

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 Vorstandscollagen 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 Betheiligung des fraglichen Stoffes am Endproduct definirte.

Während Berzelius nur die Thatfachen 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 Hilfsmittel 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 ergibt 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 Reaktionsgeschwindigkeit 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 Reaktionsgeschwindigkeiten 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 betheiligten 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 ergibt 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 Reaktionsge-

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

4. Bezüglich 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 allergrössten 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. Daher 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 Reaktionsproducte 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 unnöthigen 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 wichtiges 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.

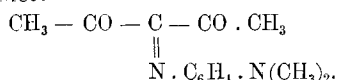
Präsidium: Hantsch (Würzburg). Nach Erledigung einiger geschäftlicher Angelegen-

heiten fordert Prof. Liebreich (Berlin) unter Hinweis auf die weitgehende Bedeutung des Antrags Kobert<sup>1)</sup>, betreffend die Schaffung einer Commission zur Prüfung neuer Arzneimittel, auf, bei der Berathung dieses Antrags möglichst zahlreich zu erscheinen.

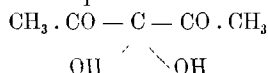
F. Sachs (Berlin) eröffnet die Reihe der wissenschaftlichen Vorträge durch Mittheilungen über

#### Das Triketopentan.

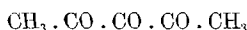
Benachbarte Triketoverbindungen sind zur Zeit nur in geringer Zahl bekannt; Vortragender erhielt ein Derivat der einfachsten Triketokörper durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Acetylaceton, wobei sich unter Austritt von Wasser folgende Verbindung bildet:



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



Bei der Destillation erhält man das eigentliche Triketon



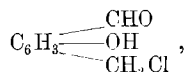
welches ein ausserordentlich starkes Reductionsmittel ist:

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

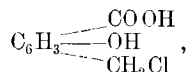
A. Eichengrün (Elberfeld) hält darauf einen Vortrag

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

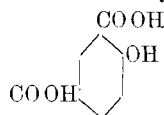
Redner verbreitete sich zunächst über die hervorragende Rolle, welche die Photographie im modernen Leben spielt, namentlich aber über die Bedeutung der Entwickler und über die Anforderungen, welche an diese in der Praxis gestellt werden. Darauf wurde eine neue Synthese von solchen aromatischen Oxyalkoholen 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 Chlormethylderivat von folgender Constitution liefert:



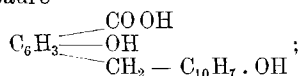
so lag es nahe, die Reaction auf andere Oxykörper auszudehnen, zumal man durch Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl leicht zu den entsprechenden Alkoholen gelangen kann; unter den stark negativen Gruppen widersetzte sich nur der Rest der Sulfosäure der Einführung von Chlormethylgruppen. So lieferte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



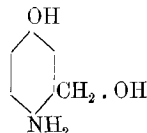
welcher durch Einwirkung von Wasser in den entsprechenden Alkohol übergeht. Die Ortsbestimmung geschah durch Oxydation, welche zunächst zu einer p-Aldehydocarbonsäure und darauf zur 4-Oxyisophtansäure



führt. Hieraus ergibt sich die Parastellung der Chlormethylgruppe. Die p-Aldehydosalicylsäure 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  $\beta$ -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 Phenolklasse, dem Pyrogallol, Hydrochinon und Brenzcatechin und denen der Amidophenolklasse, den Rapid-entwicklern, Rodinal und Metol. In seiner

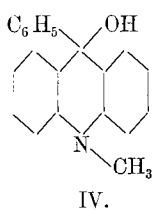
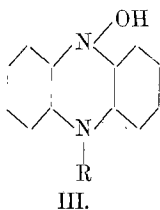
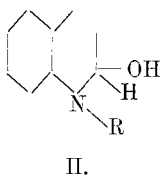
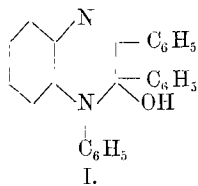
<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 1017.

Wirkungsweise ist das Paramol ein Rapidentwickler, welcher den oben genannten an Schnelligkeit der Hervorrufung fast gleichkommt, ihnen an Deckungskraft und Klarheit der Bilder nichts nachgiebt, in Bezug auf Abstinmung 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 Expositionsfehler 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 sämtlich 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.

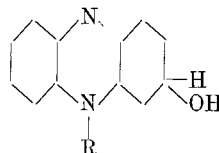
#### H. Decker (Landsberg) macht Mittheilung Ueber einige Ammoniumbasen.

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



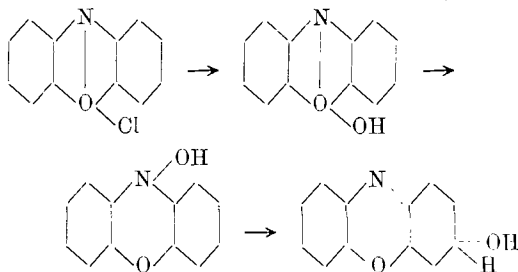
sind einer Prüfung an Hand der in den letzten Jahren gewonnenen Thatsachen unterworfen worden. Die Azoniumbase von Kehr-

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. Kehrman eine Oxydation, 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



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

Die Reactionsfähigkeit der Azoniumbasen wird hierdurch verständlich, ebenso diejenige der Oxazonium- und Thiazoniumbasen, 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 bewegungschemischen Vorstellungen, welche durch Modelle veranschaulicht wurden. Die Hypothese von Bewegungen in den Moleculen 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 Reactions-geschwindigkeiten 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 beständigere 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 Originalapparaten. 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 Kugelhöhle und wird bewirkt durch Erhitzen von aussen oder durch einen eingeführten elektrisch glühenden Draht.

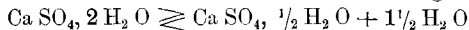
**F. Weigert** (Berlin) spricht

**Ueber das Calciumsulfat und die Umwandlungsbedingungen von Gyps und Anhydrit.**

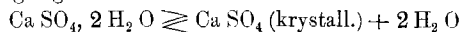
Der Vortragende berichtet über Versuche über die Bildung des natürlichen krystallisierten Anhydrit aus dem Gyps und umgekehrt bei Gegenwart von Wasser oder von Salzen.

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

Es wurde zunächst die Umwandlung:



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 niedrigerer 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  $89^\circ$ . 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 wässrigen Lösungen.**

Der Vortragende berichtet über eine von B. D. Steele ausgearbeitete Methode, durch directe 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 mehrwerthigen Salzen, wie  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ , auftreten, lässt sich schliessen, dass diese Salze ausser den einfachen Ionen noch complexe 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 beigemischt. 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 Rückersetzung 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 Anodenlösungsvorgängen, 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 Antheil 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 Antheils bei steigender Temperatur stark abnimmt. Nach dem Satze der Gleichheit von Löslichkeitsverhältniss und Vertheilungsverhältniss muss also die Löslichkeit gerade nur in der wässrigen Schicht einen starken Rückgang zeigen. Dies ist wohl nur durch die Annahme von Hydraten zu erklären, die bei steigender Temperatur zerfallen.

Es wurden Vertheilungsversuche angestellt mit einem Elektrolyten, und zwar mit Dimethylammoniumchlorid in Wasser und Chloroform. Das Löslichkeitsverhältniss ist 7,75:1, das Vertheilungsverhältniss jedoch fast  $\infty$ , d. h. es geht auch aus concentrirtester wässriger Lösung keine bestimmbare Menge in Chloroform. Da in Chloroform sowohl Molecüle  $NH_2(CH_3)_2Cl$  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 Zustand 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 Verminderung 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 Reaktionsgeschwindigkeit.

**Coehn** (Göttingen) sprach über

#### Kathodische Polarisation und Bildung von Legierungen.

Wird bei der elektrischen Abscheidung eines Stoffes an der Elektrode durch einen secundären Vorgang Arbeit verbraucht, so muss sich die zur Abscheidung nöthige Spannung gegenüber der ohne Arbeitsverbrauch nöthigen ändern. Es war danach zu erwarten, dass bei der Abscheidung eines Metalls auf einem anderen, mit dem es Legierungen 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-Wasserstofflegierung 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 Kobert'sche 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 Eiweiss-synthese 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 rationellen Ernährung spielen auch die Geschmacksverbesserer und Anregungssubstanzen, 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 Nahrungsmittelindustrie 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 Nahrungsmittel zur Aufbesserung der socialen Lage durch die Erschliessung billiger Eiweissquellen beitragen würde, mag folgende Aufstellung illustriren:

100 g Tropen 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 Nahrungsmittelindustrie erschliesst uns demnach nicht billige Eiweissquellen, wohl aber eine Reihe vortrefflicher Präparate, welche für Kranke und Reconvalescenten ungemein segensreich geworden sind. Am meisten verlangt wird die Somatose, dann folgen die zahlreichen Fleischextracte und Fleischsäfte, die Blutpräparate, Tropen 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 einwandfreien 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. Tropen steht in Folge seiner völligen Unlöslichkeit hinter vielen anderen Nahrungsmitteln zurück. — Seit der Entdeckung Salkowski's von dem Werthe der in der Magermilch vorhandenen Nährstoffe, hat die Industrie eine ganze Reihe Caseinpräparate 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 Nahrungsmittel anima-

lischer Herkunft, aufgetaucht. Schürmayer insbesondere stellte durch bakteriologische Untersuchungen fest, dass die Nahrungsmittel 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 Tuberculose der Schweine in Folge der Verfütterung von **Magermilch** und Milchschlamm 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 Nahrungsmittel und der Erkenntniss von der Gleichwerthigkeit thierischen und pflanzlichen Eiweisses haben die vegetabilischen Nahrungsmittel an Bedeutung gewonnen. Das zu diesen gehörende Aleuronat, ein einwandfreies Nahrungsmittel, 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  $C_{21}H_{40}N_2O_2$  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 Ermittlung des Moleculargewichts 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 oxydirt zu einer entsprechenden Monocarbonsäure, der Lupinin-



