

gute Übereinstimmung zwischen seinen Experimenten und der theoretisch zu erwartenden Menge gefunden habe. Zur richtigen Bewertung von Boyles Versuch ist es aber wichtig zu betonen, daß er noch gar nicht ahnte, daß die Kohle bei der von ihm beobachteten Veränderung des Kalisalpeters materiell beteiligt ist; er glaubte, daß sie nur zur Übertragung der Hitze auf den Salpeter diene und dadurch die Austreibung des „Geistes“ (= der Salpetersäure) begünstige, und daß bei der Umkehrung des Versuchs, d. h. beim Zugeben der Salpetersäure zur Pottasche sich einfach der „Rückstand des Salpeters“ mit dem „Geiste“ wiederum additiv vereinige; das dabei in die Augen fallende Entweichen der Kohlensäure deutete er als eine Bewegung der Flüssigkeit, die sich auf die darüberliegende Luft überträgt. Die von Boyle gefundene Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie beruhte also nur auf einer teilweisen Kompensation zahlreicher größter Fehler in den Ansätzen. In ähnlicher Weise scheint uns in der vorliegenden Darstellung manche aus älterer Zeit der Chemie stammende Untersuchung in ein etwas zu günstiges Licht gerückt, da nur das Wertvolle herausgesucht und zitiert wird, und der nicht anderweitig vorbereitete Leser kaum mehr verstehen dürfte, warum es noch der überragenden Intelligenz Lavoisiers bedurfte, um aus Versuchen, die andere Chemiker in ähnlicher Weise schon vor ihm ausgeführt hatten, die richtigen Schlüsse zu ziehen und — gegen die Opposition der Mehrzahl seiner Fachgenossen — die moderne quantitative Chemie aufzubauen.

Paneth. [BB. 67.]

Von den Kohlen und Mineralölen. Ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle. Herausgegeben von der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker. IV. Band 1931. 234 Seiten mit 38 Tabellen und 91 Abbildungen. Verlag Chemie, Berlin. Preis RM. 16,—; geb. RM. 18,—.

Nicht jeder Fachgenosse ist in der Lage, die Hauptversammlung zu besuchen, und er kann selbst dann häufig nicht alle Vorträge mit anhören, die für sein Sondergebiet von Bedeutung sind. So ist diese Zusammenstellung für die Teilnehmer eine wertvolle Ergänzung der empfangenen Eindrücke und für die Ferngebliebenen eine willkommene Übersicht über die wichtigsten Fortschritte auf dem Fachgebiet. Die Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie hatte für die Tagung in Wien im Mai 1931 als Thema „Die Oxydation, Verbrennung und Vergasung von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen“ gewählt. Es würde den zur Verfügung stehenden Raum weit überschreiten, wollte man auch nur schlagwortartig das Wichtigste aus den gehaltenen Vorträgen erwähnen. So sei denn summarisch festgestellt, daß die Arbeiten von Fischer und Pichler, Farkas, Rosin, Galle, Schaaerschmidt, Müller und Jandl, Melzer, Schuftan, Kiemstedt, Grote, Schmidt und Conrad, denen noch der Vortrag von Terres, „Über Verbrennungsvorgänge in Motoren und das Sechstaktprinzip“, angegliedert wurde, eine Fülle von Anregungen bringen, deren Eindruck häufig durch die Wiedergabe der anschließenden Diskussion noch vertieft wird. Das inhaltreiche Werk mit seinen zahlreichen Tabellen und instruktiven Abbildungen sollte in weitesten Kreisen von Industrie und Wirtschaft die gebührende Beachtung finden. Naphthal. [BB. 84.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Österreich. Hauptversammlung am 18. Januar 1932, 19.15 Uhr, im kleinen Hörsaal des II. Chemischen Universitäts-Instituts. Vorsitzender: Prof. Dr. W. J. Müller. Anwesend: der Vorstand und etwa 150 Mitglieder und Gäste. — Jahresbericht, Kassenbericht, Vorstandswahlen.

Dr.-Ing. H. Pöll, Wien: „Die neuesten wissenschaftlichen Forschungsergebnisse auf dem Gebiete des Erdöls und Asphalte.“

Vortr. behandelt zunächst den Stand der Forschung der Paraffine und kommt, besonders gestützt auf die Arbeiten von Zalozieski, Gurwitsch, Dunmire, Suida und Kaptner, Landa, Karrer und Schaaerschmidt zu folgendem Schluß: Das Paraffin liegt als solches von Natur aus in Erdölen und Asphalten fertig gebildet als Gemisch normaler und wenig verzweigter Kohlenwasserstoffketten vor. Die Unter-

scheidung „Proto-“ und „Pyroparaffine“ ist wissenschaftlich belanglos, kann jedoch technisch beibehalten werden, wenn man unter „Protoparaffin“ das mit kristallisationsbehindernden Stoffen vermischt kristallisierbare Paraffin versteht. Welcher Natur die Schutzkolloide sind, ist noch unbekannt, dagegen kann man aus den Arbeiten von Karrer und Schaaerschmidt schließen, daß sie keine Isoparaffine sind.

Betreffend die Ergebnisse der Erforschung der Schmieröle und ihrer Begleitstoffe legt Vortr. gestützt auf die Arbeiten von Bestushew, Sachanen, Marcusson usw., folgendes dar:

1. Mit steigendem durchschnittlichen Molekulargewicht tritt bei den Kohlenwasserstoffen der Schmieröle eine Vermehrung der Ringbildung ein.
2. Die aromatischen und Naphthenkohlenwasserstoffe der Schmieröle mit Siedetemperaturen von 400° und darunter scheinen durchschnittlich mono- und bicyclischen Charakter, höhere Fraktionen bi- und tricyclischen Charakter aufzuweisen.
3. Paraffinische Schmieröle sind Gemische monocyclischer Verbindungen neben offenen, gesättigten Ketten.
4. Asphaltische Öle bestehen vorwiegend aus polycyclischen Ringsystemen.

Anschließend erwähnt Vortr. die Arbeiten Maberys und Baileys bezüglich der schwefel- und stickstoffhaltigen Begleitstoffe und bespricht zum Schluß dieses Kapitels die Arbeiten von Pilat zur Aufklärung der aliphatischen und aromatischen Säuren der Erdöle und insbesondere die bahnbrechenden Arbeiten von v. Braun über die Konstitution der Naphthensäuren. Vergleicht man die Ergebnisse der Arbeiten von Bestushew und v. Braun, so ist auffallend, daß beide Forscher bei ganz verschiedener Arbeitsweise auf ähnliche Endergebnisse kommen, womit die Ansicht v. Brauns, daß die Erforschung der Naphthensäuren mittelbar die Klärung der Strukturverhältnisse der Naphthenkohlenwasserstoffe anbahnt, sich bestätigt.

Über die harz- und asphaltartigen Anteile der Erdöle konnten erst in jüngster Zeit einige Kenntnisse errungen werden. Die Ergebnisse der Arbeiten von Richardson, Gurwitsch, Holde, Marcusson, Sachanen und des Vortr. selbst werden kurz dahin zusammengefaßt:

1. Natur- und Erdölasphalte lassen sich mit Hilfe von Bleicherden und fraktionierter Extraktion in sechs Teile zerlegen: Erdölanteile, Erdölharze, Asphaltarze, Hartaspalte, Carbene und Carboide.
2. Alle sechs Anteile weisen keine gegen Halogen reaktionsfähigen Doppelbindungen auf.
3. Die Harzbildung ist größtenteils als Oxydation bzw. Sulfidierung von Erdölkohlenwasserstoffen unter Abspaltung von Wasser (Schwefelwasserstoff) und Bildung von Polymethylenringen aufzufassen, welche dann weiter mit Sauerstoff oder Schwefel reagieren, wobei selbstverständlich auch intramolekulare Atomschiebung mitspielen dürfte. —

Nachsitzung im „Silbernen Brunnen“ mit 15 Teilnehmern.

Bezirksverein Thüringen. Sitzung vom 15. Januar in Jena. Teilnehmer: 15 Mitglieder, 35 Gäste.

Dr. Dulk, Berlin: „Rußland und seine chemische Industrie“).

Nachsitzung im „Hotel Sonne“, 25 Teilnehmer.

Bezirksverein Oberrhein. Sitzung vom 13. April, Mannheim.

Dr. F. Reiff, Marburg (Lahn): „Die saure Natur der Hydrate von Metallhaloiden.“

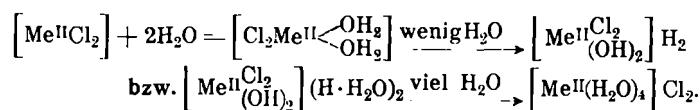
Die wäßrigen Lösungen von Platinchlorid und Goldchlorid enthalten bekanntlich „Aquosäuren“. Nach Meerwein zeigen die konzentrierten Lösungen einiger anderer, in Wasser leicht löslicher Metallhaloide, besonders des Zinkchlorids und des Zinkbromids, ebenfalls stark saure Eigenschaften, die darauf hindeuten, daß sich in den konzentrierten Lösungen dieser Metallsalze ähnlich wie in den Lösungen der Edelmetallhaloide Aquosäuren bilden. Auch die isolierten Hydrate solcher Metallhaloide, die wie Zinn-tetrachlorid und Antimon-pentachlorid durch viel Wasser hydrolytisch gespalten werden, sind „sauer“, wie dadurch bewiesen worden ist, daß sie mit organischen Basen Oxoniumsalze bilden.

Um festzustellen, wie stark bei den verschiedenen Metallhaloiden die Fähigkeit ausgeprägt ist, mit Wasser ionisierbare

¹⁾ Vgl. „Mitteilungen des Bezirksvereins Groß-Berlin und Mark“ Nr. 5 vom 28. April 1930.

Hydrate zu bilden, wurde die Azidität der Metallhaloidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration elektrometrisch und durch katalytische Methoden bestimmt. Ferner wurden von verschiedenen Metallhaloidhydraten zahlreiche Oxoniumsalze mit Dioxan und Cineol dargestellt.

Ordnung man die Metallchloride nach dem Säuregrad äquimolarer Lösungen, so ergibt sich, daß die Neigung zur Bildung von Aquosäuren bei den ausgesprochen homöopolaren Metallhaloiden am stärksten ist. Umgekehrt können die Haloide der elektropositivsten Metalle überhaupt keine Aquosäuren mehr bilden. Diejenigen Metallhaloide, die in ihrem Bau zwischen den ausgesprochen homöopolaren und den rein heteropolaren Metallhaloiden stehen, können nur in konzentrierten Lösungen durch Anlagerung von Wasser Aquosäuren bilden. In verdünnten Lösungen werden die Wasseranlagerungsverbindungen durch Einlagerung von Wassermolekülen in die heteropolar gebauten, neutral reagierenden „Aquosalze“ umgewandelt. Dementsprechend reagieren nur die konzentrierten Lösungen dieser Salze sauer, während die verdünnten Lösungen neutral sind. Schematisch läßt sich die Umsetzung zwischen solchen Metallhaloiden und Wasser etwa so formulieren:



Die Neigung zur Bildung saurer Hydrate ist um so größer, je schwieriger es für das Metallhaloid ist, in wäßriger Lösung in Metall- und Halogenionen zu zerfallen. Die Anordnung der Metallhaloide nach steigender Azidität äquimolarer Lösungen steht demzufolge in Übereinstimmung mit der Anordnung der Metalle nach steigenden Beträgen der Ionisierungsspannung und der Halogene nach abnehmender Elektronenaffinität. Die sauren Eigenschaften der Metallhaloidhydrate sind um so größer, je kleiner das Volumen und je höher die Wertigkeit des Metallatoms bzw. die Ladung des Metallions ist.

Während bei den „sauren“ Hydraten das Metallatom des Metallsalzes durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom des Wassers gebunden ist, ist bei einigen Fluoriden, besonders beim Caesiumfluorid nach K. H. Meyer und Dunkel die Bindung derart, daß das Fluoratom durch Nebenvalenz an das Wasserstoffatom des Wassers gebunden ist. In der wäßrigen Lösung von Caesiumfluorid können sich demnach „Aquabasen“ bilden, etwa in dieser Weise:



Durch elektrometrische Messungen ist festgestellt worden, daß allerdings auch konzentrierte Lösungen von Caesiumfluorid nicht stark alkalisch reagieren. Trotzdem scheint es nicht angängig zu sein, die alkalische Reaktion lediglich auf eine Hydrolyse zurückzuführen. Während nämlich solche Metallhaloide, die in wäßriger Lösung Aquosäuren bilden, in allen Lösungsmitteln, die Protonen abspalten können (z. B. in Alkoholen und Carbonsäuren), eine mehr oder weniger starke Erhöhung der Azidität hervorrufen, bewirkt ein Zusatz von Caesiumfluorid zu wasserfreien Carbonsäuren eine starke Veränderung der Azidität, wie bei Ameisensäure, Eisessig, Buttersäure und auch bei Formamid festgestellt worden ist. Man muß annehmen, daß sich hier, entsprechend dem Vorgang in wäßriger Lösung, das Fluoratom an das Wasserstoffatom der Carbonsäure anlagert und durch die hierdurch hervorgerufene Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes die Azidität verringert. Daß eine solche Anlagerung möglich ist, konnte durch die Darstellung einer Molekülverbindung von Caesiumfluorid mit Eisessig von der Zusammensetzung $\text{CsF}\cdots(\text{HOOCCH}_3)_2$ wahrscheinlich gemacht werden.

Bezirksverein Oberhessen und Gießener Chemische Gesellschaft. Sitzung am 11. Dezember 1931 im Chemischen Institut der Universität Gießen. Etwa 50 Teilnehmer.

Gewerberat Dr. E. Meyer, Gießen: „Brand- und Explosionsgefahren“ (Erfahrungen aus der Gewerbeaufsicht, I. Teil).

Vortr. zeigte die vielseitigen Beziehungen der Chemie zur Gewerbeaufsicht im Teilgebiet der brand- und explosionsgefährlichen Stoffe. Als Grundlage seiner Darlegungen diente eine graphische Zusammenstellung der Explosionsgrenzen (in Volum-

prozenten) von etwa zwanzig der bekanntesten anorganischen und organischen Gase oder Dämpfe, die in der Industrie auftreten, in Anlehnung an neuere Veröffentlichungen.

An den ausgezeichneten Vortrag schloß sich eine längere Aussprache, welche das große Interesse der Zuhörer bewies. — Nachsitzung im Restaurant Lotze.

Sitzung am 17. Dezember 1931 im Chemischen Institut der Universität Gießen. Gegen 60 Teilnehmer.

Dr. H. Cauer, Gießen: „Das Jod der Luft, sein chemisches Verhalten und seine bioklimatische Bedeutung.“

Untersuchungen des Vortr. haben ergeben, daß der durchschnittliche Jodgehalt der Festlandsluft in der Ebene wie auch im Gebirge bis über 3000 m Höhe im Durchschnitt etwa 0,4 millionstel g/m³ beträgt. Bei der Seeluft, auf der Nordseeinsel Föhr untersucht, lag der Durchschnitt mindestens zehnmal so hoch. Die höchsten Werte — bis über das Dreißigfache des Normalen — wurden bei ausgesprochenem Seewind gefunden. Eine Abhängigkeit von den Gezeiten konnte nicht festgestellt werden. — Da gerade die kleinen und jungen Tröpfchen (Reif, Tau) besonders jodreich sind, liegt es nahe anzunehmen, daß komplexe Jodverbindungen, die etwa aus der Vereinigung von Jodmolekülen und Jodwasserstoff mit Wasserdampf- und Ammoniakmolekülen entstanden sein können, sich als Kerne zur Kondensation von Wasserdampf auswirken. Merkwürdigweise geht beim Altern bzw. bei dem Transport der Tröpfchen das Jod meist rasch wieder verloren. — Ein erhöhter Jodgehalt der Luft, im Durchschnitt um das Sechsache des Normalen, ist auf dem Festland in der Nähe jodhaltiger Quellen zu finden, in Bad Kreuznach, Bad Goisern, Bad Hall. Die dortigen jodhaltigen Sole sind ebenso wie das Meerwasser bicarbonatalkalisch. Das Jod entweicht aus ihnen leicht unter dem Einfluß des Sauerstoffes der Luft (wahrscheinlich des ozonisierten), vorhandener Katalysatoren und der ultravioletten Bestrahlung. — In Kreuznach beträgt die bei dem Gradieren der Solen täglich frei werdende Menge Jod weit über 100 g, wodurch dem menschlichen Organismus leicht 50 millionstel g Jod pro Tag durch die Lunge zugeführt werden können. — Durch das in der Schweiz gebräuchliche „Volksalz“ (2,5 bis 3 mg Jod pro 1 kg Kochsalz) kann der Körper täglich etwa 30 millionstel g erhalten. — 50 millionstel g sind etwa der tägliche Jodumsatz des Menschen. — Es wurde beobachtet, daß das Luftjod an Orten mit hohem Jodgehalt bei empfindlichen Menschen Jodismus erzeugt und Kropf und Basedow je nach dem Fall günstig oder ungünstig beeinflußt. — Nach obigen Feststellungen kann die früher angenommene Jodarmut der Gebirgsluft wohl kaum mehr mitverantwortlich gemacht werden für die häufige Verkropfung solcher Gegenden. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß in Kropfgegenden, im Gebirge wie in der Ebene, zumeist auch die Nebelhäufigkeit groß ist, und daß bei Nebel der Gesamtjodgehalt der Luft zwar kaum vermindert ist, aber zu fast 100% gelöst in Wassertröpfchen vorliegt. Vielleicht besteht ein Unterschied in der biologischen Bedeutung des gasförmigen Jodes der Luft und des in Wassertröpfchen gelösten. —

Nachsitzung im Restaurant Lotze.

Sitzung am 29. Februar 1932 im Chemischen Institut der Universität Gießen. Über 50 Teilnehmer.

Gewerberat Dr. E. Meyer, Gießen: „Gift- und Krankheitsgefahren“ (Erfahrungen aus der Gewerbeaufsicht, II. Teil).

Unter Ausschaltung medizinischer Fragen wurde auch diesmal die Begrenzung auf die Zeit nach dem Kriege und auf den Staat Hessen geübt. Immerhin war auch dann noch das behandelte Material so reichhaltig, daß nur ein sehr gedrängter Überblick gegeben werden konnte. Ausgehend von dem wichtigsten Gebiet der Gewerbehygiene, nämlich dem Gasenschutz, wurden dann ausgewählte Stoffgruppen der anorganischen und auch der organischen Chemie besprochen, die teils zu plötzlicher Vergiftung in einer Arbeitsschicht, teils zu längerer Krankheit führen. Dabei wurde in gegebener Weise auf den Unterschied von entschädigungspflichtigen Berufskrankheiten und solchen anderer Art an Hand der bekannten neueren Verordnung hingewiesen. —

In der fast einstündigen Aussprache zeigte sich das lebhafte Interesse der Zuhörer an diesen Fragen. —

Nachsitzung im Restaurant Lotze.