

bestimmten chemischen Verbindungen neben ungebundener Kieselsäure voraus, so ergibt sich gute Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Diese Voraussetzung erscheint berechtigt durch röntgenographische und chemische Untersuchungen an Gläsern, entspricht auch der geläufigsten Auffassung des Glases als Lösung von Silicaten in Kieselsäure. Die rechnerische Auswertung eines umfangreichen Materials (etwa 400 Gläser der verschiedensten Zusammensetzung) läßt die Zulässigkeit der Berechnung in der angegebenen Weise erkennen. Die der Berechnung zugrunde gelegten Werte für die Dichten der Verbindungen sind experimentell ermittelt. — Die Untersuchung zeigt 1., daß die Dichten von Gläsern aus diesen Werten zu berechnen sind, 2. liefert sie ein neues Beispiel für die Additivitätsregel und 3. gibt sie einen Beleg für das Vorhandensein bestimmter Verbindungen in Gläsern, und zwar der Verbindungen, die sich aus dem Zustandsdiagramm der kristallisierten Komponenten ergeben. —

Die Eingliederung verschiedener Glasarten in die chemischen Mehrstoffsysteme hat eine organisatorische Bedeutung, die dem Hand-in-Hand-Arbeiten von Wissenschaft und Technik zugute kommt:

Prof. Dr. G. Keppeler, Hannover: „Zusammensetzung und Brauchbarkeitseigenschaften des Wirtschaftsglases.“

Im Gegensatz zu anderen Zweigen der Glasindustrie, wie der Spiegelglas-, Tafelglas- und Flaschenglas-Industrie, sind beim Wirtschaftsglas Gestaltung und Glasart der erzeugten Gegenstände stärker wechselnd, doch unterscheidet sich die Zusammensetzung von anderen Glasarten. Kennzeichnend für diese Gläser ist der geringe Kalkgehalt, bei verhältnismäßig hohem Kieselsäure- und Alkaligehalt. Beachtlich ist auch die häufigere Anwendung des teilweisen Ersatzes von Natron durch Kali, das sich jedoch in mäßigen Grenzen hält, um die Gläser dadurch leichter einschmelzbar zu machen; auch vertragen sie einen höheren SiO_2 -Gehalt ohne Entglasungsgefahr. Dies ist für Gläser, die einer nachträglichen Erhitzung unterworfen werden, wichtig. Im ganzen ist bei der Zusammensetzung der Wirtschaftsgläser die Rücksicht auf die Formgebung vorherrschend. Beide Gestaltungsarten, Pressen und Preßblasen, stellen ähnliche Bedingungen an das Glas, daß es bei mäßigen Temperaturen nicht zu zäh wird und vor allem die Verformbarkeit über ein erhebliches Temperaturintervall hinweg behält.

Wirtschaftshohlglas und Preßglas sind sich sehr nahe verwandt oder sogar übereinstimmend. Man kann also dasselbe Glas für die verschiedensten Zwecke der Wirtschaftsglasherstellung verwenden. Gestalt und Verwendung gestatten auch bezüglich der chemischen Haltbarkeit nicht so strenge Ansprüche zu stellen, wie es z. B. bei Flachglas notwendig ist. Schon das Konservenglas muß höheren Ansprüchen als das übrige Wirtschaftsglas genügen. Es empfiehlt sich deshalb, für das Konservenglas eine haltbarere Zusammensetzung zu verwenden als für jenes.

Es ist notwendig, die Eigenschaften der Gläser noch besser messend zu erkennen, um sich durch stärkere Spezialisierung neuen Anwendungs- und Absatzgebieten anzupassen, wie sie gerade für Wirtschaftsgläser bestehen. —

Dr. H. J e b s e n - M a r w e d e l, Gelsenkirchen (Deutsche Libbey-Owens-Gesellschaft): „Blasen und Schlieren in der Glasmelze.“

Beide Mängel, Blasen und Schlieren, sind zum Teil ursächlich miteinander verknüpft. Die Entstehung der Blasen im schmelzenden Gemenge bis zum Entweichen aus der Schmelze, auch die Beobachtung, daß die Berührung verschiedener Glasschichten unter Blasenbildung erfolgen kann, sowie daß der Auflösungsprozeß von ff. Material davon nicht freizusprechen ist, wurde durch instruktives Bildmaterial belegt. Die Verfolgung der Schlieren ist untrennbar mit den gesetzmäßigen Strömungserscheinungen in der Schmelze verknüpft. Auch Einzelheiten ihres Entstehens und die Rolle, die das Material bei der Schlierenbildung spielt, erscheint im Bilde.

Die Untersuchung stützt sich in der Hauptsache auf ganz einfache Beobachtungen mit Hilfe besonderer Anordnung der Photographie. Der Gegenstand selbst ist so allgemein, daß er alle Glasarten mehr oder weniger betrifft. —

Auch Vorgänge, die früher nur dekorativen Zwecken der Glasveredelung dienten, werden heute wissenschaftlich bearbeitet, um die Gradation besser beherrschen zu können:

Dipl.-Ing. Elsa H o n i g m a n n, Berlin (Osramlaboratorium): „Über die Vorgänge beim Mattieren von Glas.“

Die Mattstruktur kommt durch Schutzwirkung der Reaktionsprodukte, die sich zu Beginn des Ätzworganges als Kristallkeime an der Glasoberfläche bilden und während des Ätzworganges weiter wachsen, zustande. Nach dem Ätzworgang läßt sich die Schutzkristallschicht entfernen; zurück bleibt eine homogene, rauhe Glasoberfläche. Mikroaufnahmen bestätigen die Annahme der Schutzkristalle als Hohlkristalle. Das Verhalten der verschiedenen Ätzen (Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Ammoniumfluorid) wird untersucht und gezeigt, daß gut streuende Mattflächen dann zu erwarten sind, wenn die Löslichkeit und die damit verknüpfte Keimzahl und Wachstumsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte gerade so groß ist, daß die Keime unabhängig von ihren Nachbarkristallen an der Glasoberfläche wachsen können. Die Vorgänge beim Ätzen von Glas werden vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes betrachtet. Es wird belegt, daß man die Struktur beliebig verändern kann, wenn man ein sich bei dem Ätzprozeß bildendes Reaktionsprodukt dem Mattbad von vornherein zusetzt.

Durch systematische Ätzversuche an Dreistoffgläsern mit konstantem Alkaligehalt und variablem MgO -, CaO -, ZnO -, BaO -, PbO -, Al_2O_3 - und B_2O_3 -Gehalt und konstantem PbO - und BaO -Gehalt und variablem Alkaligehalt werden die oben abgeleiteten Vorstellungen bestätigt. Auf Grund der Untersuchungen gelingt es, brauchbare Ätzen für Gläser beliebiger Zusammensetzung von vornherein anzugeben.

Berliner Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.

Berlin, 26. November 1931.

Vorsitzender: Dr. Klein.

Prof. H. P r i n g s h e i m, Berlin: „Über den Verteilungszustand der hochmolekularen Polysaccharide.“

Vortr. gibt einen kurzen Überblick über den Aufbau der polymeren Kohlenhydrate vom Standpunkt der Kettentheorie und wendet sich dabei gegen die Staudingersche Beweisführung durch Endgruppenbestimmung mittels der Jodzähl von Bergmann und Machamer; auch bei Abwesenheit aldehydischer Endgruppen wird Cellulose wahrscheinlich durch die Jodlösung oxydiert. Die Entscheidung zwischen der Auffassung von Freudenberg und von K. Heß bezüglich der Gefrierpunktmessungen an Celluloseacetaten in Eisessiglösungen ist noch nicht gefallen. Die leicht ausführbaren und gut reproduzierbaren Molekulargewichtsbestimmungen an Inulin, Lichenin und den kristallisierten Polyamylosen sprechen für die Möglichkeit einer reversiblen Desaggregation in kleinere Bausteine. Der ursprüngliche Verteilungszustand des Inulins ist, wie auch H a w o r t h zugibt, je nach der Vorbehandlung der Präparate verschieden; nach dem Erhitzen von Inulinacetat in Naphthalin auf 250° , 260° und 290° zeigt das Verseifungsprodukt in Wasser eine Molekulargröße von 4,3- bzw. 2mal $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Die Ergebnisse über die Desaggregation des Lichenins zu Lichosan, das in Wasser bis zur C₆-Stufe dispergierbar ist, und seine Reassoziaton zum ursprünglichen, unlöslichen Lichenin wurden auch durch Untersuchung des Verhaltens in ultraviolettem Licht ergänzt. Vortr. geht sodann auf die Einwände von Berner gegen die von ihm beschriebene Desaggregation des Inulins durch Auflösung in Formamid oder Acetamid ein, die nach Berner durch einen Lösungsmittelgehalt des Inulins vorgetauscht wird. 1 bis 2 h im Hochvakuum bei 111° getrocknetes Inulin zeigt allerdings in Formamid keine Depression mehr, doch ist schwer zu beweisen, daß unter so scharfen Bedingungen das Inulin nicht tiefgreifend verändert wird. Nach Berner ist ferner das Pringsheim'sche „Inulan“ durch Alkohol verunreinigt, wobei jedoch die Löslichkeit dieses Präparats durch die Adsorption von Lösungsmitteln nicht bedingt ist, sondern nur durch diese erhöht wird, und die eigentliche Ursache der Löslichkeit darin zu suchen ist, daß „amorphes“ Inulin vorliegt. Vielleicht liegt die Lösung des Inulinproblems in ähnlichen Erscheinungen, wie sie bei den kristallisierten Polyamylosen beobachtet wurden. α -Hexa-

amylose und α -Tetraamylose gehen beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink in das Acetat der α -Diamylose über, wobei die freie Diamylose sich in Berührung mit Wasser wieder zu α -Hexaamylose polymerisieren kann. M i c k e l e y konnte dagegen die Existenz der Diamylose nicht bestätigen. Es zeigt sich nun, daß der vom Umkrystallisieren aus Alkohol in den Pringsheimschen Präparaten verbliebene geringe Alkoholgehalt (M i c k e l e y kristallisierte aus Wasser um) die Verschiedenheit der Ergebnisse bedingt. Bei der Molekulargewichtsbestimmung kommt allerdings der Alkoholgehalt gar nicht zum Ausdruck, indem der Alkohol wahrscheinlich auch noch in der Lösung als Molekülverbindung so fest mit der Diamylose verbunden ist, daß er nicht frei beweglich ist. Der Alkohol wirkt jedoch anscheinend als Stabilisator für die Diamylose, die nach Vertreibung des Alkohols in den Zustand der Tetraamylose übergeht.

Prof. H e ß: Die Entscheidung zwischen der Hauptvalenzkettentheorie und der Theorie niedermolekularer Bausteine ist bei der Cellulose noch nicht gefallen. Es gibt noch keine Theorie, die die Erscheinungen auch nur einigermaßen befriedigend zu erklären vermag. Es ist sehr schwierig, Cellulosepräparate darzustellen, die für die Bestimmung der Eigenschaften der chemisch reinen Cellulose geeignet wären. Alle Eigenschaften von Cellulosefasern, wie z. B. Quellung und Lösung, sind in hohem Grade von der Vorgeschichte (Veränderung und Entfernung von Nichtcellulosestoffen, die in den natürlichen Fasern in vom Wachstum bedingter Verteilung angeordnet sind) abhängig. Solange bei Cellulosepräparaten noch membranisierte Teilchen (erkennbar durch das Auftreten von Quellungsfiguren) vorhanden sind, versagt die Gefrierpunktmethode, indem ganz geringe Wassermengen abnorm hohe Depressionen verursachen können. Unterhalb eines bestimmten Reinheitsgrades verschwindet jedoch der Effekt kleiner Wassermengen, und man erhält normale Molekulargewichte eines Biosanacetats. In ähnlicher Weise sind auch zahlreiche andere Eigenschaften, z. B. die mechanischen Eigenschaften der Lösungen, von der natürlichen Organisierung der Präparate abhängig. Komplikationen können ferner durch die Neigung der Cellulosederivate zur Bildung von Additionsverbindungen mit dem Lösungsmittel entstehen. Zahlreiche derartige Verbindungen, z. B. von Acetylcellulose mit Benzol und von Nitrocellulose mit Aceton, können röntgenographisch scharf nachgewiesen werden, und es lassen sich für diese Verbindungen auch stöchiometrische Verhältnisse ermitteln. Wahrscheinlich findet ganz allgemein eine Auflösung der Cellulosederivate nur dann statt, wenn mit dem Lösungsmittel Additionsverbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen entstehen. Die Existenz dieser Verbindungen ist unter Umständen an einen engen Bereich der Temperatur und Konzentration geknüpft, und wenn sie durch Überschreiten dieses Bereichs zerstört werden, so wird auch der Lösungszustand der Cellulose gestört. Aus all dem geht hervor, daß man an die Bewertung von Molekulargewichtsbestimmungen bei derartigen Stoffen nicht mit den Voraussetzungen herantreten kann wie bei bekannten einheitlichen Substanzen. Die Methodik muß auf eine viel breitere Grundlage als bisher gestellt werden, wenn man auf diesem experimentell schwierigen Gebiet weiterkommen will.

K r ü g e r: Zur Untersuchung der Frage, ob polymere Kohlehydrate oder ihre Derivate in geeigneten Lösungsmitteln bis zu niedermolekularen Einheiten dispergiert werden können, wurden Diffusionsversuche mit Celluloseacetat, Inulinacetat und Stärkeacetat in verschiedenen Lösungsmitteln unternommen. Es zeigte sich dabei, daß diese Acetate tatsächlich in einigen starken Lösungsmitteln, wie Epichlorhydrin oder Eisessig, viel rascher diffundieren als z. B. in Aceton, wo sie nach übereinstimmender Auffassung hochmolekular sind; in ersteren Lösungsmitteln treten aber auch viel stärkere Abweichungen von dem normalen, durch das Ficksche Gesetz beherrschten Diffusionsverlauf auf. Da außerdem die wohldefinierten Acetate niedriger Zucker in Epichlorhydrin und Eisessig ebenfalls anomal und rascher diffundieren, als ihrem Molekulargewicht entspricht, so darf man aus der raschen Diffusion von Celluloseacetat usw. in Epichlorhydrin oder Eisessig nicht auf eine weitgehendere Zerteilung schließen. Die Ergebnisse weisen vielmehr darauf hin,

daß sich hier den osmotischen Kräften starke Solvations- oder chemische Affinitätskräfte zwischen den Molekülen der acetylierten Kohlehydrate und den Lösungsmittelmolekülen überlagern; in diesem Falle sind aber nicht nur die Diffusionsmessungen, sondern auch die osmotischen Methoden allgemein zur Bestimmung des Molekulargewichts ungeeignet. — Prof. H e ß: Die Kryoskopie gibt jedoch für Pentacetylglucose in Eisessig in einem großen Konzentrationsbereich gut stimmende Molekulargewichte. — Prof. F r e u n d l i c h: Die Beziehung der Diffusion zur Kryoskopie ist noch nicht geklärt; die Diffusionsmethode ist vielleicht empfindlicher als Gleichgewichtsmessungen.

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft.

Berlin, 16. Oktober 1931.

Vorsitzender: Geheimrat T h o m s.

Priv.-Doz. Dr. O. K r a y e r: „Der toxikologische Nachweis des Coniins.“

Aus Anlaß eines Coniingiftmordprozesses hat Vortr. seine Untersuchungen angestellt. Er zeigt, daß die biologische Nachweismethode des Coniins unbrauchbar ist. Andererseits konnte er zeigen, daß Coniin aus wäßrigen Lösungen, die auch nur ein Gamma davon enthalten, bei 100° sublimiert und daß die Kristalle zur Identifizierung völlig geeignet sind. —

Dr. W. K o l l: „Der toxikologische Nachweis des Strychnins.“

Aus Anlaß eines Gutachtenfalles ergab sich die Frage nach der Sicherheit des Nachweises kleinerer Strychninmengen. Die toxikologische Literatur ergibt über diese Frage nicht hinreichenden Aufschluß. Es wurde ein Extraktionsverfahren ausgearbeitet, welches zunächst die adsorbierenden Eiweißkörper durch hydrolytische Spaltung mit Pepsin bei saurer Reaktion und darauffolgende Behandlung mit Trypsin-Enterokinase bei alkalischer Reaktion beseitigt. Das Verdauungsgemisch wird darauf mit konzentrierter Salzsäure stark sauer gemacht und im Perforator alles Strychnin als Chlorhydrat extrahiert. Die Chloroformlösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und diese praktisch chloridfreie Lösung der Reinigungsextraktion mit Chloroform unterworfen. Darauf wird wieder stark salzsauer gemacht und jetzt eine meistens sehr reine Lösung des Strychninchlorhydrates in Chloroform erzielt. Der Rückstand dieser reinen Chloroformlösung wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und ein aliquoter Teil mit Phosphormolybdänsäure gefällt. Der abzentrifugierte Niederschlag ist zur Umsetzung mit Mandelins Reagens und zur colorimetrischen Bestimmung geeignet. Demonstration eines rasch wirkenden Perforators für Chloroform und andere Lösungsmittel von größerem spezifischen Gewicht als Wasser. Mit diesem Perforator werden 2 mg Strychnin aus 350 cm³ alkalischer wäßriger Lösung in 2 bis 2½ Stunden vollständig extrahiert.

Die Faraday-Feier in London.

London, 21. bis 25. September 1931.

Michael F a r a d a y hat in der Royal Institution in London seit dem Jahre 1813, in welchem er Assistent von Humphry D a v y und im Jahre 1829 dessen Nachfolger als Direktor des Laboratoriums wurde, bis zu seinem Tode gewirkt. Im Laboratorium der Royal Institution hat er seine zahlreichen epochemachenden Entdeckungen auf dem Gebiete der Chemie, der Elektrochemie und der Physik gemacht. Hier fand er im Sommer 1831 die Volta- oder Magnet-Induktion des elektrischen Stromes, die zum Ausgangspunkt der modernen Elektrizitätslehre und ihrer Anwendung auf fast allen Gebieten unseres Lebens geworden ist.

Die „Royal Institution von Großbritannien“ und die „Institution der Elektroingenieure“ veranstalteten eine Feier gelegentlich der hundertjährigen Wiederkehr jener bedeutungsvollen Entdeckung, zu der sie die auf den entsprechenden Gebieten tätigen wissenschaftlichen und technischen Vereinigungen der ganzen Welt geladen hatten. So fanden sich über 600 Vertreter von Akademien, Hochschulen und Vereinen am 20. September in London zusammen. Von deutscher Seite waren u. a. die Professoren B o d e n s t e i n, D e b y e, F a j a n s, F e y e r a b e n d, H e i s e n b e r g, H e v e s y, G. H o f f-