

Behandlung der Geschäfte bei der Leitung der diesjährigen Hauptversammlung. Ich bitte Sie, zum Zeichen Ihrer Zustimmung sich von Ihren Plätzen zu erheben. (Geschieht.)

Vorsitzender: Meine Herren, ich bin sehr gerührt von dieser Anerkennung und ich fühle

mich auch meinerseits gedrängt, Ihnen zu danken für die Nachsicht, die Sie meiner Leitung der Geschäfte entgegengebracht haben, und für die Unterstützung, die ich bei meinen Herren Vorstandscollegen gefunden habe.

Ich schliesse hiermit die Sitzung. L.

Bericht über die 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg.

III.

Gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe.

Donnerstag, 26. September. Vorsitzender: Prof. van't Hoff. — Vortrag von Prof. W. Ostwald (Leipzig)

Ueber Katalyse.

Mitscherlich stellte 1834 in einer meisterhaften Arbeit fest, dass die Umwandlung des Alkohols in Äther und Wasser unter dem Einflusse der Schwefelsäure weder auf deren wasserentziehender Wirkung, noch auf der Bildung der Äthylschwefelsäure beruht. Die beiden Umwandlungsproducte destilliren in dem Maasse aus der bei 120° siedenden Flüssigkeit ab, wie Alkohol zugeführt wird. Er nannte diesen Vorgang eine Contactwirkung und sprach aus, dass solche noch mehrfach vorhanden seien. Bald darauf stellte Berzelius im Anschluss an diese Arbeit den Begriff der katalytischen Wirkung auf, die er gleichfalls als eine Gegenwartswirkung ohne Beteiligung des fraglichen Stoffes am Endproduct definierte.

Während Berzelius nur die Thatsachen zusammengestellt hatte und die Erklärung derselben der weiteren Entwicklung der Wissenschaft überlassen wissen wollte, versuchte Liebig, eine Erklärung zu geben, und gerieth auf die Hypothese, dass im Ferment „Molecularschwingungen“ vorhanden seien, welche den Bestand des katalysirten Stoffes erschüttern und zerstören. Dieser Hypothese, welche noch heute von Vielen als Erklärung angenommen wird, ist es theilweise zu verdanken, dass lange Zeit die wissenschaftliche Erforschung der katalytischen Wirkungen fast vollständig stillstand. Denn wenn sie auch nicht widerlegt werden kann, so kann sie auch nicht bewiesen werden, und sie ist als Hülftsmittel der Forschung gänzlich werthlos, da sie keinen Anlass oder Anhalt zu experimenteller Fragestellung bietet. Eine Wendung ist durch die Entwicklung der chemischen Dynamik bewirkt worden. Während man früher einen Katalysator als einen Stoff

auffasste, durch dessen Anwesenheit in den durch ihn beeinflussten Stoffen eine Reaction stattfindet, die ohne den Katalysator nicht stattfinden würde, hat der Vortragende seit mehr als zehn Jahren darauf hingewiesen, dass man den Katalysator vielmehr als einen Stoff auffassen muss, durch dessen Anwesenheit eine ohnedies stattfindende Reaction in ihrer Geschwindigkeit geändert wird. Hierdurch verlieren diese Erscheinungen zunächst das Widersprechende und Räthselhafte, das sie in der früheren Auffassung hatten, da es energetisch durchaus möglich ist, dass ein Vorgang zwischen demselben Ausgangs- und Endpunkt je nach den begleitenden Umständen mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten ablaufen kann. Ferner ergiebt sich alsbald eine sehr umfassende wissenschaftliche Aufgabe: die Frage nach dem Betrage und den Gesetzen der Geschwindigkeitsänderungen gegebener Vorgänge durch bestimmte Stoffe.

Der Verfasser theilt nun den Gegenstand in vier Abschnitte: 1. chemische Auslösungen, 2. Katalysen in homogenen, 3. in heterogenen Gemischen und 4. Enzymwirkungen.

Die unter 1. genannten Erscheinungen werden durch das bekannte Beispiel der übersättigten Glaubersalzlösung dargestellt, welche durch eine ausserordentlich kleine Menge von festem Glaubersalz zum Erstarren gebracht werden kann. Ihre Theorie ist gegenwärtig als im Wesentlichen bekannt anzusehen, wenn auch noch zahlreiche Fragen eingehender studirt werden müssen. Derartige Gebilde sind alle dadurch gekennzeichnet, dass sie sich nur in einem relativ, nicht aber absolut beständigen Zustande befinden, welcher unbeständig wird, wenn man eine Spur des Stoffes hinzubringt, der in dem beständigsten Zustande vorhanden ist. Dann muss diese Spur sich so lange vermehren, bis das beständigste Gleichgewicht eingetreten ist. Hier wirkt also der hinzugebrachte Keim oder Katalysator derart, dass er die Reactionsgeschwindigkeit Null auf einen endlichen Werth bringt.

Die unter 2. genannten Fälle sind die zahlreichsten; sie stellen die typischen Katalysen dar. Die Umwandlung von Stärke in

Zucker durch Säuren, die Bildung der Ester aus ihren Componenten durch Chlorwasserstoff, die von Schönbein in so weitem Umfange untersuchten Activirungsvorgänge am Sauerstoff gehören hierher. Auch hier handelt es sich um Gebilde, welche nicht im Gleichgewicht sind, deren Umwandlung aber zum Theil so ausserordentlich langsam erfolgt, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur erst in Jahrhunderten messbar werden würde. Hier wird durch die Gegenwart des Katalysators die vorhandene sehr kleine Geschwindigkeit vergrössert. Auch das Umgekehrte ist beobachtet worden, dass vorhandene erhebliche Reactionsgeschwindigkeiten durch fremde Stoffe stark verzögert werden.

Für diese Erscheinungen sind ausser der vorher gekennzeichneten Hypothese von den molecularen Schwingungen noch einige andere Hypothesen aufgestellt worden. Die wichtigste von ihnen ist die Lehre von den Zwischenreactionen, welche zuerst zur Erklärung der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer mit Hülfe der Oxyde des Stickstoffs von Clément und Désormes entwickelt worden ist. Sie beruht auf der Annahme, dass an Stelle der unmittelbaren Reaction der beteiligten Stoffe andere Reactionen eintreten, bei welchen der Katalysator sich mit dem einen Stoffe verbindet und ihn dann an den anderen abgibt, worauf sich die gleichen Vorgänge wiederholen.

Die kritische Untersuchung dieser Ansicht zeigt, dass sie zwar keine Unmöglichkeit enthält, dass aber andererseits in der möglichen Existenz von Zwischenreactionen kein Grund zu Beschleunigungen liegt. Solche können möglicher Weise eintreten, sie müssen es aber nicht. Daher würde eine wirkliche Erklärung erst erbracht sein, wenn nachgewiesen würde, dass diese Zwischenreactionen unter den vorhandenen Bedingungen wirklich schneller verlaufen als die directe Reaction. Ein solcher Nachweis ist bisher in keinem einzigen Falle wirklich geführt worden, doch wird diese Lücke voraussichtlich bald ausgefüllt sein.

Ferner ergiebt sich, dass die Anwendbarkeit dieser Theorie auf alle Fälle der Katalyse sehr unwahrscheinlich ist, während sie für gewisse Fälle Wahrscheinlichkeit besitzt.

Für die unter 3. genannten Fälle wird im Anschlusse an Betrachtungen, die von Bredig angestellt worden sind, dargelegt, dass Beschleunigungen in nichthomogenen Gebilden entstehen können, wenn an irgend welchen Stellen, z. B. den Grenzflächen, sich Gebiete bilden, in denen die Concentration der reagirenden Stoffe gross ist; dann wird auch im Allgemeinen dort die Reactionsges-

schwindigkeit gross werden. Durch Diffusionsvorgänge wird dann ein dauernder Austausch eingeleitet, dessen Mechanismus dem der „Zwischenreactionen“ an die Seite gestellt werden kann.

4. Bezuglich der Enzymwirkungen ist zu betonen, dass sie sich den homogenen und heterogenen Katalysen in allen Beziehungen anschliessen, so dass sie durchaus in die gleiche Gruppe von Erscheinungen zu stellen sind. Abweichende Verhältnisse sind einerseits durch die colloïde Natur und andererseits durch die grosse Veränderlichkeit der meisten Enzyme bedingt. Für die Ökonomie der Organismen sind sie von der allergössten Bedeutung, denn es wird gezeigt, dass sie das einzige zugängliche Mittel darstellen, um diesen die für ihre Existenz und Thätigkeit unentbehrliche Regelung der Geschwindigkeit ihrer chemischen Reactionen zu sichern. Däher darf für die Physiologie eine entscheidende Förderung von der Entdeckung der Gesetze der Katalyse erwartet werden.

Zum Schlusse wird auf die technische Bedeutung der katalytischen Vorgänge hingewiesen. Sie liegt wesentlich darin, dass durch sie die für die Gewinnung der Reactionsproducte erforderliche Zeit ohne irgend welchen Aufwand, also gratis, fast unbegrenzt verkürzt werden kann. Ferner wird es durch katalytische Wirkungen möglich sein, von verschiedenen gleichzeitig entstehenden Producten die erwünschten zu vermehren, die unnötigen zurückzudrängen.

Alle diese Fortschritte sind davon abhängig, dass man ein systematisches, wissenschaftliches Studium der katalytischen Erscheinungen durchführt. Zu diesem ist seit einigen Jahren ein Anfang gemacht worden, doch ist die Aufgabe so gross und verwickelt, dass die Mitarbeit möglichst vieler Fachgenossen dringend erwünscht ist. Hier liegt neben der Elektrochemie, die sich ja die öffentliche Anerkennung schon erworben hat, ein grosses und hochwichtiges Arbeitsfeld für die physikalische Chemie und ihre Institute vor.

Abtheilung 4: Chemie, einschliesslich Elektrochemie.

Vierte und letzte Sitzung am Donnerstag, den 26. September, Nachmittags 3 Uhr, im Hörsaal des chemischen Staatslaboratoriums.

Vor Beginn der Sitzung demonstriert W. Markwald (Berlin) eine Reihe von Radiumpräparaten.

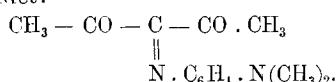
Präsidium: Hantsch (Würzburg). Nach Erledigung einiger geschäftlicher Angelegen-

heiten fordert Prof. Liebreich (Berlin) unter Hinweis auf die weitgehende Bedeutung des Antrags Kobert¹⁾, betreffend die Schaffung einer Commission zur Prüfung neuer Arzneimittel, auf, bei der Berathung dieses Antrags möglichst zahlreich zu erscheinen.

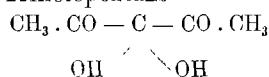
F. Sachs (Berlin) eröffnet die Reihe der wissenschaftlichen Vorträge durch Mittheilungen über

Das Triketopentan.

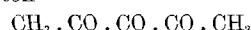
Benachbarte Triketoverbindungen sind zur Zeit nur in geringer Zahl bekannt; Vortragender erhielt ein Derivat der einfachsten Triketokörper durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Acetylaceton, wobei sich unter Austritt von Wasser folgende Verbindung bildet:



Dieser Körper führt durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zu dem Hydrat des gesuchten Triketopentans



Bei der Destillation erhält man das eigentliche Triketo



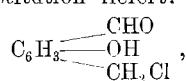
welches ein ausserordentlich starkes Reduktionsmittel ist:

Es reducirt ohne Weiteres Kupferacetat in der Kälte. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin reagiren zwei Ketogruppen.

A. Eichengrün (Elberfeld) hält darauf einen Vortrag

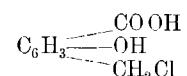
Über einen neuen photographischen Entwickler und eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Oxyalkohole.

Redner verbreitete sich zunächst über die hervorragende Rolle, welche die Photographie im modernen Leben spielt, namentlich aber über die Bedeutung der Entwickler und über die Anforderungen, welche an diese in der Praxis gestellt werden. Darauf wurde eine neue Synthese von solchen aromatischen Oxyalkoholen geschildert, welche gleichzeitig eine stark negative Gruppe enthalten und deren Amidoderivate eine neue werthvolle Klasse von Entwicklern darstellen. Da die Umsetzung von Formaldehyd mit Salicylaldehyd in Gegenwart von concentrirter Salzsäure an Stelle des erwarteten Methylen-disalicylaldehydes ein Chlormethyllderivat von folgender Constitution liefert:

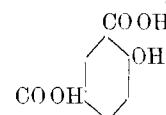


¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1901, 1017.

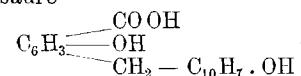
so lag es nahe, die Reaction auf andere Oxykörper auszudehnen, zumal man durch Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl leicht zu den entsprechenden Alkoholen gelangen kann; unter den stark negativen Gruppen widersetzt sich nur der Rest der Sulfosäure der Einführung von Chlormethylgruppen. So lieferte die Salieylsäure einen Körper von nachstehender Constitution:



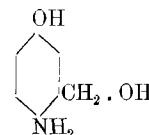
welcher durch Einwirkung von Wasser in den entsprechenden Alkohol übergeht. Die Ortsbestimmung geschah durch Oxydation, welche zunächst zu einer p-Aldehydocarbon-säure und darauf zur 4-Oxyisopthansäure



führt. Hieraus ergibt sich die Parstellung der Chlormethylgruppe. Die p-Aldehydosalicysäure von Reimer sowie das primäre Oxydationsproduct liefern durch Behandlung mit Natriumamalgam identische Substanzen. Die bisher unbekannte p-Oxymethylsalicylsäure schmilzt bei 140°. Das Chloratom der Chlormethylsalicylsäure und ihrer Analogen ist sehr beweglich, man kann daher mit Leichtigkeit Ester, Äther u. s. w. herstellen. Auch mit Phenolen tritt Reaction ein; dieselbe führt u. A. zur β -Oxynaphtyl-o-oxym-toluylsäure



dieser Körper ist unter dem Namen „Epikarin“ als Mittel gegen Krätze und andere Hautkrankheiten im Handel. Die Chlormethyl-derivate der Nitrophenole bez. die entsprechenden Alkohole lassen sich zu den entsprechenden Amidokörpern reduciren; von diesen ist das Orthoderivat ein schwacher, das Paraderivat



ein äusserst kräftiger photographischer Entwickler.

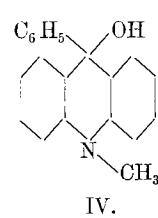
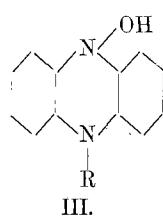
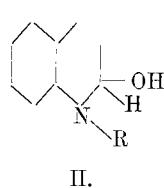
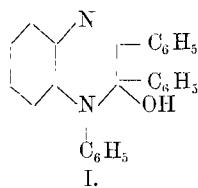
Der o-Amidometaoxybenzylalkohol wird in nächster Zeit unter dem Namen „Paramol“ in den Handel kommen. Dasselbe bildet gewissermaassen eine Zwischenstufe zwischen den Entwicklern der Phenolklassen, dem Pyrogallol, Hydrochinon und Brenzcatechin und denen der Amidophenolklassen, den Rapidentwicklern, Rodinal und Metol. In seiner

Wirkungsweise ist das Paramol ein Rapidentwickler, welcher den oben genannten an Schnelligkeit der Hervorrufung fast gleichkommt, ihnen an Deckungskraft und Klarheit der Bilder nichts nachgibt, in Bezug auf Abstimmung und Weichheit dieselben jedoch übertrifft. Es steht in dieser Beziehung den Phenolentwicklern nahe, insofern es wie diese langsamer durchentwickelt und in directem Gegensatz zu den Rapidentwicklern durch Zusatz von Natriumbicarbonat leicht abgeschwächt werden kann. Es können also mit dem Paramol ebenso wie mit dem Pyrogallol und Hydrochinon Expositionenfehler leicht ausgeglichen werden, während es sich andererseits von diesen durch rapidere Wirkung, Fehlen jeder Schleierwirkung und Färbung der Hände und Platten unterscheidet; auch in seiner Löslichkeit steht das Paramol zwischen beiden Klassen. Die Paramolbase ist mit einer Löslichkeit von 1 : 12 leichter löslich wie Hydrochinon, während die Basen der Rapidentwickler sämmtlich ausserordentlich schwer löslich sind, das Amidophenol beispielsweise nur zu $\frac{1}{2}$ Proc., so dass sich gebrauchsfertige Lösungen derselben nur mit Hülfe von Ätzalkalien darstellen lassen, während — ein sehr schätzenswerther Umstand — sich concentrirte Paramollösungen auch mit Alkalicarbonaten darstellen lassen.

Das Paramol vereinigt demnach in physikalischer Beziehung und nach dem Urtheile von Eder, Miethe, Precht und anderen Autoritäten die Vorzüge beider Entwicklerklassen.

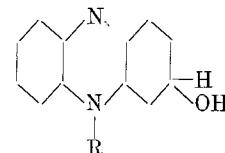
H. Decker (Landsberg) macht Mittheilung
Ueber einige Ammoniumbasen.

Die früher vom Vortragenden aufgestellten Formeln für die Umlagerungsproducte aus den Azoniumbasen (I und II).



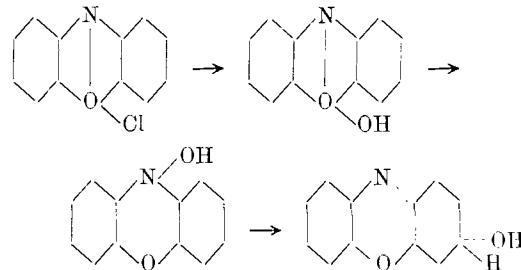
sind einer Prüfung an Hand der in den letzten Jahren gewonnenen Thatsachen unterworfen worden. Die Azoniumbase von Kehr-

mann (I) ist durch die von letzterem ausgeführte Synthese unzweideutig auf diese Formel zurückgeführt worden. Die den Phenazinring enthaltenden Basen erleiden nach O. Fischer und F. Kehrmann eine Oxidation, die zu einem Phenazon führt, dessen Sauerstoff sich stets zuerst in der m-Stellung zum ursprünglichen Azoniumstickstoff befindet; ebenso tritt der Aminrest in diese Position. Dieser Umstand findet in der Umlagerungsform III, welche der entsprechenden Acridin-formel IV analog ist, seine Erklärung, da Körper von der Formel III Diphenylhydroxylamine sind und als solche auch in der Chinonform



aufreten können im Gegensatz zu der Base Chinoxalinreihe (I), welche ähnlich den Chinolinbasen (II) reagirt.

Die Reactionsfähigkeit der Azoniumbasen wird hierdurch verständlich, ebenso diejenige der Oxazonium- und Thiaazoniumbasen, z. B.:



E. Knövenagel (Heidelberg) hält einen Vortrag

Zur Kenntniß der Natur der Doppelbindungen.

Vortragender erklärt die Eigenthümlichkeiten der Doppelbindungen ohne die Annahme von Partialvalenzen unter Zugrundelegung von stereochemischen und bewegungs-chemischen Vorstellungen, welche durch Modelle veranschaulicht wurden. Die Hypothese von Bewegungen in den Molekülen wurde zum ersten Mal experimentell begründet unter Demonstration der Versuchsergebnisse an Tabellen.

Die Ausführungen des Redners riefen längere Discussionen hervor.

R. Wegscheider (Wien) erhält das Wort zu einem Vortrage

Ueber das Verhältniss der chemischen Kinetik zur Thermodynamik.

Die Thermodynamik sagt über Reactionsgeschwindigkeiten nichts aus; wohl aber ergeben sich aus der chemischen Kinetik Gleich-

gewichtsbedingungen. Unter Zugrundelegung des kinetischen Massenwirkungsgesetzes und des Coexistenzprinzips führt die Kinetik in manchen Fällen von simultanen Gleichgewichten, die allerdings vielleicht nicht wirklich vorkommen, in Gleichgewichtsbedingungen, die mit den thermodynamischen nicht übereinstimmen; die Übereinstimmung lässt sich aber durch Annahme bestimmter Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitsconstanten der neben einander verlaufenden Reactionen herstellen. Derartige Beziehungen folgen jedoch nicht mit Nothwendigkeit aus den kinetischen Vorstellungen. Es ist daher der Erwägung werth, ob die üblichen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen mit Nothwendigkeit aus dem zweiten Hauptsatze folgen. In der That lassen es mechanische Analogien als möglich erscheinen, dass mit dem zweiten Hauptsatz auch andere Formen von Gleichgewichtsbedingungen verträglich werden. Beim chemischen Gleichgewicht handelt es sich nach der kinetischen Anschauung um einen stationären Umwandlungszustand; es erscheint möglich, dass die Bedingungen für das Auftreten derartiger Umwandlungen nicht thermodynamisch abgeleitet werden können.

Meyerhoffer (Berlin) spricht

Ueber einige Versuche von Guldberg und Waage.

Der Vortragende berichtet über die Umwandlungsbedingungen zwischen Baryumsulfat und Baryumcarbonat. Es zeigte sich, dass unter einer Lösung von Kaliumcarbonat das Baryumcarbonat das beständiger Salz ist.

Rischbieth (Hamburg) trägt vor

Ueber gasvolumetrische Schul- und Vorlesungsversuche.

Der Vortragende führt eine grössere Zahl von gasvolumetrischen Versuchen vor mit Hülfe der Gasbürette, und zeigt, dass sich die Gasbürette, namentlich die Bunte'sche Form derselben, für Vorlesungsversuche besonders eignet. Es wird gezeigt die Absorption des Wasserstoffs durch Palladium, ferner die Analyse des Ammoniaks. Das Ammoniak wird durch den Funkenstrom zerlegt und der Wasserstoff durch Palladium absorbiert. Der Vortragende zeigt weiter einige Hofmann'sche Versuche, die sich mit der Gasbürette besser ausführen lassen als mit den Orginalapparaten. Zur Analyse des Chlorwasserstoffgases wird dasselbe durch flüssiges Natrium-Amalgam zerlegt und das Volum des verbleibenden Wasserstoffs bestimmt. In ähnlicher Weise lässt sich die Analyse des Chlorknallgases ausführen.

Bei den Bunsen'schen quantitativen Ver-

brennungsversuchen lässt sich das Messgefäß bequem durch eine Gasbürette ersetzen. Die Verbrennung findet statt in einer mit der Gasbürette verbundenen Kugelröhre und wird bewirkt durch Erhitzen von aussen oder durch einen eingeführten elektrisch glühenden Draht.

F. Weigert (Berlin) spricht

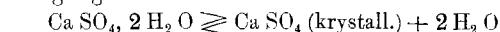
Ueber das Calciumsulfat und die Umwandlungsbedingungen von Gyps und Anhydrit.

Der Vortragende berichtet über Versuche über die Bildung des natürlichen krystallinsiten Anhydrit aus dem Gyps und umgekehrt bei Gegenwart von Wasser oder von Salzen.

Man kennt 1. Gyps $\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, 2. das Halbhydrat $\text{Ca SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$, 3. das krystallinische natürliche Anhydrit Ca SO_4 , das durch Wasserentziehung aus Gyps in Lösung sich bildet, 4. das amorphe lösliche Anhydrit, das bei trockener Entwässerung entsteht.

Es wurde zunächst die Umwandlung:

$\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ untersucht und der Umwandlungspunkt zu $107,2^\circ$ bestimmt. Weiter wurden die Bedingungen für die Reaction:



festgestellt. Die Annahme, dass Anhydrit stabiler sei als Halbhydrat, wurde durch die Untersuchung vollkommen bestätigt. Die Umwandlungstemperatur ergab sich zu $74,1^\circ$, bei Gegenwart einer gesättigten Kochsalzlösung zu $32,2^\circ$. Die letzte Modification, das amorphe Anhydrit, erhärtet bei niederer Temperatur mit Wasser unter Bildung von Gyps, während das krystallinische Anhydrit erst nach sehr langer Zeit sich hydratisirt. Während das krystallinische Anhydrit ausschliesslich bei Gegenwart von flüssigem Wasser entsteht, bildet sich das amorphe Anhydrit nur beim trockenen Erhitzen. Der Umwandlungspunkt liegt bei 89° . Bei Gegenwart von Wasser oder Salzlösungen bildet sich in genügend langen Zeiträumen, während welcher Verzögerungen nicht mehr einzuwirken vermögen, nur krystallinisches Anhydrit und Gyps. Das Auftreten nur dieser beiden Formen in der Natur erscheint so erklärlich.

Abegg (Breslau) spricht über

Eine neue Methode zur directen Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten in wässrigeren Lösungen.

Der Vortragende berichtet über eine von B. D. Steele ausgearbeitete Methode, durch direkte Messung der elektrolytischen Fortbewegung von zwei Grenzschichten dreier an einander grenzender Lösungen das Beweglichkeitsverhältniss der beiden Ionen des mittleren Elektrolyten festzustellen. Die Re-

sultate stimmen sehr gut mit den analytischen Bestimmungen der Überführungszahlen, scheinen jedoch erheblich genauer zu sein. Aus den Concentrationsänderungen in der Nähe der Grenzschichten, die bei mehrwertigen Salzen, wie $MgCl_2$, $MgSO_4$, auftreten, lässt sich schliessen, dass diese Salze ausser den einfachen Ionen noch komplexe enthalten.

(Ausführliche Mittheilung wird durch Hrn. B. D. Steele in Trans. Roy. Soc. und Zeitschr. f. physik. Chemie erfolgen.)

E. Wohlwill (Hamburg) hielt einen Vortrag
Ueber das Zerfallen der Anode.

Bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers finden sich im Anodenschlamm neben den unlöslichen Bestandtheilen des Rohkupfers stets beträchtliche Mengen Kupfer in metallischem Zustand. Ebenso ist bei der Scheidung von goldhaltigem Silber dem Gold im Anodenschlamm sehr viel Silber beigemengt. Die nächstliegende Erklärung, dass durch die unlöslichen Theile der Anode die löslichen zum Theil eingeschlossen würden, ist nicht haltbar, da ein Zerfall der Anode auch bei chemisch reinem Gold oder Silber stattfindet. Der Vortragende ist zu folgender Auffassung gelangt: die Anode bedeckt sich bei Stromschluss sofort mit einer staubartigen Metallschicht von geringerer Löslichkeit. Diese Staubschicht bewirkt, dass das Metall ungleich angegriffen, rauh wird und dass schliesslich Metalltheilchen abfallen. Diese Staubschicht entsteht beim Gold nachweislich durch Rückzersetzung des neben Goldchlorid gebildeten Chlorürs. Es spricht Alles dafür, dass ebenso neben Cuprisulfat stets etwas Cuprosulfat entsteht, das sich sofort zu Kupfer und Cuprisulfat zersetzt. Der Vortragende glaubte zunächst die Ursache der geringeren Löslichkeit der Staubschicht in einem anderen Zustand derselben finden zu müssen, ist aber schliesslich zu der Ansicht gelangt, dass der lose Zusammenhang der Schicht mit der Unterlage zur Erklärung ausreicht. Nach Obigem ist zu erwarten, dass bei Anodenlösungs-vorgängen, bei denen sich keine Metallhaut bildet, auch kein Zerfall der Anode eintritt. Dies ist in der That der Fall. Bei der Lösung von Anoden aus Kupfer, Silber, Gold in Cyankalium erhält man keine Staubbildung und entsprechend auch keinen Zerfall der Anode.

A. Hantzsch (Würzburg) sprach sodann
Ueber den Zustand von Elektrolyten in wässriger Lösung.

Der Vortragende berichtet über Versuche, die es ihm wahrscheinlich erscheinen lassen, dass von einem Elektrolyten in wässriger

Lösung sowohl die Ionen, als auch der nicht dissociirte Anteil hydratisirt sind. Bereits für Nichtelektrolyte ist nach diesen Versuchen eine Hydratbildung anzunehmen. Einige chemisch recht heterogene Körper, wie Kohlendioxyd, Brom, Jod und die Amine zeigen einen von der Temperatur sehr stark abhängigen Vertheilungscoefficienten, jedoch nur dann, wenn das eine Lösungsmittel Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus ist. Der Vertheilungscoefficient ändert sich so, dass die Menge des in Wasser verbleibenden Anteils bei steigender Temperatur stark abnimmt. Nach dem Satze der Gleichheit von Löslichkeitsverhältniss und Vertheilungsverhältniss muss also die Löslichkeit gerade nur in der wässerigen Schicht einen starken Rückgang zeigen. Dies ist wohl nur durch die Annahme von Hydraten zu erklären, die bei steigender Temperatur zerfallen.

Es wurden Vertheilungsversuche ange stellt mit einem Elektrolyten, und zwar mit Dimethylammoniumchlorid in Wasser und Chloroform. Das Löslichkeitsverhältniss ist 7,75:1, das Vertheilungsverhältniss jedoch fast ∞ , d. h. es geht auch aus concentrirtester wässriger Lösung keine bestimmbare Menge in Chloroform. Da in Chloroform sowohl Moleküle $NH_2(CH_3)_2Cl$ wie $[NH_2(CH_3)_2Cl]_2$ vorhanden sind, kann das Salz im Wasser in keiner der beiden Formen sein. Es muss also in Bindung mit Wasser, d. h. als Hydrat, gelöst sein. Man darf hieraus wohl auf einen analogen hydratischen Zu stand aller Salze schliessen, womit man, da derselbe der Dissociation vorangeht, natürlich auch zur Annahme hydratisirter Ionen geführt wird.

Ein Vortrag von **Arndt** (Charlottenburg) betraf

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits.

Eine wässrige Lösung von Ammoniumnitrit zerfällt beim Erwärmen in Stickstoff und Wasser. Es wurde die Geschwindigkeit dieser Reaction untersucht bei verschiedener Temperatur und verschiedener Concentration, ferner die Wirkung verschiedener Salzzusätze. Es zeigt sich, dass auch Salze, die mit dem Ammoniumnitrit kein Ion gemeinsam haben, von grossem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Stickstoffbildung sind. Der Vortragende sieht die Ursache hierfür in der durch Doppelumsetzung bewirkten Vermin derung der Concentration des Ammoniumnitrits. Schon durch sehr geringen Zusatz von Ammoniak wird die Geschwindigkeit ausserordentlich gehemmt, während sie durch Säurezusatz stark beschleunigt wird. Der

Vortragende kommt zu der Ansicht, dass die Zerlegung des Ammoniumnitrits die Folge ist einer Oxydation des Ammonsalzes durch freie salpetrige Säure. Von letzterer ist, da das Ammoniumnitrit in wässriger Lösung etwas hydrolytisch gespalten ist, stets eine geringe Menge vorhanden. Die Menge wird stark verändert durch Zusatz von Ammoniak oder von Säuren und hierdurch erklärt sich der enorme Einfluss dieser Zusätze auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Coehn (Göttingen) sprach über
Kathodische Polarisation und Bildung von Legirungen.

Wird bei der elektrischen Abscheidung eines Stoffes an der Elektrode durch einen secundären Vorgang Arbeit verbraucht, so muss sich die zur Abscheidung nötige Spannung gegenüber der ohne Arbeitsverbrauch nötigen ändern. Es war danach zu erwarten, dass bei der Abscheidung eines Metalls auf einem anderen, mit dem es Legirungen bilden kann, die Spannung sich ändern würde gegenüber der Abscheidung auf dem gleichen Metall. Man erhielt eine Erniedrigung der Zersetzungsspannung bei der Ausscheidung von Silber auf Gold um 0,05 Volt. Der Thatsache entsprechend, dass alle Metalle mit Quecksilber sich besonders leicht legiren, erhielt man bei der Ausscheidung auf Quecksilber für Zink 0,15 Volt, Cadmium 0,12, Silber 0,03, Kupfer 0,08, Eisen 0,07 Volt Erniedrigung. Wasserstoff gab nur mit Palladium eine Erniedrigung von 0,26 Volt gegenüber dem Werth mit Platin, während es bei allen anderen Metallen, wie bekannt, höhere Werthe als gegen Platin zeigt. Der Vortragende erhielt bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung von Kalilauge zwei Knickpunkte, von denen der erste der Ausscheidung der H-Ionen, der zweite wahrscheinlich der Bildung einer Kalium-Wasserstofflegirung entspricht. Zum Schluss führt der Vortragende noch einige Versuche an, die für die Analogie des Ammoniumamalgams mit den Alkaliamalgamen sprechen.

Abtheilung 27: Pharmacie und Pharmakognosie.

Sitzung am 26. September, Nachmittags 2 Uhr. Erster Vortrag: Prof. **Schaer** (Strassburg) spricht

Ueber saponinhaltige Fischfangpflanzen.

Der Vortragende erinnert zunächst an die Thatsache, dass unter den zahlreichen bis jetzt bekannt gewordenen zur Betäubung von Fischen benutzten Pflanzen eine grosse Zahl von saponinhaltigen Species vorkommt.

Die Untersuchung wichtiger Fischfanggifte und die Isolirung und nähere Untersuchung der darin enthaltenen wirksamen Substanzen hat demnach ein erhebliches Interesse. Im Laufe der letzten Monate sind im pharmaceutischen Institut in Strassburg eine Anzahl von Saponinen aus Fischfanggiften durch Apotheker L. Weil isolirt worden, insbesondere aus den Familien der Camelliaceen, Sapotoceen, Sapindaceen, Leguminosen, Zygophyllaceen, Rhamnaceen u. s. w. Ausserdem untersuchte Apotheker L. Rosenthaler eines der ältesten Fischfanggifte, nämlich die mit halbreifen Früchten versehenen Stengel' der südeuropäischen Species Verbascum sinuatum. Es liess sich aus diesem Material eine nicht unerhebliche Menge eines Saponins isoliren, welches wenigstens theilweise die Qualitäten eines Sapotoxins zeigte und sich bezüglich seiner Zusammensetzung in die Kobertsche Serie der homologen Saponine einstellen lässt. Eine weitere Untersuchung anderer Fischfanggifte dürfte nicht geringes phytochemisches Interesse aufweisen.

Vortrag von Dr. **Heinrich Zellner** (Hannover) über

Ernährung, Nahrungsmittel, Nährpräparate.

Redner spricht u. A. ausführlich über die Einzelstoffe der Nahrung. Die Hauptenergiequelle ist das Eiweiss. Lebende Theile der Zelle können nur durch Eiweiss wieder ersetzt werden. Da der Körper keine Eiweisssynthese zu vollziehen vermag, muss ihm dieses in Substanz zugeführt werden. Der grössere Theil des Eiweisses jedoch, welcher der Ernährung dienen soll, kann durch Kohlehydrate, ein kleinerer Theil durch Fett ersetzt werden. Die Function der Salze ist bedeutungsvoll für die Resorption der Nahrung. Das Gleiche gilt für die sogenannten Extractivstoffe, deren Wirksamkeit wohl in erster Linie darauf beruht, dass sie anregend auf den Verdauungstractus wirken. Eine wichtige Rolle bei der rationalen Ernährung spielen auch die Geschmacksverbesserer und Anregungs-Substanzen, in erster Linie durch ihre Reizwirkung auf die Verdauungsorgane.

Die Ballaststoffe sind nicht allein dazu bestimmt, wie man früher annahm, den Magen zu füllen, sondern sie schieben sich zwischen die einzelnen Theile der Nahrung ein und bieten den Verdauungssäften bessere Angriffspunkte, auch üben sie einen mechanischen Reiz auf den Darm aus.

Leider hat die Nährmittelindustrie es bisher noch nicht vermocht, billige Nährpräparate zu liefern. Ihre Erfolge verdankt sie einzig dem Werth der künstlichen Nähr-

mittel in der Krankenkost. Die frühere Annahme, dass die Einführung der künstlichen Nährmittel zur Aufbesserung der socialen Lage durch die Erschliessung billiger Eiweissquellen beitragen würde, mag folgende Aufstellung illustrieren:

100 g Tropon mit circa 89 g Eiweiss kosten 60 Pf., für 25 Pf. bekommt man aber schon 83 g Eiweiss im Schellfisch, 80 g im Schweinefleisch, 90 g im Käse; für 17 Pf. erhält man 100 g Eiweiss in den Hülsenfrüchten, für 53 Pf. 90 g im Roggenbrot. Noch ungünstigere ökonomische Verhältnisse herrschen z. Th. bei anderen Nährpräparaten.

Die Nährmittelindustrie erschliesst uns demnach nicht billige Eiweissquellen, wohl aber eine Reihe vortrefflicher Präparate, welche für Kranke und Convalescenten ungemein segensreich geworden sind. Am meisten verlangt wird die Somatose, dann folgen die zahlreichen Fleischextracte und Fleischsäfte, die Blutpräparate, Tropon und Plasmon, Sanatogen.

Der Fleischextract ist kein Nährpräparat im eigentlichen Sinne, sondern er ist ein Genussmittel, welches in Folge der werthvollen Extractivstoffe und Salze des Fleisches, die es enthält, die Ernährung günstig beeinflusst. Von den Fleischsäften ist wohl am wichtigsten der Puro schon in Folge seiner völlig einwandsfreien Herkunft und des Fehlens chemischer Eingriffe bei der Fabrikation. Der früher in der Apotheke dominirende Valentin's Fleischsaft muss gegen Puro bedeutend zurücktreten.

Vorverdaute Eiweisskörper sind die Albumosen, weiter fortgeschrittene Vorverdauung liefert die Peptone; doch hat sich gezeigt, dass viele derselben überhaupt kein Pepton, sondern nur Albumosen enthalten. Die reinen Peptone besitzen, in geringen Mengen genommen, wenig Nährkraft, in grösseren können sie das Allgemeinbefinden heftig stören. Der Werth der Fleischpeptone steckt lediglich in ihrem Albumosengehalt. Somatose ist das wichtigste und werthvollste Albumosenpräparat. Die Behauptung, dass sie einmal ausgebliebene Milchsecretion wieder anfachen kann, ist unrichtig. Tropon steht in Folge seiner völligen Unlöslichkeit hinter vielen anderen Nährmitteln zurück. — Seit der Entdeckung Salkowski's von dem Werthe der in der Magermilch vorhandenen Nährstoffe, hat die Industrie eine ganze Reihe Casein-präparate geschaffen, deren wichtigstes wohl das Plasmon, eine Caseinnatriumverbindung, ist. Das Plasmon enthält in concentrirter Form die Nährstoffe der Milch. Leider sind erhebliche Bedenken gegen das Plasmon, wie überhaupt gegen alle Nährmittel anima-

lischer Herkunft, aufgetaucht. Schürmayer insbesondere stellte durch bakteriologische Untersuchungen fest, dass die Nährmittel thierischer Herkunft durch Keime verunreinigt sind. Hueppe (Prag) sagte jüngst in seiner Erwiderung gegen Koch's neue Theorie: „Es ist für einzelne Gegenden bereits eine bedenkliche Erscheinung, in welchem Umfange die Tuberkulose der Schweine in Folge der Verfütterung von **Magermilch** und Milchsclamm zugenommen hat“. Die Fabrikation der Nährpräparate animalischer Herkunft muss überwacht werden; ist das einmal durchgeführt, so dürfte Plasmon besonders eine grosse Zukunft haben. — In Folge der Bedenken gegen die animalischen Nährmittel und der Erkenntniß von der Gleichwerthigkeit thierischen und pflanzlichen Eiweisses haben die vegetabilischen Nährmittel an Bedeutung gewonnen. Das zu diesen gehörende Aleuronat, ein einwandfreies Nährmittel, enthält ca. 85 Proc. Eiweiss. Grosse Beachtung verdient das von Ebstein und einer ganzen Reihe von Autoritäten empfohlene Roborat. Es ist frei von pathogenen Keimen und besitzt hohen Nährwerth.

Gewonnen wird das Roborat durch Lösen und Wiederausfällen der Eiweissstoffe der Samen von Reis, Weizen und Mais. Es enthält 85,31 Proc. Eiweiss in der lufttrockenen Substanz, von welchem — nach Berju — 99,62 Proc. verdaulich sein sollen.

Privatdocent Dr. Richard Willstätter (München) spricht

Ueber Lupinin.

Der Vortragende hat in Gemeinschaft mit Ernest Fourneau eine Untersuchung des Lupinins ausgeführt. Frühere Arbeiten, deren wichtigste von Liebscher, von Baumert und zuletzt von Berend in Marburg ausgeführt worden sind, haben zu der Formel $C_{21} H_{40} N_2 O_2$ für das Lupinin geführt.

Es erschien indessen sehr unwahrscheinlich, dass dieses unzersetzt bei 257° siedende Alkaloid ein Diaminoglykol sein sollte. Die erneute analytische Untersuchung und die Ermittelung des Molekulargewichts sowohl von Lupinin selbst wie von Benzoyllupinin ergaben nun, dass die Zusammensetzung des Lupinins $C_{10} H_{19} NO$ ist. Mit diesem Resultat stehen auch die Siedepunkte von verschiedenen Umwandlungsproducten des Alkaloids im besten Einklang. Lupinin erwies sich in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig, es ist also gesättigt und enthält ein bicyclisches System. Durch Chromsäure wird es glatt oxydiert zu einer entsprechenden Monocarbonsäure, der Lupinin-

säure $C_9H_{16}N(COOH)$, welche krystallwasserhaltige Prismen bildet. Folglich ist das Lupinin ein primärer Alkohol.

Überraschend war der Verlauf der erschöpfenden Methylierung von Lupinin. Dieses enthält keine CH_3 -Gruppe am Stickstoff, ist aber eine tertiäre Base. Es liefert bei der Hofmann'schen Reaction successive ein neues tertiäres Alkamin: Methylupinin und dann nochmals ein weiteres tertiäres Alkamin: Dimethylupinin und dann erst in einer weiteren Phase der Methylierung: Trimethylamin und einen ungesättigten Alkohol. Der Stickstoff im Lupinin ist also ähnlich, wie er nach von Müller und Rohde in der sog. zweiten Hälfte des Cinchonins angenommen wird, mit seinen drei Valenzen an der Ringbildung betheiligt. Das Lupinin enthält also ein bicyclisches System in der Art, dass der Stickstoff Bestandtheil der beiden Ringe ist nach unten stehendem Schema, in welchem zwischen die mit punktierten Linien verbundenen Kohlenstoffatome eine noch unbestimmte Zahl von Kohlenstoffatomen einzuschalten ist.



Allgemeine Sitzung am Freitag,
27. September. Vorsitzender: Prof. Voller.
— Prof. Nernst (Göttingen) sprach

Über die Anwendung elektrischer Methoden und Theorien in der Chemie.

Vortragender entwickelte zunächst den allgemeinen Satz, dass die Ionen für sich existirende Moleküle seien, an deren Untersuchung man mit den gleichen Methoden herangehen könne, wie an die der gewöhnlichen, d. h. elektrisch neutralen Moleküle. Es treten aber noch besondere Methoden hinzu, die darauf beruhen, dass die Ionen elektrisch geladene Moleküle sind, und dies sind eben die elektrischen Methoden der Chemie. Als solche sind in erster Linie zu nennen die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und die Messung der elektromotorischen Wirksamkeit von Lösungen, Grössen, die wesentlich von den Ionen abhängen und daher umgekehrt zur Untersuchung der Ionen dienen können. Vor Allem aber gehört hierher die Erscheinung, dass der galvanische Strom die Ionen in elektrisch neutraler Form an den Elektroden abzuscheiden vermag, d. h. die Fähigkeit des Stromes, chemische Verbindungen zu elektrolysiere. Die Elektrolyse ist also im Prinzip nichts anderes, als der Uebergang

elektrisch geladener Moleküle in die Ionen, der durch die Abgabe der elektrischen Ladung an die Elektroden erfolgt. Hieran anknüpfend geht der Vortragende auf das Wesen der chemischen Kräfte ein und weist darauf hin, dass in der Geschichte der Chemie es sich als nothwendig herausgestellt hat, zwischen unitarischen und polaren Kräften zu unterscheiden. Nur bei den letzteren ist es wahrscheinlich, dass man es mit Kräften elektrischer Natur zu thun hat. Am einfachsten lassen sich in einer weiteren Ausführung einer von Helmholtz gegebenen Andeutung die Ionen als chemische Verbindungen von gewöhnlicher Materie mit Elektricität auffassen, und da, wie die Gültigkeit des Faraday'schen elektrolytischen Grundgesetzes zeigt, für die Verbindungen zwischen Elektricität und Materie das Gesetz der constanten und multiplen Proportionen gilt, so liegt es nahe, wenn man in weiterer Ausdehnung der durch alle bisherigen Erfahrungen berechtigten Anschauung einer substanzialen Natur der Elektricität letzterer eine atomistische Structur zuschreibt, wie ebenfalls schon Helmholtz angedeutet hat. Man kann sich am einfachsten die Sache so deuten, dass es außer den bisherigen chemischen Elementen noch zwei neue giebt, nämlich die positiven und die negativen Elektronen, wie man in neuerer Zeit jene elektrischen Elementaratomie bezeichnet. Diese beiden Elemente sind aber insofern von den bisherigen völlig verschieden, als sie ein äusserst kleines Atomgewicht besitzen (nach Untersuchungen über Kathodenstrahlen und verwandte Erscheinungen ergiebt sich für die negativen Elektronen das Atomgewicht 2000 des Wasserstoffs, und für die positiven Elektronen dürfte ein gleicher Werth der wahrscheinlichste sein). Die besondere Eigenthümlichkeit dieser chemischen Elemente besteht lediglich in den Kraftäußerungen, die sie unter einander ausüben und die als die elektrischen Kräfte von der Physik seit Langem bekannt und untersucht werden. Der Vortragende legt ferner dar, wie die Elektronen bei vielen chemischen Verbindungen, besonders bei den Elektrolyten, eine fundamentale Rolle spielen, und wie insbesondere der seit Berzelius bekannte Dualismus vieler chemischer Verbindungen darauf zurückzuführen ist, dass die positiven Elemente oder Radicale eine grosse Verwandtschaft zum positiven Elektron, die negativen zum negativen Elektron haben. Die Ionen selber sind im Sinne dieser Ansicht als gesättigte Verbindungen aufzufassen, indem man sie aus den Principien der Valenztheorie ableiten kann.