. Juni, nachm. (etwa 220 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Wiederwahl der ausscheidenden Mitglieder. Zuwahl als Beisitzer: Dir. Dr. Korten, Hindenburg, Dir. Dr. R. Stern, Hamburg. Beitragsfestsetzung RM. 2,— pro Jahr. Mitgliederbestand 1. Januar 1929: 332; am 31. Dezember 1929: 343.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. K. Peters, Mülheim: „Über die Bildung von Acetylen aus Methan“¹⁾.

Würde man ein Verfahren finden, das die Methanumwandlung in Acetylen mit 100% Nutzeffekt auszuführen gestattet, so würden die Herstellungskosten nur etwa ein Drittel des Carbid-acetylen betragen. Diese 100% werden zwar kaum zu erreichen sein, aber auch bei nur 30—40%iger Energieausnutzung könnten solche Verfahren schon mit dem Carbidverfahren in Wettbewerb treten.

Es kommen dafür folgende Methoden in Betracht: 1. das Lichtbogenverfahren, 2. die rein thermische Bildung, 3. die Bildung in elektrischen Vakuumtumladungen. Das erste Verfahren ist das älteste und beruht darauf, daß Methan oder andere kohlenwasserstoffhaltige Gase durch einen elektrischen Lichtbogen bei atmosphärischem Druck geleitet werden. Einer sehr starken Rußabscheidung infolge der hohen Lichtbogen-temperatur wird dabei durch Verdünnen des Methans mit Wasserstoff entgegengewirkt. Eine wesentlich bessere experimentelle Beherrschung der Reaktion bietet das rein thermische Verfahren, dessen Grundlagen durch die Benzolsynthese von Franz Fischer und Helmut Pichler geschaffen worden sind. Die im Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Temperaturen von etwa 1300° und genau begrenzten Erhitzungszeiten des Gases von etwa $1/10$ bis $1/100$ s leicht Endgase mit 8 bis 10% Acetylen erhalten werden können, daß sich die Ausbeuten aber bei etwa 2500 bis 3000° und Erhitzungszeiten von $1/10000$ s bis zu zwei Dritteln des angewandten Methans steigern lassen. Bei den Laboratoriumsversuchen über die Acetylen synthese mittels elektrischer Entladungen bei $1/10$ bis $1/20$ at konnte die Ausnutzung der elektrischen Energie von etwa 15% auf fast 40% des theoretischen Wertes gebracht werden; die Herstellung von 1 m³ Acetylen aus Koksofengas nach diesem Verfahren erfordert 12 bis 13 kWh, so daß der beim Carbidverfahren technisch erforderliche Minimalenergieaufwand bereits erreicht ist. Bei Verwendung von hochprozentigem Methan als Ausgangsgas wird ein Endgas erhalten, das neben Acetylen sehr viel Wasserstoff enthält. Durch Anwendung stickstoffreicher Methanfraktionen, wie sie bei der Zerlegung des Koksofengases anfallen, können Stickstoff-Wasserstoffgemische als Nebenprodukt gewonnen werden, oder Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische, wenn Methan mit Wasserdampf gemeinsam durchladen wird.

Durch Auswaschen des Endgases mit gekühltem Aceton gelingt es leicht, das Acetylen rein zu gewinnen. Für die Synthese von Benzol oder Benzin aus Acetylen kann aber das verdünnte Acetylen, wie es nach der elektrischen Behandlung des Methans vorliegt, direkt verwendet werden. —

Dr. Walter Fuchs, K. W. I., Mülheim: „Über die analytische Charakteristik der Kohlen.“

Je nach dem Ziel der analytischen Untersuchung der Kohlen kann man Elementaranalyse, Immediatanalyse, Zerlegungsanalyse und Kennzahlenbestimmung unterscheiden. Die Elementaranalyse befaßt sich mit der Bestimmung der vorhandenen Elemente, die Immediatanalyse gestattet Verlauf und

¹⁾ Die Diskussionen für diesen und sämtliche folgenden Vorträge wurden stenographisch aufgenommen und werden im Anschluß an die Vortragsmanuskripte in Band III des „Jahrbuches von den Kohlen und Mineralölen“, Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W., wiedergegeben.

Ergebnis eines technischen Prozesses mit Kohle, z. B. der Verkokung, analytisch zu prüfen. Die auf beiden Gebieten in den letzten Jahren erzielten Fortschritte werden kurz behandelt. Die Zerlegungsanalyse soll Art und Menge der in den natürlichen Kohlen vorliegenden chemischen Verbindungen ermitteln. Der organische Anteil der Kohlen besteht aus Bitumen, Huminanteil und organisierten Pflanzenresten; unter diesen überwiegt der Huminanteil bei weitem. Die quantitative Bestimmung des Humusanteils kann sich bei den Braunkohlen darauf stützen, daß hier dieser Anteil Säurecharakter hat. Es hat sich gezeigt, daß die Huminsäuren ihren besonderen chemischen Charakter auch dann behalten, wenn sie in Alkali unlöslich sind. Auf Grund ihrer Fähigkeit, Acetate zu zersetzen und in ihren Salzen Permutitcharakter zu zeigen, können sie annähernd quantitativ bestimmt werden. Der Huminanteil der Steinkohlen hat an sich keinen Säurecharakter. Es hat sich aber als möglich erwiesen, die Humine der Steinkohlen in Huminsäuren zu verwandeln, auf welche weiterhin die neuen Methoden der Huminsäurebestimmung und -charakterisierung sich anwenden lassen. Diese Untersuchungen sind noch im Gange.

Die Bestimmung der Kennzahlen liefert qualitative und quantitative Angaben über die in den Kohlen vorhandenen Atomgruppierungen. Das Studium dieser erfolgt am besten auf Grund der Ergebnisse der Zerlegungsanalyse. Deshalb sind in den letzten Jahren besonders die aus Braunkohle isolierbaren Huminsäuren in dieser Richtung näher studiert worden. Durch präparative und analytische Untersuchungen, die im einzelnen in Tabellen vorgeführt wurden, konnten in den Huminsäuren der Braunkohlen Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, die Methylenketongruppe, cyclisch gebundener Sauerstoff, Doppelbindungen, substituierbarer unddehydrierbarer Wasserstoff teils mit Sicherheit nachgewiesen, teils mehr oder weniger wahrscheinlich gemacht werden. Unter Zugrundelegung eines durch verschiedene Untersuchungen gestützten Molekulargewichtes der Huminsäuren von etwa 1400 wird die Zahl der einzelnen Gruppen in einer Übersicht angegeben. Ähnliche Bestimmungen sind auch für die aus Steinkohlen durch Oxydation erhältlichen Huminsäuren ausführbar. Die Analogie mit anderen Gebieten der Naturprodukte, z. B. mit der Fettchemie und ihren Kennzahlen, wie Verseifungszahl, Säurezahl usw., gestattet die Vermutung, daß diese gegenwärtig vornehmlich von wissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgeführten Untersuchungen künftig auch technische Bedeutung haben werden. —

Aussprache:

Tropsch, Heimann, Bube, von Walter, Fischer und Vortr.

Dr. G. Weissenberger, Berlin: „Das Tetralinverfahren zur Reinigung und Erhaltung des Rohrnetzes.“

Das in die Erde verlegte Rohrleitungsnetz ist das kostbarste Gut jedes Gaswerks und jeder Kokerei, welche Ferngas abgibt. Während man die Frage des Schutzes der Rohrleitung gegen Angriffe von außen her gründlich studiert hat und zweckdienliche Maßnahmen in großer Zahl bekannt sind, wurde der Frage des Schutzes gegen Innenangriffe im Rohrleitungsnetz bisher keine Beachtung geschenkt. Es bestand daher das dringende Bedürfnis nach einem Verfahren, welches einerseits die Rohrleitungen vollständig zu reinigen in der Lage ist und die dauernde Reinhaltung sowie den Schutz der Innenwandung gewährleistet.

Diese Aufgabe löst das Tetralinverfahren, welches darin besteht, daß man dem Gas sehr geringe Mengen der genannten Flüssigkeit zufügt. Das Tetralin löst nicht nur alle festen Stoffe, die in der Rohrleitung vorhanden sind, auf und führt sie in flüssiger Form in die Wassertöpfe, sondern es wird auch von Eisenhydroxyd absorbiert, bindet den Rost, verhindert die Flugstaubbildung und macht jede weitere Rostbildung unmöglich.

Zur Durchführung des Verfahrens sind zwei Wege gangbar, die Kaltvernebelung und die Verdampfung des Tetralins. Die Hauptaufgabe besteht darin, die Menge an Tetralin, welche dem Gas beizufügen ist, möglichst genau festzulegen; da es sich um sehr kleine Quantitäten handelt, sind zur Dosierung besondere Apparate notwendig, die nach den Patenten der

Maschinen- und Apparatebau-Gesellschaft Martini & Hüneke m. b. H., Berlin, gebaut werden. —

Aussprache:

Broche, Sauber und Vortr.

Sitzung 13. Juni vorm. (etwa 230 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Die neuen Satzungen der Fachgruppe werden einstimmig genehmigt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. phil. G. Baum, Essen: „Der augenblickliche Stand der Schmiermittelprüfung.“

Die Bearbeitung aller Fragen, die mit der Prüfung der Schmiermittel zusammenhängen, erfolgt in Berlin beim Ausschuß IX des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik. In diesem Ausschuß sind Erzeuger, Verbraucher und Wissenschaftler vertreten, deren Zusammenarbeit gute Erfolge gezeigt hat.

In den letzten Jahren wurden fast alle Prüfverfahren einer eingehenden Revision unterzogen. Die zur Prüfung notwendigen Apparate wurden in ihren Abmessungen genau festgelegt, womöglich in Anlehnung an die Vorschriften der DENOG. Die Verfahren selbst wurden durch vergleichende Untersuchungen an Einheitsölen auf ihre Genauigkeit geprüft und vielfach Verbesserungen eingeführt. Es ist geplant, die Prüfvorschriften ins Normensammelwerk aufzunehmen, jedoch sind die Ansichten über die Normbarkeit von Prüfverfahren noch sehr geteilt.

Es ist bekannt, daß man durch die chemisch-physikalischen Prüfverfahren wohl die Reinheit der Öle prüfen kann, daß sich aus Viscosität und Flammpunkt Schlüsse auf die Verwendungsmöglichkeit ziehen lassen, dagegen bieten diese Verfahren keine oder nur ganz geringe Möglichkeiten, im voraus das Verhalten der Schmieröle im Betriebe zu bestimmen. Man hat eingesehen, daß die bisher bekannten Ölprüfmaschinen zur Lösung dieses Problems wenig geeignet sind. Namhafte Forscher haben in den letzten Jahren versucht, neue Wege zu gehen. Gearbeitet wurde u. a. über die Oberflächenspannung der Öle in Abhängigkeit vom Lagermetall, über Adhäsion und Kohäsion, über die Messung der Schichtdicke des Ölfilms bei der bewegten Lagerwelle durch optische und elektrische Verfahren. Naturgemäß konnte bei der Kürze der Zeit ein abschließendes Ergebnis noch nicht erzielt werden; die Aussichten für die Zukunft sind aber nicht ungünstig. —

Aussprache:

Frank, Weller, Bandt, Baader und Vortr.

Dr. J. Tausz, Karlsruhe: „Neue Methoden zur Beurteilung von Schmierölen.“

Auf Grund von Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit A. Staab über das Verhalten der Schmieröle bei Verdünnung mit verschiedenen Lösungsmitteln durchführte, kamen wir zu einer einfachen Methode zur Charakterisierung von Schmierölen. Wenn man Schmieröle mit Lösungsmitteln versetzt, so treten verschiedene zahlenmäßig faßbare Vorgänge ein. 1. Es findet ein Wärmeverbrauch statt, der für die verschiedenen Schmieröle charakteristische Werte liefert. 2. Beim Mischen tritt eine Volumenänderung ein, und zwar zunächst eine Kontraktion — das Lösungsmittel wird vom Schmieröl absorbiert — und dann bei höherer Konzentration an Lösungsmittel eine Dilatation. Diese beiden Vorgänge sind teilweise überlagert; man erhält jedoch für die verschiedenen Schmieröle je nach Art der angewandten Lösungsmittel charakteristische Kurven. 3. Die Molekulgröße der Schmieröle ist in den verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen verschieden groß. Von einer Anzahl Schmieröle bestimmten wir die Molekulargewichte nach der Gefriermethode in Benzol und nach der Siedemethode in Benzol, Cyclohexan, Aceton und Aether. Mit steigender Konzentration an Öl zeigten die erhaltenen Kurven bei den fetten Ölen in Übereinstimmung mit den Befunden Normanns fallende Molekulargewichte, bei den Mineralschmierölen dagegen

steigende Molekulargewichte. Durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung erhält man die wahren Molekulargewichte. Diese Befunde deuten darauf hin, daß in den mineralischen Schmierölen assoziierte Moleküle enthalten sind. Dies steht im Gegensatz zu der Auffassung von Woog, der aus den abnorm hohen Temperaturkoeffizienten (K) der molekularen Oberflächenenergie schloß, daß die Mineralschmieröle nicht assoziiert sind. Eigene Versuche (in Gemeinschaft mit M. Drefuß) bestätigten die hohen K-Werte, was jedoch m. E. auf einer Dissoziation der assoziierten Öl moleküle mit steigender Temperatur beruht. Die Abweichung von der Konstanten K gibt den Grad der Dissoziation an. Spezifische Wärmebestimmungen von viskosen Ölen (in Gemeinschaft mit J. M u a m m e r) lieferten weitere Beweise. Diese können zwar einen guten Aufschluß über die Schmieröle geben, da sie jedoch in sehr kleinen Temperaturintervallen schwierig exakt durchzuführen sind, kann diese Methode einstweilen als technische Analyse zur Charakterisierung der Schmieröle nicht empfohlen werden. 4. Ganz charakteristische Werte für die verschiedenen Schmieröle erhält man durch Bestimmung der Viscositäten der Schmieröle in verschiedenen Verdünnungen. Wir bestimmten die Viscositäten von einer großen Anzahl Schmieröle in Verdünnung mit Pentan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Tetralin und Dekalin in den verschiedensten Verdünnungsgraden. Ein Vergleich der erhaltenen Viscositäts-Verdünnungskurven mit den Viscositäts-Temperaturkurven ergibt die Überlegenheit ersterer Methode. So können z. B. Öle mit den gleichen Viscositäts-Temperaturkurven sich hinsichtlich der Temperatur-Verdünnungskurven verschieden verhalten. Für praktische Zwecke genügt es, als Verdünnungsmittel Toluol zu wählen und die Viscositäten in zwei Verdünnungsgraden, z. B. 10 und 20 Gew.-%, zu ermitteln. Zahlenmäßig läßt sich die Schmierfähigkeit erfassen, wenn man den Exponenten x bestimmt zur Viscosität des unverdünnten Öles als Basis und diesen Ausdruck der Zähigkeit der Toluol-Öl-Mischung bei der entsprechenden Verdünnung gleichsetzt. Man erhält hierbei folgende x-Werte: Fette Öle bei 10 Gew.-% Verdünnung etwa 0,80; bei 20 Gew.-% Verd. etwa 0,66; Öle von Paraffinbasis bei 10 Gew.-% Verd. etwa 0,70; bei 20 Gew.-% Verd. etwa 0,50; Öle von Naphthenbasis bei 10 Gew.-% Verd. etwa 0,73; bei 20 Gew.-% Verd. etwa 0,55; Gemischte Öle (Vollöl) bei 10 Gew.-% Verd. etwa 0,74; bei 20 Gew.-% Verd. etwa 0,55. Je höher die Werte für x sind, d. h. je flacher die Viscositäts-Verdünnungskurven verlaufen, desto geeigneter ist das Öl für Schmierzwecke.

Selbstverständlich gibt diese Methode nur über die Reibungseigenschaften der Schmieröle einen Aufschluß, nicht aber über ihre Beständigkeit. Zur Beurteilung der Eignung eines Schmieröles genügt es nicht, wenn nur die eine Bedingung erfüllt ist.

Aussprache:

Bube, Frank, Ehlers, Baader, Schuftan und Vortr.

Dr. F. Evers, Berlin: „Die künstliche Alterung von Mineralölen.“

Die bisherigen Methoden zur Beurteilung von Mineralölen genügen nicht mehr und gestatten vor allem nicht, die Gesamtveränderung eines Öles während der Alterung zu messen. Eine neue praktisch brauchbare Methode muß folgende Bedingungen einhalten:

1. Einwirkung des Sauerstoffs auf das Öl bei Gegenwart einer wirksamen Oberfläche, die in Kontakt mit Metallocyden steht; 2. Einfache Messung des verbrauchten Sauerstoffs; 3. Aufnahme einer Alterungskurve. — Höchst erwünscht ist ferner: Die Abkürzung der Versuchsdauer und die Herabsetzung der Temperatur.

Das zu prüfende Öl wird auf Silicagel verteilt, das vorher mit einem Metallocyd in bestimmtem Verhältnis imprägniert wurde. Es wird nur so viel Öl verwandt (15,5 g auf 60 g Silicagel), daß das Öl von dem Gel vollständig absorbiert wird. Das System Öl auf Gel wird dann bei 100° in eine Sauerstoffatmosphäre gebracht und nun der Verbrauch an Sauerstoff gemessen. Man ersetzt den verbrauchten Sauerstoff auf elektro-

lytischem Wege. Als Meßinstrument dient ein kleines Wasser manometer, so daß die ganze Analyse bei konstantem Druck und Volumen ausführbar ist. Die Dauer der Analyse beträgt 100 Minuten. Aus der verbrauchten Strommenge und der Zeit läßt sich ohne weiteres eine Alterungskurve konstruieren. Praktisch ist dies eine Gerade, deren Neigungswinkel α gegen die Abszisse resp. dessen Tangens ein Maß für die Alterungsgeschwindigkeit darstellt. Der Wert $\operatorname{tg} \alpha$ führt den Namen Alterungskonstante. Für gute Öle beträgt dieser Wert, wie sich aus praktischen Messungen ergeben hat, im Mittel 0,13. Ergeben sich bei der Prüfung von Ölen Werte, die über 0,21 liegen, so sind die Öle als zu schnell alternd anzusehen. Der Wert für die Alterungskonstante wird aus dem Versuch für praktische Zwecke so abgeleitet, daß man die Menge Sauerstoff (in Ampere minuten), die in 100 Minuten verbraucht worden ist, durch 100 dividiert. Dieser selbe Wert läßt sich auch durch eine etwas kompliziertere Rechnung aus den Versuchsergebnissen ermitteln. Werden aus bestimmten Gründen stärkere Katalysatoren bei der Bestimmung der Alterung verwendet, so erhält man statt einer Geraden eine Kurve. Die Alterungskonstante ist dann nicht mehr der Tangens des Neigungswinkels α , sondern sie nimmt den Wert $\operatorname{tg} \alpha = \alpha$ an. $\operatorname{tg} \alpha$ ist jetzt die Neigung der Kurve in den einzelnen Zeitpunkten x . Die ganze Kurve hat die Form einer e-Funktion.

Daß für gute Öle die Alterungskonstante fast identisch ist, ergibt sich auch aus den praktischen Versuchen. Durch eine einfache Rechnung läßt sich zeigen, daß die neue Methode der Alterungsbestimmung in Zusammenhang mit den bisher benutzten Größen der Verteilungszahl und Verseifungszahl steht.

Aussprache:

Frank, Koetschau, Baum, Baader, Bube und Vortr.

Dr. R. Koetschau, Hamburg: „Über die thermische Beständigkeit hochsiedender Mineralöle.“

Zur Prüfung der Beständigkeit von Schmierölen empfiehlt Vortr. zunächst eine einfache Methode zur Bestimmung der Hartasphalt-Neubildung, wonach das Öl im Marcusson'schen Flammpunktstiegel im Trockenschrank auf 150° bzw. 200° erhitzt wird; man bestimmt z. B. nach 72 Std. den Verdampfungsverlust, das spezifische Gewicht, den Brechungsindex, die Säure- und Verseifungszahl sowie den Hartasphaltgehalt. Eine Wiederholung in gewissen Zeitabständen gibt charakteristische Kurven, deren Auffindung auch bei anderen Ölprüfmethoden der Ermittlung willkürlicher Einzelwerte und Einzeltemperaturen vorzuziehen ist.

Für die Analyse von Autoölen sind Verkokungsproben vorgeschlagen worden, unter denen die amerikanische Conradson-Methode an Boden gewinnt. Auch die Conradsonwerte scheinen erst dann tiefere Aufschlüsse zu geben, wenn man ihre Entwicklung bei verschiedenen Alterungsstadien der Schmieröle verfolgt. Vortr. berichtet über eigene Versuche (2- bis 8stündige Erhitzungen unter gewöhnlichem Druck in Glasretorten auf 380°). Als Versuchsmaterial wurden 22 verschiedenartige Mineralöle behandelt, nämlich einfache Maschinenöle, Motorenöle, Zylinderöle und auch Paraffin und Ceresin. Die aus den Crackdestillaten gewonnenen Leichtöle der Siedegrenzen 50—300° betragen bei der zweistündigen Erhitzung auf 380° etwa 8—16 Vol.-% der Ursprungsöle, wobei diese Werte innerhalb des genügend großen Spielraumes eine ziemlich gleichmäßige Verteilung aufwiesen. Der ungesättigte Charakter der Leichtöle macht für Motorenöle eine günstige Beeinflussung des Klopfs wahrscheinlich. Heißdampfzylinderöle, deren Flammpunkt zwischen 300—350° lag, spalteten innerhalb 2 St./380° zwischen 3,5—6,3% Benzin ab.

Die Relationen der Crackprodukte untereinander, also Gas : Benzin : Petroleum : Gasöl, ferner das Verhältnis der spez. Gewichte des Öles zum Destillat sowie der Quotient der Viscositäten des Öles und Rückstandes umfassen den eigentlichen Crack-Test. Berücksichtigung weiterer Veränderungen, z. B. der Lichtbrechungszahlen, der Verkokungswerte, der Hartasphaltgehalte u. a. m. ergänzen den Crack-Test. (Graphische Darstellungen.) Dauererhitzungen von Motorenölen im Flammpunktstiegel auf 150° ergaben bei den Frisch-

ölen ganz andere Werte der Hartasphaltneubildung als bei den Crackrückständen; die letzteren Werte entsprachen jedoch den zugehörigen Crackzahlen, namentlich den Petroleumwerten. Ein Vergleich der Conradsonwerte der Motorenöle vor und nach dem Cracken ergab ebenfalls Anomalien, welche in direkter Beziehung zur Leichtölbildung und dem spez. Gewicht standen. Acht Stunden-Crack-Tests viscoser Öle verschiedener Provenienz lieferten im Vergleich zu den Zweistunden-Testen ähnliche, aber weitergespannte Crackzahlen, besonders bei den Petroleumwerten. Die Hartasphaltbildung der Ölrückstände stieg hier entsprechend den Conradsonwerten der Frischöle, auch trat benzolunlöslicher Koks auf. Zweistunden-Tests sind vorzuziehen, da sie in Verbindung mit Alterungsprüfungen und Verkokungsproben die Nachteile übermäßiger thermischer Zersetzung vermeiden, denen kein Schmieröl standhalten kann.

Aussprache:

Schmidt, Ehlers und Vortr.

Prof. Dr. F. Frank, Berlin: „Das Edeleanu-Raffinationsverfahren in seiner technischen und wirtschaftlichen Bedeutung für die Versorgung mit Transformatoren-, Schalter- und Turbinenöl.“

Die Auswahl der Öle für die verschiedenen Zwecke erfolgte bisher nach ihrer Provenienz, weil über die Inhaltsstoffe zu wenig bekannt war und die Angleichung für den Verwendungszweck nicht allein von der Raffination abhängig ist. Es mußte deshalb selbst in den Ländern, in denen Öl in genügender Menge vorhanden ist, immer noch Öl fremder Provenienz für Spezialzwecke (Transformatoren und Turbinen) verwendet werden. Vortr. hat, nachdem festgestellt war, daß Öle auch verschiedener Provenienz mit gleich hoher Leistungsfaktor verwendet werden können, diesbezügl. systematische Vergleichsversuche angestellt. Es wurden sowohl russische Transformatoren- und Turbinenöle als auch solche amerikanischer Provenienz nach denselben Raffinationsverfahren behandelt. Dabei wurden sowohl die gebräuchlichen Reinigungsverfahren angewandt, als auch solche Raffinationsmittel verwendet, welche nicht chemisch, sondern nur selektiv lösend und zerlegend auf die Ölinhaltsstoffe wirken. Es ergab sich, daß bestimmte Ölsorten nach Anwendung der bisher gebräuchlichen Raffinationsverfahren hohen Beanspruchungen nicht genügen, dagegen genügend große Mengen Inhaltsstoffe besitzen, welche sie nach Anwendung des Edeleanu-Verfahrens verwendungsfähig machen. (Dabei wird durch die Lösefähigkeit flüssiger schwefliger Säure eine Abtrennung von labilen und stabilen Inhaltsstoffen bewirkt.) Als Vergleichsverfahren wurden das ASEA-Verfahren (Anderson), die deutsche Verteerungsmethode und das Baauder-Verfahren angewandt. Als Untersuchungsmaterial wurden mit Schwefelsäure normal- und hochraffinierte Rohöle und weiterhin die aus gleichen Ausgangsmaterialien nach der Zerlegung mit schwefliger Säure und Nachraffination erhaltenen Produkte, außerdem auch noch hochwertige Spezialöle russischer Provenienz herangezogen. Die Untersuchungen (umfangreiches Kurven- und Tabellenmaterial) ergeben, daß nicht die Provenienz, sondern die Verarbeitungsart der Öle für ihre Verwendungsmöglichkeit ausschlaggebend ist, wobei dem Edeleanu-Verfahren die größte Bedeutung zuzusprechen ist.

Aussprache:

Evers, Bube und Vortr.

Dr. R. Weller, Bochum: „Neuzeitliche Verfahren zur Prüfung von Leichtkraftstoffen.“

Man kann im allgemeinen zwei Hauptgruppen unterscheiden: 1. das allgemeine Verhalten des Kraftstoffes im Motor, 2. die Einflüsse eines Kraftstoffes bei längerem Betrieb im Motor. Unter 1. fällt z. B. das Startvermögen und die Durchzugskraft des noch kalten Motors, vollkommene Verbrennung, d. h. Abwesenheit von ölderinnenden Bestandteilen, und vor allen Dingen seine Kompressionsfestigkeit. Unter 2. fällt vor allen Dingen die Neigung des Kraftstoffes zu Korrosionen und zur Ventilverpichung. Diese beiden Momente sind um so mehr von Bedeutung, als sie nicht sofort im praktischen Betriebe erkannt

werden. Ventilverpichung tritt nur dann ein, wenn der Treibstoff im Augenblick der Benutzung bereits fertig vorgebildete, im Kraftstoff gelöste Harze enthält. Sie gelangen im Ansaugsystem zur Abscheidung, da unter Einwirkung des Unterdrucks und der Temperatur leichtflüchtige Kraftstoffanteile verdampfen und die Polymerisationsprodukte sich teilweise an Wandungen und insbesondere Auspuffventilen abscheiden. Die gelösten Harze stellen meist ölige, hellgelbe Flüssigkeiten verschiedener Konsistenz bis zur braunen höchstviscosen Masse dar. Zu den bekannten lackartig glänzenden Überzügen polymerisieren sie erst unter dem Einfluß des Sauerstoffs in der Hitze im Ansaugsystem des Motors selbst, so daß also jeder Kraftstoff und selbst vollkommen roher Kraftstoff befriedigend arbeitet, sofern er unmittelbar nach der Gewinnung benutzt wird. Es muß daher im Laboratorium die Lagerbeständigkeit festgestellt werden können. Vortr. zeigt, daß es jedoch bis heute nur Spezialmethoden dafür gibt, die also für einen bestimmten Kraftstoff ausgearbeitet sind.

Die Bestimmung der Kompressionsfestigkeit kann als gelöst betrachtet werden. Es wird gezeigt, daß nach den verschiedenen Methoden, die bis heute vorgeschlagen sind, bei richtiger Beobachtung aller Einzelheiten Übereinstimmung untereinander erzielt wird und insbesondere, daß das Verhältnis der Kompressionsfestigkeit zweier Kraftstoffe in allen Motoren konstant bleibt. Strittig ist die Frage der Bezugskraftstoffe. Als oberer Maßstab kann ohne weiteres Benzol oder ein Antiklopfmittel, beispielsweise Bleitetraäthyl oder Eisencarbonyl, verwendet werden. Als untere Basis dagegen kann nur ein Kraftstoff von chemisch exakt definierter Zusammensetzung Verwendung finden, z. B. Normal-Hexan, -Heptan oder -Octan. Es wird vorgeschlagen, als Bezugskraftstoff ein beliebiges Benzin zu nennen, dessen Klopfwert vor der Versuchsserie jeweils mit reinen Kohlenwasserstoffen verglichen wird. —

Dipl.-Ing. K. Dehn, K. W. J., Mülheim/Ruhr: „Kraftfahrzeugbetrieb und Generatorgas.“

Das Bestreben, sich vom ausländischen Benzin unabhängig zu machen und für dieses in absehbarer Zeit wohl immer teurer werdende Erdölprodukt billigere Ersatzbrennstoffe zu schaffen, führte zu den Versuchen, Kraftfahrzeuge mit Generatorgas zu betreiben. Diesem Problem wurde insbesondere in Frankreich seit Jahren große Aufmerksamkeit geschenkt. Dabei wurden die Versuche von den Behörden — großenteils wohl auch aus militärischen Gründen — weitgehend gefördert.

Die an dem Fahrzeug angebrachten Gaserzeuger wurden bis jetzt fast ausschließlich mit Holzkohle oder Holzkohlenprodukten, bisweilen auch mit Holz beschickt. Durch den Generator wird Luft oder Luft und Wasserdampf gesaugt. Von besonderen Einflüssen sind bei der Vergasung die Schüttähöhe, eine gleichmäßige Luftverteilung, die Korngröße des Brennstoffes, sein Aschen- und Wassergehalt sowie die Neigung des Brennstoffes zum Zerfall. Das erzeugte Gas muß vor seiner Verwendung als Brennstoff im Motor sorgfältig gereinigt werden, insbesondere von seinem Staub-, Teer- und Wassergehalt. Von den zahlreichen Systemen werden eine Sauggasanlage nach Berliet-Imbert sowie die der Fa. Panhard beschrieben. Der Heizwert des Gases beträgt 1100 bis 1300 kcal/m³. Zur vollkommenen Verbrennung im Motor muß es mit Luft im Verhältnis von etwa 1:1 gemischt werden. Gegenüber dem Benzinbetrieb hat man infolge des geringeren Heizwertes des Gemisches einen Leistungsabfall von etwa 30%. Dieser Verlust kann jedoch durch eine Erhöhung des Kompressionsverhältnisses (von 4,5 auf 6,0 bis 7,0) großenteils wieder ausgeglichen werden.

Der Brennstoffverbrauch beträgt bei gleicher Motorleistung 1,0 bis 1,5 kg Holzkohle an Stelle von 1 l Benzin. Die Ersparnisse an Brennstoffkosten werden daher bis zu 70% angegeben. Zur Feststellung der Wirtschaftlichkeit gegenüber dem Benzinbetrieb müssen jedoch auch die geringere Motorleistung, die Verringerung des Ladegewichtes und eventuell des Laderaumes durch das Anbringen der Sauggasanlage am Fahrzeug und der größere Anschaffungswert des Wagens in Betracht gezogen werden. Schließlich müssen die Betriebskosten bei dem Generatorgaswagen schon wesentlich niedriger sein als bei dem Benzinwagen, wenn der bequemere Benzinbetrieb aufgegeben werden soll. Der Preis der Holzkohle und der Holzkohlen-

produkte ist daher für eine umfangreiche Einführung des Generatorgaswagens noch zu teuer. Im Rheinland werden zur Zeit Versuche mit Braunkohlenbriketts gemacht. Auch wurde schon die Verwendung von Torfkoks vorgeschlagen. Nachdem das technische Problem des Generatorgaswagens nahezu schon vollkommen gelöst ist, ist es Aufgabe der Chemiker, einen geeigneten Brennstoff zu finden, der billiger ist als Holzkohle.

Aussprache:

Bube, Seidenschnur, Frey und Vortr.

Sitzung 13. Juni nachm. (etwa 278 Teilnehmer, davon 93 Fachgruppenmitglieder).

Dir. Rosenthal, Berlin: „Neuerungen bei der Wasser-gasgewinnung.“ (Referat fehlt.)

Aussprache:

Baum, Bube u. Vortr.

Dr. G. Stämpe, Drägerwerk, Lübeck: „Eine thermische Methode zur schnellen Kohlenoxydmessung.“

Die Messung von CO ist umständlich und zeitraubend, besonders wenn große Genauigkeit verlangt wird. Eine zuerst in Amerika ausgearbeitete, in Europa noch unbekannte thermische Methode, die schneller, einfacher und genauer als die üblichen chemischen Verfahren arbeitet, ist zur Konstruktion eines handlichen Apparates benutzt worden, der es auch dem nicht vorgedachten Mann ermöglicht, genaue Messungen auszuführen.

Die Analyse beruht auf der Feststellung der Wärmetönung bei der Oxydation des zu untersuchenden Gemisches. Mit Hilfe eines geeigneten Katalysators wird die Verbrennung so geleitet, daß sie auf eng begrenztem Raum stattfindet und damit eine starke Temperaturerhöhung des Reaktionsraumes bewirkt wird. Diese Temperaturerhöhung kann leicht mit Hilfe eines Thermometers direkt abgelesen oder mittels eines Thermoelementes und eines Galvanometers auch übertragen oder schreibend aufgezeichnet werden. Die Methode wird dadurch vereinfacht, daß die Analyse kontinuierlich erfolgt: dann ist nicht mehr eine calorimetrische, sondern nur noch eine Temperaturmessung nötig. Von dem zu untersuchenden Gasgemisch wird ein Teil in gleichbleibendem Strom durch die Reaktionskammer gesaugt oder gedrückt und die Temperatur, die sich in der Kammer einstellt, gemessen. Sie ist nach etwa 5 bis 10 Minuten endgültig erreicht. Die Kammer wird durch ein Wasserdampfbad auf genau definierter Temperatur gehalten.

Da die Verbrennungswärme des CO zu CO_2 rund 68 000 cal für 1 Mol beträgt, bei einem Gemisch mit 1 Vol.-% CO in 1 kg dieses Gemisches etwa $7,7 \text{ l} = 10 \text{ g} = 0,37 \text{ Mol}$ CO vorhanden sind, werden bei der Oxydation dieser Menge 25 200 cal gebildet, die imstande sind, die Temperatur dieser Menge um rund 105° zu erhöhen. Die vorliegende Apparatur zeigt bei den mannißfachen Wärmeverlusten bei 1 Vol.-% CO in Luft etwa 50° Temperaturerhöhung. Da die Dampftemperatur leicht auf $0,1^\circ$ einzuhalten ist, kann man also bei einem entsprechend gebauten Thermometer noch $1/500$ Vol.-% = 2 Teile auf 100 000 Teile Luft bequem ablesen. Bei einer ganz einfachen Vorreinigung der dem Apparat zugeführten Luft sind H_2O , CO_2 , H_2 und CH_4 ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Es ist also möglich, ein in einem Raum vorhandenes oder etwa eine Rohrleitung durchströmendes Gemisch dauernd zu überwachen. —

Aussprache:

von Garbe, Frey, Tesch, Schuftan und Vortr.

VIII. Fachgruppe für Fettchemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. Bauer, Leipzig.

Sitzung 12. Juni (etwa 100 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

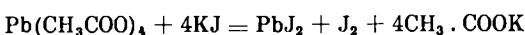
Vorstandswahlen: Vorsitzender: Prof. Dr. Bauer, Schriftführer: Dr. M. Pflücke, Stellvertretender Vorsitzender: Dr. G. Greitemann. Beitragsfestsetzung RM. 2.—. Es wird auf das von der Wizöff empfohlene Colorimeter nach Greite-

mann, Herstellerfirma: Hellige & Co., Freiburg, hingewiesen und der Apparat vorgeführt. Verhein schlägt vor, für dunklere Öle statt der Jodlösung eine andere Farblösung zu wählen, die im Farbton mit diesen Ölen übereinstimmt. Nach Prüfung des Kassenberichtes durch die Herren Normann und Endres wird dem Vorstand Entlastung erteilt.

Wissenschaftliche Sitzung.

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Jena: „Beiträge zur Fettanalyse.“

Die quantitative Erkennung der Fettsäuren ist in bezug auf die ungesättigten Säuren bereits weitgehend durch die Einführung der Rhodanometrie gelungen. Die systematische Trennung der gesättigten Fettsäuren soll nunmehr durchgeführt werden. Vortr. gibt einen Überblick über die bisherigen Methoden, welche zur Durchführung einer systematischen Analyse noch nicht ausreichen. Als Ausgangspunkt bleibt, von physikalischen Unterscheidungsmöglichkeiten abgesehen, nur der verschiedene Aziditätsgrad (Stufenweise Neutralisation durch Benutzung anderer basischer Mittel, tiefer Temperaturen oder geeigneter Lösungsmittel.) Die jodometrische Säurenmessung war bisher nur bei starken anorganischen Säuren anwendbar. Es gelang jedoch Vortr. gemeinsam mit F. Grandel, diese Methode auf schwache Säuren zu übertragen. Alkalimetrische und jodometrische Untersuchungen ergeben befriedigende Übereinstimmung, so daß damit auch die Säurezahl natürlicher Fette jodometrisch bestimmt werden konnte. Vor allem muß die bei Gegenwart gegebener Lösungsmittel wechselnde Azidität ausgewertet werden. Dabei werden die gesättigten Säuren in einzelne Gruppen eingeteilt, z. B. Essigsäure bis Capronsäure, Caprylsäure bis Stearinsäure usw. Mit Erfolg wurden bisher Fettsäuregemische getrennt, welche die extremen Gruppen enthielten, also z. B. Säuren bis zur Buttersäure und solche oberhalb der Caprinsäure. Zur präparativen Trennung der gesättigten Fettsäuren hat Vortr. die Verwendung der Salze vierwertigen Bleis versucht und mit Küter die bisher unbekannten Blei(4)-Salze der Fettsäuren darstellen lassen. Um festzustellen, ob dabei auch die ungesättigten Säuren erfaßt werden können, wurde das Verhalten von Blei(4)-acetat und Blei(4)-butyrat gegenüber ungesättigten Fettsäuren gemeinsam mit Ch. Lutenberg geprüft, jedoch konnten die erwarteten acetylierten Oxysäuren noch nicht isoliert werden. Bei der Elaidinsäure wurde mit Hilfe einer titerkonstanten Blei(4)-acetat-Lösung nachgewiesen, daß die Doppelbindungen quantitativ erfaßt werden. Gibt man einen Überschuß der genannten Lösung zu abgewogenen Mengen der beiden Säuren und titriert den Überschuß gemäß



jodometrisch zurück, so erhält man, hier also durch oxydative Verschluß der Doppelbindungen, die den Jodzahlen entsprechenden Werte.

Aussprache:

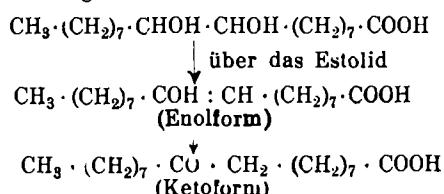
Heller verweist auf die Analogie des Sprunges in der Reihe der Pb(4)-Salze bei der Myristinsäure mit den bei der Hydrolyse der Natriumsalze zu beobachtenden Erscheinungen. — Normann regt an, zu untersuchen, ob normales Natriumsulfit, das u. U. mit Fettsäuren unter Seifenbildung reagiert, auf Grund dieser Reaktion für die fraktionierte Säuretitration verwertbar ist. — H. Wolff.

Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig: „Umlagerungen und Umwandlungen der Ölsäure.“

Erhitzt man Ölsäure mit Zinkchlorid längere Zeit auf 180° , so entstehen, wie Saytzeff festgestellt hat, das γ -Stearolaktone, eine Oxystearinsäure vom Schmp. 83° und eine Isoölsäure, die er aber nicht isoliert hat. Vortr. hat gemeinsam mit Panagoulias diese Reaktion nachgeprüft und konnte die Angabe von Saytzeff bestätigen. Er hat aber ferner gefunden, daß die Bildung von γ -Stearolaktone nicht stattfindet, wenn man die Ölsäure mit Zinkchlorid in einer Lösung von Eisessig 16—20 Stunden kocht. In diesem Falle wurde eine Isoölsäure vom Schmp. 42° und eine Oxystearinsäure vom Schmp. 77 — 79° erhalten. Es ließ sich dann auch noch die Konstitution der Isoölsäure festlegen, da bei der Ozonspaltung

einerseits Caprylsäure und andererseits Sebazinesäure erhalten wurde, so daß die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 10 und 11 sein muß. Es liegt also eine 10,11-Isoölsäure vor.

Gemeinsam mit A. Eberle hat dann Vortr. das Verhalten der durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung aus der Ölsäure und Elaidinsäure erhältlichen beiden isomeren Dioxystearinsäuren beim Erhitzen auf höhere Temperaturen untersucht. Es wurde hierbei festgestellt, daß, wie übrigens auch zu erwarten war, eine Wasserabspaltung und Bildung sogenannter Estolide eintrat, und zwar beim Erhitzen auf 180—200°. Die letzteren stellten eine faktisartige, zähe Masse dar. Werden sie jedoch auf ungefähr 300° erhitzt, so geht eine flüchtige Substanz über, die sich in der Vorlage kondensiert. Die genaue Untersuchung dieses Produktes ergab, daß hier die 10-Ketostearinsäure vorlag. Nach den ausgeführten Versuchen findet beim Erhitzen der beiden 9,10-Dioxystearinsäuren primär Estolidbildung statt; die hierdurch erhaltenen Ester spalten aber wieder die betreffende Säure ab und liefern 10-Ketostearinsäure darstellt und sich mit Leichtigkeit in die letztere umlagert. Die Ausbeute an dieser Säure bewegt sich zwischen 60 und 70%. Die Reaktion vollzieht sich also nach folgender Gleichung:



Aussprache:

Heller: Die Isomerisierung der Ölsäure in Eisessig läßt sich möglicherweise durch Aufnahmen der Absorptionsspektren im Ultravioletten verfolgen. Falls es gelingt, durch milde Bedingungen die Zwischenprodukte bei der Umwandlung der Dioxy- in die Ketosäuren zu isolieren, könnte man das vermutete Enol bromometrisch bestimmen, analog K. H. Meyers Methode beim Acetessigester. — Lederer (auf die Anregung Hellers eingehend): Die Ultravioletts-Absorption bei nicht ganz hellen Ölen ist empfindlich variabel, da bes. das Spektrum des Eisessigs sehr stören dürfte. — Kaufmann: Es wäre eine Bildung von Zinkacetat bei der Behandlung von Ölsäuren mit Zinkchlorid-Eisessig möglich, das sich — analog den Versuchen von Bertram mit Quecksilberacetat — an die Doppelbindung anlagern und bei der darauf folgenden Abspaltung Veranlassung zur Bildung von Isoölsäuren geben könnte.

Dr. K. Löffl, Berlin: „Wärmewirtschaft in der Seifenindustrie.“

Vortr. betont die Notwendigkeit, die Seifensiederei auf wissenschaftlich-methodischer Grundlage zu betreiben, und gibt für die Berechnung des Wärmeaufwandes im folgenden einige Beispiele:

1. Zum Sieden weicher Kali- oder Schmierseifen benötigt ein Sud von 40 000 kg im offenen Kessel 5 896 000 W. E., während im geschlossenen Kessel nur 2 000 000 W. E. gebraucht werden, vor allem, weil hier keine Wasserverdampfung stattfindet.

2. Das Sieden von festen Natronseifen auf Kernseife erfordert nach den bisherigen Verfahren einen Zeitraum von drei Tagen und für 40 000 kg im offenen Kessel 12 043 000 W. E., im geschlossenen Kessel eine Siededauer von nur 8 Stunden und 2 850 000 W. E.

3. Sieden von festen Natronseifen auf Grundseife (für Feinseifen) im offenen Kessel fünf Tage und 17 998 000 W. E., im geschlossenen Kessel zwei Tage und 4 830 000 W. E.

Bei der Trocknung der fertigen Seife kann die Eigenwärme der Seife beim Trocknen durch Versprühen ausgenutzt werden, außerdem ermöglicht, ganz abgesehen von der viel geringeren Zeitdauer der Trocknung durch Versprühen gegenüber den bisherigen Trocknungsweisen, die große Oberfläche des Seifensprays nicht nur eine hundertprozentige Ausnutzung der zugeführten Wärmemengen, sondern die dabei mit einhergehende Kühlung der Seife erfordert gegenüber den Kühlpressen weder für Wärme noch für Kraft einen Energieaufwand.

Geh. Rat Prof. Dr. D. Holde, Berlin, und Dr. W. Bleyberg: „Reindarstellung und Eigenschaften hochmolekularer natürlicher gesättigter Fettsäuren.“

Zur Aufklärung zahlreicher einander widersprechender Literaturangaben über die in natürlichen Fetten und Wachsen aufgefundenen hochmolekularen gesättigten Fettsäuren (Arachinsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Montansäure usw.) wurden die in Frage kommenden Säuren des Erdnußöles, des Bienenwachses, des chinesischen Insektenwachses und des Montanwachses eingehend untersucht. Die Widersprüche erklärten sich in erster Linie daraus, daß die früher zur Abscheidung der Fettsäureindividuen benutzten Verfahren der Kristallisation und fraktionierten Fällung der natürlichen Säuregemische sowie der gewöhnlichen fraktionierten Hochvakuumdestillation der Methyl- oder Äthylester nur ausnahmsweise genügten. Erst häufige Hochvakuumdestillation der freien Fettsäuren, z. T. nach einem besonders verfeinerten Verfahren, Umkristallisationen aus Aceton und weitere Reinigungsverfahren lieferten reine, unzerlegbare Fettsäuren und ließen vermeintlich einheitliche Säuren als Gemische erkennen.

Sämtliche so dargestellten Säuren waren normale Säuren mit geraden C-Atomzahlen, z. B. aus Erdnußöl: n-Eikosansäure (In Übereinstimmung mit W. D. Cohen) und n-Behensäure, aus Bienenwachs: n-Tetrakosansäure, aus chin. Insektenwachs: n-Hexakosansäure, aus Montanwachs: n-Hexakosansäure und n-Octakosansäure. Sie wurden (mit Ausnahme der letzteren) durch Mischschmelzpunkt identifiziert, ferner wurde die Reinheit der Säuren $C_{24}H_{48}O_2$, $C_{26}H_{52}O_2$ und $C_{28}H_{56}O_2$ röntgenspektrographisch durch Bestimmung ihrer Gitterkonstanten (durch Prof. Francis, Bristol) bestätigt.

Aus den titrimetrisch ermittelten Molekulargewichten der unterhalb und oberhalb der rein dargestellten Säuren liegenden Fraktionen ergab sich ferner, daß im Bienenwachs die Säuren $C_{24}H_{48}O_2$ bis mindestens $C_{32}H_{64}O_2$, im chin. Insektenwachs die Säuren $C_{24}H_{48}O_2$ bis mindestens $C_{30}H_{60}O_2$, vermutlich auch $C_{22}H_{44}O_2$, im Erdnußöl die Säuren $C_{18}H_{32}O_2$ bis $C_{26}H_{52}O_2$, im Montanwachs die Säuren $C_{24}H_{48}O_2$ (vermutlich auch $C_{22}H_{44}O_2$) bis $C_{32}H_{64}O_2$ enthalten sind, und zwar, soweit die bisherigen Versuche erkennen lassen, durchweg nur die normalen Säuren mit geraden C-Atomzahlen. Die gesättigten Säuren scheinen auch nur in stetiger Reihenfolge mit der Differenz C_2H_4 zwischen je zwei Säuren vorzukommen.

Die Nichteinheitlichkeit wurde unmittelbar nachgewiesen für die Säure $C_{25}H_{50}O_2$ vom Schmp. etwa 78° (sog. Cerotinsäure) aus Bienenwachs, Montanwachs und Erdnußöl sowie für $C_{27}H_{54}O_2$ vom Schmp. etwa 82° (Carbocerinsäure) aus Montanwachs und chin. Insektenwachs. Die noch nicht direkt untersuchten Säuren $C_{28}H_{56}O_2$ und $C_{31}H_{62}O_2$ aus Montanwachs und Bienenwachs sind aus Analogiegründen vermutlich ebenfalls als Gemische von Säuren mit paarer C-Atomzahl zu betrachten.

Die Lignocerinsäure vom Schmp. 81° (aus Erdnußöl) ist als besondere Säure zu streichen, da sie nur eine unreine n-Tetrakosansäure (Schmp. 85°) darstellt (neuerdings bestätigt von F. A. Taylor, Pittsburgh).

Das ausschließliche Vorkommen normaler Fettsäuren mit geraden C-Atomzahlen in den untersuchten Fetten und Wachsen entspricht der bekannten Theorie, derzu folge die Fettsäuren in der Natur aus Zucker durch Abbau zu Acetaldehyd und fortgesetzte Aldolkondensation des letzteren entstehen sollen, da hierbei ein Aufbau der Moleküle um je 2 C-Atome stattfindet. Die einzige, bisher ganz sicher festgestellte Ausnahme von dem „Gesetz der paaren C-Atomzahl“ der höheren natürlichen Fettsäuren und ihrer Zugehörigkeit zur normalen Reihe bildet die bereits von Chevreul aus Delphinkieferöl abgeschiedene Isovaleriansäure, deren Vorkommen in diesem Öl zu etwa 20% wir selbst bestätigen konnten. Da diese Säure in naher Beziehung zum Leucin steht, könnte es sich hier eventuell um ein Eiweißabbauprodukt handeln.

Aussprache:

Levy: Entgegen den Resultaten von Holde und Bleyberg haben Levy und Stockem festgestellt, daß die freien Bienenwachssäuren sich zusammensetzen aus Säure-

mit C_{16} , C_{25} , C_{27} und C_{29} in Übereinstimmung mit den Angaben von Gascard und Damoy. Diese Säuren sind im Vergleich zu den entsprechenden synthetisch dargestellten Verbindungen als Isosäuren anzusprechen. — Die Schmelzpunkte von Levene und Taylor für die synthetischen höheren Fettsäuren müssen als zu hoch angesehen werden. Einzelheiten enthält die demnächst erscheinende Dissertation von Stockem. — Jantzen: In einer mit Tiedke im Chemischen Staatsinstitut Hamburg durchgeföhrten Arbeit wurden die höheren Fettsäuren des Erdnußöls untersucht. Mit Hilfe eines im Lichtbild gezeigten Apparates zur fraktionierten Destillation im Hochvakuum, der im wesentlichen aus einer Fraktionierkolonne und einem Analysator für die Schmelzpunkte des Destillats besteht, lassen sich Gemische von Methylestern der Fettsäuren viel schärfer als bisher trennen. Aus einem Gemisch der Ester der Palmitinsäure und der Stearinsäure werden durch einmalige Destillation die reinen Komponenten abgeschieden. Entsprechend lassen sich die hochmolekularen Fettsäuren des Erdnußöls mit guter Ausbeute in n-Eikosansäure, n-Dokosansäure und n-Tetrakosansäure aufteilen. Die drei Säuren werden durch Vergleich mit synthetischen Substanzen identifiziert. Für die Anwesenheit von Säuren mit Isoketten oder mit Ketten von ungerader Kohlenstoffzahl wurden keine Anhaltspunkte gefunden. — Tropsch: Bekanntlich zersetzt sich die Montansäure leicht. Gegen eine Destillation der freien Säure bestehen Bedenken. — Lithium und Magnesium haben bei der fraktionierten Fällung verschiedene Wirksamkeit, Lithium ist nicht wirksam, Magnesium dagegen sehr. Die Mengen, die Holde und Bleiberg bei der Identifizierung der C_{29} -Säure anwandten (0,05 g), sind zu gering. Es können Neutralstoffe vorhanden sein. — Die Schmelzpunkte von Levene und Taylor sind nicht um einen, sondern um mehrere Grade zu hoch.

Prof. Dr. H. H. Franck, Berlin: „Bericht über die Genfer Aussprache über internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Fettforschung und Fettanalyse.“

Vortr. berichtet über die Gründung und erste Tagung der „Internationalen Kommission für die Vereinheitlichung der Analysen-Methoden für Öle und Fette“, die auf Veranlassung von Prof. Fachini, Mailand, vom 24.—26. April 1930 in Genf stattfand. Vertreten waren: Deutschland, England, Frankreich, Holland, Italien, Rußland, Schweden, Schweiz, Spanien und Tschechoslowakei. Die italienische Kommission, auf deren Anregung die Gründung der verschiedenen nationalen Kommissionen zurückgeht, legte einen Organisations- und Arbeitsplan vor, in dem die gemeinsamen zukünftigen Aufgaben auseinandergesetzt wurden. Der Plan wurde nicht in allen Punkten angenommen, aber seine Diskussion führte zur Gründung der Internationalen Kommission. Der Sitz derselben ist zunächst Mailand und Prof. Fachini ihr Präsident. Die Kommission erledigt ihre Arbeiten durch eine jährliche Tagung und bereitet dafür das Material auf dem Korrespondenzwege vor. Das Ziel ist der Austausch und die Angleichung der verschiedenen nationalen Methoden und die Verarbeitung derselben zu einem internationalen Code. Soweit die Kommissionen der einzelnen Länder bereits den nationalen Verbänden für die Materialprüfungen der Technik angehören, ist damit auch eine Anlehnung an den internationalen Verband gegeben. Für die Länder, die diesem Verband noch nicht angehören, wurde beschlossen, die Frage der Einordnung in diesen Verband zu prüfen, um Überorganisationen zu vermeiden.

Am zweiten und dritten Sitzungstage wurde bereits mit der Einzelbearbeitung der zu internationalisierenden Methoden begonnen und bereits bestimmte Übereinstimmungen festgelegt. Interessant war, daß sich in der Diskussion der verschiedenen Methoden ergab, daß mancherlei Methoden-Unterschiede einmal auf die verschiedene Qualität der von den nationalen Industrien zur Anwendung bei den Analysen gelieferten Chemikalien zurückgehen und andererseits bestimmte Unterschiede der Methoden in der Bewertung der Analysen und ihrer Resultate ihren Niederschlag finden. Gerade die Ausgleichung und Erkenntnis dieser Unterschiede wird die besondere Aufgabe der Internationalen Kommission sein.

Dr. E. L. Lederer, Hamburg: „Einige physikalische Eigenschaften der Fettsäuren.“

Im Anschluß an frühere Veröffentlichungen wurden die Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Fettsäuren fortgesetzt. Die wahrspezifischen Wärmen von Fettsäuren sind für die einzelnen Glieder der homologen Reihe nicht von charakteristischer Größe, die Werte liegen eng nebeneinander. Dagegen ist die Temperaturabhängigkeit ziemlich beträchtlich und zeigt im übrigen den Verlauf, der auch sonst bei organischen Flüssigkeiten gefunden wurde. Zur Darstellung der Viscosität der Fettsäuren in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wird eine auch für andere reine Flüssigkeiten gültige Formel angewendet, die sich thermodynamisch ableiten läßt. Schließlich wird über die Ultraviolet-Absorption von Fettsäuren berichtet, die auf Anregung des Vortr. im Lichtforschungsinstitut des Eppendorfer Krankenhauses in Hamburg (ärztl. Direktor Prof. Dr. Brauer) gemessen wurde. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit der Ultraviolet-Absorption von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes sich durch eine vom Vortr. entwickelte Formel darstellen läßt, welche für alle amorphen Substanzen gilt. Die Fettsäuren besitzen außer der bekannten starken Absorptionsbande im Ultrarot bei $5,8 \mu$ auch eine weniger ausgeprägte im Ultraviolet bei etwa 280μ , die bisher nicht bekannt war. Wahrscheinlich kommt die erstere, da sie sich auch bei den Aldehyden findet, den Pseudosäuren zu, die letztere Bande aber den echten Säuren. — Die Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Fettsäuren werden fortgesetzt, besonders diejenigen über die Ultraviolet-Absorption.

IX. Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe.

Vorsitzender: Komm.-Rat Dr. Gademann, Schweinfurt.

Sitzung am 11. Juni 1930 (etwa 80 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Wiederwahl des bisherigen Vorstandes unter Zuwahl der Herren Dr. Blom, Zürich, Dr. Hager, Dr. Krumhaar, Düsseldorf-Oberkassel, Dr. Wagner, Nürnberg, und Dr. H. Wolff, Berlin, als weitere Beisitzer. Beitrag wie bisher.

Wissenschaftliche Sitzung:

Min.-Rat Dr.-Ing. Ellerbeck, Berlin: „Überblick über Zwecke, Ziele und Arbeiten des Fachausschusses.“

Der Fachausschuß für Anstrichtechnik, der im Jahre 1927 zur Förderung technisch-wissenschaftlicher Forschungsarbeiten auf seinem Fachgebiet beim VDI ins Leben gerufen war, ist vor kurzem zu einem gemeinsamen Fachausschuß des VDI und VdCh. erweitert worden.

Als 1926 der DVM und der VDI eine vorbereitende Sitzung einberiefen, die eine Gemeinschaftsarbeit auf dem Gebiet der Anstrichtechnik in die Wege leiten sollte, wollte man zunächst eine zentrale Forschungsstelle schaffen. Erst nachdem dieser Plan an der Schwierigkeit seiner Verwirklichung gescheitert war, wurde der Fachausschuß begründet. Seine Aufgabe sollte es sein, wissenschaftliche Forschungen auf seinem Arbeitsgebiete anzuregen, zu fördern und für die Allgemeinheit nutzbar zu machen. Dabei sollten, soweit es irgend angeht, die auf diesem Gebiet tätigen Kräfte zur Gemeinschaftsarbeit zusammengeführt werden.

Das Arbeitsprogramm des Ausschusses umfaßt 3 Gruppen:

- a) Anstrichstoffe und Werkstoffprüfungen,
- b) die Anstrichtechnik als solche, besonders also die Arbeitsvorbereitung, das Anstrichgerät, sowohl handwerkliche als neuzeitliche mechanische Geräte und die Anstrichverfahren selbst, wobei u. a. Spritzlackierung, Entlüftung, Trockenkammern für Schnelllackierung im Vordergrund des Interesses stehen,
- c) allgemeine und kulturelle Fragen des Anstrichs, so Schutz der beim Anstrich Beschäftigten gegen Unfälle und Gesundheitsschädigungen und ästhetische Bedeutung der Farbgebung.

Von diesen Aufgaben ist später die Werkstoffprüfung dem DVM. überlassen. Ästhetische Fragen sind bislang noch nicht behandelt.

Aus den bisher in Angriff genommenen Forschungsaufgaben seien beispielsweise genannt aus Gruppe a):

Untersuchung der für Rostschutzfarben zweckmäßigsten Bindemittel, Wechselwirkung zwischen Körperfarben und Bindemitteln und ihr Einfluß auf die Haltbarkeit der Anstriche, Einfluß der Pigmente auf die technologischen Eigenschaften der Farbfärbungen, Vergleich der Brauchbarkeit von Zellulose-Kombinationsslacken mit den bisher gebräuchlichen Lacken, kolloidchemische Untersuchungen der Vorgänge beim Trocknen der Ölfarben, Mikrographie der Buntfarben.

Aus den Aufgaben der Gruppe b):

Untersuchungen über das nebellose Spritzen von Ölfarben und die spritztechnische Eignung der einzelnen Spritzgeräte, Untersuchung der Entrostung mittels Stahlsand sowie der Möglichkeit, den benutzten Stahlkies wieder zu verwenden, Wirkung eines Saugkörpers in der Spritzzone des Farbenzerstäubers, Untersuchung des etwaigen Unterschiedes in der Haltbarkeit von Farben, die gestrichen und solchen, die gespritzt werden, Untersuchung von Spritzdrüsen und Zubehör.

Für die Fragen des Schutzes gegen Unfälle und Gesundheitsschädigungen sind kürzlich zwei Sonderausschüsse gewählt, von denen der eine den Schutz gegen Explosions und der andere den Schutz gegen Gesundheitsschädigungen, insbesondere gegen Bleivergiftungen, behandelt.

Um die Arbeitsergebnisse der Allgemeinheit nutzbar zu machen, läßt der Ausschuß eine Schriftenreihe erscheinen, aus der bislang vier Hefte vorliegen: Heft 1, „Vergleichende Versuche mit Farbspritzpistolen“ von Dr.-Ing. Nettmann, Heft 2, „Seifenbildung in Anstrichen“ von Dr.-Ing. Drost, Heft 3, „Vergleichende Untersuchung über Öl- und Nitrocelluloselacke“ von Dr. Hans Wolff und Dr. W. Toeldte, Heft 4, „Einwirkungen eines Kreidezusatzes auf Buntfarben“ von Prof. Dr. Wagner und Dipl.-Ing. Kesselring, Heft 5, das „Untersuchungen über die Leistung und den Wirkungsgrad von Sandstrahldüsen“ enthalten wird, von Dr.-Ing. Nettmann und Faber, erscheint demnächst. Weiterhin gibt er nach Bedarf „Zwanglose Mitteilungen“ heraus — bislang 5 Hefte —, die insbesondere dazu dienen, die vorliegenden Teilergebnisse der Forschungsarbeiten bekanntzumachen und über den Stand der Arbeiten zu berichten. Endlich veranstaltet er Sprechabende, deren bis heute etwa 30 in allen Teilen Deutschlands stattgefunden haben.

Aussprache:

Stüwer: An modernen Backsteinbauten sind erhebliche Schäden aufgetreten, besonders an den der Witterung ausgesetzten Seiten. Als Gegenmittel wurden silicathaltige Stoffe angewandt, die jedoch teilweise in Fachkreisen abgelehnt werden, es ist daher dringend geboten, diese wichtigen Fragen durch chemische Forschungsarbeit im „Fachausschuß“ zu untersuchen. — **Stern.**

Dr. A. V. Blom, Zürich: „Theorie und Praxis der Filmbildung.“

Unter dem Begriff „Film“ versteht Vortr. eine dünne, zusammenhängende Schicht einer formbeständigen kolloiden Substanz. „Filmbildung“ ist die Umwandlung einer Flüssigkeitschicht in einen Film. Sie wird auf zwei Grundphänomene zurückgeführt: A. Physikalischer Vorgang (z. B. Verfestigung infolge Verdunstung) und B. Chemischer Vorgang (z. B. Linoxynbildung). Je nachdem der eine oder andere Vorgang vorherrscht, wird die Filmbildung einen anderen Verlauf nehmen. Eine allgemeine Theorie muß alle Variationsmöglichkeiten umfassen.

Da Filmbildung und Alterung in engem Zusammenhange stehen, betrachtet Vortr. den ganzen Lebenslauf von einheitlichem Gesichtspunkte aus und stellt ihn in einem dreidimensionalen Koordinatensystem symbolisch durch die „Lebenslinie“ als Raumkurve dar. Viscosität (bzw. Plastizität), Fluidität (bzw. Mobilität) und Elastizität sind die Koordinaten. In der XY-Ebene gilt das Reynold'sche Modellgesetz; der Quotient von kinetischer Energie und Reibungswärme ist konstant. Die XZ-Ebene umfaßt die Festkörper; eine Schubspannungsgröße

koppelt die Differentialquotienten nach x und z. Die drei Achsen bestimmen ein Tensorfeld, in dem sich jeder Filmzustand eindeutig einem Raumpunkte zuordnen läßt. Die zeitlichen Veränderungen werden durch den Darbouschen Vector dargestellt. Unter Benützung der Frenetschen Formeln können wir die rektifizierende Fläche berechnen und die Lebenslinie von Flexion und Torsion befreien. Die Zustandsänderungen des kolloiden Gebildes können aber auch als skalares Produkt zweier Vectoren abgeleitet werden, wenn die Lebenslinie als eindeutige, stetige und differenzierbare Feldfunktion betrachtet wird.

Um die aufgestellte Theorie auf ihre Brauchbarkeit hin zu prüfen, muß vorhandenes Material gesammelt, gesichtet und ergänzt werden. Beispiele aus der prüftechnischen Praxis zeigen, wie man verschiedene Filmstadien meßbar erfassen und dem entwickelten System einordnen kann. Das ineinander greifen der beiden Grundphänomene des Filmbildungsvorganges wird durch geeignete Prüfmethoden zu entwirren versucht und der Einfluß klimatischer Faktoren (Luftkonditionierung) studiert. Diagramme und Lichtbilder sollen das Vorgetragene leichter verständlich machen. Erwähnung finden frühere Arbeiten von H. Wolff und F. Höpke sowie im Gange befindliche von H. Geret.

Verschiedene Filmbildungsmöglichkeiten und ihre Verwirklichung in der Praxis werden erörtert. Mikroaufnahmen von Querschnitten zeigen die Mannigfaltigkeiten im Aufbau der Anstrichfilme, denen die Theorie Rechnung tragen muß. Der systematische Aufbau einer Anstrichwissenschaft durch eingehendes Studium der Filmbildung und der Alterungsvorgänge ist eine dringende Forderung unserer Zeit. —

Aussprache:

Wolff: Die Untersuchungen des Vortr. über den Einfluß der Witterungsbedingungen auf den Trocknungsvorgang und das spätere Verhalten der Anstriche können wir bestätigen. Es können sogar Verfärbungen unter gleichen Witterungsbedingungen auftreten, wenn die Trocknungsbedingungen verschieden waren.

Prof. Dr. E. Kindscher, Berlin: „Die Wechselwirkung zwischen basischen Pigmenten und Leinöl.“

Es wurde festgestellt, daß sich die in der Anstrichtechnik als basische Pigmente bezeichneten Farbkörper (Bleioxyd, Mennige, Bleiweiß, Sulfobleiweiß und Zinkoxyd) gegenüber Leinöl sehr verschieden verhalten. Bleiben Bleioxyd und Mennige mehrere Wochen bei Zimmertemperatur mit dem Öl an Licht und Luft stehen, so können nach dieser Zeit nicht allein im Leinöl hohe Gehalte an organisch gebundenem Blei festgestellt werden, sondern es lassen sich auch aus den vom Öl befreiten Farbkörpern große Mengen fester, brauner, organischer Bleiverbindungen isolieren, die unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs tiefgreifende Veränderungen erleiden. Demgegenüber sind bei Bleiweiß, Sulfobleiweiß und Zinkoxyd unter gleichen Versuchsbedingungen im Öl nur geringe Mengen Metall in organischer Bindung feststellbar, und feste, organische Metallverbindungen lassen sich nicht isolieren. Weitere Untersuchungen ergaben, daß die Größe dieser Einwirkung einer Mennige auf das Öl nicht allein von der Korngröße, sondern vor ^z Dingen auch von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängt. Je mehr sich der Gehalt einer Mennige an Bleisuperoxyd dem theoretisch möglichen Wert nähert, je weniger sie also Bleioxyd enthält, desto geringer ist ihre Reaktionsfähigkeit mit dem Öl. Naturgemäß wird von zwei Mennigesorten von gleichem Superoxydgehalt aber verschiedener Korngröße immer die feinkörnigere die größere Reaktionsfähigkeit besitzen, sofern nicht andere Umstände mitsprechen (Gehalt an metallischem Blei oder Bleicarbonat usw.). Diese Ergebnisse konnten auch durch Untersuchung von trockenen Mennigeanstrichen bestätigt werden, die ein Jahr im Freien gelagert hatten. Außer bleihaltigen Ölen wurden hierbei große Mengen fester, organischer Bleiverbindungen gewonnen, die sich in feste, braune Bleiverbindungen mit außerordentlich hohem Oxysäuregehalt und feste, weiße Bleiverbindungen mit sehr hohem Gehalt an festen, gesättigten Säuren trennen ließen. Aus Bleiweiß-, Sulfobleiweiß- und Zinkoxyd-Ölanstrichen konnten nach einjähriger Lagerung im Freien feste Metallverbindungen nicht isoliert werden.

Aussprache:

Hirschel: Wenn die geringen Mengen Blei, die sich mit dem Leinöl chemisch verbinden, bereits den Anstrich wetterfest machen, so müßte auch eine ganze kleine Menge Mennige, die man einem nichtbasischen Farbstoff (Lithopone) beimischt, denselben Effekt haben. Dies scheint aber nach einigen rohen Versuchen nicht der Fall zu sein. — Sachser: Bleiweiß ist nur als Deckfarbe wertvoll. Schutzwirkungen gegen Korrosion und Wetter hat es nicht. Derartige Wirkungen werden erst erzielt, wenn der Bleiweißanstrich auf Mennigegrundierung aufgetragen wird. Die maßanalytische Beziehung des PbO_2 -Gehalts der Mennige nach der Permanganatmethode liefert nach Ausfällung der Bleilösung mit Schwefelsäure und unter Verwendung von Gay Lussac-Büretten für die Technik sehr brauchbare Ergebnisse. — H. Wolff: Die Permanganatmethode hat sich bei uns als unzulässig erwiesen, sowohl ohne als auch mit Schwefelsäurezusatz. — Bolte: Bleioxyd ist als Anstrichpigment ungeeignet, weil Bleioxyd in Leinöl wegen des schnellen Eindickens schwer streichbar ist und der Bleioxydanstrich zu hart wird. Als Rostschutzpigment ist es ebenfalls ungeeignet, weil es kaum eine passivierende Wirkung ausübt. Versuche, inaktive Pigmente durch Zusatz von Bleioxyd zu verbessern, haben nach Ragg zu keinem günstigen Ergebnis geführt. Es wird auf die Schwierigkeiten der PbO_2 -Bestimmung in angeriebener Mennige hingewiesen. — H. Wagner: Gegen die Verwendung von Bleioxyd als Rostschutzfarbe oder überhaupt als Ölfarbe sprechen die Erfahrungen in der Kunstmalerie (Sprödigkeit, Mattwirkungen, Härte), ferner die Oxydation durch Luftsauerstoff zu Superoxyd und schließlich das Ausbleiben einer passivierenden Wirkung. — Blom, Stern.

Prof. Dr. H. Wagner, Stuttgart: „Mikroskopische Untersuchungen an Eisenoxydfarben.“

Die vom Vortr. schon länger vorgeschlagene mikroskopische Untersuchung der Buntfarben ist durch die vom Fachausschuß für Anstrichtechnik bewilligten Mittel Wirklichkeit geworden. Schon die bis jetzt über Eisenoxydfarben ausgeführten Arbeiten haben wertvolles Material zutage gefördert und zeigen, daß die „Mikrographie der Buntfarben“ auch für die Praxis von großer Bedeutung sein kann. In gelben und roten Eisenoxydfarben kommt die färbende Substanz als reines, vorzugsweise feindisperses, im polarisierten Licht durchscheinendes Eisenoxyd bzw. Hydroxyd vor, oder aber in Konglomeraten, die als feinste, durch Kiesel säure zusammengebackene Kriställchen aufzufassen sind. Dieses letzte Vorkommen ist im Gegensatz zuerst gekennzeichnet durch Aufleuchten im polarisierten Licht, ausgesprochene Durchsichtigkeit im Hellfeld und durch bestimmte anstrichtechnische Eigenschaften, die aus der Struktur resultieren und zu denen in erster Linie die Transparenz gehört. Im Gebiet der roten Eisenfarben kann man diese beiden Arten als hämatitisch und als silicatisch bezeichnen. Hämatitisch sind z. B. Eisenglimmer, echtes Spanisch- und Persischrot sowie alle künstlichen sog. Eisenoxydrote. Ausgesprochen silicatisch sind nur die echten gebrannten Toskaner Sienen, doch finden sich auch in einheimischen natürlichen und gebrannten Rotockern silicatische neben hämatitischen Bestandteilen. Im Röntgenogramm sind hämatitische und silicatische Eisenoxyde nicht verschieden. Die Interferenzlinien sind sehr deutlich. Bei den gelben Eisenfarben sind ebenfalls Debyelinien erkennbar, doch sind sie in den meisten Fällen schwach, insbesondere bei solchen Farben, deren Bildung in die Jetzzeit fällt. Die Röntgenogramme der gelben Eisenfarben sind meist unter sich, nicht aber mit denen der Eisenrote identisch. Marsrot ist eine idiochromatische Farbe, d. h. sie zeigt eine der silicatischen analoge äußere Struktur, nur bildet hier Calciumsulfat das Verkittungsmittel der feinen hämatitischen Eisenkriställchen. Im Gegensatz hierzu ist Englischrot eine Substratfarbe, d. h. die Eisenoxydnadelchen haften äußerlich auf den erheblich großen, polariskopisch deutlich als solchen erkennbaren Calciumsulfatkristallen. Dieser Unterschied wirkt sich anstrichtechnisch aus.

Von besonderer Bedeutung für die Kennzeichnung und Systematik der Eisenfarben wie überhaupt der Buntfarben ist die Zuhilfenahme der Adsorptionsreaktion zur mikroskopischen Bestimmung. Man stellt nicht nur quantitativ fest, wieviel eine

Farbe basischen Farbstoff (Brillantgrün) aus Lösung zu absorbieren vermag, sondern man beobachtet mikroskopisch, welche Teilchen angefärbt und wie sie angefärbt werden, ob und wie der Salzsäurerückstand sich färbt, welche Teilchen an Wasser den Farbstoff wieder abgeben, und stellt schließlich noch das Verhalten der nicht abziehbaren, also chemosorptiv gebundenen Farbteilchen im Lichte fest. So ist es Vortr. z. B. gelungen, den Unterschied zwischen deutschen und französischen Ockern zu ermitteln, der darin besteht, daß letztere sehr geringe Adsorbenten sind, während die ersteren nicht nur quantitativ stark adsorbieren, sondern auch vielfach durch chemosorptive Bindung namhafte Farbstoffmengen mit tiefgrüner Färbung lichtecht zu fixieren vermögen. Die Unterschiede in der Art der Farbstoffadsorption werden vom Vortr. durch eine Reihe von Farben-Mikroaufnahmen erläutert. Mit der Verschiedenheit des adsorptiven Verhaltens gehen Änderungen der wichtigsten anstrichtechnischen Eigenschaften Hand in Hand. Insbesondere ist es die Konsistenz, die sich direkt von der Adsorption abhängig erweist. Sie wird durch die vom Vortr. zweckmäßig modifizierte Ablaufprobe zum Ausdruck gebracht. Als Vergleichsmaß dienen Ablaufzeit und Ablaufstrecke. Es zeigt sich, daß die echten, so sehr geschätzten französischen Ocker, die durchweg sehr schwache Adsorbenten sind und fast gar nicht chemosorptiv binden, in Wasser durchweg stark bewegliche Systeme niedriger Viscosität ergeben. Für Öl gilt hinsichtlich der Beweglichkeit dasselbe, doch ist die Viscosität der Systeme durchweg höher. Die deutschen Ocker ergeben im allgemeinen pseudoplastische bis vollkommen plastische Systeme. Alle diejenigen, die sich durch chemosorptive Bindung des basischen Farbstoffs auszeichnen, sind sowohl in Wasser wie in Öl hochplastisch. Die nicht chemosorptiv bindenden Ocker werden in der Ölkonstanz durch Gegenwart oder Abwesenheit von Sulfaten und Carbonaten beeinflußt, so daß hier das Bild nicht so einheitlich ist. Während Calciumsulfat in Wasser eher konsistenzerhöhend wirkt, fördert es in Öl die Beweglichkeit des Systems. Immerhin erweisen sich die meisten einheimischen Ocker, sofern sie nur tonig, aber nicht auch sandig und sulfatreich sind, auch in Öl als plastisch oder pseudoplastisch. Die Benetzungsfähigkeit für Wasser und auch Öl ist im allgemeinen bei den chemosorptiv bindenden Ockern geringer. Außerdem ist ihre Trockenzeit erhöht. Die Untersuchungen sind noch nicht völlig abgeschlossen, doch ist es jetzt schon gelungen, wichtige Zusammenhänge zwischen den mikroskopischen und analytischen Daten einerseits und den anstrichtechnischen Eigenschaften andererseits festzustellen, so daß sich auch hier die Mikroskopie als wichtiges Hilfsmittel für die Förderung der Anstrichtechnik erweist. —

Aussprache:

Krumbhaar, Blom.

Dr.-Ing. P. Nettmann, Berlin: „Kritik der Schnellprüfverfahren.“

Die Kurzprüfung ist das bisher noch ungelöste Hauptproblem der Eignungsprüfung in der Anstrichtechnik. Vortr. fordert, daß zur Lösung dieser Frage die Ergebnisse aller wissenschaftlichen Grenzgebiete (physikalische Chemie, Meteorologie usw.) herangezogen werden.

Aussprache:

Droste: Zu einem mit dem Naturversuch übereinstimmenden Ergebnis der Kurzprüfung kann man nur kommen durch eingehendes Studium der Einzelfaktoren, aus deren Summe sich die Gesamtwirkung zusammensetzt. Jeder Einzelfaktor hat einen Schwellenwert; erst nachdem die Intensität der Beeinflussung größer als dieser Schwellenwert ist, wird der Anstrich zerstört. Bei den meisten heutigen Schnellprüfverfahren muß die Zerstörung der Anstriche auf die Anwendung einer zu hohen SO_2 -Konzentration zurückgeführt werden. So sind z. B. in der Luft von Industriegegenden durchschnittlich nur 0,005% SO_2 , während bei einzelnen Schnellprüfapparaten Konzentrationen von 0,2 bis über 2% SO_2 angewendet wurden. Als Schwellenwert für den Einfluß von wässriger SO_2 wurde an verschiedenen Anstrichen ein Wert von 0,01% SO_2 gefunden. Die heutigen Kurzprüfverfahren kranken daran, daß man die einzelnen Einwirkungsgrößen viel zu willkürlich anwendet.

Dr. Kamp, Oberhausen: „Zinkweißprobleme.“

Vortr. verneint nach eigenen Versuchen über den Ölbedarf, die an Zinkweiß durchgeführt wurden, die maßgebliche Bedeutung der Porenfüllung für den Ölbedarf, ebenso die Bildung von Sekundärteilchen in einer Zinkweißleinölfarbe. Die von Klumpp erwähnte Herabsetzung des Ölbedarfs durch Reiben des Pigments im Mörser wird nach mikroskopischen Untersuchungen des Vortr. nicht durch Oberflächen- und Teilchengrößeänderung verursacht; je höher der Druck beim Reiben, desto stärker die Ölbedarfserniedrigung. Wahrscheinlich sind Auswirkungen elektrischer Erscheinungen (Herabsetzung der Kohäsionskräfte), die beim Pressen von Kristallen häufig beobachtet werden, die Ursachen für die Ölbedarfsverminderung. Durch Anwendung höherer Drucke lässt sich der Ölbedarf um 40 bis 50% vermindern. Der Vergleich einer Leinölfarbe aus so behandeltem Zinkweiß mit einer aus gewöhnlichem Zinkweiß lässt mikroskopisch keine Unterschiede erkennen. Physikalisch zeichnet sich die olarne Zinkweißfarbe durch ihre niedrigere Viscosität, geringere Plastizität und größere Zähigkeit aus, welche stark an Bleiweißfarbe erinnert.

Untenstehende Tabelle zeigt den Einfluß von polaren und unpolaren organischen Körpern auf den Ölbedarf.

Zinkweiß mit 2%	Schüttvolumen cm ³	Ölbedarf in %, nach Wolff bestimmt
Zinkstearat	74	11,09
Stearinsäure	83	11,96
Zinkoleat	84	11,04
Leinölsaures Cu	87	10,12
Zinkpalmitat	88	11,55
Al-Stearat	91	11,66
Ölsäure	94	11,63
Zinksalicylat	121	14,51
Paraffin	146	15,36
Paraffinöl	146	15,57
Zinkweiß, mit Benzol angezeigt, Benzol verdampft .	168	19,06
Zinkweiß, unbehandelt . .	246	19,06

Das Zinkweiß wurde mit 2%igen Lösungen dieser Körper angeteigt, das Lösungsmittel verdampft. Diese auf das Zinkweiß fixierten Hölle beeinflussen das Zinkweiß ähnlich wie Flotationschemikalien die Erze. Schüttvolumen und Ölbedarf stehen nach dieser Tabelle in einem gewissen Verhältnis, jedoch sind die Schüttvolumina variabel und hängen von der Arbeitsweise der Präparierung des Zinkweiß ab. Durch Reiben (Druck) oder durch obige Behandlung werden die Anziehungskräfte des Zinkweiß auf die Öl moleküle verringert und dadurch dünneren Öl hüllen bedingt.

Vortr. bringt noch einige Untersuchungsergebnisse über den Einfluß von Zinkseifen auf den Chemismus des Trocknens von Zinkweißanstrichen, über Kohlensäureaufnahme durch Zinkweißanstriche und über das Eindicken von Zinkweiß-Ständen. —

Aussprache:

Klumpp, Schmid, Blom. — H. Wagner: Es wäre zu begrüßen, wenn die Konstanten wie Ölbedarf usw. stets auf das Farbvolum bezogen würden. Die Klumpp'sche Porenvolume-theorie sollte von den verschiedensten neutralen Stellen nachgeprüft werden. — Krumhaar hebt die Bedeutung der Teilchengröße von Zinkweiß für die Unterscheidung der Zinkweißsorten hervor und weist auf die Wichtigkeit des hochdispersen Zinkweißes für die Lackindustrie hin.

Dr.-Ing. W. Drost, Leverkusen: „Über Farbpasten.“

Farbpasten sind Anreibungen von Farbkörpern mit Bindemitteln in einem Mischungsverhältnis, daß plastische, teigförmige Massen entstehen. Sie werden im wesentlichen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung streichfähiger Anstrichfarben verwandt, die man aus ihnen durch Verdünnen mit den gebräuchlichen Binde- und Lösemitteln herstellt.

Um quantitative Güteanforderungen für Farbpasten aufstellen zu können, was bisher aus Mangel an geeigneten Untersuchungsverfahren unterblieben ist, wurden mittels neu ausgearbeiteter Bestimmungsmethoden die wichtigsten Eigen-

schaften verschiedener leinöhlhaltiger Farbpasten untersucht und dabei gefunden, daß man diese praktisch ausreichend durch die Bestimmung der „Zähigkeit“, der „Elastizität“ und des „Fadenziehens“ wiedergeben kann. Die Zähigkeit wird bestimmt durch die Verformungsarbeit/Volumeneinheit, die ein in die Paste fallender Kegel leistet. Die elastischen Eigenschaften der Paste lassen sich in übernormal langer Fallzeit des Kegels erkennen. Unter dem Begriff Fadenziehen sind Adhäsions-eigenschaften zusammengefaßt, die wahrscheinlich auch mit dem Fließvermögen der Paste in engster Beziehung stehen und gemessen werden als Länge bis zum Abreißen des Fadens, der beim Herausziehen eines Kegels aus der Paste entsteht. Einwandfreie Pasten müssen glatt und geschmeidig sein, eine Zähigkeit von 80 bis 180 cm g/cm³ und eine Fadenlänge von 5 bis 20 mm aufweisen. Elastische Eigenschaften sind als nicht vorteilhaft anzusehen.

Die durch Bestimmung des minimalen Ölverbrauchs von Farbkörpern ermittelten Zahlen entsprechen nicht gleichen Zähigkeiten und lassen auch keine Rückschlüsse auf ein Verhalten bei höheren Ölgehalten zu. Der minimale Ölverbrauch gibt nur den Punkt an, an dem das Farbpulver gerade vom Öl benetzt wird. Die Anreibbarkeit und der Charakter der Pasten werden wesentlich von den Eigenschaften der verwandten Farbkörper und Leinöle bestimmt. Schlechte Pasten lassen sich durch gewisse Zusätze, wie Fettsäuren, Standöl, Aluminiumstearat, verbessern. Die Wirksamkeit der genannten Zusätze wird bei weitem durch ein neues „Benetzungsmitte“ übertroffen.

Die Erklärung Gardners für das unterschiedliche Verhalten durch verschiedene Grenzflächenspannung ist nicht erschöpfend. So ist kein Parallelismus zwischen der Grenzflächenspannung Öl/Wasser verschiedener Leinöle und ihrer Anreibbarkeit festzustellen. Auch die verbessernden Zusätze wirken auf die Grenzflächenspannung sowohl erhöhend wie erniedrigend, während die Anreibbarkeit durchweg verbessert wird. Die Zusätze scheinen als Schutzkolloide gegen eine Ausflockung des Farbkörpers, die in vielen Fällen durch die Eigenschaften des Farbkörpers oder des Bindemittels oder beider besonders begünstigt wird, zu wirken. Infogedessen werden die Farbkörperteilchen besser vom Bindemittel benetzt. Die besonders große Wirkung des „Benetzungsmitte“ kann durch seine Eigenschaft, als Schutzkolloid zu wirken und gleichzeitig die Grenzflächenspannung außerordentlich zu vermindern, erklärt werden.

Dr. J. F. Sacher, Düsseldorf: „Zur elektrolytischen Herstellung von Bleiweiß.“

Neuerdings lenken die elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung von Bleiweiß abermals die Aufmerksamkeit auf sich. Das in Deutschland durch das D. R. P. 391 692 geschützte, in Anaconda angewandte Verfahren nach E. A. Sperry liefert im Durchschnitt ein Gemenge von feinerem und gröberem Bleiweiß, bestehend aus Anteilen von basischem und neutralem Bleicarbonat. Auch die Arbeitsweisen nach R. S. Carreras (1927), A. Pamfilow und W. Jofimow (1928) sowie diejenige nach R. J. Frost (1929) bieten keine Gewähr, daß hierbei ausschließlich basisches Bleicarbonat entsteht. Die Ausführungen von J. F. Sacher¹) bezüglich der Schwierigkeiten bei der elektrolytischen Erzeugung von Bleiweiß finden unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes eine weitgehende Bestätigung. Aus den Gleichgewichtsbedingungen der für die Bleiweißbildung wesentlichen Reaktionen ergibt sich, daß eine Erhöhung der Kohlensäurekonzentration hauptsächlich die Bildung von neutralem Bleicarbonat bedingt, während eine allzu hohe Konzentration der Hydroxyl-Ionen die Entstehung von überschüssigem Blei-hydroxyd bzw. überbaschem Bleiweiß zur Folge hat. In carbonat- und bicarbonathaltigen Elektrolyten ist auch die Hydrolyse des Carbonat- und Bicarbonat-Ions von wesentlichem Einflusse. Eine Temperaturerhöhung bedingt eine Verschiebung der Gleichgewichte, wobei die Konzentration der OH⁻-Ionen und die Menge des frei gewordenen CO₂ steigt. Die Überführung von PbCO₃ durch Hydrolyse in 2PbCO₃ · Pb(OH)₂ nach der Gleichung



¹⁾ Farben-Ztg. Bd. 16, Nr. 45 [1910/11].

ist auf Grund zahlreicher Versuche von J. F. Sacher wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit technisch nicht verwertbar. Die Erfahrungen haben gelehrt, daß die elektrochemischen Methoden die Zuverlässigkeit des Kanimerbleiweißverfahrens bis jetzt bei weitem nicht erreicht haben. —

Dr. J. F. Sacher, Düsseldorf: „Über neue Rostschutzfarben als Ersatz für Bleimennige.“

Die als anerkannte Rostschutzfarbe verwendete Bleimennige hat den Nachteil, giftig, wenig ausgiebig und in streichfertig angeriebenem Zustand unbegrenzt lange lagerbeständig zu sein. Der rote Farbenton wirkt störend und erschwert die rechtzeitige Entdeckung etwa auftretender Rostflecke. In dem Arcanol, auch Graubleimennige genannt, ist der Bleimennige ein beachtenswerter Konkurrent erstanden.

Die Tropisco-Farbenanstriche, eine ölfreie Schutzfarbe, sind vollkommen giftfrei, lichtecht, wasser- und luftdicht, widerstandsfähig gegen Seewasser, Heißdampf, Rauchgase, Säuredünste, kältebeständig und vertragen Hitzegrade bis zu 200 bzw. 250°. Ein Anstrich mit Tropisco-Aluminiumfarbe widersteht Temperaturen bis 400°. Die Tropisco-Farben stellen sich im Gebrauche viel billiger als Bleimennige und liefern härtere Anstriche als diese. Da sie keinerlei Hautbildung wie etwa die Ölbleifarben verursachen, so finden auch keine Verluste beim Gebrauche statt. Die Ausgiebigkeit beträgt 20 bis 30 m² für 1 kg. Die Streichbarkeit, Trockendauer, Deckfähigkeit, Elastizität, Haftfähigkeit und Haltbarkeit sowie der Glanz der Anstriche wie auch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Ammoniakgas und schweflige Säure sind hervorragend gut. Der in Deutschland und England geschützten Bezeichnung „Tropisco“ entspricht die in allen anderen Staaten geschützte Bezeichnung „Tropic“. —

X. Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie. Vorsitzender: Oberstudiendirektor Dr. Keiper, Krefeld.

Sitzung vom 12. Juni (etwa 220 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Vorsitzender: Dr. Keiper, Krefeld, Stellvertreter: Dr. Beil, Höchst, Schriftführer: Dr. Götz, Elberfeld, Kassenwart: Dr. Gensel, Leverkusen. Beisitzer unverändert. Beitragsfestsetzung Mk. 2,—.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. W. Frey, Freiburg, und E. Elöd, Karlsruhe (vorge tragen von W. Frey): „Über die Wirkung des Zinkchlorids als Katalysator bei der Celluloseveresterung.“

Die besondere Wirkung des Zinkchlorids bei der Celluloseveresterung ist in Arbeiten von E. Elöd und Mitarbeitern über die Herstellung von Fornylcellulosen auffallend in Erscheinung getreten. Eine Untersuchung des Zustandes des Zinkchlorids im Veresterungsgemisch erschien erwünscht, und es lag nahe, die vor einiger Zeit von Meerwein über die Anisolosäuren gemachten Beobachtungen auf solche Verhältnisse zu übertragen. Meerwein hatte den stark sauren Charakter bestimmter Neutralsalzlösungen in Wasser oder schwachen Säuren erkannt und die Bildung von Komplexsäuren dabei erwiesen.

Die Erforschung eines Formylierungsgemisches, das aus einer chlorwasserstoff- und zinkchloridhaltigen konzentrierten Ameisensäure bestand, erbrachte den einwandfreien Beweis für die Existenz von Komplexsäuren im Meerweinschen Sinne. Sie dürften in diesem Falle den Formeln $[ZnCl_3]H$ bzw. $[Zn^{Cl_6}]H$ entsprechen. Der Nachweis wurde durch Reaktionsgeschwindigkeits-, Löslichkeits-, Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen ermöglicht.

Die Stärke der Komplexsäuren konnte als solche nicht gemessen werden; es gelang jedoch mit Hilfe eines säurebeständigen Indikators, den Aciditätsgrad auf colorimetrischem Wege mit konzentrierter Schwefel- und Salzsäure zu vergleichen. Dabei ergab sich eine Parallele zwischen dem Aciditätsgrad dieser Säuren und ihrem Auflösungsvermögen für Cellulose.

Durch diese colorimetrische Verfolgung der Aciditätsverhältnisse der erwähnten Säurelösungen sowie der üblichen Veresterungslösungen erhält man einen deutlichen Hinweis dafür, daß allen Katalysatoren die saure Eigenschaft und damit ein mehr oder weniger großes Celluloselösungsvermögen gemeinsam ist. Damit wird die experimentelle Begründung für die von Knövenagel gesuchte und von Heuser ausgesprochene Ansicht über die Wirkung der Celluloseveresterungskatalysatoren gefunden. Diese besteht nicht etwa nur in der üblichen Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung als Funktion der Wasserstoffionen oder gar in der wasserabspaltenden Wirkung, sondern in der Hauptsache in ihrem spezifischen Celluloselösungsvermögen. In dem Zustand der beginnenden Lösung ist die Cellulose dann viel reaktionsfähiger.

Schließlich wird versucht, die celluloselösenden Eigenschaften der Wasserstoffionen bzw. der Komplexe in Zusammenhang mit dem Hydratationsvermögen der Ionen zu bringen und eine Parallele mit der Hofmeisterschen Reihe zu ziehen.

Aussprache:

Trogus: Die Veresterung scheint nicht allein von der Acidität und dem damit parallel gehenden Lösungsvermögen des Veresterungsmittels abzuhängen, da z. B. bei der Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bzw. Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Kaliumacetat die Bildung von vollkommen unlöslichen Faseracetaten erfolgt. Auch bei der bei —16° stattfindenden Fasernitrierung durch konz. HNO₃ gehen die Fasern nicht in Lösung. Die Wirkung des Katalysators im Veresterungsgemisch scheint zum großen Teil durch die Erhöhung des Quellvermögens bedingt zu sein, das der Katalysator dem Reaktionsmedium erteilt. — Weltzien: Es gibt leichtlösliche Acetate, die trotzdem wenig quellen und die nicht leicht entstehen. Dagegen ist in allen den Fällen, wo starke Quellung und daher Durchreagieren beobachtet wird, starke Acetylierungswirkung festzustellen. So ist Pyridin z. B. ein sehr starkes Quellungsmittel für Acetate. — Elöd.

Dr. W. Weltzien, Krefeld: „Wechselwirkung zwischen Faser und Farbstoff bei der substantiven Färbung.“

Seit langem wird eine klare Beziehung zwischen den kolloiden Eigenschaften der substantiven Farbstoffe und ihrem färberischen Verhalten gesucht. Manche Zusammenhänge, z. B. bzgl. Reibechtheit und Teilchengröße, sind erkennbar geworden, aber vollkommene Parallelen haben sich nicht ergeben. Insbesondere können Farbstoffe mit verschiedenen färberischen Eigenschaften nach den bisherigen Feststellungen ähnliche Dispersitätsgrade aufweisen.

Ein sehr feines Charakteristikum zur Beurteilung der färberischen Eigenschaften der substantiven Farbstoffe stellen die Unegalitätserscheinungen bei Kunstseiden dar. Die hier vorhandenen äußerst feinen Differenzierungen können dazu willkürlich geändert werden. Bekanntlich fallen die meisten blauen Farben wegen ihrer besonderen Ungleichmäßigkeit auf.

Schon früher wurde gezeigt, daß durch Vorquellung der Kunstseidenfasern mit 4%iger Natronlauge eine starke Verbesserung der Gleichmäßigkeit erreicht wird. Aber nur die Untersuchung der Färbevorgänge selbst, nicht die der Farbstofflösungen allein, führt zum Ziele. Die beim Färben aufziehende Farbstoffmenge muß gemessen und die Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren ermittelt werden: 1. Temperatur, 2. Salzkonzentration und 3. Zeit (Aufziehgeschwindigkeit). Andere Messungen, z. B. H-Ionenkonzentration, isoelektrischer Punkt usw., kommen erst später in Frage.

Zu 1. Frühere Versuche ergaben, daß die gleichmäßig aufziehenden gelben und roten Farbstoffe maximal schon bei etwa 50 bis 70° aufziehen, während die unegalen blauen dies erst bei etwa 80 bis 100° tun.

Zu 2. Die nach einer halben Stunde aufgezogene Farbstoffmenge steigt mit steigenden Salzzusätzen; entsprechend wird auch die Färbung tiefer. Naturgemäß treten die größten Änderungen im Aussehen der gefärbten Faser beim Aufziehen der ersten Farbstoffmengen, also bei niederen Salzzusätzen, auf, während beim Aufziehen größerer Farbstoffmengen, also bei hohen Salzzusätzen, nur geringe Differenzen feststellbar sind. Die colorimetrische Untersuchung läßt aber auch beim Auf-

ziehen größerer Farbstoffmengen noch deutliche Differenzen erkennen (adsorptive Vorgänge beim Aufziehen).

Die Abhängigkeit der aufgezogenen Farbstoffmenge vom Salzzusatz lässt sich unter konstanten Arbeitsbedingungen in charakteristischen Kurven graphisch darstellen; man kann daran feststellen, daß die ohne Salzzusatz oder bei geringen Salzzusätzen erheblich aufziehenden Farbstoffe zur Gruppe der gleichmäßig färbenden Farbstoffe gehören, während im Gegensatz dazu die unegale Blaus ohne Salz fast gar nicht aufziehen. Beim Vergleich verschiedener Fasern mit ein und demselben Farbstoff, z. B. Brillantbenzoblaub 6 B, das außerordentlich empfindlich auf feinere Differenzen reagiert, ergeben sich für verschiedene Kunstseiden charakteristische Färbekurven (Erkennung des Einflusses gewisser Vorbehandlungen der Fasern).

Die Färbekurven von gebleichter Baumwolle, Kupferseide und Viscoseseide überkreuzen sich, d. h. ohne Salzzusatz ist bei Ausfärbung in getrennten Bädern das Aufziehvermögen derart, daß gebleichte Baumwolle am stärksten zieht, dann folgt Kupferseide, und am schwächsten zieht Viscoseseide. Das Verhältnis kehrt sich bei steigendem Salzzusatz um; bei hohen Salzzusätzen zieht Viscoseseide am stärksten, dann folgt Kupferseide und zuletzt Baumwolle.

Zu 3. Die Aufziehgeschwindigkeit ist noch nicht genügend quantitativ gemessen worden. Eine Faser, die eine erheblich größere Aufziehgeschwindigkeit aufweist als eine andere, bewirkt, daß die Farbstoffkonzentration in der Flotte so rasch sinkt, daß für die Faser mit langsamem Aufziehvermögen nicht mehr viel Farbstoff übrigbleibt. Man darf die aus den färberischen Eigenschaften der Einzelfasern gezogenen Schlüssefolgerungen nicht ohne weiteres auf die Färberei von Mischwaren übertragen. Andererseits kann man aus der Auseinanderlegung der verschiedenen Färbefaktoren eine exakte Grundlage für die experimentelle Beherrschung der substantiven Färbevorgänge schaffen. —

Aussprache:

Elöd: Man sollte den Einfluß von Temperatur, Salzzusatz und Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme auch mit Bezug auf Dispersitätsgrad der Farbstoffe und Quellung der Kunstseiden ermitteln; das kann vielleicht an Querschnitten von Seidenfäden oder an Filmen bzw. Folien studiert werden. — Die an Filmen feststellbaren Unegalitäten könnte man vielleicht auf Quellungserscheinungen zurückführen, indem man z. B. derartige Filme topchemisch acetyliert und die acetylierten Schichten durch Anfärbungen sichtbar macht. — Krais: möchte die Vorbehandlung von Baumwolle mit verdünnter NaOH nicht ohne weiteres als für die Praxis ungängbar bezeichnen, weil sie dazu dienen kann, kleine Unegalitäten zu vermeiden. — Votr. teilt auf Anfrage mit, daß die Versuche bei 70° stattgefunden haben. — Die von Elöd vorgeschlagenen Versuche sind ausgeführt worden; einwandfreie Schlüssefolgerungen sind nicht möglich. — Müller.

Dr. K. Götz, Elberfeld: „Leinölschichte und Viscoseseide.“

Im Jahre 1908 erhielt Boyeux unter Nr. 198 935 ein Patent, das hauptsächlich das Schlichten von Naturseide mit Leinöl, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, betraf. Das zuerst wenig beachtete Patent wurde mit zunehmendem Eindringen der Kunstseide in die Webereien später in großem Maßstabe angewandt. Leider führte die Leinölschichte auf Viscoseseide mitunter zu schweren Schädigungen der Faser, die sich in Morschwerden, schlechter Färbbarkeit und anderen Umständen auswirkte. Die Leinölschichte wird entweder in einem organischen Lösungsmittel gelöst oder mit einem Emulgator in Wasser verteilt. Grundbedingung für gute Schichte ist einwandfreie Oxydation, wodurch eine Filmbildung eintritt. Die Oxydation wird entweder hervorgerufen durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von geeigneten Katalysatoren, sie kann jedoch auch durch ozonisierte Luft erzeugt werden (Gammaverfahren). Als Katalysator wurde früher meist Mangan, heute häufiger Blei verwendet. Nach den Arbeiten von D'Ans verläuft die Oxydation in zwei Phasen: erstens Filmbildung (innerhalb der ersten 24 Stunden), zweitens Abbau des Leinölmoleküls. Als Abbauprodukte treten

in der Hauptsache instabile Körper vom Peroxydtypus auf, die selbst kräftige Oxydationsmittel sind und zur Oxyzellulose führen können. Schädlich sind andererseits die beim Abbau entstehenden Säuren, in erster Linie die Ameisensäure. Ferner entsteht Formaldehyd. Beim Lösungsverfahren dringt die Schichte gleichmäßig in den Querschnitt ein, beim Emulgierungsverfahren ist nur ein sehr wenig tiefes Eindringen wahrzunehmen. Weiße Wolle ergibt mit Leinölschichte bei der alkalischen Abkochung Gelbfärbung durch Sulfidbildung mit dem Katalysator. Festigkeitsmessungen an Viscoseseide, die vor drei Monaten geschlichtet war, ergaben nach dem Abkochen nur unwesentliche Verluste, man kann also nicht entscheiden, ob Lösungs- oder Emulsionsschichte vorteilhafter sind. In einem Falle führte jedoch eine Lösungsschichte dauernd zu starker Faserschädigung. Diese Schichte reagierte stets stark sauer und enthielt als Katalysatoren Blei und Mangan. Ein Festigkeitszuwachs durch die Schlichtung wurde entgegen vielen Behauptungen in keinem Falle gefunden. Avivage und Aschengehalt haben keinen Einfluß auf die faserschädigende Wirkung des Leinöls. Dagegen führt Schwefel merkwürdigerweise nur bei den Emulsionsschichten, nicht jedoch bei den Lösungsschichten zur Faserschädigung. Faserschädigend wirkt ferner hoher Kupfer- und Eisengehalt sowie nicht ausgewaschene Säure. Bei der in den Kunstseidenspinnereien geübten peinlichen Betriebskontrolle ist die Anwesenheit von Metallen, Schwefel sowie Säure wohl zu 100% ausgeschlossen. Es ist viel leichter möglich, daß Metalle in der Schichte vorhanden sind. Der Nachweis eines Metalls im Falle einer Faserschädigung beweist nichts über seine Herkunft. Es ist dringend erforderlich, daß der Angelegenheit von weiteren Kreisen Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Aussprache:

von Lippmann: bezweifelt den schädigenden Einfluß der bei der Zersetzung der Leinölschichte gebildeten organischen Säuren auf die Kunstseide. — Kauffmann: Auch Leinölpräparate schädigen zunächst die Kette, schließlich auch den Schuß von Baumwolle, die saure Reaktion annimmt. — Zart: Als Abbauprodukte auftretende organische Säuren können kaum für die Schädigung verantwortlich sein, denn das Maß der Einwirkung ist viel zu gering dazu. Als Hauptursache kommen vielleicht metallische Sauerstoffüberträger in Frage, die Oxyzellulose bilden und die Faser morsch machen. Örtlich begrenzt vorkommende Metallteilchen können schwer schädigen; der analytisch gefundene Metallgehalt braucht also nicht hoch zu sein. — Die Beobachtung, daß Leinölschichte aus Lösung die Faser durchdringt, aus Emulsion sich nur oberflächlich anlagert, lässt bei letzterer einige Vorteile vermuten. Die Bedeutung der Leinölschichte für die Weberei ist so groß, daß sie trotz der Schädigungen noch nicht entbehrt werden kann. — Faust: Der Dispersitätsgrad des Metallkatalysators ist von größter Bedeutung für das Maß der Schädigung. Geringe Mengen von Fe_2O_3 führen bei feinster Verteilung zu starken Schädigungen. — Larsen: Prof. Raaschou und Red. haben gezeigt (Journ. Ind. and Industr. Chem., Sept. 1928), daß Baumwolle durch Waschen mit Seife in hartem Wasser große Faserschädigung durch Inkrustation mit den fettsauren Salzen der Härtelbinder erleidet. E. Norlin und Mitarb. haben weiter festgestellt, daß speziell die Inkrustationen durch Kalk- und besonders Mg -Salze der ungesättigten Fettsäuren beim Trocknen große Festigkeitsverluste (durch Oxydation) bewirken. — Kertesz: In einzelnen Fällen kann die Methode, Baumwolle unter Zuführung von Luft mittels Körtingschen Injektors 2 bis 3 Stunden zu dämpfen, für die Stabilitätsprüfung von Bedeutung sein. Sie weist u. U. festigkeitsschädigende Stoffe, die sich sonst erst nach 2 bis 3 Jahren bemerkbar machen, sofort nach. — Krais: Kupferseide verhält sich organischen Säuren gegenüber wesentlich günstiger als Viscoseseide. Red. hält die Behandlung einer hochwertigen Textilfaser mit einem metallischen Sikkative enthaltenden Leinölfirnis für verfehlt und den Nachweis kleiner Metallmengen durch NaS innerhalb der Faser bei der Lösungsschichte für nicht ganz stichhaltig. Leinöl, selbst in organischen Lösungsmitteln gelöst, dringt wahrscheinlich nicht ins Innere der Faser. Die Metalle werden wahrscheinlich erst in Form ihrer wasserlöslichen Salze ein-

dringen können. — **Weltzien**: Die meisten Schädigungen treten sehr bald ein. Immerhin ist auch hier die Zeitreaktion charakteristisch. Die Fäden sind oft vollkommen geschädigt, was gegen eine Metallanhäufung an bestimmten Stellen spricht. Das Auftreten ganz verschiedener Dehnbarkeiten spricht dafür, daß auch die Filmbildung usw. eine Rolle spielt. — **Baier**: Bei durch Bleichen geschädigten Kunstseidegeweben waren die Schäden fast stets auf der (vorerher geschlichteten) Kette zu finden, nicht am Faden. An geschädigten Stellen konnte man eine braune Ölschmiere feststellen, in der unterm Mikroskop Metallsplitter zu erkennen waren, die meist Fe, z. T. auch Cu-Reaktion zeigten. — **Flöd**.

Prof. Dr. E. Elöd, Dr.-Ing. W. Frey und Dipl.-Ing. H. Emmerich: „*Verseifungsversuche an Acetylcellulosen*“ (vorgetragen von Prof. Elöd, Karlsruhe).

Die Geschwindigkeit der Verseifung von Acetylcellulosen mit wässrigen Alkalilösungen in heterogenen Systemen entspricht wohl den Gesetzen einer monomolekularen Reaktion (Kita, Sakurada und Nakashima), ebenso wie dies z. B. in einer gemeinsam mit A. Nada ausgeföhrten Arbeit bei der Denitrierung von Chardonnetseide gefunden wurde, unzweifelhaft weist aber ein derartiger Vorgang von topochemischem Charakter nur scheinbare, rein formale Gesetzmäßigkeiten auf. Neben Quellungsmitteln beeinflußt in beiden Fällen vor allem die Wahl der Korngröße der Celluloseester bzw. der Titer der Kunstseidenfäden die Diffusionsgeschwindigkeit und somit die Geschwindigkeit der Verseifung. (Abweichungen von obiger Gesetzmäßigkeit wurden bisher nicht gedeutet.) Es müßte also mit abnehmender Korngröße dieser Einfluß mehr und mehr zum Verschwinden gebracht werden und beim Verseifen z. B. der Acetylcellulose in gelöstem Zustand, also im homogenen System, völlig verschwinden. Aber auch dabei, z. B. beim Verseifen der Acetylcellulose in Dioxanlösungen, ist die Gesamtreaktion aus mehreren Teilvorgängen zusammengesetzt und so in ihrer Geschwindigkeit von dem langsamsten dieser abhängig. Ob eine befriedigende Trennung der einzelnen Stufenreaktionen möglich ist, scheint zweifelhaft.

Die Verfolgung der Verseifungsgeschwindigkeit von pulverförmiger Acetylcellulose mit wässrigen Alkalilösungen in Abhängigkeit von der Korngröße zeigte, daß nur bei weitgehender Regelmäßigkeit dieser reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Bei der homogenen Verseifungsreaktion ergab sich eine Gesetzmäßigkeit, die formal auf einen bimolekularen bzw. trimolekularen Verlauf schließen ließ. Der Temperaturkoeffizient zeigte beim Arbeiten im heterogenen System Werte von etwa 1,5, in homogenen Systemen solche, die über 2 lagen. Bei letzteren ist die Mikroheterogenität der Systeme zu berücksichtigen. Als Lösungsmittel dienten Aceton, Dioxan und Pyridin, die mit Wasser (für das Alkali) in jeweils zulässigen Verhältnissen versetzt waren. Die Verseifung erfolgt in den homogenen Systemen weitgehend reproduzierbar und ermöglicht u. a. eine rasch und leicht ausführbare, quantitative Acetylbestimmung sekundärer löslicher Acetylcellulosen.

Aussprache:

Kauffmann: Die Verseifung von Acetatseide läuft, wie mathematisch abgeleitet werden konnte, von einem gewissen Zeitpunkt ab als Reaktion 2. Ordnung. Zuerst, vermutlich im Stadium der Quellung, vollzieht sie sich in nicht näher definierbarer Weise. — **Faust**: weist auf den notwendig zu untersuchenden Einfluß des Micellenzustandes auf die Verseifung hin. — **Krüger**: Auch bei Arbeiten im homogenen System ist die Celluloseacetat-Verseifung recht kompliziert, 1. weil es sich um eine Stufenreaktion handelt, 2. weil der acetonlösliche Cellit oder die Acetatseide ein Gemisch von Acetylierungsstufen sind. Das Zustandekommen mono-, bi- oder trimolekular berechneter Geschwindigkeitskonstanten bei Verseifungen in homogenen oder heterogenen Systemen ist nur scheinbar. — **Trogus**: K. Hess und Shahid haben bei Triacetylcellulose und Cellit die homogene Verseifung in Dioxan-Alkohol-Wasser bei Gegenwart von Ammoniak näher untersucht. Dabei ist die Verseifungsgeschwindigkeit etwa $1/10$ bis $1/15$ geringer. Man findet etwa eine bimolekulare Reaktion, doch durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit mit

steigender Acetylcellulosekonzentration ein Maximum, die Verseifungsgeschwindigkeit steigt pro 10° Temperaturerhöhung etwa auf das Doppelte. Eine Komplikation liegt auch darin, daß es zwei verschiedene Celluloseacetate gibt, die reversibel ineinander umwandelbar sind in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel.

Dr. H. Fikentscher und Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen a. Rh.: „*Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei hochmolekularen Substanzen*.“

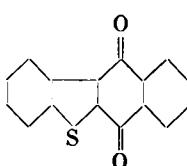
Nachdem der Zustand der hochmolekularen Substanzen in seinen wesentlichen Punkten durch zahlreiche Arbeiten in den letzten Jahren aufgeklärt ist, wendet sich das Interesse der Struktur dieser Substanzen in gelöstem Zustand zu. Hier bestehen noch zwischen den das Gebiet bearbeitenden Forschern gewisse Meinungsverschiedenheiten. Es handelt sich um die Frage, in welchem Maße man die Viscosität zur Bestimmung des Molekulargewichtes heranziehen kann, und welche Formeln hierfür gültig sind. Auf alle Fälle hat man von der Einsteinischen Viscositätsgleichung auszugehen und zu versuchen, wenigstens qualitativ die durch die extreme Molekülform und durch die starke Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel hinzukommenden Komplikationen in Betracht zu ziehen. Es werden einige solcher Möglichkeiten diskutiert. Die zweite noch strittige Frage ist die, in welchem Maße Micellbildung auch im gelösten Zustand der hochmolekularen Substanzen vorhanden ist. Das heute vorliegende Material zeigt an, daß die Verhältnisse in diesem Punkte außerordentlich stark von der Natur der gelösten Substanz und von der Länge der Hauptvalenzketten abhängt, so daß man allgemeine Aussagen über das Verhalten der hochmolekularen Substanzen derzeit noch nicht machen kann.

Aussprache:

von Lippmann: Zu dem Satz des Vortr., die Viscosität von Kunstseide sei deshalb geringer als die von Baumwolle, weil Kunstseide zur Erzielung konzentrierter Spinnlösungen weiter abgebaut zu sein pflege, ist zu bemerken: 1. Spinnlösungen sind nie so konzentriert, wie sie entsprechend der Löslichkeit der betr. Cellulose sein könnten; die Cellulose braucht also deswegen nicht so weit abgebaut zu sein. 2. Die Viscosität einer Kunstseide darf nicht verwechselt werden mit der der Baumwolle, aus der sie hergestellt wurde; letztere aber liefert die Spinnlösung. Eine Kunstseide ergibt bei Wiederauflösung nie eine ebenso hohe Viscosität, wie sie vorher die Baumwolle zeigte. Das Lösen allein führt in diesem Fall zu einem weiteren Abbau. — **K. H. Meyer, Staudinger**.

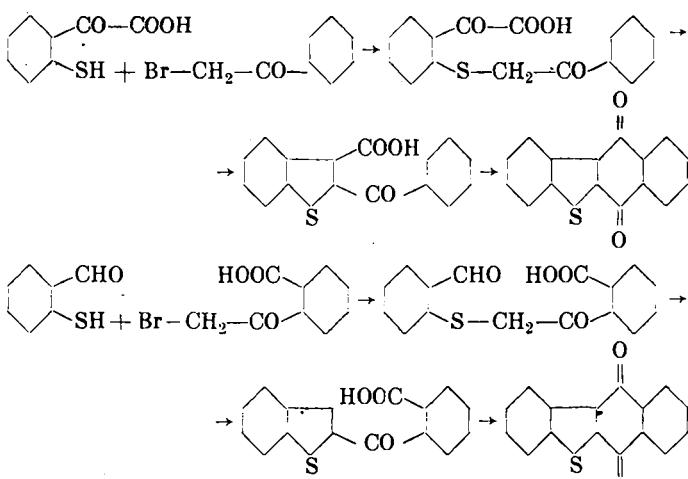
Prof. Dr. F. Mayer, Frankfurt a. M.: „*Schwefelhaltige Chinone als Käulenfarbstoffe*.“

Die Grundverbindung der von mir in Gemeinschaft mit Mombour, Lassmann, Werner, Landmann, Günther und Schneider hergestellten zahlreichen neuen Verbindungen, in welchen Benzolreste im Anthrachinon durch Thionaphthenreste ersetzt sind, ist das 2-3-Benzo-5-6-thionaphthenylchinon:



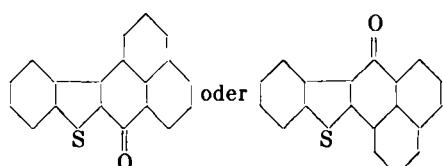
(„Benzothiophanthrenchinon“).

Darstellungsmethoden: 1. Kondensation von Thionaphthen-2,3-dicarbonsäureanhydrid und Derivaten mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Substitutionsprodukten. 2. Kondensation von Phthalsäureanhydrid und Derivaten mit Thionaphthen und Derivaten. 3. Kondensation von o-Mercaptobenzoylameisäuren bzw. o-Mercaptoaldehyden mit ω -Halogenketonen bzw. deren Carbonsäuren;

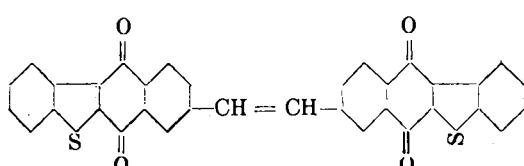


Die so erhaltenen Chinone sind gelb und mit Hydrosulfit verküpfbar. Schon die einfachen Chinone ziehen — im Gegensatz zu Anthrachinon — auf Wolle in gelben bis orangenen Tönen von guter Echtheit.

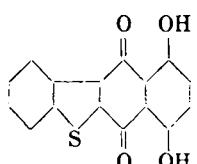
Mit Glycerin und Schwefelsäure lassen sich benzanthonartige Verbindungen:



erhalten, welche in der Alkalischmelze in blaue Perylenfarbstoffe übergehen. Weiter kann das Anthraflavonanaloge erhalten werden.

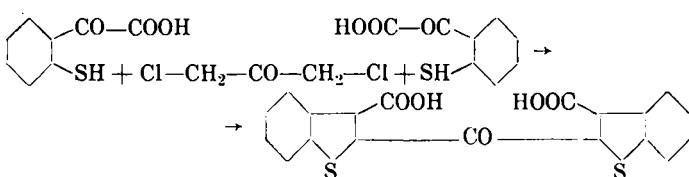


Auch Oxyderivate wurden gewonnen, z. B. mit Hydrochinon in der Aluminiumchlorid-Kochsalzschmelze:

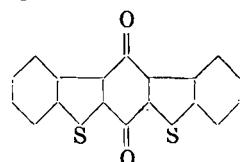


Aus dieser Verbindung wurde durch Umsetzung mit p-Toluidin und nachfolgende Sulfurierung ein dem Chinizaringrün analoger saurer Wollfarbstoff erhalten.

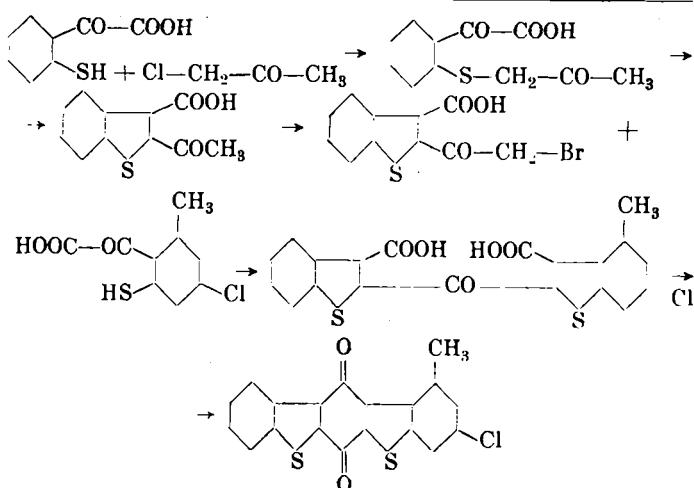
Kondensiert man nach Methode 3 z. B. o-Mercaptobenzoylameisensäure mit einem Dihalogenketon:



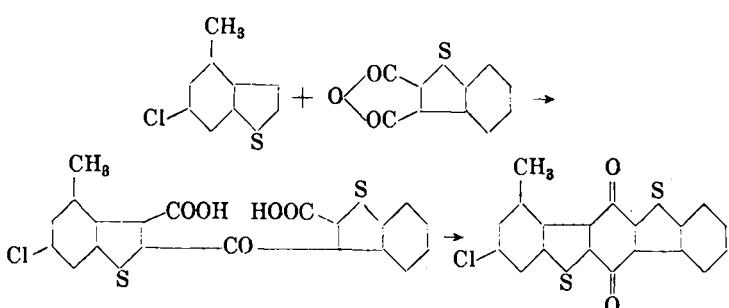
so entsteht eine Dicarbonsäure. Diese läßt sich in das Dithionaphthlenchinon, einen orangenen Wollküpfenfarbstoff von guten Echtheitseigenschaften, verwandeln. Unsymmetrisch



substituierte Dithionaphthlenchinone lassen sich nach folgendem Schema erhalten:



Endlich gelingt es durch Kondensation von Thionaphthen-2,3-dicarbonsäureanhydrid und Derivaten mit Thionaphthen und seinen Abkömmlingen, isomere Dithionaphthlenchinone von folgender Konstitution zu gewinnen:



Die beschriebenen Reaktionen sind durch Patente geschützt.

Sitzung vom 13. Juni (etwa 150 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Prof. Dr. P. Krais, Dresden, Bericht über die Tätigkeit der Echtheitskommission (vgl. Geschäftsbericht des Vereins, Seite 546).

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. P. Krais, Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie, Dresden: „Fehlererscheinungen bei der Mercerisation von Baumwollgarnen.“

Bei der Verarbeitung mercerisierter Makogarne zu Damenstrümpfen treten hauptsächlich drei Fehler auf, die meist erst nach dem Färben in Erscheinung treten:

1. Einzelne hellere oder dunklere Stellen, die oft nur über 10 bis 20 Maschen eines Fadens, also in der Querrichtung, verlaufen; 2. hellere und dunklere Partien in Form von Ringeln von etwa 1 bis 2 cm Breite, manchmal auch enger; 3. Absätze, indem z. B. die obere Hälfte eines Strumpfes heller, die untere dunkler erscheint, wobei an der Grenze zwischen beiden stets ein Knüpf zu finden ist.

Die Ursachen für diese Fehler können verschiedenartig sein. Wenn sie im Spinnmaterial selbst liegen, läßt sich dies durch Vergleichung der Stapschabilder der heller und dunkler erscheinenden Garnpartien nachweisen. Längere, besser ausgekämmte Baumwolle gibt nach der Mercerisation eine tiefere Färbung. Dies kame hauptsächlich für den dritten Fehler in Frage. Der erste Fehler kann durch Ungleichmäßigkeit (sog. „Schnittigkeit“) in der Drehung oder Zwirnung des Garnes veranlaßt sein. Der Drall wirft sich hauptsächlich auf die dünnen Stellen des Garns, diese werden schärfer gedreht und erscheinen dunkler. Dieser Fehler läßt sich meist daran erkennen, daß die Erscheinung „spiegelt“, d. h. in einem Winkel betrachtet heller, in einem anderen dunkler aussieht als der Grund. — Eigentliche Mercerisationsfehler können entweder auf ungleichmäßiger Mercerisation (mangelhafter Netzung, z. B. infolge teilweisen Austrocknens

des ausgekochten Garnes vor der Tränkung mit Lauge) beruhen oder auf ungleichmäßiger Austrocknung der Garne an der Luft, ehe sie in den Trockenapparat kommen. Ungleichmäßige Mercerisation läßt sich nachweisen 1. unter der Ultralampe, wo nicht mercerisierte Stellen viel heller aussehen als das mercerisierte Garn gleicher Nummer und Drehung (bei gefärbtem Material wird die Farbe vorher mit alkalischem Hydrosulfit entfernt); 2. durch mikroskopische Beobachtung der Einzelfasern. Es werden 1000 bis 1200 Einzelfasern geprüft und je nach ihrem Aussehen (Vortr. zeigt die betr. Mikrophotographien) als sehr gut, gut, mittel und schlecht bzw. gar nicht mercerisierte notiert. Bei tadellos mercerisiertem, besonders fein gekämmtem Garn findet man bis 93% sehr gut und gut mercerisierte Fasern, in der Regel beträgt der Prozentsatz 70 bis 80%. Bei mercerisierter Stückware ist er niedriger. Der andere Fehler beruht nicht auf der Mercerisation selbst, sondern auf verschiedenem Trocknen. Schon E. Knecht hat nachgewiesen¹⁾, daß Baumwolle, die nach dem Mercerisieren lufttrocken gemacht und dann gefärbt wurde, 3% Benzopurpurin 4 B aufnimmt, während sie nach dem Trocknen bei 110° nur noch 2,5% aufzunehmen vermag. Dieser Unterschied tritt aber nicht in Erscheinung unter der Ultralampe, und es ist interessant, daß die tiefere Anfärbung des an der Luft getrockneten Garns auch dann noch auftritt, wenn man das Garn nachher bei 110° getrocknet hat. Die Form der Entquellung, die beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur entstanden ist, bleibt also bestehen. Also wenn man z. B. einen solchen ringligen Strumpf (der Fehler führt meist zu dieser Erscheinung) abzieht, bei 100° trocknet und nach sorgfältigem Netzen wieder auffärbt, erscheinen die Ringel wieder. Nur durch nochmalige Mercerisation lassen sich diese Fehler aufheben. — Die vielfach übliche Methode der Mercerisationsprüfung mittels Chlorzinkjodlösung und nachfolgendem Auswässern versagt hier vollständig, was insofern erklärlich ist, als diese Reaktion eben auch auf den Unterschieden der Entquellungsform beruht. —

Aussprache:

Keiper.

Prof. Dr. P. Krais, Dresden: „Vorführung eines neuen Apparats zur Bestimmung der Festigkeit und Dehnung von Einzelfasern und Garnen.“

Der seit etwa zehn Jahren von der Firma Hugo Keyl in Dresden unter dem Namen „Deforden“ in den Handel gebrachte, vom Vortr. erdachte Apparat für Einzelfasern hat sich gut eingeführt und ist jetzt in nahezu hundert Exemplaren in Forschungsinstituten, Prüfämtern und Fabrikslaboren im Gebrauch, hauptsächlich für Wolle und Kunstseide. Der Wunsch, den Apparat auch für Garne brauchbar zu machen und hauptsächlich eine automatische Aufzeichnung der Belastung und Dehnung zu erreichen und den Anteil der elastischen Dehnung an der Gesamtdehnung festzustellen, hat Dr. G. Krauter und Dipl.-Ing. H. Weinges zur Konstruktion eines neuen Apparates auf der Grundlage des alten geführt, der ebenfalls von der Firma Hugo Keyl angefertigt wird, mit mehreren anderen Textilprüfapparaten in der ACHEMA VI ausgestellt ist und dessen erste Ausführung Vortr. zeigt. Der Apparat ist für Fasern bis zu etwa 50 g, für Garne bis 500 g Zerreißfestigkeit eingerichtet. —

Aussprache:

Weltzien, Böhme. — Vortr. teilt auf Anfrage mit, daß die bei dem früher von ihm konstruierten Apparat benutzten Vorrichtungen zum Arbeiten in Flüssigkeiten auch bei dem neuen Apparat verwendbar sind, daß der neue Apparat M. 2200,— kostet, und daß bisher Funktionsstörungen nicht beobachtet worden sind.

Dipl.-Ing. M. Münch, Krefeld: „Die schutzkolloide Wirkung hochsulfonierte Öle gegenüber Metallsalzlösungen und Ölemulsionen.“

Es hat sich gezeigt, daß hochsulfonierte Öle nicht nur als Schutzkolloide gegen die Ausflockung von Kalk- und Magnesiaseifen im Wasch- und Spülprozeß vorteilhaft verwendet werden

können, sondern diese schutzkolloide Wirkung auch gegenüber einer Reihe anderer Metallsalze besitzen. Durch geringe Zusätze von „Intrasol“ (hochsulfonierte Öl) kann beim Arbeiten mit Soda das Ausflocken von basischem Zinkcarbonat, Ferrocyanat bzw. basischem Ferricarbonat und von basischem Kupfercarbonat hintangehalten werden. In ätzalkalischer Flotte können Eisenhydroxyd, Manganhydroxyd und Kupferhydroxyd in Lösung gehalten werden. Bei Zusätzen von Schwefelnatrium bewirkt Intrasol die Entstehung der Sulfide in kolloider, filtrierbarer Form, was praktisch beim Färben mit Schwefelfarbstoffen verwertet werden kann. In ruhendem, eisenhaltigem Wasser verhindert Intrasol die Bildung von unlöslichem „Rost“ bei längerem Stehen. Endlich können Metallsäifen des Zinks, des Eisens, des Kupfers, des Bleies in „löslicher“ Form gehalten werden.

Man kann also auf diese Weise in der Textilveredelung die Abscheidungen unlöslicher Metallverbindungen auf dem Textilgut verhindern. Bei der dargelegten Wirkung des Intrasols handelt es sich gewissermaßen um ein „Auffangen“ von unlöslichen Metallverbindungen in statu nascendi und um eine Stabilisierung des so entstandenen kolloiden Zustandes.

Die Wirkung des Intrasols ist abhängig von Anion und Kation der betreffenden Metallsalzlösung und des Fällungsmittels. Die Umsetzungsreaktionen an sich werden dabei nicht beeinflußt; die Oxydation von Eisen-2-salzen in Eisen-3-salze, von Mangan-2-verbindungen in die entsprechenden Mangan-3-salze, der Übergang von Kupferhydroxyd in schwarzes Oxyd wird durch Intrasol nicht aufgehalten, wie die Änderung der Farbtöne in den klaren Flotten beweist.

Bei Zugabe von Säuren zu Seifenlösungen kann Intrasol das Ausscheiden flockiger oder öliger Fettsäure verhindern. Textilmaterialien, die von der Wäsche her noch Seifenreste enthalten, zeigen bei Verwendung von Intrasol keine Fettsäureabscheidungen in sauren Flotten.

Die oben beschriebene Wirkung des Intrasols erstreckt sich auch auf die flüssigen Kolloide, wie sie die in letzter Zeit in der Kunstseidenveredelung in größtem Maße verwendeten Ölemulsionen darstellen. Ein Intrasolzusatz kann solche Emulsionen vor dem Aufräumen bzw. vor dem Zerfall des kolloiden Systems schützen, der durch mancherlei Einflüsse (durch Elektrolyte, mechanische Bewegung, atmosphärische Einwirkung usw.) eintreten kann.

Aussprache:

Krais, Böhme, Beck, Kertesz, Rassow. — Lange: schlägt die Anwendung von schutzkolloid- und dispergiert-wirkenden Mitteln vor. — Bertsch: Der zur Demonstration benutzte Körper ist keineswegs einheitlich und genau erforscht, man vermutet nur, daß es eine wahre Sulfosäure ist. Höchstwahrscheinlich übt aber eine reine monomolekulare Sulfosäure kaum eine Schutzwirkung aus; außer der Bindung $C-SO_3H$ spielen sicher noch andere Faktoren eine Rolle. — Braß: Die unrichtige Bezeichnung z. B. der Türkischrotöle als „sulfonierte Öle“ trifft ohne Zweifel auf die vom Vortr. besprochenen Öle zu, wenn es sich um echte aliphatische Sulfosäuren mit C-S-Bindung handelt. Auch Naphthalinsulfosäuren enthalten ja bekanntlich schutzkolloide Wirkungen. — Schrauth: Der technische Effekt ist von der chemischen Konstitution abhängig; die ausschließliche Abhängigkeit von der C-S-Bindung würde sich u. U. durch Untersuchungen an der wahren Cetyl-sulfosäure und dem esterartigen Sulfurierungsprodukt des Cetylalkohols beweisen lassen, die beide noch fettartigen Charakter besitzen.

Prof. Dr. H. Kauffmann, Reutlingen: „Zur Kinetik der Chlorbleiche.“

Wie bei jedem chemischen Vorgang, so sind auch beim Bleichen Energieinhalt und Reaktionsgeschwindigkeit auseinanderzuhalten. Der Energieinhalt einer Bleichflotte ist durch den Gehalt an aktivem Chlor gemessen, und somit regelt entgegen der üblichen Meinung dieser Gehalt keineswegs den Bleichverlauf und den Faserangriff. Diesen Faktor bildet die Reaktionsgeschwindigkeit, welche unter dem Einfluß von Katalysatoren und anderen Umständen auch bei gleichem Gehalt an aktivem Chlor sehr stark wechseln kann und, abgesehen

¹⁾ Vgl. Referat in Lehn's Färberztg. 1908, 323.

von der mechanischen Struktur des Bleichgutes, allein den Bleicheffekt festlegt. Vortr. hat deshalb gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern zunächst die Selbstersetzung der Bleichflotten studiert. Experimentelle Schwierigkeiten ließen sich durch Heranziehen von Barytbleichlaugen beheben. Die Selbstersetzung verlief als Reaktion zweiter Ordnung, wobei die Geschwindigkeitskonstante umgekehrt proportional dem Alkaligehalte war und durch Neutralsalze sich erhöhte. Wesentlich verwickeltere Verhältnisse zeigten sich, als die Einwirkung auf Baumwollcellulose untersucht wurde. Außer den Komplikationen, wie sie von Vorgängen in einem heterogenen System zu erwarten waren, traten noch andere auf, die in der Eigenart der Bleichflotte begründet sind. Bleichflotten, etwa alkalische Natriumhypochloritlösungen, greifen in dem Maße, als sie mit Säure versetzt werden, die Baumwolle immer stärker an; die Faserschädigung schwächt sich aber nach Überschreiten eines Maximums wieder ab, um im sauren Gebiet praktisch zu verschwinden. Theoretisch muß das Maximum der Faserschädigung bei einer Flottenzusammensetzung liegen, wo auf 1 Mol Chlor 1,5 Mole Ätznatron kommen, was auch experimentell bestätigt wurde. Diesem Punkt höchster Fasergefährdung ist beim Bleichen dadurch auszuweichen, daß man die Flotte entweder alkalisch oder sauer hält. Grundsätzlich verschieden von der Baumwolle verhalten sich Farbstoffe; sie werden von sauren Chlorlösungen augenblicklich zerstört, die somit ein viel zweckmäßigeres Bleichmittel darstellen als die seither üblichen alkalischen Flotten. —

Aussprache:

Krais, Kraus, Meyer. — Opfermann: Die kombinierte saure-alkalische Bleiche für Holzzellstoff ist 1913 von De Vains in Deutschland eingeführt worden. Bei ihr tritt eine Schädigung der Faser keinesfalls ein, wenn man nicht mehr Chlor zugibt, als dem Sauerstoff- bzw. Oxydationsbedürfnis der Inkrusten und Farbstoffe entspricht. — **Münch: Clibbens und Ridge** haben den pH-Wert mit der Faserschädigung in Zusammenhang gebracht. Er empfiehlt die Einführung der Wasserstoffionenkonzentrations-Messung in den Gang der Untersuchungen. — Vortr. teilt auf Anfrage mit, daß ein Säuregehalt von 5 g freier HCl bis zu etwa 10 g/Str. für die Faser ungefährlich ist.

Prof. Dr. K. Braß, Prag: „Wertverminderung durch Textilveredlung.“

Vortr. beschränkt sich auf das Gebiet der Färberei und der Druckerei und sieht von der Besprechung von Bleischäden ab, bespricht also Fehler, die nicht der Färberei zur Last fallen, und Fehler, für die die Färberei verantwortlich ist.

Bei den ersten handelt es sich um grobe Fehler des Rohmaterials, z. B. um die Anwendung von verschiedenerlei Baumwolle. Die Verschiedenheit kann sich auf die Herkunft, auf den Reifegrad und auf den Veredelungsgrad beziehen. Die Folgen sind Ungleichmäßigkeiten der Färbungen, die sich besonders in Wirk- und Strickwaren sehr unangenehm bemerkbar machen. Auffallend zahlreich sind noch immer die durch tote Baumwolle hervorgerufenen Schäden, wie auch die Schäden, welche auf Fehler im Mercerisieren zurückzuführen sind. Bei Schafwolle kommt nur eine Gattung der genannten Fälle, aber diese sehr häufig vor, nämlich das Vorhandensein verschiedener Wollqualitäten in Garnen, Geweben und Strickwaren. Wie häufig beim Färben von Kunstseiden Ungleichmäßigkeiten auftreten, die nicht dem Färber, sondern der Oberflächenbeschaffenheit der Kunstseide zur Last fallen, ist bekannt.

Das Vermischen von echten mit unechten Färbungen, die sich in allerlei Waren bemerkbar machen, stellt eine starke Wertminderung dar, vor allem das Verweben von türkischroter Kette mit unechter roter Schuß.

Auf die Autoxydation von Färbungen von schwarzen Schwefelfarbstoffen hat Vortr. schon früher¹⁾ hingewiesen.

Nach neueren Arbeiten liegen heute bei den schwarzen Schwefelfarbstoffen die Verhältnisse ähnlich wie früher, indem in den ersten 15 bis 16 Wochen des Lagerns der Schwefelsäuregehalt der Färbung um 50% zunimmt; er beträgt dann ungefähr 0,3%. Schädigungen bei besonders feinen Baumwollzwirnen können aber schon durch 0,15% Schwefelsäure erfolgen, während im allgemeinen für derart geschädigte schwefelschwarze Baumwolle 0,42 bis 0,48, in einem Fall allerdings 0,64% Schwefelsäure festzustellen waren. Die Farbstoffe der Indocarbon-Klasse zeigen nach 6wöchigem Lagern einen Gehalt von 0,04, nach 17monatigem Lagern einen Gehalt von 0,133% freier Schwefelsäure.

Zu den Ungeschicklichkeitsfehlern, für die die Färberei verantwortlich ist, gehören Spritzer von Säurelösungen, Farbstofflösungen und von Hypochloritlösungen, Flugstaub von Farbstoffen, Ölklecke, Schmutzflecke usw.

Die Mängel als Folge unsachgemäßer Arbeit des Färbers wirken sich meistens in den Echtheitseigenschaften der Färbungen aus. (Unsachte Überfärbung, Färbungen von Schwefel- oder Kupenfarbstoffen dieser gleichen Färbung mit basischen oder direkt ziehenden Farbstoffen.) Besonders umfangreich ist der Schaden, den Säuren anrichten. (Ursachen: Anwendung von Aluminiumsulfat beim Imprägnieren oder von Magnesiumchlorid beim Schlichten, oder das Griffigmachen.) Vortr. hat in gefärbten Wollgarnen, deren Festigkeit erschüttert war, in zahllosen Fällen 0,3 bis 1,5% freie Schwefelsäure feststellen können.

Aussprache:

Krais.

Prof. Dr. E. Elöd, Dr.-Ing. E. Silva und Dipl.-Ing. F. Böhme: „Studien über Beiz- und Färbevorgänge“ (10. Mitteilung), vorgetragen von Prof. Dr. Elöd, Karlsruhe.

Es wurde bereits in einer früheren Mitteilung über die Aufnahme von sauren Farbstoffen durch die Wolle darauf hingewiesen, daß hierbei die Rolle der Farbsäuren nicht ohne weiteres mit derjenigen der üblichen zusätzlichen farblosen Säuren in ihrer Wirkung auf die Wolle gleich gesetzt werden kann. Im Sinne des dort Mitgeteilten ist vor der Aufnahme der Farbsäure die Bildung von Proteinsalzen primäre Notwendigkeit. Erst darnach wird die in solchen Systemen auftretende Donnan-sche Ionenverteilung die Aufnahme von Farbsäure-anionen erzwingen. Während bisher der direkte experimentelle Nachweis dieser Ansichten noch nicht gelungen war, konnten nunmehr durch gleichzeitige Messung der Wasserstoffionen-Konzentrationsänderung in der Flotte und der Farbstoffaufnahme diese in Frage stehenden Einzelvorgänge getrennt verfolgt werden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß nach der teilweisen Absättigung der basischen Gruppen der Wollsubstanz durch Färben mit einem Säurefarbstoff und nachfolgender elektrodialytischer Reinigung der gefärbten Wolle die Säureaufnahmefähigkeit solcher Wollen deutlich und um so geringer war, je mehr Farbsäure in der Vorbehandlung gebunden wurde.

Trotz dieser mit der Theorie der Verf. in Übereinstimmung stehenden Beobachtungen sei darauf hingewiesen, daß eine Reihe von anderen noch nicht erfaßten Faktoren bei der Färbung eine Rolle spielen. Wie bekannt, verringert die Anwesenheit von Neutralsalzen die Aufnahme des Farbstoffes. Man findet aber auch, daß die Anwesenheit des Farbstoffsalzes selbst in größerem Überschuß eine der Neutralsalzwirkung ähnliche ausübt. Auch die Dispersität der Farbstoffe wird durch Neutralsalze beeinflußt, was sich besonders zu Beginn der Farbstoffaufnahme bei hohen Salzkonzentrationen äußert. Auch andere Faktoren beeinflussen den sehr komplizierten Färbevorgang. So zeigt sich in dem relativ einfachen Falle der Pikrinsäureaufnahme, daß ihr Säurecharakter durch ihren gleichzeitigen Farbstoffcharakter bei der Aufnahme durch die Wolle, namentlich bei höheren pH-Werten, beeinflußt wird.

Aussprache:

Bucherer, Doser.

¹⁾ K. Braß, Leipziger Monatsschr. Textil-Ind. 41, Heft 8.

XI. Fachgruppe für Photochemie und Photographie.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Luther, Dresden.

Sitzung 10. Juni (etwa 120 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig, erster Vorsitzender; Dr. Lüppoco-Cramer, Schweinfurt, zweiter Vorsitzender; Dr. W. Urban, Berlin, Schriftführer; Beisitzer: Dr. Kieser und Prof. Dr. K. Schauum. — Prof. Dr. Luther erstattet den Jahresbericht. Als wichtigstes Ereignis erwähnt er die Gründung der Deutschen Gesellschaft für photographische Forschung, die zwar einen Teil des Arbeitsgebietes der Fachgruppe fortnehmen wird, aber, wie die diesjährigen Vorträge zeigen, noch ein weites Feld zur Betätigung beläßt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. M. Bodenstein, Berlin: „Die Grundlagen der Photochemie.“

Bei manchen photochemischen Vorgängen beschleunigt das Licht eine auch im Dunkeln verlaufende freiwillige Reaktion (sogenannte katalytische photochemische Prozesse), in anderen Fällen leistet es Arbeit gegen die chemischen Kräfte („arbeitsspeichernde photochemische Prozesse“). Der Unterschied ist nicht so groß, wie er scheint: in beiden Fällen wird Lichtenergie verbraucht, um die Ausgangsstoffe auf ein höheres Energieniveau zu heben; von dem sinken sie ab, im ersten Fall zu einem, das tiefer liegt als das der Ausgangsstoffe, im zweiten zu einem höher gelegenen. Die Größe dieses Energiehubes ist bestimmt durch „das Einstein'sche Äquivalenzgesetz“: eine Molekel bedarf der Absorption eines Quants. Dies Postulat von Einstein scheint mit der Erfahrung wenig übereinzustimmen, nur in einigen wenigen Fällen ist die Ausbeute, d. h. die pro absorbiertes Quant umgesetzte Stoffmenge eins, oft kleiner, oft — bis zu einer Million mal — größer. Die Abweichungen werden verständlich durch Deutung der Folgereaktionen, welche sich an den Primärakt anschließen — zu kleine Ausbeuten werden durch nutzlose Rückkehr der lichtaffizierten Molekülen in den Ausgangszustand hervorgerufen, zu große durch Kettenreaktionen — wie Vortr. zuerst 1913 gezeigt hat.

Das wird an einigen Beispielen erläutert, und es werden auch die Primärvorgänge, über welche wir heute außer durch die chemischen Folgen durch die Spektren weitgehend unterrichtet sind, etwas näher erörtert. —

Dr. W. Frankenburger, Ludwigshafen a. Rh.: „Bemerkungen über angewandte Photochemie.“

Die wissenschaftliche Erforschung photochemischer Reaktionen ist in letzter Zeit, vor allem dank den Fortschritten der Spektroskopie und der Quantenphysik, erheblich vorwärtsgekommen, ebenso das Wissen über Strahlungseinwirkung bei physiologischen Vorgängen.

Unmittelbar oder mittelbar photochemisch (durch Sonnenstrahlung) entstandene Substanzen, wie pflanzliche Produkte, Kohle und Erdöl, bilden die hauptsächliche Basis der heutigen Technik; hingegen haben sich industrielle photochemische Verfahren bis jetzt noch wenig eingebürgert. Dies läßt sich zurückführen auf die geringe energetische Ökonomie künstlicher Strahlungsquellen sowie auf die geringen Raum-Zeit-Ausbeuten photochemischer Prozesse. Demgemäß arbeiten letztere im allgemeinen weniger wirtschaftlich als entsprechende, zu den gleichen Produkten führende katalytische Verfahren. Bei exothermen Reaktionen ist dies die Regel. Anders liegen die Verhältnisse, wenn mittels Strahlung Umsetzungen von ganz speziellem, mittels Katalysatoren nicht erzielbarem Verlauf erzwungen werden können, so bei energiespeichernden Reaktionen sowie bei der Gewinnung besonders labiler Zwischenprodukte des Reaktionsgeschehens. In dieser Richtung können photochemische Prozesse aus prinzipiellen Gründen besseres leisten als katalytische. Die Möglichkeit, durch Strahlungsabsorption einzelnen Molekülen oder einzelnen Molekülteilen auswählend hohe Energiebeträge zuzuführen, kann zur Schaffung photochemischer Reinigungs- und Veredelungsverfahren dienen (Trinkwassersterilisierung, Darstellung des Vitamin D usw.).

Das Gebiet der physiologischen Strahlungswirkungen gewinnt mehr und mehr an Umfang, sowohl was unmittelbare Wirkung der Strahlung auf die Organismen betrifft als auch den mittelbaren Einfluß photochemisch gebildeter Stoffe auf das physiologische Geschehen. Zu den Erfahrungen über die Wirkung extrem kurzwelliger Strahlungen treten Kenntnisse über spezifische Wirkungen spektral definierter Ultraviolet- und noch längerwelliger Spektralgebiete.

Die angewandte Photochemie muß sowohl den Chemismus als auch die Intensität und spektrale Beschaffenheit der wirkenden Strahlung noch mehr als bisher quantitativ verfolgen. Exakte Kenntnis der Absorptionsverhältnisse, Messung und Dosierung der Strahlungsenergie und Schaffung individuell wirkender Lichtquellen sind notwendige Forderungen. Auch die Umkehrung der Photochemie, die Chemolumineszenz, ist noch wenig quantitativ erforscht; sie bietet gewisse Aussichten auf die Schaffung ökonomischerer Lichtquellen, als wir sie jetzt haben.

Ein theoretischer Wert photochemischer Untersuchungen liegt auch darin, daß sie gewisse Einblicke in den Mechanismus der „normalen“ chemischen Reaktionen gestatten. —

Dr. W. Zimmermann, Oppau: „Methodisches bei Lichtreaktionen.“

Anordnungen für Absorptionsspektroskopie werden beschrieben, besonders eine Wasserstoffröhre mit kontinuierlichem Spektrum und eine kleine Quecksilberlampe mit ausstrahlendem Quarzstäbchen. Die Apparaturen wurden für den Gebrauch im Laboratorium entwickelt und haben sich auch bei starker und dauernder Beanspruchung gut bewährt. Ihr Anwendungsbereich ist die Verfolgung chemischer und photochemischer Prozesse, der Nachweis dabei auftretender Zwischenprodukte, die Schnellanalyse organischer Flüssigkeiten und Gase und die Messung der Strahlungsdurchlässigkeit der Wandung enger Röhrchen. Die beschriebene Quecksilberlampe und ihre Anwendbarkeit im Laboratorium, insbesondere in Verbindung mit einem Analysenfilter, werden demonstriert. —

Dr. H. Klinkhardt, Oppau: „Einige photochemische Gasreaktionen mittels Resonanzstrahlung.“

Nach Untersuchungen von Wood, Franck und Cario wird die durch Bestrahlung mit der Hg-Resonanzlinie $\lambda 2537 \text{ Å}$ in Quecksilberdampf hervorgerufene Fluoreszenz bei Zusatz von Wasserstoff ausgelöscht. Die H_2 -Moleküle entziehen durch Stöße zweiter Art den angeregten Hg-Atomen ihre Strahlungsenergie und dissoziieren dabei in Atome, die mit einem zugenommenen Gase leicht in spezifischer Weise reagieren.

Versuche über derartige Reaktionen wurden 1923 von W. Frankenburger im Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft begonnen und von C. Steigerwald und H. Klinkhardt fortgeführt; von 1925 an erschienen auch amerikanische Arbeiten über dieses Thema. Besonderes Interesse beanspruchten die mit Hg-Dampf sensibilisierten photochemischen Synthesen von Fornaldehyd aus H_2 und CO und von Wasserstoffsuperoxyd aus H_2 und O_2 . Die Untersuchungen an diesen Reaktionen, die bei Atmosphärendruck in strömendem Gas ausgeführt wurden, galten zunächst der Ermittlung des Einflusses von Gasgeschwindigkeit und -zusammensetzung, der Dichte des sensibilisierenden Quecksilberdampfes und der Art der Bestrahlungslampe auf die Höhe des Umsatzes im Gase. Um den Mechanismus der Reaktionen aufzuklären, wurden ferner ihre Quantenausbeuten (d. h. die Zahl der durch ein Lichtquant gebildeten Moleküle) bestimmt. Die Anzahl der eingestrahlten Lichtquanten wurde dabei der Anzahl von Cl^- -Ionen gleichgesetzt, die durch die gleiche Strahlung aus Monochloressigsäure entstanden, da diese Säure durch $\lambda 2537 \text{ Å}$ mit der Quantenausbeute 1 hydrolysiert wird. Die Versuche ergaben, daß sich nur etwa 1 Molekül H_2CO bzw. H_2O_2 pro absorbiertes Quant 2537 bildet, Reaktionsketten also entgegen der Ansicht anderer Autoren nicht auftreten. Auf Grund dieser Messungen konnte ein Schema für den Ablauf der Reaktionen angegeben werden. —

Aussprache:

Forstmann, Loewe. — Vortr. teilt auf Anfrage mit, daß die Ausbeute bei der Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot\text{CHO}$ im versuchstechnisch günstigsten Falle 10 g pro kWh beträgt.

Dr. Edith Weyde, Ludwigshafen a. Rh.: „Ein neues Instrument zur Messung der erythema verursachenden U.V.-Strahlung.“

Die Wirkung ultravioletter Strahlung auf den lebenden Organismus ist sehr komplexer Natur. Als augenfälligste Erscheinung tritt einige Stunden nach Bestrahlung eine Rötung der Haut (Erythema) ein; diese verschwindet wieder unter gleichzeitiger Bildung eines braunen Pigmentes. Daneben tritt eine Erhöhung der Körpertemperatur, eine Beeinflussung des Nervensystems, des Blutes usw. ein. Soweit man aus dem heutigen Stand der Untersuchungen ersehen kann, kommt jeder dieser Erscheinungen ein spezifisches Empfindlichkeitsspektrum zu. Die auffallendste und die bei Überdosierung unangenehmste Erscheinung ist die Erythemabildung; die sie verursachende Strahlung zu messen, ist vor allem wichtig.

Will man die erythema verursachende Strahlung von Lichtquellen mit verschiedener spektraler Zusammensetzung (Sonne, Quecksilberlampe, Kohlenbogenlampe) messen, so muß das Empfindlichkeitsspektrum des verwendeten lichtempfindlichen Systems mit dem der Haut übereinstimmen. Diese Forderung ist schwer zu erfüllen, da die aus den Untersuchungen von Haussner und Vahle bekannte „Erythemakurve“ der Haut sehr charakteristisch ist.

Bei dem hier beschriebenen Instrument wird als lichtempfindliches System eine phototope Lösung des Leukoäulfits von Kristallviolett verwendet, dessen farblose Lösung sich im U.V.-Licht blau färbt; im ultraviolettfreien Licht entfärbt sie sich innerhalb einiger Minuten wieder. Die auftretende Bläbung wird colorimetrisch mit einer Farbskala (Farbkeil) verglichen und ist ein Maß für die Intensität der gemessenen Strahlung. Durch Wahl von Konzentration und Schichtdicke der Lösung und der Glasqualität des Röhrchens ist es möglich, das Empfindlichkeitsspektrum der Lösung der Erythemakurve so anzugeleichen, daß alle künstlichen Lichtquellen damit gemessen werden können. Nur die Messung von Sonnenlicht verlangt noch die Vorschaltung eines besonderen Filters, um die sehr große Menge langwelligen Ultravioletts abzuschirmen. Bei der Erprobung des Instruments durch den Vergleich von gemessener Intensität mit der Stärke des von der betreffenden Lichtquelle gebildeten Erythems wurde gefunden, daß für alle untersuchten Personen und verschiedene Rötungsgrade das Intensität (J). Zeit (T)-Gesetz ungültig ist, und daß die Erythemabildung der Beziehung $J \cdot T^{0.7}$ folgt. Diese anscheinend sehr allgemein gültige Beziehung erlaubt es, das Instrument nicht nur auf Intensitäten, sondern auch auf „wahre Wirksamkeiten“ zu eichen. —

Aussprache:

Luther, Eggert.

Sitzung 12. Juni (etwa 52 Teilnehmer).

Vorsitzender: Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. A. Klemm, Jena: „Über Lichtfilter-Gläser.“

Unter Lichtfiltern werden Gläser verstanden, die irgendwo im Strahlengang des Infraroten, Sichtbaren oder Ultravioletten Absorptionsstellen besitzen. Die Schwierigkeiten der Kennzeichnung derartiger Gläser durch zahlenmäßige Bestimmung des subjektiven Eindrucks, den sie vermitteln, also der Helligkeit, des Farbtones und der Sättigung, gemäß der Young-Helmholzschen Theorie des Farbensehens werden besprochen. Als zweckmäßiger erscheint die Charakterisierung der Eigenschaft der Lichtfilter durch die spektrale Durchlässigkeit. Es wird gezeigt, wie sich die Änderung der Dicke des Filterglasses und der Einfluß der Reflexion rechnerisch berücksichtigen lassen. An Hand von Durchlässigkeitskurven werden zunächst einige Klargläser und insbesondere ihr Verhalten im Ultravioletten besprochen. Es folgt eine kurze Übersicht über die zur Gewinnung der Durchlässigkeitswerte angewandten Apparaturen.

Zur Herstellung von Farbgläsern, also solcher, die im sichtbaren Spektralgebiet Absorptionsstellen besitzen, werden z. T. Farboxyde dem Grundglas zugefügt, die salzartig, z. B. als Silicate, im Glasfluß gelöst sind und dadurch direkt färben. Z. T. verwendet man solche Stoffe, die zunächst gleichfalls salzartig gelöst sein mögen, durch geeignete Temperaturbehandlung aber kolloidal ausfallen (Anlauf- oder indirekte Färbung).

Zur Besprechung der einzelnen Farbgläser werden diese in Gruppen nach ihrem äußeren Aussehen eingeteilt. Von den violetten Gläsern lassen einige im wesentlichen nur das Ultraviolet durch, andere absorbieren Gelb, Grün und Blau, lassen also das äußere Rot und Violett hindurchtreten. Hellere Blaugläser absorbieren lediglich das Rot mehr oder weniger stark, dunklere auch das Gelb und Grün. Ferner bestehen merkliche Unterschiede hinsichtlich der Durchlässigkeit im äußersten Rot, Infrarot und Ultraviolet. Hierher gehören z. B. die wärmeabsorbierenden Gläser. Unter den Blau- und Grüngläsern gibt es ferner solche mit Bandenabsorption, die z. T. recht schmale Spektralgebiete durchlassen oder verschlucken. Für Gelb-, Orange- und Rotgläser ist die von Blau zum Rot sich verschiebende Absorptionsgrenze charakteristisch. Auf der einen Seite steht ein eben merklich gefärbtes Gelbglas, das praktisch nur das Ultraviolet absorbiert, auf der anderen ein Schwarzglas, das außerdem alle sichtbaren Strahlen wegnimmt. Schließlich folgt eine Übersicht über Grau- oder Neutralgläser. Weitere Farb- und Filtergläser lassen sich durch Kombination mehrerer mit bestimmter Schichtdicke erzielen. —

Aussprache:

Vortr. (Anfrage Neubert): Die Wärmedurchlässigkeit bei B.G. 9 beträgt 30 E bei 2 mm Dicke. — Arends: Die Fehler bei der Durchlässigkeitsskurve im U. V. können bei Zeitschwächung, wie sie bei der Sektorenmethode vorliegt, 30% überschreiten. — Luther.

Prof. K. Schau, Gießen: Spektralphotometrie mittels Zwillingspektren.“

Die photographische Spektralphotometrie wird vielfach mit Hilfe sog. „Zwillingspektren“ durchgeführt, deren eines von einem durch den zu untersuchenden Stoff hindurchgegangenen, deren anderes von einem Vergleichslichtbündel geliefert wird; ist bei der Wellenlänge λ_x die Schwärzung in beiden Spektren identisch, so besteht für dieses Spektralgebiet die Beziehung $J_1 t_1 p = J_2 t_2 p$, worin p den Schwarzschildschen Exponenten bedeutet und der Index 1 sich auf das zu untersuchende Absorptionsspektrum, der Index 2 sich auf das Vergleichsspektrum bezieht. Man kann J_2 konstant halten und t_2 , sowie t_1 variieren; zudem muß für Konstantbleiben der Lichtquelle gesorgt und p für die betreffende Plattsorte ermittelt werden. Beides fällt fort, wenn $t_1 = t_2$ gewählt und — nach Zerlegung des ursprünglichen Lichtbündels in zwei gleiche Teile — J_2 in meßbarer Weise innerhalb eines größeren Intervalles geschwächt wird. Zu diesem Zweck hat man bisher fast ausschließlich nicht selektiv schwächende Systeme (Drahtnetze, mattierte Plättchen u. a.) verwendet. Es kann jedoch, wie Vortr. gemeinsam mit R. Kleinsteuber festgestellt hat, von Vorteil sein, ausgewertete, selektiv absorbierende Schichten, z. B. Schottische Gläser mit mehreren Absorptionsbändern, evtl. unter Zusatz von photometrierten Mattscheibchen, anzuwenden. Man erhält dann im allgemeinen eine Vermehrung der Stellen gleicher Schwärzung im Zwillingspektrum, was eine besonders bei veränderlichen Stoffen erwünschte Abkürzung des Verfahrens bedeutet. Es darf erwartet werden, daß auch für die unsichtbaren Spektralgebiete sich geeignete selektive Schwächungsmedien auffinden lassen. — Das geschilderte Verfahren wird an Hand von Spektralaufnahmen und von Skizzen einiger Versuchsanordnungen näher erläutert. —

Aussprache:

Arends: Die Lichtschwächung des einen der Zwillingspektren kann man mit Hilfe des Zeißschen Stufenphotometers erreichen, wobei die beiden Halbschatten des Instrumentes auf den Spalt projiziert werden. — Luther, Neubert.

Prof. K. Schau, Gießen: „Ultramikroskopie des Silbers.“

Vortr. hat in Gemeinschaft mit F. Kolb die vor einigen Jahren begonnenen ultramikroskopischen Studien an Halogen-silberkristallen¹⁾ fortgesetzt. Optisch leere Kristalle zeigen zunächst eine mehr oder weniger deutliche Färbung, die wohl auf Bildung neutraler Silber- und Bromatome durch lichtelektrische Elektronenverschiebung zurückzuführen ist. Anfänglich nehmen diese neutralen Atome noch die ursprüngliche Lage

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 640 [1928].

im Halogensilbergitter ein; dann treten — evtl. bei gleichzeitigem Entweichen von Halogen — zahlreiche Silberatome unter Einordnung in das Silbergitter zu Silberteilchen zusammen, die, aus dem amikronischen Stadium herauswachsend, ultramikroskopisch sichtbar werden und häufig die Miesche Farbenreihe durchlaufen. In diesem Stadium ist die Farbe des Kristalls im Hellfeld (Durchlaßfarbe) komplementär zu der im Dunkelfeld bei schwacher Vergrößerung zu beobachtenden (Diffusionsfarbe). Abwechselnde Verwendung von durchfallendem und von streifendem Licht, von Hell- und von Dunkelfeld u. a. lieferten wertvolle Aufschlüsse über die Topographie der Silberabscheidung, somit über das Vorhandensein von Lockerstellen im Kristall, über die Sensibilisierung durch das gebildete Silber, über die Entstehung einer Silberschutzschicht an der Eintrittsstelle des Lichtbündels, über den Einfluß benachbarter Kristalle, über den schließlichen Zerfall des Individuums u. a. Untersucht wurden außerdem die Wirkung adsorbiertener Stoffe (Ag^+ , Br^- -Ionen, Gelatine usw.) und von etwaigen Einbettungsmedien; sodann die Vorgänge der Entwicklung, Fixierung, Abschwächung und Verstärkung an Einzelkristallen. — Außer den Silberhaloiden wurden lichtempfindliche organische Silbersalze sowie Halogenide des Kupfers, Quecksilbers und Thalliums in den Kreis der Untersuchungen gezogen. — Die Darlegungen werden durch Vorführung von Mikrophotographien unterstützt. —

Aussprache:

Rajewsky.

Dr. K. Kieser, Beuel: „Optische Homogenitätsprüfung von Filmfolien.“

Celluloseesterfolien als Unterlagen photographischer Filme sind sehr häufig mechanisch inhomogen insofern, als sie lokale Verdickungen und Verdünnungen, Wülste und Materialschlieren enthalten können. Der mechanische Nachweis durch Dickenmessung ist schwierig, umständlich und oft ohne Zerstörung des Materials überhaupt nicht ausführbar. Es gibt aber eine sehr einfache optische Prüfungsmethode, welche darauf beruht, daß diese Verdickungen usw. einem Lichtstrahl gegenüber sich anders verhalten als die homogenen, annähernd planparallelen Folienteile. Diese Inhomogenitäten geben mit einem Lichtstrahl Prismen- und Linsenwirkung.

Die Vorrichtung zur Sichtbarmachung dieser Erscheinungen ist außerordentlich einfach. Im wesentlichen genügt eine starke, annähernd punktförmige Lichtquelle, z. B. eine Niedervolt-Nitralampe, wie sie in Autolampen angewendet wird, und ein Auffangschirm, der etwas größer ist als der zu untersuchende Folienteil — eine Mattscheibe, ein mit weißem Papier überspanntes Zeichenbrett oder auch eine weißgetünchte, glatte Wand ist brauchbar. Man stellt die Lampe in etwa 3 m Entfernung vom Auffangschirm auf und hält die zu untersuchende Folie in einem Abstand von 50 bis 100 cm vom Auffangschirm dazwischen. Man erhält sehr charakteristische Schattenbilder, aus denen der erfahrene Folienhersteller sofort ersehen kann, woher die Inhomogenitäten röhren. Ersetzt man das weiße Papier des Auffangschirms durch Bromsilber- oder Gaslichtpapier, so kann man in wenigen Sekunden ein Bild der Erscheinung dauernd festhalten. Überraschend feine Unterschiede von Filmfolien lassen sich so sehr leicht erkennen und demonstrieren. Eine Zerstörung oder Beeinflussung des zu untersuchenden Materials findet dabei überhaupt nicht statt. Mittels einer geeigneten Auf- und Abrollvorrichtung lassen sich ganze Rollen des Folienmaterials rasch durchprüfen.

Auch zur Prüfung des Trockenplattenglases hat sich das einfache Verfahren bewährt. Man kann nicht nur das Maschinenglas von geblasenem Glas ohne weiteres unterscheiden, sondern auch feinere Unterschiede der Gläser erkennen.

Wenn auch in der Photographie im allgemeinen die Abbildung unter Verwendung weit geöffneter Lichtbündel erfolgt, bei denen die nach den geschilderten Verfahren erkennbaren Fehler nicht zur Geltung kommen, so gibt es doch auch zahlreiche Fälle, wo dies doch der Fall ist, darunter auch solche, wo die zugrunde liegenden mechanischen und chemischen Inhomogenitäten des Folien- oder Glasmaterials die photographischen Arbeitsprozesse empfindlich stören. —

Dr. W. Kuhn, Heidelberg: „Photochemische Darstellung optisch aktiver Stoffe.“

Eine Darstellung optisch aktiver Stoffe mit Hilfe von zirkular polarisiertem Licht gilt zwar seit langer Zeit theoretisch als möglich, ist aber praktisch trotz vieler Versuche nicht verwirklicht worden. Auf Grund von neuen theoretischen und experimentellen Untersuchungen über optische Aktivität (gemeinsam mit K. Freudenberg und E. Braun) gelingt es, bei α -Azido-propionsäure-dimethylamid leicht und sicher die Darstellung optisch drehender Präparate aus Racematen zu bewerkstelligen, und man kann sogar den ungefähren Betrag der zu erwartenden Drehungen richtig voraussagen.

Die Möglichkeit einer Spaltung hängt in erster Linie ab vom Anisotropiefaktor, d. h. dem relativen Unterschied des Absorptionskoeffizienten der einheitlichen aktiven Form für rechts- und links-zirkulare Licht. (Cotton-Effekt) Wenn der Anisotropiefaktor z. B. gleich 0,02 ist, so bedeutet es, daß ein rechts-zirkulärer Lichtstrahl vom links drehenden Antipoden um 2% stärker als vom rechts drehenden Antipoden absorbiert wird. Bei Bestrahlung des Racemates werden daher die beiden Antipoden in ungleichem Maße photochemisch zerstört. Das Maß der bei zirkulärer Bestrahlung des Racemates erfolgenden Anreicherung des einen Antipoden kann in Abhängigkeit vom Anisotropiefaktor und von der photochemischen Umsetzung angegeben werden.

Der Anisotropiefaktor und damit die Eignung für den Bestrahlungsversuch ist nach Größe und Vorzeichen verschieden sowohl bei verschiedenen Substanzen wie auch bei einer und derselben Substanz in verschiedenen Spektralgebieten. Die Eignung einer Substanz kann durch direkte Messung des Zirkulardichroismus oder auch schon allein durch Messung der Rotationsdispersion im Bereich der in Frage stehenden Absorptionsgebiete festgestellt werden. Diese Prüfung muß durch eine eingehende photochemische Untersuchung der durch die Bestrahlung bewirkten Veränderung der Substanz ergänzt werden.

Versuche mit Azido-propionsäure-dimethylamid [$\text{CH}_3\text{CHN}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$] ergaben, daß eine Bestrahlung mit Licht vom Wellenlängenbereiche 3000 bis 3200 Å eine Zersetzung bewirkt (ein Molekül/Quant), wobei neben anderen inaktiven Zersetzungsprodukten namentlich gasförmiger Stickstoff und asymmetrischer Dimethylharnstoff entsteht. Unzersetztes Dimethylamid läßt sich von den Zersetzungsprodukten durch Destillation trennen (10^{-6} mm; Zimmertemperatur). Bestrahlung in Hexanlösung (1,5%) mit filtriertem Hg-Licht ($\lambda =$ etwa 3100 Å) bis zu Umsetzungsgraden von etwa 40% und nachträgliche Isolierung des unverändert gebliebenen Azido-propionsäure-dimethylamids lieferte Präparate, die im 1 dm-Rohr $+0,78$ bzw. $-1,04^\circ$ drehten, das erste im Falle einer Bestrahlung mit rechts-zirkularem, das zweite nach Bestrahlung mit links-zirkularem Licht. Die Versuche sind gemeinsam mit Dr. E. Knoopp durchgeführt worden.

Aussprache:

Lipp.

Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig: „Die Quantenausbeute bei photochemischen Farbstoff-Ausbleich-Reaktionen mit und ohne Sensibilisatoren“ (nach Versuchen von Dr. Martin Biltz).

Es ist bekannt, daß die von E. Warburg untersuchte stereoisomere Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure, die für $\lambda = 207 \text{ m}\mu$ eine Quantenausbeute von $\varphi = 0,03$ ergibt, sich durch Gegenwart von Brom sensibilisieren läßt, so daß sich bei $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ eine Quantenausbeute von etwa $\varphi = 400$ ergibt, d. h. es entstehen 400 umgewandelte Fumarsäure-Moleküle je absorbiertes Quant $h\nu$. Nachdem eine Anzahl von photochemischen Reaktionen an organischen Farbstoffen studiert wurden, bei denen sich die Quantenausbeute der Größenordnung nach $\varphi = 0,3$ bis 1,0 ergab, wird an den vorliegenden Versuchen an einigen Beispielen die Frage verfolgt, wie die Verhältnisse bei solchen Farbstoffen liegen, die unter erheblich geringerer Lichtausbeute reagieren (etwa $\varphi = 10^{-3}$) und bei denen sich der photochemische Vorgang (Ausbleichen) durch Zusätze sensibilisieren läßt. —

XIII. Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Vorsitzender: Dr. E. Fertig, Leverkusen.

Sitzung 11. Juni 1930 (etwa 65 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:Dr. R. Wirth, Frankfurt a. M.: „*Erfindungstypen im Anschluß an Pietzckers Patentkommentar.*“

Nach einer Würdigung der allgemeinen Verdienste Pietzckers, namentlich hinsichtlich Aufhellung der Triebkräfte der rechtsgerichtlichen Rechtsprechung, wird auf den Abschnitt „Patentkategorien“ eingegangen.

Die Legierungen sind ein Musterbeispiel für vieles, erstens die Verschiedenheiten der rechtlichen und naturwissenschaftlichen Begriffsbildung. Zweitens treten hier die konventionellen Kategorien oder Typen: Sacherfindung, Erfahrung von Arbeitsmitteln und Erfahrung von Verfahren, in deutlichste Konkurrenz. P. betont das Bedürfnis der freien Weiterentwicklung durch Zufügung neuer Kategorien. Auf die Verknüpfung von Herstellungsverfahren und Anwendungsv erfahren wird Licht geworfen, ebenso auf die allgemeinen Grundsätze zur Auslegung der Stoff- und Verfahrensschutzbestimmung des § 1 PG. und auf das Verhältnis von Vorrichtungspatenten und Verfahrenspatenten, auf die Frage rein empirischer und theoretischer Erfindungen und die Möglichkeit von Typenbildung nach ganz anderen Gesichtspunkten. —

Aussprache:

Danziger: Pietzckers „Patentgesetz“ hält nicht in jeder Beziehung das, was man von ihm erwartet. Es ist der Kommentar des „Überstimmten“, häufig propagiert er Ansichten, die er in seiner Eigenschaft als Mitglied des Reichsgerichts nicht durchgesetzt hat. Ein Kategorisieren bzw. Katalogisieren der Erfindungen im Sinne des Vortrages ist theoretisch zweifellos von großem Interesse, hat praktisch jedoch kaum Bedeutung, weil es von Vorhandenem ausgeht, während im Patentwesen häufig Probleme auftreten, die sich nicht nach Typen ordnen lassen.

Dr. Lotterhos, Frankfurt a. M.: „*Die Schutzfähigkeit von Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln, insbesondere solcher, deren Herstellung auf nicht chemischem Gebiete erfolgt.*“

Arzneimittel sind bekanntlich vom Patentschutz ausgeschlossen; dagegen könnten bestimmte Verfahren zur Herstellung patentiert werden. Das Patentgesetz macht keinen Unterschied zwischen chemischen Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln und Verfahren nicht chemischer Natur; dagegen ist die Behandlung und Würdigung beider Arten von Verfahren durch das Patentamt eine verschiedene. Bei chemischen Verfahren kann das Patentbegründende ausschließlich oder wesentlich in der Bereicherung der Therapie liegen. Bei nicht chemischen Verfahren erkennt das Amt therapeutische Effekte als patentbegründendes Moment im allgemeinen nicht an. Trotzdem sind zahlreiche Patente auf nicht chemische Verfahren erteilt worden, welche erkennen lassen, daß das erforderliche Verdienst wesentlich in der Bereicherung der Therapie besteht und die geltend gemachten technischen Effekte nur einen Notbehelf darstellen, um den Forderungen des Amtes einigermaßen Rechnung zu tragen. Dieser Zustand ist unbefriedigend; er bedingt Unsicherheit, z. B. insofern, als mechanischen und physikalischen Verfahren, welche zu Produkten führen, die eine erhebliche Bereicherung der Therapie darstellen, vielfach der Patentschutz versagt wird, wenn der Anmelder nicht in der Lage ist, irgendwelche technischen Effekte glaubhaft zu machen. Es ist zu fordern, daß das Patentamt auch bei nicht chemischen Verfahren den therapeutischen Effekt als patentbegründendes Moment bewertet. Die Amtspraxis hat auch insofern zu Unsicherheiten geführt, als das Amt den Begriff „Arzneimittel“ erweiternd interpretiert. Es werden sogar solche Mittel als Arzneimittel angesehen, welche nicht nur nicht heilen, sondern gegebenenfalls sogar selbst krankhafte Störungen hervorzurufen vermögen. Als Arzneimittel gelten u. a. Narkosemittel, Kräftigungsmittel usw. Ebenso ist die Grenze zwischen Arzneimitteln, Schönheitsmitteln, Desinfektionsmitteln u. dgl. durchaus unbestimmt. Haarwuchsmittel, Mundwässer, schwefelwidrige Mittel u. dgl. sind z. B. als Arzneimittel angesprochen worden, während Haarwaschmittel, Zahnwässer, Zahnpulpamittel u. dergl. üblicherweise nicht als Arznei-

mittel angesehen werden. Es ist anzustreben, daß die Grenzen zwischen Arzneimitteln und anderen Mitteln zur Behandlung des menschlichen oder tierischen Körpers schärfer abgesteckt werden. Unbefriedigend ist auch die Rechtsprechung des Amtes mit Bezug auf Mittel, welche sowohl als Heilmittel als auch zu anderen Zwecken Verwendung finden können. In derartigen Fällen hat das Patentamt häufig den Schutz verweigert, indem es solche Mittel kurzerhand unter Arzneimittel eingereiht hat.

Aussprache:

Maier weist auf die großen Schwierigkeiten bei der Behandlung von Anmeldungen auf vorliegendem Gebiete hin. Die mangelnde Einheitlichkeit in der Rechtsprechung ist teilweise auch auf die verschiedene Klassenzugehörigkeit der hier in Betracht kommenden Erfindungen zurückzuführen. — Koebele will nicht jede beliebige Mischung als patentfähig angesehen haben, sondern nur solche, bei denen ein therapeutischer Effekt einwandfrei feststeht. — Wirth hält es für wünschenswert, auch hier weitere Klarheit durch „Kategorien“ zu schaffen, wobei davon auszugehen wäre, daß Arzneimittel als solche nicht patentfähig seien. — Warschauer glaubt, daß die großen Schwierigkeiten in der Beurteilung der Patentfähigkeit der hier besprochenen Verfahren u. a. auch darauf zurückzuführen sind, daß es sich häufig um Fragen handelt, die abseits der Aufgaben stehen, die das Patentamt sonst zu erledigen hat. Für die Prüfung der Frage der Bereicherung der Technik ist der Techniker im Patentamt zuständig, für die Prüfung der Frage der Bereicherung des Arzneimittelsatzes möge ein Mediziner seitens des Patentamtes zugezogen werden. Im übrigen ist die Befürchtung, daß unter Umständen die Allgemeinheit durch Patente auf diesem Gebiete geschädigt werden könnte, nicht gerechtfertigt. Im Gegenteil, mit dem Patentschutz ist häufig eine Gewähr für ein gleichmäßig zusammengesetztes Präparat vorhanden. Diese fehlt jedoch, wenn das Präparat von jedem Beliebigen, vielleicht Nicht-Sachkundigen, hergestellt werden kann.

XIV. Fachgruppe für Wasserchemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Tillmans, Frankfurt/M.

Sitzung 11. Juni 1930 (etwa 102 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Als Beisitzer wurden gewählt Dr. W. Fresenius, Wiesbaden, und Dr. Dr. Egger, Breslau, an Stelle der ausgeschiedenen Dr. W. Hilland (verstorben) und Dr. Wagnknecht. —

Bericht des Schriftführers 1929. — Jahresbeitrag RM. 5.—. Mitgliederbestand: 209 ordentliche und 5 außerordentliche Mitglieder. Die Auskunftsstelle ist häufig in Anspruch genommen worden.

Wissenschaftliche Sitzung:Prof. Dr. Tillmans, Frankfurt a. M.: „*Über den gegenwärtigen Stand der Trinkwassersäuerung.*“

Nach Besprechung der analytischen Grundlagen der Wassersäuerung, insbesondere der Bestimmung der freien Kohlensäure nach dem von Tillmans und Heublein ausgearbeiteten Verfahren, wird gezeigt, daß dieses Verfahren zuverlässige Werte liefert. Die Bestimmung der aggressiven Kohlensäure nach Tillmans und Heublein bzw. die Bestimmung der rostschutzverhindernden Kohlensäure nach Tillmans und Hirsch kann geschehen durch Ablesung aus der Kurve unter der Voraussetzung, daß Calcium-Ionen und Hydrocarbonat-Ionen annähernd äquivalent sind. Für Fälle, in denen stärkere Abweichungen in diesem Verhältnis vorkommen, gilt die Formel:

zugehörige Kohlensäure = $\text{CaO} \cdot (\text{gebund. CO}_2)^2 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$, alle Werte ausgedrückt in mg/l. Entgegen den Angaben von Haaße (Gas u. Wasser 1928, S. 73) wird bewiesen, daß das Verfahren von Heyer immer das geeignete und exteste ist, um die aggressive Kohlensäure quantitativ zu bestimmen.

Von den Entsäuerungsverfahren spielen heute in der Technik nur noch das Marmorverfahren, das Kalkdosierungsverfahren und das Lüftungsverfahren eine Rolle. Das Marmorverfahren ist nur geeignet für ganz weiche Wässer; Wässer, welche nach der Bindung der Kohlensäure mehr als 60 mg

gebundene Kohlensäure aufweisen würden, können mit Marmor nicht genügend entsäuerst werden. Auch bei weichen Wässern bleiben kleine Mengen von aggressiver Kohlensäure zurück. Sie beeinträchtigen aber nicht die Entstehung der Kalkschutzschicht, wie Schilling im Institut des Vortr. gezeigt hat. Die Filtrationsgeschwindigkeit soll im allgemeinen 40 l in 24 Stunden nicht überschreiten. Bei der Herstellung von Marmorfiltern ist eine Reihe technischer Einzelheiten zu beachten, wenn eine möglichst vollständige Entsäuerung erzielt werden soll. — Das Kalkdosierungsverfahren beruht auf denselben Grundlagen wie das Marmor-Entsäuerungsverfahren. Ein so behandeltes Wasser bildet ebenfalls die Kalkschutzschicht aus. Die Härte wird bei dem Kalkdosierungsverfahren nur etwa halb so hoch heraufgesetzt wie beim Marmorverfahren, was ein Vorteil sein kann. Während das Marmorverfahren, wenn man das Filter nur groß genug baut, unabhängig von Schwankungen in der Wasserbeschaffenheit und Wasserzusammensetzung die aggressive Kohlensäure zu entfernen vermag, so muß bei dem Kalkverfahren dosiert werden und deshalb, wie bei allen Dosisierungsapparaten, die Entsäuerung dauernd überwacht werden. Dies ist möglich in großen Städten. Es ist schwierig bei kleineren Anlagen, die ohne Chemiker arbeiten. Das absichtliche Alkalischmachen des Wassers (Bücher u. a.) kann durch schnellere Bildung der Rostschutzschicht Vorteile ergeben, jedoch bei etwas härteren Wässern dadurch nachteilig werden, daß die Schutzschicht zu stark wird und Niederschläge im Rohrnetz ausfallen. — Das Lüftungsverfahren ist da, wo Gefälle zur Verfügung steht, einfach und billig. Es zerreißt das Wasser in feine Tropfen, wobei die Kohlensäure entgast. Welche Zerstäubungsvorrichtungen man für das Wasser auch anwendet, es gelingt nicht, unter 5 bis 7 mg Restkohlensäure zu kommen. Damit ist das Verfahren nicht geeignet für weiche Wässer, weil diese noch kräftig aggressiv bleiben, dagegen wohl geeignet für harte Wässer, die 7 mg/l oder mehr zugehörige Kohlensäure enthalten. Wenn kein Gefälle zur Verfügung steht, so ist es ein Nachteil des Rieselverfahrens, daß doppelt gepumpt werden muß, einmal zwecks Förderung und das andere Mal zwecks Zerstäubung des Wassers. —

Aussprache:

Wrede, Haendeler, Fresenius, Haupt, Olszewski, Scheelhase, Möser, Massink, Gollner, Nolte, Schilling, Weber, Splittgerber, Heymann, Conrad.

Besichtigungen 12. Juni (etwa 98 Teilnehmer).

Einleitender Vortrag von Prof. Dr. Gramberg über „Entnahme und Reinigung durch Filtration des Mainwassers für gewerbliche Zwecke der Höchster Werke“. Anschließend Besichtigung des Mainwasserwerkes und der Entsäuerungsanlage des Trinkwasserwerkes der Stadt Frankfurt a. M. in Sachsenhausen. Einleitender Vortrag von Dir. Viesohn.

Sitzung 13. Juni (etwa 106 Teilnehmer).

Sitzung des „Arbeitsausschusses Deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung.“ Bericht des Schriftführers Dr. Bach über den Stand der Arbeiten.

Vorsitzender des Ausschusses ist Prof. Dr. H. Thiesing, Berlin-Dahlem, Preußische Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Stellvertreter Prof. Dr. H. Haupt, Bautzen, Anstalt für Wasserchemie, Schriftführer Dr. H. Bach, Essen, Emschergenossenschaft.

Als Referenten wurden für folgende Arbeitsgebiete gewählt:

Trinkwasser: Hauptreferent Stadtrat W. Olszewski, Dresden, Labor. d. Städt. Wasserwerke. Stellvertreter: Dir. Dr. F. Egger, Breslau, Städt. Chem. Untersuchungs-Amt.

Brauchwasser: Hauptreferent: Dr. A. Splittgerber, Wolfen, I.G. Farbenindustrie A.-G. Stellvertreter: Dr. G. Bode, Hermsdorf b. Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.

Abwasser: Hauptreferent Dr. E. Nolte, Magdeburg, Flusswasser-Untersuchungsamt. Stellvertreter: Dr. F. Sierp, Essen, Ruhrverband.

Mineralwasser: Hauptreferent: Dr. L. Fresenius, Wiesbaden, Chem. Labor. Fresenius. Stellvertreter: Prof. Dr. H. Stooff, Berlin-Dahlem, Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.

Als Ergebnis der Arbeit von Herrn Olszewski und seiner Mitarbeiter wurden bisher zwei Hefte von insgesamt 128 Schreibmaschinenseiten als „Vorschläge für deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung: A) Trinkwasser“ vorgelegt. Die Fortsetzung durch Herrn O. ist eingeleitet, über geeignete Veröffentlichung schweben Verhandlungen (in Form loser Blätter; Folge 1 dürfte im Herbst 1930 erscheinen).

Stadtrat Dr.-Ing. Thiem, Leipzig: „Das Grundwasser im Wandel der Zeiten.“

Die Versorgung der Bevölkerung mit Grundwasser war im Laufe der Zeiten Wandlungen in den Anschauungen unterworfen. Zeiten, in denen man die Vorzüge des Grundwassers pries, folgten solche, in denen das Oberflächenwasser das Feld beherrschte. Die Gründe für diese Wandlungen sind verschieden gewesen, und der Phoronome soll es vorbehalten bleiben, sie zu prüfen.

Trotz der großen Wohndichte vieler Gegenden Deutschlands wird es stets gelingen, das erforderliche Grundwasser bereitzustellen, doch soll man sich hierbei nicht daran stoßen, daß die Beschaffungsorte zu weit entfernt sind. Die Menge des Grundwassers kann gegebenenfalls durch künstlich erzeugtes Grundwasser verstärkt werden. Die Verfahren, Grundwasser aufzusuchen und in seiner Menge zu berechnen, sind durchaus bewährt.

Schwierigkeiten, die Grundwasserversorgung mit schnellerem Erfolge durchzuführen, bereitete früher das Auftreten von Eisen und Mangan, ferner treten hierzu Chloride, zum Teil in sehr hohen Mengen; ist das Chlor an Magnesium gebunden, so wird das Wasser verhärtet. Man gliedere darum seine Nachforschungen in chemische und rein hydrologische Arbeitsvorgänge.

Die gegenwärtig verbreitete Heranziehung von Oberflächenwasser, das chemisch behandelt wird, kann niemals der reinen Grundwasserversorgung ebenbürtig werden. Die Verwendung von Oberflächenwasser in mehr oder minder vermischter Form mit Grundwasser hat nur dann eine gewisse Berechtigung, wenn der Nachweis für Abwesenheit von Grundwasser in wirtschaftlich erreichbarer Entfernung erbracht wird. —

Prof. Dr. H. Haupt, Bautzen: „Vorzüge und Nachteile der Versorgung mit Oberflächenwasser.“

Die Fortschritte der letzten zehn Jahre auf dem Gebiet der Flusswasseraufbereitung für Trinkzwecke sind so erheblich, daß in den Ländern, die hauptsächlich Oberflächenwasser für die Versorgung ihrer Bevölkerung heranziehen, die Hygieniker ihre Bedenken selbst gegen die Verwendung von durch Abwässer mäßig verschmutztem Flusswasser als Rohwasser aufgegeben haben. Der Bedarf an Oberflächenwasser wächst bei uns ständig, weil die Ergiebigkeit der Grundwasserversorgungen den immer steigenden Ansprüchen der Bevölkerung und der Industrie vielfach nicht gewachsen ist.

Die Reinigung des Flusswassers bietet weit größere Schwierigkeiten als die Reinigung der See- und Talsperrenwässer.

Bevor eine Reinigungsanlage für Oberflächenwasser errichtet wird, sind folgende Vorfragen zu prüfen:

1. Liegt eine Verunreinigung des Wassers vor und wie groß ist sie?
2. Tritt sie nur periodisch auf?
3. Charakter der Verunreinigung?
4. In welcher Entfernung von der zukünftigen Entnahmestelle liegt die Verunreinigungsquelle?
5. Wie groß ist bei mittlerer und bei Niedrig-Wasserführung die Verdünnung, die die Abwässer bis zur Entnahmestelle erleiden?
6. Besteht die Gefahr einer plötzlichen übergroßen Verschmutzung und Bakterienüberschwemmung?
7. Wie groß ist normalerweise die Selbstreinigung bis zur Entnahmestelle und wie groß bei besonders ungünstigen Umständen?
8. Findet eine Geschnacksbeeinflussung durch den Flusse oberhalb zugeführte Abwässer statt?
9. Ist es mit praktisch tragbarem Aufwand möglich, die technischen Maßnahmen durchzuführen, die geeignet sind, eine durchgreifende Verbesserung zu erzielen?

Durch plänierte Untersuchungen und Laboratoriumsversuche in kleinem Maßstabe sind die weiteren Grundlagen für das Ausmaß des anzuwendenden Reinigungsverfahrens zu ge-

winnen. Es gilt, vor allen Dingen die Schwankungen in der Zusammensetzung des Rohwassers, die der größte Feind eines gleichmäßigen Reinigungserfolges sind, durch entsprechende technische Maßnahmen aufzufangen.

Bei Aufbereitung von Flusswässern werden häufig Fehler begangen, z. B. die alleinige Anwendung von Rückspülfiltern ohne Sedimentation und chemische Ausflockung bei zeitweilig besonders stark verunreinigten Vorflutern, ungenügende Dosierungsapparate, noch häufiger aber mangelhaftes Anpassen der Chemikalienmenge an die wechselnde Flusswasserbeschaffenheit. Sehr häufig wird die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, die eine der wichtigsten Faktoren für die richtige Flockenbildung ist, ungenügend berücksichtigt. Bei genauer Dosierung und richtigem pH-Wert wird oft unter Verwendung von weniger Aluminiumsulfat eine bessere Ausflockung erzielt als bei Anwendung eines Überschusses.

Mangelhafte Durchmischung mit den Fällungsschemikalien verursacht oft den doppelten Chemikalienaufwand. Durch anhaltendes kräftiges Mischen wird die Bildung großer Flocken, die sich rasch absetzen, bewirkt, was mit Ersparnissen bezüglich der Größe der Absetzbecken und besseren Klärerfolgen verbunden ist. Dies prägt sich nach unseren Versuchen namentlich bei der Verarbeitung stärker verunreinigten Flusswassers deutlich aus.

Für Fälle besonders starker Verschmutzung erscheinen zusätzliche Reinigungsmaßnahmen notwendig, um auch in bakteriologischer Hinsicht einwandfreies Trinkwasser zu erzielen, z. B. die allerdings kostspielige doppelte Fällung und die Vorchlorung des Rohwassers. Schließlich kommen für die geschmackliche Verbesserung des Wassers besondere Maßnahmen, wie Kohlefiltration und Recarbonisation in Betracht. —

Prof. Dr. med. H. Bruns, Gelsenkirchen: „Grundwasser oder Oberflächenwasser. Hygienische Gesichtspunkte.“

Für die hygienische Beurteilung eines Wassers ist weniger der Ursprung als seine Beschaffenheit maßgebend. Grundsätzlich können (selbstverständlich mit gewissen Einschränkungen) alle Arten des zur Verfügung stehenden Wassers, Grundwasser, und zwar sowohl sog. „echtes“ Grundwasser, wie seitwärts vom Ufer in den Boden einfiltriertes oder senkrecht in den Boden einfiltriertes, Quellwasser, Oberflächenwasser, wie Talsperrenwasser, Seewasser und Flusswasser, für Wasserversorgungszwecke herangezogen werden. Bei der Auswahl muß je nach Umständen ein Zusammenarbeiten zwischen dem Techniker und dem Hydrologen, Geologen, Chemiker, Bakteriologen und Hygieniker gefordert werden. Im allgemeinen entsprechen Grundwässer den hygienischen Anforderungen besser, aber auch Oberflächenwässer können zu brauchbarem Leitungswasser aufbereitet werden.

Für die Auswahl des Wassers kommen der Verwendungszweck, die Ergiebigkeit der Wasserquelle, vor allen Dingen der Preis in Frage. Auch sog. „echtes“ Grundwasser ist schließlich kosmischen Ursprungs (Regen), kommt allerdings filtriert in den Untergrund. Die übrigen Wassersorten, die mehr oder weniger mit der Erdbodenoberfläche in Berührung gekommen sind, müssen ebenfalls einem entsprechenden Reinigungs- bzw. Filtrationsprozeß unterworfen werden. Wir unterscheiden uferfiltriertes Flussgrundwasser, in den Boden senkrecht einfiltriertes Grundwasser, durch langsame Sandfiltration und durch sogenannte mechanische oder Schnellfiltration gereinigtes Wasser. Wenn trotz sorgfältiger Filtration das zum Genuss kommende Wasser noch nicht infektionsgefährlich erscheint, muß es irgendwie sterilisiert werden. Praktisch kommt heute zu diesem Zweck nur bei Großbetrieben der Zusatz von Chlor in Frage. Nicht jedes filtrierte Wasser braucht aber gechlort zu werden. Bei nicht allzu stark verschmutztem Rohwasser genügt nach den bisherigen Erfahrungen Filtration. Ebensoviel braucht Wasser aus Talsperren, deren Niederschlagsgebiet vollständig einwandfrei ist, selbst wenn es nur einem Schnellfiltrationsprozeß unterworfen ist und dadurch nur einen Teil der in ihm vorhandenen Bakterien verloren hat, gechlort zu werden. —

Vorstehende drei Vorträge wurden gemeinsam erörtert, an der Aussprache nahmen teil: Folpmers, Bruns, Haupt, Massink, Tillmans, Nachtigall, Weber, Nichterlein, Thiem, Egger, Olszewski, Gollner, Bach, Engler, Ornstein, Schwandke, Nolte, Czensy.

Sitzung 14. Juni (53 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. H. Bach, Essen: „Streifblicke auf den derzeitigen Stand der Abwasserreinigungstechnik.“

Die Verunreinigung der Flüsse wächst in bedrohlichem Maße. Es wird den Flüssen immer mehr Wasser entnommen und immer mehr schlecht- oder ganz ungereinigtes Abwasser zugeführt.

Die Vorgänge bei der Abwasserreinigung gliedern sich in 1. Stoffbewegung (mechanisch), 2. Stoffwandlung (chemisch), 3. Lebensvorgänge (biologisch).

Die Maßnahmen zu 1 sind im wesentlichen Ingenieursache, die zu 2 und 3 Sache der Chemiker und Biologen. Damit ist die Notwendigkeit der Zusammenarbeit zwischen den Sachverständigen gegeben und die Grenzen der Zuständigkeit umrissen.

Das Kernstück der Abwasserreinigung bildet nach wie vor die Abscheidung der ungelösten Stoffe. Dieses — etwas nüchterne — Gebiet ist in den letzten Jahren gegenüber anderen interessanteren Teilaufgaben, z. B. der biologischen Reinigung, leider ziemlich vernachlässigt worden. Wenn es technisch gelänge, in Sedimentationsanlagen statt wie jetzt etwa 60 bis 70% der Gesamtschwebestoffe deren 95% abzuscheiden, so würde sich in zahlreichen Fällen die biologische Reinigung erübrigen, in anderen würde sie erleichtert und verbilligt werden, in geeigneten Fällen auch durch Chlorung ersetzt werden können.

Die Einscherbrunnen bildeten seinerzeit eine wahre Erlösung von den unhygienischen und unästhetischen Bedingungen, unter denen sich früher die Arbeit auf städtischen Kläranlagen abspielte, und erlebten daher weiteste Verbreitung und Nachahmung. Inzwischen wurden jedoch die Vorfahrten zur Ausfaulung des Klärschlammes in getrennten Behältern so weit verbessert, daß auch diese Verfahren heute hohe Leistungsfähigkeit aufweisen, ohne in hygienischer und ästhetischer Hinsicht zu Bedenken oder Beschwerden Anlaß zu geben.

Große Fortschritte sind in der biologischen Abwasserreinigung zu verzeichnen, vor allem in der Erkenntnis der Vorgänge, die bei allen biologischen Verfahren von den Rieselfeldern bis zu den „Belebtschlammanklagen“ dieselben sind, aber auch technisch durch Ausbildung einer größeren Mannigfaltigkeit der Anlagentypen und deren Anpassung an die örtlichen Verschiedenheiten des Geländes, der Vorflutverhältnisse usw. Vorschläge zur Nomenklatur der biologischen Verfahren. Kennzeichnung der einzelnen Typen.

Wenig Erfreuliches ist von der Reinigung gewerblicher Abwässer zu berichten. Hier muß noch die Arbeit besonders des Chemikers intensiv einsetzen. Aber auch Verwaltungsmaßnahmen sind notwendig, um das mangelnde Interesse zahlreicher Werke an der Reinigung ihrer Abwässer zu ersetzen. Am besten ist die Reinigung gewerblicher Abwässer im Bereich von Abwassergenossenschaften aufgehoben, weil diese es in der Hand haben, die Abwasserreinigung den Werken ganz abzunehmen und besser und billiger auszuführen, als es ein einzelnes Werk könnte. —

Aussprache:

Nolte, Haupt, Fresenius, Tillmans, Egger, Mieder, Sierp, Kessener, Ornstein u. Vortr.

XV. Fachgruppe für Landwirtschaftschemie.

Vorsitzender: Dr. Dr. P. Schlösser, Breslau.

Sitzung 11. Juni vorm.

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Die ausscheidenden Mitglieder: Prof. Dr. A. Mittasch, Prof. Dr. Rößler, Dr. Urbach wurden wiedergewählt, für Dr. Wendel wird Dr. Weber i. Fa. Dr. Schulz & Co., Magdeburg, gewählt. Der Beitrag wurde auf RM. 2,— festgesetzt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. M. Andronikow-Wrangell, Hohenheim: „Die Zusammensetzung von Bodenlösungen und das Wachstum von Pflanzen in sehr verdünnten Lösungen.“

Für die Ernährung der Pflanze in einem bestimmten Boden ist die Zusammensetzung der Bodenlösung, welche die

Wurzeln umspült, bestimmt. Es werden die colorimetrischen Methoden besprochen, welche im Pflanzenernährungs-Institut zur Bestimmung von Phosphorsäure, Kali, Ammoniak und Nitraten in Bodenlösungen ausgearbeitet wurden und welche die quantitative Bestimmung einiger Gamma dieser Stoffe gestatten. Wachstumsversuche mit Pflanzen in sehr verdünnten fließenden Lösungen, welche den Bodenlösungen entsprechen, zeigten, daß bei genügender Nachlieferungsgeschwindigkeit die Pflanzen auch aus sehr verdünnten Lösungen die zu ihrem Aufbau notwendigen Nährstoffe entnehmen können; dabei entwickeln sich die Pflanzen normaler als in den bis jetzt üblichen, viel konzentrierteren Wasserkulturen. Aus dem Zustand der Bodenlösungen läßt sich ein Urteil über die Fruchtbarkeit des Bodens in chemischer Beziehung fällen.

Prof. Dr. Kleberger, Gießen: „Aufnahme und Verarbeitung der Phosphorsäure durch die Pflanze.“

Referent berichtet aus den Arbeiten seines Instituts, seiner Mitarbeiter sowie über seine eigenen Forschungen.

Beim Studium der Aufnahme der Phosphate durch die Pflanze erbrachten die Untersuchungen von Th. Schrader unter Leitung des Referenten den Beweis dafür, daß nicht allein die einzelnen Getreidearten, sondern auch die verschiedenen Sorten bereits im frühesten Jugendstadium charakteristische Unterschiede im Nährstoffgehalt und in der Nährstoffaufnahme erkennen lassen. Gestützt auf diese Ergebnisse, fand Robbach bei Untersuchungen nach der Keimpflanzenmethode bei verschiedenen Pflanzenformen recht beträchtliche Abweichungen. R. Rudel fand bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener Nährstoffe, namentlich des Stickstoffs, daß bei größeren Stickstoffmengen namentlich schwerer lösliche Phosphate oft weniger gut ausgenutzt werden und daß geringere Phosphorsäremengen oft besser verwertet würden als größere.

Die Ausnutzung verschiedener Phosphate durch die Pflanze wurde unter Leitung des Referenten von M. Clemm und E. Wörner nachgeprüft mit dem Ergebnis, daß die Stufenleiter Superphosphat : Rhenaniaphosphat : Thomasmehl sich etwa verhielt wie 100 : 95 : 86, und mit dem weiteren Ergebnis, daß bei sauren Sand- und Tonböden oft eine bedeutend bessere Wirkung der citratlöslichen und citronensäurelöslichen Phosphorsäure festzustellen sei, als wie der wasserlöslichen Phosphate.

Bei der Prüfung über die Festlegung der Phosphate im Boden fand H. Herben er, daß größere Kalk-, Eisen- und Aluminiumvorräte im Boden die Aufnahme der Phosphorsäure vielfach stark verlangsamen. Beim Studium der Wanderung der Phosphate in der Pflanze kam Sandrock in einer durch den Referenten angeregten Untersuchung zu dem Ergebnis, daß ebenso wie Lagatu für den Weinstock nachgewiesen habe, auch bei der Kartoffel eine befriedigende Phosphorsäureernährung sich im Phosphorsäuregehalt des Blattes der Pflanze widerspiegele.

Über die Wirkung der Phosphorsäure auf die Güte und das Mengenverhältnis der Ernte hat der Referent gemeinsam mit Harsleben und Glasser eine ganze Reihe weitgehender Untersuchungen bei Weizen, Kartoffeln und Zuckerrüben angestellt, die beweisen, daß auch beim Getreidebau das Verhältnis Korn: Stroh, beim Kartoffelbau das Verhältnis Kraut: Knollen und beim Rübenbau das Verhältnis Rüben: Blätter und Köpfe durch einen größeren Phosphorsäurevorrat im Boden günstig beeinflußt werde und daß der Stärkegehalt der Kartoffel ebenso wie der Zuckergehalt der Rüben bei Anwesenheit größerer Mengen Phosphorsäure im Boden günstig beeinflußt wird. —

Aussprache:

Kappen: Stickstoffdünger beeinflußt die P_2O_5 -Aufnahme aus Düngern. Bei Neubauer-Versuchen sank der P_2O_5 -Gehalt von 100 Körnern unter dem Einfluß einer $NH_4 \cdot NO_3$ -Beidüngung von 27 auf 16 mg.

Sitzung 11. Juni nachm. (etwa 90 Teilnehmer).

Prof. Dr. G. Klein, Oppau: „Der Stickstoffumsatz in der grünen Pflanze.“ (Referat fehlt.)

Prof. Dr. O. Engels, Speyer: „Der Phosphorsäuregehalt des Bodens und die Phosphorsäuredüngung unter besonderer Berücksichtigung der biologischen Verhältnisse.“

Bodenuntersuchungen in allen Gegenden Deutschlands nach Neubauer haben übereinstimmend ergeben, daß rund 70% unserer Böden arm an wurzellöslicher Phosphorsäure sind.

Die Art des Düngemittels, sowie Zeit und Stärke der Gabe sind von verschiedenen Umständen abhängig zu machen, nämlich: 1. von der Bodenart selbst und dem Gehalt des Bodens an wurzellöslicher Phosphorsäure, 2. von der Pflanzenart, 3. von der evtl. gleichzeitigen Verabreichung einer Stallmistdüngung und 4. vor allem auch von den biologischen Verhältnissen des betreffenden Bodens.

Das Superphosphat übertrifft an Schnelligkeit der Wirkung alle anderen Phosphorsäuredünger, eignet sich in erster Linie für schwere, neutrale Böden, auf denen in kurzer Zeit eine Wirkung erzielt werden soll, und spielt besonders für Zuckerrüben und Weizen eine gewisse Rolle, während Thomasmehl im allgemeinen auf den leichteren Sandböden, auf den Moorböden und humusreichen Wiesenböden besser am Platze ist. In biologisch kranken Böden, d. h. hauptsächlich in solchen, in denen infolge nicht entsprechenden Kalkzustandes die Bodentätigkeit krankhafte Erscheinungen zeigt, versagt die Anwendung der Kunstdünger oder ergibt zum mindesten nicht die normale Ertragssteigerung. Es ist darum notwendig, daß nicht nur die zunächst berührten Kreise, nämlich Landwirtschaft und Düngerindustrie, darauf bedacht sind, hier fördernd einzugreifen, sondern daß auch die Staatsregierung diesem Kapitel Beachtung schenkt, damit die Ertragsfähigkeit unserer landwirtschaftlich genutzten Flächen erhalten bleibt oder vermehrt wird. —

Aussprache:

K a p p e n : Die Wirksamkeit der P_2O_5 des Superphosphats wird durch Bodenversäuerung (biologische Abnormität) nicht behindert. Saurer Lehmboden verringert, wie Vegetationsversuche zeigten, die Witterungsgeschwindigkeit des Superphosphats nicht. — R ö ß l e r : Im Gegensatz zu K a p p e n war bei unseren Feldversuchen auf Sandboden mit 13 bis 18 cm³ Ges-Austauschsäure das Thomasmehl dem Superphosphat überlegen. Superphosphat versäuerst den Boden nicht (30 Jahre währender Versuch: Superphosphat und Thomasmehl neben einer Grunddüngung von 40% Kalisalz und schwefelsaurem Ammoniak); vermutlich wird es auf sehr kalkarmen, schwach puffernden Böden in Al- oder Fe-Phosphat übergeführt. $AlPO_4$ kann aber nach unseren Versuchen auf derartigen Böden von den Pflanzen nicht verwertet werden. Erst wenn die Säure durch Kalk beseitigt wird, kommt $AlPO_4$ zur Wirkung.

Prof. Dr. O. Eckstein, Berlin: „Die Wirkung der in den Kalisalzen enthaltenen Nebensalze.“

Bei der Düngung mit Kalisalzen führt man dem Boden nicht nur den reinen Pflanzennährstoff Kali zu, sondern auch die Anionen, an welche das Valium gebunden ist, sowie wechselnde Mengen von Natrium und Magnesium und andere Nebenbestandteile, die, wie beispielsweise das Jod, zwar nur in ganz geringer Menge vorhanden sind, aber doch für das Erntergebnis von Bedeutung sein können. Die Wirkung dieser Stoffe kann in gewissen Fällen eine günstige sein, in anderen Fällen kann sie aber die Wirkung der Kalidünger beeinträchtigen. Um hierüber Klarheit zu schaffen, wurden in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation des Deutschen Kalisyndikates in Berlin-Lichterfelde-Süd Gefäßversuche durchgeführt, bei denen die Versuchsanordnung so getroffen war, daß die Wirkung von Kalisalzen an gewisser einzelner Ionen getrennt beobachtet werden konnte. Hinsichtlich der Basen führten diese Versuche zu dem Ergebnis, daß die Wirkung von Natrium und Magnesium von dem bereits bestehenden Basengleichgewicht im Boden abhängig ist. Es zeigte sich dabei, daß in verhältnismäßig vielen Fällen eine Zufuhr von Magnesium das Basengleichgewicht des Bodens günstig beeinflußte. Bezuglich der Anionen wurde festgestellt, daß die Bindung der Basen an das Sulfat-Ion häufig eine vorteilhafte Wirkung zeigte als die Bindung an das Chlor-Ion.

Aussprache:

Gehring: Die Unterschiede in den Beobachtungen über die Magnesiawirkung von Kappen und mir erklären sich so, daß 1. ein sichtlicher Mg-Mangel im Boden nur eintritt, wenn der Boden genügend kalkarm und versauert ist, so daß die Mg-Wirkung nur für die Pflanzen möglich ist, die diesen Säuregrad vertragen können, 2. veranlaßt die Düngung mit $MgSO_4$ eine Aktivierung der Austauschacidität. Der Erfolg der Düngung mit $MgSO_4$ hängt aber von der Düngewirkung des Mg und der Wasserstoffionenkonzentration ab. Auch das Verhältnis der gegebenen absoluten Menge an $MgSO_4$ zu dem „absorbierenden Komplex“ des Bodens spielt eine Rolle. — Niklas: Aspergillus niger reagiert scharf auf unterschiedliche Mg-Gehalte in Nährösungen und könnte zur Prüfung der Magnesia-bedürftigkeit des Bodens herangezogen werden. — Rößler: Bei der Erprobung verschiedener Kalisalze (Chlorkalium, Kainit und schwefelsaures Kali) in austauschsauren Sandböden (Grunddüngung: schwefelsaures Ammoniak und Superphosphat) stellt sich die stark positive Wirkung des Kainits (mit rund 30% $MgSO_4$) heraus. Die Ursache der guten Wirkung des Salzes ist der Magnesiaanteil, die Ursache der Magnesiawirkung ist unerforscht. Vielleicht geht die P_2O_5 des Superphosphats bei Anwesenheit von Mg nicht so rasch bzw. vollkommen in die schwerlöslichen $AlPO_4$ oder $FePO_4$ über, sondern es bilden sich auch leichtlösliche Magnesiumphosphate, die von den Pflanzen aufgenommen werden.

Prof. Dr. M. Kling, Speyer: „Über einige neuere und bemerkenswerte Futtermittel des Handels und ihre praktische Bedeutung.“

Es werden besprochen: 1. Südafrikanisches Maischrot; es bestand aus Maisschrot, das teilweise, bis zu 10%, entmehlt war und kleinere oder größere Mengen Maisspindelmehl enthielt. Die Bezeichnung „Maisschrot“ widerspricht dem Gesetz. Andere Futtermittel dieser Art waren richtig als Maiskleie bezeichnet. 2. Trier oder Ausputz-Hafer, der bei der Pferdefütterung schädlich gewirkt hat und deshalb als Futtermittel auszuschließen ist, ergaben weißes oder gelbes aus schwarzbraunem Hafer, anderen Getreidearten, organischen Verunreinigungen und bis 3% Mutterkorn. 3. Die beim Reinigen von Knochenböden Spitzwegerichsammen wurden eingehend untersucht; sie besitzen den Futterwert von geringem Hafer oder Hirschesamen, wenn sie in fein vermahlener Form verfüttert werden. Durch das Dämpfen der Samen wird wohl die Keimfähigkeit zerstört; die gedämpften Samen sind aber als Futtermittel wesentlich weniger wert, da die Verdaulichkeit der Nährstoffe, insbesondere des Eiweißes, ganz erhebliche Einbuße erleidet. 4. Erdnußhäutchen, die an sich rein, aber nicht mehr ganz frisch waren, ergaben, an Milchkühe verfüttert, einen absonderlich ölig-ranzigen Geschmack der Milch, so daß diese als verdorben beanstandet werden mußte. Solche Erdnußhäutchen sind nur an Masttiere und Jungvieh zu verfüttern. 5. Johanniskroterkern im 1, das als eines der wertvollsten Eiweißfuttermittel mit 17,4% Rohprotein, davon 42,8% verdaulichem Reineiweiß, gefunden wurde, ist besonders als Milchviehfutter zu empfehlen. 6. Kleinfische. Zur Herstellung der Mischfuttermittel für Geflügel vielfach verwendete Kleinfische bestanden aus einer Art von Sardellen, die anscheinend am Seestrande getrocknet worden sind. Die Zusammensetzung ist annähernd die der normalen Fischmehle; nur der Sandgehalt mit 3,3% ist zu hoch und muß beim Verkauf angegeben werden. 7. Buttermilchflocken, die aus Amerika zu uns eingeführt werden, enthielten 33% Protein, 7% Fett, 40% Milchzucker und 5% Milchsäure; dieser Molkereiabfall ist ein hochkonzentriertes, hochverdauliches und diätisches Futtermittel, das bei angemessenem Preis zur Aufzucht von Jungvieh und Schweinen und in der Geflügelhaltung Verwendung finden kann. 8. Backmalzabfälle bestanden im wesentlichen aus Gerstenspelzen und sind nur als Rauhfuttermittel für Rindvieh und Pferde geeignet. 9. Abfall von der Mehlwurmzüchterei ist im wesentlichen als Rückstand von Getreidekleie, meistens Roggenkleie, und Wurzelgewächsen anzusprechen; er besteht hauptsächlich aus Wurmkot. In mäßigen Mengen an Rindvieh verfüttert (1 kg je Tag und Stück), hat er eine durchaus günstige Wirkung geäußert und

dürfte etwa 30 bis 40% des Wertes einer normalen Roggenkleie besitzen. 10. Harnstoff. Harnstoff kann nach zahlreichen Versuchen, in Mengen von 150 bis 200 g je Tag und Kopf an Milchkühe verfüttert, 30 bis 40% der Gesamtmenge der Ration an Eiweiß ersetzen. In größeren Mengen und besonders dann, wenn die ganze Ration auf einmal gegeben wird, wirkt er dagegen schädlich. Einem südpfälzischen Bauern verendeten plötzlich drei wertvolle Kühe, die aus Versehen an Stelle von Glaubersalz 250 g Harnstoff auf einmal erhalten hatten. —

Sitzung 12. Juni (etwa 60 Teilnehmer).

Prof. Dr. H. Niklas, Weihenstephan: „Die Frage der Ermittlung des Nährstoffgehaltes der Böden auf biochemischem Wege.“ (Referat fehlt.)

Prof. Dr. S. Goy, Königsberg (Pr.): „Über die Bedeutung des Kalk- und Säurezustandes der Böden und seine Bestimmung durch die elektrometrische Titration.“

Bei der Charakterisierung des Kalk- und Säurezustandes der Böden gibt eine Einzahl allein keine sichere Handhabe zur Beurteilung des Kalkbedürfnisses, weil jene Zahlen nicht in einem starren Verhältnis zueinander stehen. Eine Einteilung in folgende Bodengruppen ist daher empfehlenswert: I und II für guten Zustand, III für die Übergangsböden und Gruppe IV bis VI für saure Böden in verschiedenen Stadien. Durch Vergleiche mit den Erfahrungen des Praktikers mit diesen Gruppen ist erwiesen daß der Säurezustand von außerordentlicher Bedeutung ist I die Höhe des Ernteertrages.

Es ist nun von höchster Wichtigkeit, die verschiedenen Kennziffern des Bodenzustandes nach einer möglichst billigen Methode zu ermitteln, um sie in der landwirtschaftlichen Praxis einzubürgern. Geeignet dafür ist die elektrometrische Titration, welche in abgekürzten Titrationen Auskunft gibt über die Einzelkennziffern jeder Art des Bodenzustandes; sie ist also geeignet, die bisherige Bestimmung der hydrolytischen Azidität und der Austauschacidität nach Daikuhara zu ersetzen. Gleichzeitig und nebenbei lassen sich bei demselben Gang auch die Säuregrade in Wasser und Chlorkalium messen. Da uns die elektrometrische Titration auch gleichzeitig die Bindung der Böden angibt und wir aus dieser, d. h. der Menge Base bzw. Säure, welche nötig ist, um den pH-Grad um eine bestimmte Größe zu verschieben, ist damit auch gleich der Zusammenhang zwischen Sättigungszustand, Adsorptionsvermögen und Säurezustand gegeben, weil eben im Gebiete des Sättigungszustandes, also einige pH-Grade vom neutralen Gebiet ins saure bzw. alkalische Gebiet hinein, mehr Base bzw. Säure nötig ist, um die Reaktion zu ändern, als den reinen H- bzw. OH-Ionen-Mengen entspricht. Mit anderen Worten: Pufferung und Sättigungsvermögen ist für jede Reaktionsbreite verschieden groß und quantitativ bestimmbar. Der Boden ist bezüglich seines Sättigungsvermögens zu vergleichen mit einem Hohlkörper von etwa birnenförmiger Gestalt, dessen unterer Teil mehr oder weniger hoch durch Basen gedeckt ist. Da die Basendichte oder Pufferung schließlich nach beiden Seiten hin gleich Null wird, findet außerhalb dieses Gebietes eine Adsorption nicht mehr statt. Man hat also auch die Möglichkeit, die adsorbierten Basen, die als Pflanzennährstoffe besonders wichtig sind, mit nur soviel Säure herauszulösen, daß kein Überschuss von Säure zugesetzt wird. Aus den durch die elektrometrische Titration ermittelbaren Werten ergeben sich nun gesetzmäßige Beziehungen, welche Vortr. zu einem neuen bodenkundlichen Gesetz „über die quantitativen Beziehungen zwischen Reaktionszustand, Adsorptionszustand und Pufferung“ zusammengefaßt hat. —

Prof. Dr. G. Wiegner, Zürich: „Neue Untersuchungen über Wasserstoffionen in dispersen Systemen und Böden.“

Vortr. berichtet über seine in Gemeinschaft mit H. Pallmann angestellten Untersuchungen, die in neuester Zeit durch Messungen von J. Alabeda ergänzt wurden.

Falls sauer reagierende disperse Systeme suspendierte oder dispergierte Micellen enthalten, die in ihren inneren oder äußeren Ionenbelegungen überwiegend Wasserstoffionen führen, können diese Micellen beim Suspendieren oder Dis-

pergieren die Wasserstoffionenkonzentration des Systems erhöhen. Nach Entfernung der Micellen durch Ultrafiltrieren oder Zentrifugieren ist die Wasserstoffionenkonzentration des Dispersionsmittels bei bestimmter Temperatur, unabhängig von der Menge der vorher dispergierten Teilchen, wenn nur deren Zahl genügend groß war, konstant. Dies wird an den verschiedensten kolloid- und grobdispersen Systemen auf verschiedenen Wegen gezeigt. Es wurde mit der Chinhydronelektrode, mit der Wasserstoffelektrode und inversometrisch (Rohrzuckerinversion) gemessen. Micellen, die überwiegend aktive Hydroxylionen enthalten, können den umgekehrten, die Alkalität des Dispersionsmittels erhöhlenden Effekt zeigen. Beide Effekte lassen sich durch Variieren der Wasserstoff- oder Hydroxylionenkonzentration ineinander überführen. Die Zunahme der Wasserstoff- oder Hydroxylionenkonzentration erfolgt bei niederen Teilchenzahlen direkt proportional der Anzahl der Micellen, bei höheren Teilchenzahlen dagegen schwächer. Die relative Abnahme des Effektes, der proportional der Zahl ansteigen sollte, mit zunehmender Micellenzahl hängt offenbar mit der Abnahme der Aktivität der Schwarmionen bei zunehmender Konzentration zusammen. Man kann die Aktivität der Schwarmionen bei gleichbleibender Micellenzahl auch durch Erhöhung der Zahl der freien Ionen im Dispersionsmittel herabsetzen und auf diese Weise den Suspensions- oder Dispersionseffekt zum Verschwinden bringen. Die Stärke des Effekts hängt von der Zahl der Teilchen, von der Aktivität des Ionenschwarmes der Micellen ab, wie auch von der Struktur der Micellen. Es sprechen entweder die Ionen des Innen- oder des Außen schwarmes, je nach ihrer überwiegenden Aktivität an.

Austauschversuche beweisen, daß Wasserstoffionen aus sauer oder alkalisch reagierenden Zerteilungen ausgetauscht werden können, ebenso können Hydroxylionen aus alkalischen oder sauren Systemen ausgetauscht werden. Es kann gezeigt werden, daß Hydroxylionen in der Innenschicht von Permutiten vorhanden sind.

Inversometrische und elektrische Messungen geben das gleiche Resultat, wenn die Ultramikronen massiv erfüllt sind. Bei lockeren, porösen Ultramikronen geben die inversometrischen Messungen höhere Werte als die elektrischen.

Aussprache:

Wolf, Kappen.

Dr. H. Schotte, Berlin: „Fortschritte der Forstschädlingsbekämpfung mittels Flugzeug und Motorpulververstücker.“

1. Die Forderungen, die an ein Bekämpfungsmittel für Forstinsekten gestellt werden, sind: Giftigkeit, Feinheit, Ver teilungsvermögen, Haftfähigkeit, Witterungsbeständigkeit, geringe Schädlichkeit für Warmblüter. Diese Eigenschaften sind in dem 20% As_2O_5 enthaltenden Meritol der Schering-Kahlbaum A.-G. verwirklicht. Die vollkommene Teilchentrennung macht eine Warmblütervergiftung praktisch unmöglich, da die Hauptmenge des Giftes von den Blättern festgehalten wird und äußerst wenig Arsen auf den Waldboden gelangt. Beim Verstäuben von 50 kg Meritol pro ha errechnet sich unter der Annahme einer idealen Verteilung eine Zahl von 800 Körnchen Meritol (= 0,05 mg Arsenpentoxyd) pro Nadeln in einem 50–60jährigen Kiefernbestand. Als Vergleichszahl sei angeführt, daß der schwer zu vergiftende Kiefernspanner in den Jugendstadien 2 bis 32 Meritolkörnchen zur Tötung benötigt. An dem genannten Vergiftungsobjekt läßt sich der Zusammenhang zwischen Giftdosis und Erfolg studieren. Die zur Gesamt abtötung eines Schädlings notwendige wirksame Dosis hängt ab von der 1. Art des Schädlings, 2. Güte des Fraßgiftes, 3. Raupen entwicklung, 4. Fraßintensität, 5. Witterung, 6. Raupenzahl, 7. Gefährdung des Bestandes, 8. Bestandsart, 9. Brauchbarkeit der Verstäubungsapparate, 10. von den Regiemomenten. Die Belegungsdichten variieren zwischen 40 und 200 kg pro ha.

2. Zum Verstäuben des Giftes stehen zwei sich ergänzende Methoden zur Verfügung: Das Flugzeug und der Motorpulververstücker. Die erste seit 1925 in Deutschland verwandte, mehrfach beschriebene Methode (vgl. auch Vortrag des Referenten auf der vorjährigen Tagung in Breslau¹⁾) wird an der Hand einer Bildreihe im Prinzip geschildert. Die Technik der in größerem Maßstabe seit 1929 in Deutschland angewandten

Motorverstäuber wird besprochen. Es finden drei Apparatetypen Verwendung: 1. vom Pferd gezogene auf Kufen oder Rädern, 2. Selbstfahrer „Schering“, 3. Einradkarren Holder, von zwei Mann gezogen und einem geschoben.

Man durchquert mit den Verstäubern senkrecht zur Windrichtung die Waldbestände in etwa 20 m Abständen, die durch Flaggen markiert werden. Der Gebläsedruck wird je nach Bestandshöhe und Witterung variiert. Der Motorverstäuber gestaltet auch kleinste Gebiete individuell zu bestäuben. Die Durchschnittsleistung dreier Apparate entspricht der eines Flugzeuges.

3. Die bisherige Kontrolle der Giftwirkung durch Auslegen von wasserdichtem Papier ist unzureichend. Ausspannen von Nesseltüchern gibt z. B. beim Kiefernspanner sehr gute Anhaltspunkte. Durch Messen der Raupenkotmenge und durch Abzählen der getöteten Raupen läßt sich eine laufende Kontrolle durchführen. Beim Kiefernspanner liegt die Hauptvergiftungszeit je nach Entwicklung der Raupen zwischen 6 und 18 Tagen. Beim Lophyrus und Forstspanner liegt das Maximum am dritten Tage. Etwas schwer, aber ebenfalls völlig sicher, ist die Nonne zu töten.

4. Die Erfolge der Forstschädlingsbekämpfung sind mit fortschreitender Entwicklung der Bestäubungstechnik und Verbesserung der Gifte ständig gestiegen. Während Frostspanner und Lophyrus auch bei sehr schlechtem Wetter 100%ig abzutöten sind, benötigt die Nonne eine mindestens dreitägige Periode, während der die Bestäubung voll wirksam bleiben muß. Am schwierigsten ist die Kiefernspannerbekämpfung. 1929 konnte jedoch der Durchschnittsbefall von 10 600 Raupen pro Krone auf 320 herabgedrückt werden, der verbleibende Raupenbestand ging fast restlos durch Parasitierung und Arsen schädigungen der zwar anvergifteten aber noch zur Verpuppung gelangten Larven zugrunde.

XVI. Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie. Vorsitzender: Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M.

Sitzung 11. Juni.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. R. Kockel, Leipzig: „Leichenbefund und toxi kologische Erkenntnis.“

Für den Arzt besteht bei Vergiftungsverdacht die Verpflichtung zur Anzeige. Da die Leichenschau nur ausnahmsweise für die Feststellung einer Vergiftung etwas leisten kann, so muß der Arzt in zweifelhaften Fällen auf die Sektion dringen. Diese fördert nicht selten eine natürliche Todesursache zutage, in anderen Fällen aber ergibt sich eine Bestätigung des Vergiftungsverdachts, und es ist nunmehr der Chemiker als Mitarbeiter zuzuziehen. Hierbei wird Bedacht genommen auf die Maßnahmen, die der Arzt bei Entnahme und Zustellung des Untersuchungsmaterials zu treffen hat, um dem Chemiker für seine Feststellungen eine sichere Grundlage zu bieten und ihn auch vor überflüssiger Arbeit zu bewahren.

Vortr. geht, unter Vorweisung von Abbildungen, auf eine Anzahl von Vergiftungen ein, in denen schon der anatomische Befund die Diagnose stellen läßt, in denen aber gleichwohl die Mitarbeit des Chemikers nicht zu entbehren ist. Im Anschluß hieran werden Vergiftungen berührt, über die nur der Leichenbefund Aufschluß gibt, während die chemische Untersuchung vorläufig noch zu negativen Ergebnissen führt, und schließlich die Vergiftungen, bei denen der Sektionsbefund negativ ist und nur der Chemiker Klarheit bringen kann. Vortr. weist darauf hin, daß zu letztgenannten auch viele akute gewerbliche Vergiftungen gehören, und nimmt im Anschluß hieran Bezug auf die oft großen Schwierigkeiten, die der Beurteilung der chronischen Gewerbeleid aus Leichen- und chemischen Befund heraus sich entgegenstellen.

Die toxikologische Erkenntnis findet nach der Meinung des Vortr. mit der Beerdigung nicht ihr Ende; die Enterdigung von Leichen selbst Jahre nach dem Ableben ist in den meisten Fällen nicht nur vom anatomisch-histologischen Standpunkt aus, sondern oft auch für den Chemiker überaus lohnend und darf nie von vornherein als aussichtslos abgelehnt werden.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 635 [1929].

Prof. Dr. H. Fühner, Bonn: „Nachweis von Giften auf pharmakologischem Wege.“

Unter pharmakologischem Nachweis von Giften verstehen wir in erster Linie den Nachweis im Tierversuch, der früher auch als biologischer oder physiologischer Nachweis bezeichnet wurde.

Ein solcher ist praktisch überflüssig für die anorganischen Gifte, da sie auf chemischen Wege mit Sicherheit erkannt werden können. Auch viele organischen Gifte, wie z. B. die Phenole oder die als Schlafmittel gebräuchlichen Substanzen, bedürfen zu ihrer sicheren Erkennung des Tierversuches nicht. Anders liegen die Verhältnisse bei vielen Pflanzengiften, von denen vor allem Alkalioide und Glykoside toxikologische Bedeutung besitzen. Sie können aus Leichenteilen oft nicht in reiner Form gewonnen werden, und an unreinem Material werden die für die Reinsubstanz vielfach charakteristischen Färbungsreaktionen unsicher oder sie versagen ganz. Hier muß neben der chemischen Prüfung die pharmakologische ausgeführt werden, deren Ergebnis auch für sich allein schon häufig größere Beweiskraft besitzt als die chemische Identitätsreaktion.

Die nach dem üblichen Gang der toxikologischen Analyse gewonnenen möglichst weitgehend gereinigten Extrakte können zunächst zu pharmakologischen Vorversuchen dienen, die, wie alle pharmakologischen Versuche, mit genau neutralisierten Lösungen auszuführen sind. Die Lösungen, die im Tierversuch geprüft werden, müssen überdies frei sein von Kalium- und Ammoniumsalzen. An diesen Extrakten kann zuerst ihr Verhalten gegenüber roten Blutkörperchen verschiedener Tierarten geprüft werden, die von manchen Giften gelöst, von anderen zusammengeballt (agglutiniert) werden. Auch kann eine orientierende Prüfung auf der Zunge und Einträufeln in das Auge einer Katze für manche Gifte schon wertvollen Hinweis geben. Die wichtigste pharmakologische Vorprobe besteht in der vergleichenden Injektion der zu prüfenden Lösung an je einer weißen Maus und einem Grasfrosch. Manche Gifte, z. B. das Colchicin, töten Mäuse in Mengen, die für Frösche ganz unschädlich sind. Bei anderen Giften, z. B. dem Strophanthin, ist der Frosch empfindlicher und stirbt durch Gaben, welche Mäuse überstehen. Vor dem Eintritt des Todes, der früh oder spät erfolgt, kann eine Reihe von Vergiftungsbildern zur Beobachtung gelangen, die für viele Substanzen charakteristisch sein können. So ist z. B. die typische Wirkung des Nicotins am Frosch bisher bei keinem anderen Gifte in gleicher Weise gesehen worden.

Im einzelnen werden in dem Vortrag die tierischen Objekte aufgezählt, die sich als geeignet zum Nachweis von Giften erwiesen haben. Zugleich werden die bekannten Giftwirkungen, soweit sie sich im Bilde darstellen lassen, durch Diapositive illustriert.

Dr. H. Kaiser, Stuttgart: „Zum toxikologischen Nachweis der Barbitursäurederivate.“

In den gebräuchlichen toxikologischen Lehrbüchern sind für den Nachweis von Barbitursäurederivaten außer Veronal nur vereinzelt Medinal und Luminal aufgeführt. Spezielle Veröffentlichungen, besonders über Veronal, liegen zwar reichlich vor, sind aber in den mannigfachsten Zeitschriften derart zerstreut, daß sie kaum allgemein zugänglich sind. Wenn es sich darum handelt, eine Intoxikation mittels eines Barbitursäurederivates aus dem Harn (was bei zweckmäßigem Vorgehen der häufigste Fall sein wird) festzustellen, so steht im Vordergrunde der Erörterung das meistverwandte Veronal. Hierbei lassen sich zunächst physikalische Differenzierungen z. B. durch Refraktion, Kapillaranalyse, pH-Bestimmung und Oberflächenspannung nicht ermöglichen. Von den verschiedenen Vorschlägen für das Extraktionsmittel muß die Wahl zugunsten von Äther (unter Zugabe von 30% Petroläther) ausfallen. Für die Extraktion selbst ist eine Emulgierung nach Möglichkeit zu vermeiden, was sich meist gut erreichen läßt. Für zweckmäßiges Arbeiten verdienen die Perforationsapparate (eigene Vorschläge) besondere Beachtung. Für die Isolierung einer möglichst reinen Substanz führt die Mikrosublimation, besonders entsprechend ausgebaut, am schnellsten zum Ziele. Besonders wertvoll sind mikrophoto-

graphische Vergleichsaufnahmen, die schon durch die Art und Schnelligkeit der Kristallisation entscheidende Anhaltspunkte bieten. Über Veronal, Medinal, Luminal und Veramon liegen abschließende Beurteilungen vor. Über Pernokton, Allional, Dormalgin, Phanodorm usw. sind die Versuche noch nicht abgeschlossen, weil Selbstversuche unerwartet lange Pausen beim Wechsel des Präparates beanspruchen und entsprechend pathologische Härne nur selten in gewünschter Konzentration zur Verfügung stehen. Den häufig üblichen qualitativen chemischen Identitätsreaktionen (den angeblichen) kann keine eindeutige Beweiskraft zugesprochen werden, was aber auch nicht von Bedeutung ist, denn eine Identifizierung gelingt auch ohne Schwierigkeiten auf obigem Wege. Was die quantitative Seite anbelangt, können Veronal und Medinal aus künstlichen Harnen bis zu 95% erhalten werden, und es darf auch angenommen werden, daß die Ausbeute aus pathologischen Harnen kaum niedriger ist. Bei Luminal konnte festgestellt werden, daß selbst bei gleichmäßiger Einnahme die Ausscheidung an manchen Tagen außerordentlich schwankt. Hierbei spielt die gelassene Harnmenge wohl die größte Rolle, denn bei verringelter Harnabscheidung konnten oft nur Bruchteile gegenüber der Ausbeute im gegenteiligen Falle erzielt werden.

Aussprache:

Vaubel, Sieber.

Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M.: „Zur Methodik der Giftermittelung im ersten Angriff.“

Die Untersuchung von Leichenteilen auf Gift kann ohne Schwierigkeit geschehen, sofern ein Verdacht auf die Verwendung eines bestimmten Giftes vorliegt. Andernfalls ist der Chemiker auf sogenannte „Tastversuche“ mit einem Teil der Organe angewiesen, ehe er den übrigen Teil der inzwischen durch Anwendung von Kälte, Alkohol oder andere Konservierungsmittel einstweilen geschützten Organe zweckentsprechend verarbeitet.

Der Chemiker, dem die Mitteilung über die Vorgänge und auch die Sektionsergebnisse oft erst nach mehr oder weniger langer Frist mitgeteilt werden, muß auch selbst durch die Sinnenprüfung schon Hinweise auf bestimmte Giftgruppen zu gewinnen suchen, namentlich durch das Aussehen von Blut, Leber, Magenschleimhaut, Mageninhalt, Darminhalt usw. Oft ist rasche Orientierung notwendig, um bis zum Eintreffen weiterer Nachrichten einer Zerstörung des Giftes vorzubeugen, so besonders bei zersetlichen Körpern, wie z. B. Kokain.

Man wird also einen Teil der Organe nur durch Kälte, einen anderen durch Alkohol konservieren, um auf alle Fälle gerüstet zu sein.

Am Harn gibt sich zunächst am besten die anormale Beschaffenheit zu erkennen.

Alsdann wird man nach den Erfahrungen des Vortr. und seiner Mitarbeiter zweckmäßig eine Dialyse mit den zerkleinerten Organteilen in mehreren Ansätzen vornehmen, weil die am meisten vorkommenden Gifte dialysierbar sind.

Die Auswertung der Dialyse, für die bestimmte Vorschriften gegeben werden, geschieht sodann nach den Regeln der qualitativen Giftprüfung, wobei auch auf die Bildung von Kristallstrukturen, spezielle Fällungsreaktionen und biologische Prüfungsmethoden Rücksicht zu nehmen ist.

Für diese Vorproben und die Dialyse darf die anzuwendende Menge nicht zu gering sein.

Außer den chemischen und biologischen Methoden wird in neuerer Zeit auch in vermehrtem Maße die Spektralanalyse für die Feststellung anorganischer Gifte herangezogen.

Nur wenn die Vorproben schon tunlichst umgreifend angesetzt werden, kann bei unbekanntem Giftkörper der Weg für die spätere eingehendere toxikologische Hauptanalyse gefunden und vorbereitet werden. Diese ist dann für die Beurteilung des Falles allein maßgebend. Ist nach dem Ergebnis der Vorprüfung ein Giftkörper nicht gefunden worden, so wird es im allgemeinen der Entscheidung eines Konsiliums zwischen Staatsanwalt, Gerichtsarzt und Chemiker anheimgegeben werden, ob mit den inzwischen aufbewahrten Hauptteilen der Organe die Untersuchung weiter durchgeführt werden soll.

Aussprache:

Danckwörth: Um die Dialyse wirksamer zu gestalten, kann man einen Dialysator mit einem Soxlethapparat kombinieren. — Führer.

Sitzung 13. Juni (etwa 64 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Dr. Sieber und Dr. Fincke werden wiedergewählt an Stelle von Prof. Krauß und Prof. Dr. Lutz, Stuttgart. Verlesung des Geschäftsberichtes 1929.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. F. Haffner, Tübingen: „Versuche zur chemischen und biochemischen Bestimmung der Vitamine.“

Nach kurzer Übersicht über das vorliegende Material zum chemischen Nachweis der verschiedenen Vitamine wird über eigene Untersuchungen am A- und D-Vitamin berichtet.

Die Farbreaktion des A-Vitamins mit AsCl_3 und SbCl_3 ist, wenn auch nicht streng spezifisch, doch praktisch brauchbar zur Ausscheidung vieler Produkte, die das Vitamin nicht in praktisch wertvoller Konzentration enthalten, ferner zur Kontrolle von Produkten auf Konservierung ihres A-Gehaltes, z. B. nach Kochen, und ermöglicht häufig auch bei A und D enthaltenden Präparaten, da A gegen oxydative Einflüsse empfindlicher ist wie D, ein gewisses Urteil über die Konservierung des D-Vitamins.

Auch für das D-Vitamin sind verschiedene Sterinreaktionen (z. B. mit AsCl_3 , Schwefelsäure-Essigsäureanhydrid) ausreichend empfindlich, um manche Produkte sofort als praktisch bedeutungslos zu erkennen. Positive Peroxydreaktion spricht für schlechte Konservierung. Unbestrahltes, bestrahltes, überbestrahltes oder oxydiertes Ergosterin zu unterscheiden, ist jedoch colorimetrisch nur unter engbegrenzten Laboratoriumsbedingungen möglich.

Dagegen wurde auf biochemischem Wege eine relativ rasche und bequeme Methode zur Auswertung bestrahlten Ergosterins gefunden. Normale Kaninchen zeigen nämlich bereits nach einmaliger Verfütterung von Vitasterin nach einem, am stärksten nach zwei bis drei Tagen eine Steigerung des anorganischen Calciums und besonders des Phosphats im Blutserum. Der Ausschlag ist von der Menge des zugeführten Vitamins abhängig und mit Sicherheit nachweisbar von etwa 5 mg optimal bestrahltem Ergosterin (einmalig gegeben) an. Als Testreaktion wird empfohlen: Erhöhung des P-Spiegels um rund 50% zwei bis drei Tage nach der Zufuhr, was einer Wirkung von 10 bis 15 mg optimal bestrahlten Ergosterins entspricht. Brauchbar sind ausgewachsene, gemischt ernährte männliche Kaninchen von 2 bis 3 kg mit einem Normalwert von 4 bis 5 mg-% P. Dieselbe Dosis ist jeweils an mehrere Tiere zu geben, pro kg berechnet. Blutabnahme erfolgt nach 15stündigem Futterentzug, vor und zwei bis drei Tage nach Zufuhr, aus der Ohrvene (je 8 cm³). Die Bestimmung geschieht titrimetrisch nach den üblichen Mikromethoden in Doppelbestimmungen (Ca als Oxalat, P als Molybdat).

Dr. H. Fincke, Köln: „Ernährungswissenschaft und Nahrungsmittelindustrie.“

Vortr. untersucht, ob die derzeitigen Beziehungen zwischen Ernährungswissenschaft und Nahrungsmittelindustrie den Anforderungen, die in Anbetracht der Bedeutung der Nahrungsmittelindustrie gestellt werden müssen, gerecht werden und verlangt insbesondere vom Lebensmittelchemiker umfangreichere Beschäftigung mit Fragen der allgemeinen Ernährung; Unterrichts- und Fortbildungsmöglichkeiten über Ernährung vom gesundheitlichen und wirtschaftlichen Standpunkt aus sollten für amtliche Nahrungsmittelchemiker, Industriechemiker und Führer der Lebensmittelindustrie regelmäßig geboten werden. Die Industrie sollte dem Lebensmittelchemiker mehr Möglichkeit der Mitarbeit einräumen.

Aussprache:

Ackermann.

Dr. H. Wolff, Berlin: „Neue Lösungsmittel, ihre Eigenschaften und Untersuchung.“

Die Entwicklung der Lösungsmittelindustrie steht in engstem Zusammenhang mit der Entwicklung der Celluloseesterrücke, deren Bedarf an Lösungsmitteln immer noch steigt.

Die Reihe der Kohlenwasserstoffe wurde besonders durch die Herstellung des Tetra- und Dekahydronaphthalins vervollständigt — ersteres von ausgesprochenem benzolartigem, letzteres von mehr benzinartigem Charakter —, weiterhin durch Hydroterpin, einem Hydrierungsprodukt natürlicher Terpene.

Neue Lösungsmittel (im technischen Sinne neu) sind der durch Gärung gewonnene normale und der durch Hydrierung des Acetons gewonnene Isopropylalkohol. Von besonderer Bedeutung ist aber der Butylalkohol, und zwar der normale, der in Amerika durch Gärung, in Deutschland als Nebenprodukt bei der Methanolsynthese erhalten wird. Die Lackindustrie verwendet den Butylalkohol teils unmittelbar, teils in Form des Essigsäureesters. Die Bedeutung dieses Lösungsmittels geht aus der Steigerung der Butylacetatgewinnung in den U. S. A. hervor von rund 1000 t 1922 auf fast 14 000 t 1928.

Als ganz neue Lösungsmittel sind die cyclischen Alkohole anzusehen, die sich vom Hexahydrobenzol ableiten und durch Hydrierung des Phenols und Kresols gewonnen werden (Hexalin, Cyclohexanol, Anol bzw. Methylhexalin usw.).

Während das Glykol nicht als eigentliches Lösungsmittel anzusehen ist, sind die Äther, besonders der Methyl- und Äthyläther (Methyl- und Äthylglykol) wertvolle Lösungsmittel, und zwar vor allem die Monoäther. Die Ester dieser Ätheralkohole sind gleichfalls von großer Bedeutung. In technologischer Hinsicht ähneln die Äther durch ihre Wasserlöslichkeit und hohe Verschnittsfähigkeit der Lösungen mit „Nichtlösern“ dem Milchsäureäthylester, unterscheiden sich aber von diesem durch den geringen Geruch.

Auch die Klasse der Ketone hat wertvolle Bereicherung erfahren durch cyclische Ketone, die den cyclischen Alkoholen entsprechen, in dem Cyclohexanon (Anon) und dem Methylcyclohexanon (Methyanon). Hierher gehört auch der aus zwei Molekülen Aceton kondensierte Diacetonalkohol (Pyranton) = $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Auch das aus Äthylchlorhydrin hergestellte Dioxan sei hier genannt.

Zur Identifizierung der Lösungsmittel dienen in erster Linie spez. Gewicht, Siedeanalyse und Brechungsindex, ferner Verhalten gegen konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure, von denen die erstere alle Verbindungen außer den Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen löst. Eine Reihe spezieller Reaktionen wird angeführt, z. B. Nachweis von Tetralin durch partielle Überführung in Naphthalin mittels Bromwasser u. a. m.

Um die sehr wichtige Siedeanalyse auch in solchen — gerade bei gerichtlichen Auseinandersetzungen häufigen — Fällen vornehmen zu können, in denen nur kleine Substanzmengen vorhanden sind, wird eine neue Methode zur Destillation kleiner Mengen (bis zu 2 cm³ herab) geschildert, die in ihren Ergebnissen entweder der Siedeanalyse nach Engler sehr nahe kommt oder sogar eine bessere Fraktionierung bewirkt, je nach der Zusammensetzung der Gemische. Diese Methode soll an anderer Stelle ausführlicher geschildert werden. —

Prof. Dr. med. G. Lutz, Stuttgart: „Gesundheitsschädigung durch Lösungsmittel.“

Zur Beurteilung der Gesundheitsschädigung ist neben der Erfassung der schädigenden Substanz die genaue Kenntnis der Verarbeitungsart erforderlich.

Die Fähigkeit Fette zu lösen, kann sich auch am und im menschlichen Körper auswirken. Durch Ablösen der Fettsschicht der Haut bei Berührung mit dem Lösungsmittel wird diese unelastisch, spröde und für Infektionen durch Bakterien oder Verletzungen anfällig; ferner wird die Entstehung der eigenen Erkrankungen der Haut vorgearbeitet. Solche Hauterkrankungen treten fast bei allen Lösungsmitteln auf. Die einfache Dermatitis kann in das chronische Ekzem übergehen. Hierbei spielt die wechselnde und individuell verschiedene Widerstandsfähigkeit der Haut eine große Rolle, ferner die meist angeborene Überempfindlichkeit, die sich gegen einen oder aber eine Gruppe von Körpern richten kann. Ekzematiker an Arbeiten mit Lösungsmitteln nach der ersten Erkrankung zu beschäftigen ist zwecklos und führt immer wieder zu Neuerkrankungen, deren Heilung immer schlechter wird. Es muß daher eine weitgehende Berufsberatung evtl. Umschulung dafür sorgen, daß solche Leute, die meist sonst körperlich vollkommen tüchtig sind, arbeitsfähig bleiben.

Unter den sonstigen Erkrankungen spielen vor allem die chronischen Erkrankungen eine große Rolle, weil sie viel schwerer erkannt und meist in fortgeschrittenem Zustande, der ungünstigere Heilaussichten bietet, zur Beobachtung kommen.

Typisch für die Lösungsmittel sind die Störungen des Zentralnervensystems, bei denen sich die Lipoidlöslichkeit auch im menschlichen Körper dokumentiert. Wir finden alle Störungen von rein nervösen und neurasthenischen Erscheinungen bis zu psychotischen Zuständen.

Die Benzininfektionen und Tri und Tetra geben bei den heutigen Arbeitsbedingungen keinen Anlaß zu ernsteren Störungen. Dagegen ist die Anfälligkeit gegen Tetrachlorkohlenstoff sehr groß, das Leberschädigungen hervorruft. Methylalkohol führt, abgesehen von dem Mißbrauch zu Trinkzwecken, auch durch Inhalationsvergiftung zu schweren Schädigungen und Erblindungen. Von Schwefelkohlenstoff sind bei der hohen Giftigkeit sehr rasche Vergiftungen zu erwarten, wenn er in größeren Mengen aufgenommen wird.

Eine besondere Stellung nimmt noch das Benzol ein, das vor allem chronische Vergiftung erzeugt. Typisch sind die Blutungen aus Haut und Schleimhaut und die Verminderung der weißen Blutkörperchen. Die Homologen des Benzols sind an sich noch giftiger, aber ihre Verwendung als Lösungsmittel scheint doch gering zu sein.

Für die Verhütung der Gesundheitsschäden müssen zunächst die hochtoxischen Substanzen durch andere ersetzt werden! Es muß aber auch erreicht werden, daß sie aus den Geheimmitteln und den Decknamen verschwinden. Bei manchen Arbeiten ließe sich der Effekt auch ohne Lösungsmittel erreichen, andernfalls muß ein weitgehender Arbeiterschutz erreicht werden (z. B. Berührungsschutz mittels Hilfsgeräten, evtl. Tragen von Handschuhen). Besonders die Lösungsmitteldämpfe müssen entfernt werden, um die Gefahr der Inhalationsvergiftung zu beseitigen.

Notwendig ist die Zusammenarbeit zwischen Chemiker, Techniker und Gewerbehygieniker.

Aussprache:

Fleischauer: Sehr viele organische Lösungsmittel, besonders billige und schlecht riechende, erhalten geruchsverbessernde Zusätze, die zum Teil sehr schädlich sind, z. B. das Mirbanöl (Nitrobenzol), das besonders infolge seiner leichten Resorbierbarkeit durch die Haut Cyanose-Erscheinungen hervorruft. — **Söllner:** In Räumen, die keine Abflußkanäle usw. besitzen, ist beim Verdampfen von Methylenechlorid oder Tri schon nach einigen Minuten starkes Brennen an Füßen und Beinen zu beobachten, auch wenn der Geruch noch nicht wahr-

genommen werden kann (in Kopfhöhe). — **Steinberger:** Wichtig wäre eine statistische Feststellung des Verhältnisses der an Vergiftungsercheinungen Erkrankten zur Zahl der mit Lösungsmitteln Beschäftigten. — **Jung:** — **Popp** berichtet über den Fall einer Xylolvergiftung. — **Gerber:** Bei Verarbeitung und Reinigung von Dihydrothioparafoluidin und Dihydrothioxylidin wurden Ekzeme beobachtet (Reinigung der Basen erfolgte durch Herstellung der Sulfate in Alkohol). Nach Abfiltrierung und Auspressen der Sulfate rief die alkoholische Mutterlauge bei den meisten Arbeitern schon bei der geringsten Berührung heftige und hartnäckige Ekzeme hervor. — **Sieber:** — **Willek** warnt vor den Gefahren derartiger Lösungsmittel, die in kosmetischen Mitteln enthalten sind. Bei einem aus Benzin und Tetrachlorkohlenstoff mit Terpentinöl und Aromastoffen versetzten Kopfwaschmittel wurde heftiges Übelbefinden hervorgerufen. Durch eine Regierungspolizeiverordnung des Reg.-Präs. in Wiesbaden ist die Verwendung von Kohlenwasserstoffen zum Kopfwaschen verboten, was auch für andere Bezirke empfehlenswert wäre. — **Endres** weist darauf hin, daß wahrscheinlich bei der herstellenden Industrie weniger Lösungsmittelschädigungen vorkommen als bei den Verarbeitern, besonders in kleinen Betrieben (Schuhcremefabriken, Schreinereien, kleine Lackfabriken). — **H. Wolff** bestätigt den Wechsel der Hautempfindlichkeit und das Auftreten von Überempfindlichkeit nach Abheilung der Ekzeme. In Lackfabriken werden oft die einfachsten Vorsichtsmaßnahmen vergessen. — **G. Popp:** In der Parfümindustrie wurde angestrebt, den Äthylalkohol durch Isopropylalkohol und andere Alkohole zu ersetzen. Nach den Ausführungen des Vortragenden sollte die Genehmigung bei Ersatz für Äthylalkohol in Parfümen von eingehenden Prüfungen abhängig gemacht werden.

Ausschuß der beamteten Chemiker des Reiches und der Länder.

Vorsitzender: Oberreg.-Rat Dr. Schall.

Schriftführer: Reg.-Rat Dr. Merres.

Sitzung 13. Juni 1930 (40 Teilnehmer).

Es wurde beschlossen, eine Fachgruppe zu gründen, deren Arbeitsgebiet die Fragen der Chemie in der Verwaltung sein soll. Die genaue Bezeichnung der Fachgruppe bleibt vorläufig noch offen. Zum Vorsitzenden der Fachgruppe wurde Oberreg.-Rat Dr. Schall, zum Schriftführer und zum Kassenführer Dr. Merres gewählt. Der weitere Vorstand soll von diesen Herren durch selbständige Zuwahl bestimmt werden.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute.

Berlin, 27. März 1930.

Prof. Dr.-Ing. V. Tafel, Breslau: „Das Metallhüttenwesen im vergangenen Jahre“¹⁾.

Umwälzende Neuerungen in bezug auf die Gewinnungsmethoden der Nichteisenmetalle sind im vergangenen Jahr nicht zu verzeichnen, wohl aber Verbesserungen der Verfahren und Apparate. Von Edelmetall interessiert insbesondere das Platin und dessen Lagerstätten in Südafrika. Es handelt sich hierbei um primäre Platinvorkommen, die neben gediegenem Platin Platinarsenid enthalten. Das Platin soll in den Erzen zum Teil auch im kolloidalen Zustand vorkommen. Die sulfidischen Erze geben aus 100 kg etwa 5 kg Konzentrat, dieses wird in bekannter Weise auf einen Kupfer-Nickel-Stein verarbeitet, aus dem dann das Edelmetall gewonnen wird. Nach einem anderen Verfahren von Graham wird bei den sulfidischen Erzen der Schwefel durch die Röstung in der Hauptmenge entfernt. Man unterwirft dann die Masse der Chlorierung mit Chlor-

¹⁾ In diesem bereits auf Seite 388 dieser Zeitschrift veröffentlichten Vortragsbericht waren eine Reihe von Unrichtigkeiten enthalten, weshalb das gesamte Referat nochmals und in der von Prof. Tafel begutachteten Fassung wiedergegeben sei. (Anm. der Schriftleitung.)

gas und der Auslaugung mit verdünnter Säure. Das Ausbringen an Platin soll 85 bis 90% des Gehalts der Konzentrate, das entspricht 75 bis 80% des Erzgehalts, entsprechen. Auch das Amalgamationsverfahren scheint aussichtsreich, wenn das Platin gediegen vorliegt. Bisher glaubte man, daß Platin nicht amalgamiert werden könne, jedoch gelang es durch Zusatz von bestimmten Aktivierungsmitteln, z. B. Zink- oder Quecksilberchloriden, die Amalgamierung durchzuführen. Ein ähnliches Chlorierungsverfahren wie das der Chemical and Metallurgical Corporation ist von Heraeus zum Patent angemeldet worden. Hiernach soll das verwendete Chlor durch Bestrahlung mit der Quarzlampe vorher aktiviert werden. — Vortr. berichtet dann über den Stand der Goldaufbereitung. Das vererzte Gold liegt in den Sulfiden metallisch in feinst verteilter Form vor. Bei Anwendung der Flotation gelingt es daher, auch solche Erze der Amalgamation zugänglich zu machen, bei denen dies bisher unmöglich war, und zwar auch dort, wo auf Aufspaltung der Sulfide verzichtet wird. An anderen Orten, so in Salzburg und Kärnten, hofft man durch Einführung der Cyanidlaugung wieder zu einem gewinnbringenden Betrieb zu kommen. Die Hauptmenge des Goldes der Welt wird immer noch durch die Amalgamierung gewonnen. Das Interesse der Hüttenleute gilt der Cyanidlaugung. Über die Gewinnungsmöglichkeit des brasiliensischen Schwarzgoldes sind die Ansichten geteilt. Es handelt sich hier um ein mit Humussäure überzogenes Gold, das den Angriffen von Säure Widerstand leistet. Vortr. verweist auf die Untersuchungen über den Einfluß der Verunreini-