

gefunden, und zwar das kristalline Nekoeid, $C_{37}H_{21}O_8(OCH_3)_3$, das harzartige β -Nekoeid, $C_{36}H_{36}O_{10}$ und das Anhydronekoeid, $C_{33}H_{22}O_4 \cdot OCH_3$. Diese Körper sind alle stickstofffrei, nicht glykosidisch, harzartig und für Fische schon in kleinen Dosen höchst giftig. Durch Behandlung mit Salzsäure können sie in Anhydrokörper übergeführt werden. Es liegt die Vermutung sehr nahe, daß diese Substanzen einer homologen Reihe sind, deren weitere Ergebnisse folgen. Den Schluß bildete eine genaue, anatomische Beschreibung der verbreitesten Fischgiftwurzel, der Tubawurzel (*Derris elliptica* Benth.), welche im allgemeinen den Bau des Papilionaceae-Dalbergiaetypus zeigt und sich besonders durch die weiten Gefäße, den unterbrochenen zwei- bis dreireihigen Sklerenchymring und das Auftreten mächtiger Gruppen weitlumiger, zartwandiger Gerbstoffschläuche auszeichnen, und strotzend mit einem braungefärbten, kleinkörnigen Inhalte gefüllt sind. Dieser Inhalt gibt mit konz. Salpetersäure die gleiche Rotfärbung, wie das von Greshoff isolierte Derrid und dürfte auch der Sitz desselben sein. Einen ähnlichen Bau zeigen auch die Fischgiftwurzeln der Louchocarpus-, Tephrosia- und Piscidiaarten. (Siehe H. Pabisch, Über die Tubawurzel (*Derris elliptica* Benth.). Pharm. Centralh. 1905, 701.

III. Mittwoch, den 27. September.

II. Abteilung.

Physik. einschließlich Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.

Pictet-Berlin: „Über industriellen Sauerstoff, seine Herstellung und Verwendung“, und „Über die Theorie der Verflüssigung der Luft“ (mit Experimenten).

IV. Abteilung.

Chemie, einschließlich Elektrochemie.

C. Schall: „Über die Zähigkeit unterkühlter Lösungen“.

Es wurde die innere Reibung einer Anzahl Lösungen von hauptsächlich Fettsäureestern in flüssigem (unterkühltem) Thymol bestimmt und mit dem Gehalt zunehmend erniedrigt gefunden. Der Unterschied der Temperatur des genannten reinen Phenols, gegenüber derjenigen des gleich zähen, esterhaltigen sei d_t . Derselbe erweist im großen und ganzen das Verhalten der bekannten Siedeerhöhung auf. Es gilt offenbar: $d_t = k_t \cdot n(t)$, n = aufgenommene Mol.-Zahl Ester, k_t eine Konstante (vergleichbar der molaren Siedeerhöhung) die aber mit t sich vermindert. Gegen 20° (genauer ließ sich das nicht feststellen), hat k_t den Wert der molaren Gefrierdepression des Thymols (85°). Die Differenz zwischen gefundenem und nach Gleichung (I) berechnetem d beträgt höchstens Bruchteile eines Grades, für Methylformiat und Acetat etwas mehr, für Methylbenzoat (und Toluol), welche Methyl- und Benzolring mit dem Thymol gemeinsam haben, ist sie bedeutend.

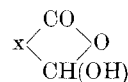
Zwischen 20 – 30° nimmt übrigens k_t so langsam ab, daß hier scheinbar leidlich gilt $\eta_{L\ddot{o}s.} = f(t + g)$

Ch. 1905.

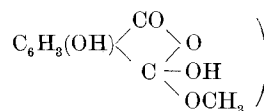
s. Phys. Zeitschrift 3, 42, während statt g (der Erniedrigung des Erstarrungspunktes) $d = \varphi(t, t)$ einzuführen wäre. Folgerungen aus Gl. (I), so die Unabhängigkeit des Verhältnisses der d zweier Ester von t , die Gleichheit der d , beziehentlich Zähigkeiten für äquimolare Lösungen bestätigen sich im allgemeinen. Glycerin an Stelle des Thymols ließ schon früher ein diesem ähnliches Verhalten vermuten, desgleichen bestehen Analogien bei Anilin und Nitrobenzol. Es scheint eine allgemeinere Beziehung vorzuliegen. Dieselbe dürfte in speziellen Fällen vielleicht zur Ermittlung von n nach Gl. (I) dienen und zwar für relativ leichtflüssige Substanzen, aufgenommen in sehr zähen, bei welchen die üblichen Mol. Gewichtsbestimmungsmethoden versagen können.

R. Wegscheider: „Zur Tautomerie der Aldehydsäuren“.

Die untersuchten o-Aldehydsäuren (mit Ausnahme der Opionsäure) haben (und zwar z. T. in außerordentlich hohem Maße) kleinere Affinitätskonstanten als die Säuren, die von ihnen durch Austausch der COH-Gruppe gegen Wasserstoff hervorgehen. Die Aldehydgruppe erscheint also wider Erwarten in ihnen nicht als negativierender, sondern als positivierender Substituent; auch läßt sich der Einfluß der Aldehydgruppe (abweichend vom Ostwaldschen Faktorengesetz) nicht durch einen annähernd konstanten Faktor ausdrücken. Man kann annehmen, daß die o-Aldehydsäuren in wässriger Lösung zum Teil (bisweilen ganz überwiegend) als Oxy-laktone



vorhanden sind. Die NO_2 -Gruppe (insbesondere in o-Stellung zur Aldehydgruppe) begünstigt die Oxy-laktonform, die Methoxylgruppe, die normale Carbonsäureform. Analog können Anomalien der Affinitätskonstanten auch in anderen Fällen (z. B. bei den 4-Oxyphthalestersäuren durch das Auftreten von



gedeutet werden. Diese Auffassungen sind zunächst nicht viel mehr als eine Übersetzung der Tatsachen in die Sprache der Strukturchemie. Vielleicht werden sie aber auch für die Prognose der chemischen Reaktionsfähigkeit verwendbar werden, wenn für den zweiten Faktor, der (neben dem Mengenverhältnis der tautomeren Formen) die Natur der aus tautomeren Stoffen entstehenden Umsetzungsprodukte bestimmt, nämlich für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konstitution, genügend viele Gesetzmäßigkeiten aufgefunden sein werden.

Meyer-Breslau: „Über Molekulargewichtsbestimmungen in festen Lösungen“.

Julius Meyer-Breslau berichtet über eine Arbeit, die er gemeinsam mit P. Engler-Breslau ausgeführt hat. Er erörtert die vollständige Analogie, die einerseits zwischen Siedepunkt, Gefrierpunkt und Sublimationspunkt, und andererseits

zwischen dem Umwandlungspunkt zweier enantiotroper Modifikationen eines Stoffes besteht. Ebenso wie die drei oberen charakteristischen Punkte wird auch der Umwandlungspunkt verschoben, wenn die eine Phase einen anderen Stoff gelöst enthält. Es besteht dann ein Gleichgewicht zwischen dieser festen Lösung einerseits und dem reinen Lösungsmittel (in der enantiotropen Modifikation) andererseits. Der Vortragende zeigt weiter, daß aus der Verschiebung des Umwandlungspunktes sich das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der festen verdünnten Lösung auf thermodynamischem Wege berechnen läßt, wenn die Umwandlungswärme bekannt ist. Als experimentelles Beispiel wurde Zinn untersucht, dessen Umwandlungspunkt sich mittels des Umwandlungselementes $\text{Sn}_{\text{weiß}} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{grau}}$ zu $18,9^\circ$ bestimmt wurde. Der Temperaturkoeffizient der E. M. K. ergab sich zu 0,0843, so daß sich die Umwandlungswärme nach der Helmholtz'schen Formel zu 9,6 Kal. pro g ergab. Es wurde nun mit Hilfe eines ganz analogen Umwandlungselementes der Umwandlungspunkt von grauem Zinn gegen Zinnlegierungen mit Gold, Silber und Quecksilber gemessen. Die Erniedrigung des Umwandlungspunktes ergab, daß sich das Quecksilber in der festen Lösung atomar gelöst hatte, was auch mit anderen Beobachtungen übereinstimmt. Für Silber wurden keine entscheidenden Resultate gefunden, während sich Gold nicht in Zinn auflöst.

Prof. Dr. C. Doelter - Graz: „Über Theorie der Silikatschmelzlösungen“.

Der Referent hat sich die Aufgabe gestellt, die Bildung der Silikate zu erforschen, wobei van't Hoff's berühmte Arbeit über die Bildung der Salzlager zum Vorbilde dient. Doch sind große technische Schwierigkeiten zu überwinden, namentlich wegen der hohen Temperaturen. Als Vorarbeiten müssen die Schmelzpunkte und die Schmelzwärmen bestimmt werden, und ist namentlich in bezug auf letztere unsere Kenntnis noch eine sehr geringe; denn ist die Schmelzlöslichkeit der Silikate paarweise bestimmt worden, so müssen die Erstarrungskurven binärer und ternärer Silikatgemenge festgestellt werden. Dies hat der Referent für eine Anzahl einfacher Silikate ausgeführt und die eutektischen Mischungen experimentell bestimmt.

Stellt man eine Anzahl von Gläsern her, die einer fortschreitenden Menge einer Komponente A mit B entsprechen, so wird man durch Feststellung der Erstarrungspunkte die Erstarrungskurve und durch Erwärmen die Schmelzkurve erhalten. Durch die in Silikaten immer eintretende Unterkühlung erhält man aber nicht die richtigen Erstarrungspunkte, sondern zu niedere, und sind die Erstarrungsintervalle im Gegensatz zu den Schmelzintervallen bei der Erwärmungsmethode sehr große. Man kann daher den untersten Punkt der Erstarrungsintervalle der eutektischen Mischung nicht als den Kristallisationsendpunkt ansehen.

Ein großer Unterschied zwischen Silikatschmelzen und Legierungen ergibt sich ferner bezüglich der Ausscheidungsfolge; dieselbe folgt nicht unbedingt nach dem eutektischen Schema, sondern meist so, daß von den Komponenten A und B sich derjenige mit größerer Kristallisationsgeschwindigkeit zuerst ausscheidet,

wenn die von B sehr klein ist, auch wenn B im Verhältnis zur eutektischen Mischung vorherrscht.

Nur wenn der Unterschied in der Kristallisationsgeschwindigkeit und dem Kristallisationsvermögen gering ist, und die Ausscheidungen so vor sich gehen, wie die Theorie es ergibt, wobei eben auch infolge von Übersättigungen labile Gleichgewichte entstehen, so daß sich bald A von B, bald B von A ausscheidet. Beachtenswert ist hierbei, daß auch infolge dieser Faktoren die eutektische Mischung sich zumeist nicht ausscheidet, daher Eutektstruktur äußerst selten ist.

Weitere Einflüsse sind auch durch Bildung von Mischkristallen, durch Veränderungen im Molekularzustand der lösenden Komponente bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen hervorgebracht. Im allgemeinen werden aber Silikate von sehr kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit (resp. Kristallisationsvermögen) sich meist später abscheiden, auch wenn sie dem Eutektikum nach vorherrschen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts flüssiger (geschmolzener Silikate) durch die van't Hoff'sche Formel:

$$t = \frac{m}{M} \cdot \frac{0,02 T^2}{V}$$

führt wegen der Schwierigkeit der Bestimmung der unteren Grenze des Schmelzpunktintervalles schwer zum Ziel, und von den Faktoren q und T ist namentlich ersterer unsicher. S. Vogt¹⁾ glaubte, aus einigen Bestimmungen zu dem Schlusse zu kommen, daß alle Silikate im flüssigen Zustande nicht polymerisiert sind; für den Olivin, Mg_2SiO_4 , dürfte das nach meinen letzten Bestimmungen vielleicht richtig sein, für andere Silikate, namentlich für kompliziertere Al-Silikate, ist dies noch sehr zweifelhaft, um so mehr, als wir den Dissoziationsgrad nicht kennen. Zumeist sind die Schmelzpunktserniedrigungen geringer als die berechneten, was auf Polymerisation deutet.

Ziegler - Zürich: „Über die Zahl der Aggregatzustände“.

Redner trug seine von den allgemein geltenden ziemlich abweichenden Anschauungen vor, die er auch in seiner Broschüre „Über die wahren Ursachen der Lichtausstrahlung des Radiums“ niedergelegt hat.

V. Abteilung.

Angewandte Chemie und Nahrungsmitteluntersuchung.

Keine Sitzung mehr.

IV. Donnerstag, den 28. September.

Va. Abteilung.

Agrikulturchemie und landwirtschaftliches Versuchswesen.

Wein-Weihenstephan: „Über die Einwirkung saurer Fabrikgase auf die Vegetation“.

Bachhaus - Berlin: „Das Wasser als Pflanzennährstoff“.

¹⁾ Centralbl. f. Min. u. Geol. 1904, 49; Chem. Centralbl. 1904, I, 1633.