

Die Einzelheiten des Programms werden von F. Fischer ausgearbeitet und im Einvernehmen mit der Geschäftsstelle und dem Beirat vom Vorstand des Hauptvereins festgesetzt werden.

Fachgruppensitzungen von Donnerstag, den 27. bis Sonnabend, den 29. Mai.

Fachgruppe für analytische Chemie.

Geschäftliche Sitzung.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. Böttger, teilt zunächst mit, daß satzungsgemäß die Mitglieder des Vorstandes Dr. Dobriner, Dr. Stadlmayr und Prof. Haupt aus dem Vorstand ausscheiden. Prof. Haupt wird wiedergewählt, an Stelle der beiden Schriftführer werden Prof. Hahn, Frankfurt, und Dr. Redenz, Aachen, gewählt.

W. Fresenius, Wiesbaden: „Über Beanstandungen von Liquidationen, deren Verhütung und deren Austragung“.

Der Verein deutscher Chemiker bzw. der Gebührenausschuß ist im letzten Jahre verschiedentlich um gutachtliche Auskünfte über die Angemessenheit von Liquidationen ersucht worden. Der Gebührenausschuß hat beschlossen, derartige Fragen von einem Unterausschuß prüfen zu lassen.

Bei der Bearbeitung in diesem Sinne hat sich nun eine Reihe von Erfahrungen ergeben, die mitgeteilt seien, einmal um möglichst von vornherein die Beanstandung der Liquidationen seitens der Auftraggeber zu verhindern, und dann, um eine glatte Abwicklung der Arbeit des Begutachtungsausschusses zu bewirken.

Zunächst wird es sich in solchen Fällen, in denen die Schwierigkeit der Aufgabe und infolgedessen der Umfang der aufzuwendenden Arbeit sich nicht vorhersehen läßt, und namentlich dann, wenn nach den ganzen Umständen der Auftragserteilung anzunehmen ist, daß der Auftraggeber die Eridigung für einfacher hält, als sie ist, empfehlen, von vornherein auf diese Umstände aufmerksam zu machen. Es braucht dies natürlich nicht in einer Weise zu geschehen, daß man den Auftraggeber von vornherein abschreckt, aber doch so, daß sich nicht hernach plötzliche unvereinbare Auffassungen gegenüberstehen, wie in einem dem Unterausschuß vorgelegten Falle, in dem die an sich berechtigte Liquidation das Vierfache dessen betrug, was der Auftraggeber erwartet hatte.

Es muß der Klugheit und dem Takt des Chemikers überlassen bleiben, wie er hierbei vorgeht.

Ein zweiter Punkt aber, der weiterhin zur Verhinderung der Beanstandung der Liquidationen sehr wesentlich beitragen kann, ist die Form der Mitteilung der Untersuchungsergebnisse. Dem Vortr. sind zwei Fälle vorgekommen, in denen es sich um Feststellung gewisser Spezialfragen handelte (einmal ob ein Gebrauchsgegenstand wesentlich bessere Eigenschaften besäße als die üblichen im Handel vorkommenden, einmal ob ein Verbandsstoff normaler Zusammensetzung vorläge und keine gesundheitsschädliche Beschaffenheit habe). In beiden Fällen beschränkten sich die Atteste auf wenige Zahlen; von den tatsächlich ausgeführten umfangreichen besonderen Untersuchungen, die eine wesentlich höhere Berechnung, als sie die Feststellung der Zahlen allein gerechtfertigt hätte, durchaus begründet erscheinen ließen, war in den Attesten nichts gesagt. Hätten die betreffenden Kollegen, die bei der analytischen Arbeit die Zeit und Mühe nicht scheuten, bei der Mitteilung der Ergebnisse angeführt, was die Untersuchung bezweckte und in welchem Umfang sie tatsächlich Arbeit aufgewendet haben, so wären die Auftraggeber vermutlich von vornherein viel leichter zu der Einsicht gelangt, daß die höhere Liquidation sachlich begründet war.

Wenn es aber zu einer Beanstandung der Berechnung kommt, dann sei den Kollegen, die eine Begutachtung erbitten, aufs dringendste empfohlen, von vornherein das ganze Material, den Wortlaut des Auftrags, den eventuellen Briefwechsel und die befolgte Arbeitsweise nebst Begründung, wenn es sich um ungewöhnliche Fälle handelt, und schließlich den Wortlaut des Attestes bzw. Gutachtens einzusenden. Nur dann, wenn man die Verhältnisse wirklich überschaut, sind die Mitglieder des Unterausschusses in der Lage, sich ein zutreffendes Bild zu machen, während die Erfahrung gezeigt hat, daß bei unvollständigem Ma-

terial die Beurteilung der einzelnen Ausschußmitglieder ganz verschieden ausfallen kann, je nach den Annahmen, die sie über die ihnen nicht bekannten Umstände machen. In solchen Fällen mußten dann nachträglich nochmals Rückfragen gemacht werden, so daß einerseits erhebliche Verzögerungen eintraten, und andererseits der Unterausschuß überflüssigerweise mit doppelter Arbeit belastet wurde.

An der lebhaften Aussprache beteiligen sich die Herren B. Rassow, Am sel, G. Popp, Sieber, H. Alexander, S. Bein und E. Deiß.

Dr. Blochmann, Vorsitzender der Schleswig-Holsteinischen Sachverständigenkammer und Stadtverordneter zu Kiel, bringt zur Sprache, daß die Frage des unlauteren Wettbewerbs zweckmäßigerweise im Einvernehmen mit Angehörigen anderer Gebiete der technischen freien Berufe zu lösen sein wird und erwähnt eine auf Grund eines Erlasses der bayrischen Regierung im Jahre 1915 verfaßte Denkschrift, an deren Ausarbeitung sich auch Mitglieder des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker beteiligt haben. Sodann gibt er die Anregung, daß die Kollegen sich mehr als bisher als Mitglieder der Parlemente des Reiches, der Länder und der Stadtgemeinden wählen lassen sollten, um die Belange der im freien Beruf tätigen Techniker auf Grund eigener Erfahrungen besser vertreten zu können.

Wissenschaftliche Sitzung.

Vorsitzender W. Böttger, bzw. W. Fresenius, Schriftführer F. Hahn.

E. Deiß, Berlin-Steglitz: „Über die Vorgänge bei der Autoxydation von Oxalsäurelösungen“.

Es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß Oxalsäurelösungen nicht haltbar sind und einer langsamen Autoxydation unterliegen¹⁾.

Richardson konnte 1894 nachweisen, daß außer den schon früher festgestellten Oxydationsprodukten Kohlensäure und Wasser stets auch eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Diese Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd konnte kurze Zeit später (1900) von Georgievicz und Springer auch bei der Oxydation der Oxalsäure durch Permanganat festgestellt werden. Im Jahre 1904 führte Skrabal seine bekannte Untersuchung über die Kinetik der Oxalsäure-Permanaganatreaktion aus, in welcher er sein Hauptaugenmerk auf die bei dieser Reaktion zur Wirkung kommenden verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans richtete. Mit der Frage, welche Stufen die Oxalsäure bei der Oxydation durchlaufen könnte oder worauf die Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds zurückzuführen sei, konnte er sich in dieser Arbeit nicht näher befassen. Im Jahre 1910 veröffentlichte dann Schröder seine Arbeit „Studien über die Mitwirkung des Luftsauerstoffs bei der Oxydation der Oxalsäure durch höhere Manganoxyde“, die eine große Menge wertvolles experimentelles Material enthält. Schröder faßte die Ergebnisse seiner Untersuchungen dahin zusammen, daß die bisher für so sicher und zuverlässig gehaltene Methode der Oxalsäuretitration mit Permanganat sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen als zuverlässig erweise, und daß man bei ihrer Benutzung auf eine Fehlerkompensation angewiesen sei. Er wies nach, daß bei längerem Erhitzen von Oxalsäurelösungen mit Manganosulfat und Schwefelsäure Oxalsäure aus der Lösung verschwinde, in noch höherem Maße, wenn außerdem Titansulfat zugegen sei. Sodann zeigte er, daß bei längerem Erhitzen von Braunstein mit Oxalsäure und Schwefelsäure ebenfalls ein Mehrverbrauch von Oxalsäure entstehe, so daß, wenn diese Reaktion zur Braunsteinbestimmung ver-

¹⁾ In einem dem direkten Sonnenlicht nicht ausgesetzten Schrank des staatlichen Materialprüfungsamts wurde seit etwa 12 Jahren eine unangebrochene Flasche mit $1/100$ n-Oxalsäurelösung aufbewahrt. Die Flasche war aus braunem Glas und mit eingeschliffenem Glasstopfen verschlossen. Sie stammte von der Firma Kahlbaum; der Stopfen wies noch das unversehrte Siegel der Firma auf. Die Prüfung des Flascheninhalts ergab keine Spur Oxalsäure, auch Wasserstoffsuperoxyd ließ sich nicht darin feststellen. Pilzbildung konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Die ursprünglich vorhandene Oxalsäure war vollständig verschwunden. Zur Herstellung von Normallösungen kann danach die Oxalsäure nicht empfohlen werden.

wendet wird, ein zu hoher Gehalt an Mangandioxyd gefunden wird.

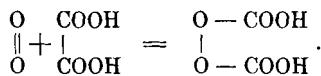
Auch bei der Titration von Oxalsäure mit Permanganat bei Anwesenheit von Mangansalz und besonders von Titansulfat, ferner bei Anwendung hoher Temperaturen beim Titrieren ergeben sich nach seinen Beobachtungen merkliche Minderverbrauche an Permanganat. Diese Minderverbrauche verschwinden aber vollständig, wenn man die Titration schnell und unter Durchleiten von Sauerstoff ausführt. Richtige Ergebnisse werden ferner erhalten, wenn man die Titration bei nur auf etwa 50° erwärmer Lösung (bei Luftzutritt) rasch durchführt. Schröder schließt hieraus, daß eine Kompensation von entgegengesetzten Fehlern stattfinden müsse, die darauf zurückzuführen seien, daß der bei der Mitwirkung des Sauerstoffes sich abspielende Vorgang ein nach zwei Seiten hin wirkender sei, in der Weise, daß einerseits Oxalsäure oxydiert werde, anderseits Hydroperoxyd sich bilde, welches durch seine Reaktion mit Permanganat den Verlust an Oxalsäure ausgleiche.

Über die eigentlichen Vorgänge, die sich bei der Autoxydation der Oxalsäure abspielen, konnte Schröder keinen Aufschluß geben; auf Erklärungsversuche anderer Forscher soll hier nicht näher eingegangen werden.

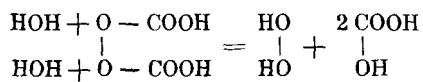
Mc Bride hat im Jahre 1913 im Bureau of Standards die Titerstellung von Permanganat mit Oxalsäure eingehend untersucht und auch die Arbeit Schröders besprochen. Auf Grund seiner Versuche kam er aber zu der Ansicht, die von Schröder beobachteten, auf die Mitwirkung von Luftsauerstoff zurückzuführenden Fehler existieren in Wirklichkeit nicht. Auf die Entstehung von Wasserstoffperoxyd während der Titration ging er nicht ein. Zuletzt hat noch Kolthoff 1924 gerade den Teil der Schröderschen Arbeit eingehender behandelt, der die Entstehung von Wasserstoffperoxyd betrifft; er konnte im wesentlichen die Ergebnisse der Schröderschen Arbeit bestätigen, ohne indessen die Vorgänge, nach denen das Wasserstoffperoxyd gebildet wird, weiter klären zu können.

Es zeigt sich nun, daß man die Entstehung der verschiedenen beobachteten Störungen bei der Oxalsäure-Permanganat-titration in ungezwungener Weise erklären kann, wenn man für die Autoxydation der Oxalsäure folgende Vorgänge annimmt:

Oxalsäure verbindet sich unter dem Einfluß von Licht und von Katalysatoren mit Luftsauerstoff zu einem Primäroxyd nach



Dieses Primäroxyd ist die aus der Untersuchung von Constam und Hansen bekannt gewordene Perkohlsäure, die im freien Zustande nicht beständig ist und augenblicklich weiter zerfällt nach:



Danach entsteht aus einem Molekül Oxalsäure bei der Autoxydation genau ein Molekül Wasserstoffperoxyd.

Solange nun die Versuchsbedingungen bei der Titration der Oxalsäure so liegen, daß das entstandene Wasserstoffperoxyd weder zerfällt, noch auf weitere Oxalsäure oxydierend einwirkt, wird auch der Permanganatwert der Lösung nicht verändert, denn die bei der Autoxydation verschwundene Menge Oxalsäure ist der neu entstandenen Menge Wasserstoffperoxyd dem Permanganat gegenüber völlig gleichwertig.

Daher liefern solche Versuchsbedingungen bei der Titration richtige Ergebnisse, bei denen der Zerfall des Wasserstoffperoxyds vermieden wird, also nicht zu hohe Temperatur der Titrationslösung, rasche Ausführung der Titration, Abwesenheit solcher Katalysatoren, die den Zerfall von Wasserstoffperoxyd beschleunigen.

Fehlerhafte Ergebnisse dagegen werden erhalten, wenn die Bedingungen für den Zerfall des Wasserstoffperoxyds günstig liegen, also hohe Temperatur der Titrationslösung, langsame Ausführung der Titration, dazu noch bei höherer Temperatur, Anwesenheit von Katalysatoren, welche den Zerfall des Wasserstoffperoxyds oder dessen Umsetzung mit Oxalsäure beschleunigen. Als solche Katalysatoren erwiesen sich Mangansulfat und Titansulfat.

Der direkte Nachweis, daß Perkohlsäure als primäres Peroxyd bei der Autoxydation der Oxalsäure gebildet wird, ist bis jetzt wegen der großen Unbeständigkeit der freien Säure noch nicht gelungen. Da sich aber auf Grund dieser Annahme alle beobachteten Störungsscheinungen ungezwungen erklären lassen, so besteht die größte Wahrscheinlichkeit, daß die Oxalsäureautoxydation in der angegebenen Weise vor sich geht. Es liegt hier der merkwürdige Fall vor, daß bei der Oxalsäure-Permanganat-titration eine Mitwirkung des Luftsauerstoffs stattfinden kann, ohne daß die Titrationsergebnisse im geringsten beeinträchtigt werden, während bei andern Oxydations-Reduktionsreaktionen durch Mitwirkung des Luftsauerstoffs beträchtliche Fehler entstehen.

Diskussion: E. A e c k e r l e betont, daß die Fenton-sche Reaktion, nämlich die Einwirkung von Eisensalz und Wasserstoffperoxyd auf Weinsäure unter Bildung von Dioxy-maleinsäure eine andere Reaktionsdeutung auch bei der Autoxydation der Oxalsäurelösungen, insbesondere bei Anwesenheit von Beschleunigern erwarten läßt.

O. W a r b u r g fragt an, ob reine, von Schwermetall befreite Oxalsäurelösungen autoxydabel sind. Der Vortr. antwortet, daß die Abwesenheit kleinsten Mengen von Schwermetallen in den verwendeten Materialien nicht erwiesen ist.

W. B ö t t g e r, Leipzig: „Prüfung auf Strontium mittels Gipswasser“ (nach Versuchen von P. Seelhorst).

Die Arbeit ist der Frage gewidmet, ob die von C. Lüdeking herrührenden Angaben¹⁾ über den Einfluß von Calciumchlorid auf die Empfindlichkeit des Nachweises von Strontium mittels Gipswasser zutreffend sind. Es hat sich in der Tat gezeigt, daß in Gegenwart von Calciumsalzen erst mit einer 10—15 mal so großen Konzentration von Strontiumchlorid auf Zusatz von Gipswasser (in einer Menge von 3 ccm auf ein Gesamtvolume von 10 ccm) nach Erhitzen zum Sieden eine eben erkennbare Abscheidung von Strontiumsulfat eintritt. Es ist dabei gleichgültig, ob das Calcium als Acetat, Chlorid oder Nitrat zugesetzt worden ist.

Salze mit einwertigen Kationen wirken in dem gleichen Sinne, aber weniger stark. Stärker ist die Wirkung von Salzsäure und besonders stark die von dreiwertigen Kationen.

Dagegen wird bei Verwendung von Strontiumacetat (statt Chlorid) mit einer viel kleineren (rund 100 mal so kleinen) Konzentration bei gleichem Zusatz von Gipswasser eine eben noch erkennbare Abscheidung von Strontiumsulfat erhalten. Durch einen Zusatz von Essigsäure wird die Empfindlichkeit des Nachweises noch gesteigert. Ein Zusatz von Calciumacetat hat die entgegengesetzte Wirkung, aber selbst bei einem Zusatz von 100 mg Ca (auf 10 ccm als Chlorid!) gibt eine viermal so kleine Konzentration von Strontium (wie bei Verwendung einer reinen Strontiumchloridlösung) einen positiven Ausfall der Reaktion.

Die weiteren Mitteilungen beziehen sich auf ein eigenartiges Verhalten von Gipswasser beim Erhitzen zum Sieden und auf die mögliche Deutung der oben mitgeteilten Feststellungen.

Diskussion: H. R e m y, Hamburg. Die Löslichkeitsbeeinflussungen von Salzen in geringer Konzentration sind von großem Interesse und bisher erst in wenigen Fällen genauer untersucht. Neuerdings sind Arbeiten auf diesem Gebiete von D e d e ausgeführt worden, von denen ich allerdings nicht weiß, wie weit sie schon publiziert sind.

F. H a h n, Frankfurt a. M. Die Versuche von D e d e sind veröffentlicht; sie weisen nach, daß Schwermetalle bei Gegenwart von Neutralsalzen gleichen Anions oft selbst in verhältnismäßig hohen Konzentrationen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Wahrscheinlich bilden sich Komplexsalze. — Die vom Vortragenden beobachteten Erscheinungen können auch so gedeutet werden, daß die Dissoziation des Calciumsulfats, also die Konzentration der Sulfationen durch Calciumsalze vermindert wird, und zwar begreiflicherweise durch Chlorid und Nitrat stärker als durch Acetat.

W. F r e s e n i u s, Wiesbaden, weist darauf hin, daß die Störung des Nachweises sowohl von Barium als von Strontium

¹⁾ Z. analyt. Ch. 29, 556 [1890].

durch die Gegenwart von Calciumsalzen vielfach unbekannt ist, so daß in fast allen Büchern über quantitative Analyse das Verfahren, das bei Lösungen mit nur einem Erdalkalimetall bekanntlich mit gutem Erfolge angewandt wird, auch für gemischte Lösungen empfohlen wird.

Scholz, Frankfurt a. M. Erkennt man Mengen von etwa 10^{-5} Mol/l (Grenzwert bei Fehlen von Calciumsalzen) schon mit bloßem Auge oder nur mit besonderer Beleuchtungsapparatur? Antwort: Mit einfachen Beleuchtungsvorrichtungen; etwa die doppelte Menge, ohne weiteres.

F. Hahn, Frankfurt a. M.: „Fortschritte in der Anwendungsmöglichkeit potentiometrischer Titrierungen“.

Sollen sich die potentiometrischen Titrierungen in technischen Laboratorien weitgehend einführen, so sind an die Apparatur folgende Anforderungen zu stellen: 1. Es muß für die Aufnahme von Potentialkurven statt des Capillarelektrometers ein mechanisch unempfindliches und leicht abzulesendes Nullinstrument von genügend hohem Widerstand und elektrischer Empfindlichkeit zur Verfügung stehen; ein solches wurde in einem Schalttafelinstrument (Milliamperemeter für Fernthermometer) von Hartmann und Braun gefunden. Es hat rund 1300 Ohm Widerstand; ein Teilstrich entspricht 0,66 Millivolt bzw. 5×10^{-7} Amp. 2. Für die Aufnahme von Potentialkurven oder das Gegenschalten eines bestimmten Umschlagspotentiales mußte eine Anordnung geschaffen werden, die von jedem Laboranten bedient werden kann und unempfindlich gegen alle Einwirkungen der Laboratoriumsluft ist. Ein handlicher, ebenfalls von Hartmann und Braun gebauter Kasten umschließt, völlig säuredicht gekapselt, Spannungsteiler, Voltmeter mit veränderlicher Empfindlichkeit (Meßbereich 1,5 bzw. 0,15 Volt, 1 Teilstr. gleich 20 bzw. 2 Millivolt), Vorschaltwiderstände für das Nullinstrument (10 000 und 100 000 Ohm) und alle erforderlichen Taster, Schalter und drei Klemmenpaare zum Anschließen von Analyse, Nullinstrument und Akkumulator. 3. Bei acidimetrischen Titrierungen sollte, wenn irgend möglich, die Anwendung der Wasserstoffelektrode vermieden werden.

Die beschriebene Apparatur hat sich als außerordentlich brauchbar und handlich erwiesen. Als Ersatz für die Wasserstoffelektrode wurden starre Elektroden erprobt, die an verschiedenen Stellen der Wasserstoffionen-Skala ihr Potential merklich ändern: außer der bereits bekannten Antimonelektrode¹⁾ eine Reihe von Legierungen und Oxydelektroden. Sehr brauchbar ist z. B. ein durch Glühen an der Luft oxydierter oder durch Aufschmelzen von etwas Bleinitrat mit einer dünnen Schicht von Bleichromat versehener Chrom-Nickel-Draht. Durch passende Auswahl gelingt es, mit zwei verschiedenen Elektroden, die in die zu titrierende Lösung eintauchen, den Neutralisationspunkt scharf zu fassen. Neu ausgearbeitet wurde ferner ein Verfahren zur unmittelbaren Bestimmung von Chrom(3)-salz, durch Oxydation mit Eisen(3)-cyanid in starker Natronlauge mit einer Spur Thallium als Katalysator; da hierbei zufällig die Quecksilber-Kalomel-elektrode Umschlagselektrode ist, erfordert es nur ein Nullinstrument. Ferner konnte die Bestimmung von Jodid durch Oxydation mit Permanganat wesentlich verbessert werden, indem der Lösung Tetrachlorkohlenstoff zugefügt wurde. Der Potentialsprung wird größer und unabhängiger vom Säuregehalt der Lösung und ist selbst bei Anwesenheit von 10 Mol Bromid oder 200 Mol Chlorid auf 1 Mol Jodid noch deutlich erkennbar, während bisher höchstens 2 Mol Bromid oder 10 Mol Chlorid vorhanden sein durften. Die potentiometrische Verfolgung des Reaktionsverlaufes ermöglichte ferner die Bedingungen festzulegen, unter denen bei dieser Titration der Endpunkt am Auftreten der Permanganatfarbe in der wässrigen Schicht erkannt werden kann.

Diskussion: H. Toussaint, Essen. Wie weit ist die Anwendbarkeit der potentiometrischen Messungen abhängig von der wechselnden Konzentration anderweitiger Salze, Säuren usw.? Antwort: Bei der Gegenschaltung des Umschlagspotentials, wie die Versuche mit Jodid neben Bromid zeigen, unter Umständen recht merklich; bei Aufnahme von Potentialkurven völlig unabhängig, soweit sich nicht der Reaktionsverlauf ändert.

¹⁾ Uhl, Zentr. 1923, IV, 865.

Schramm, Breslau. Empfiehlt sich die potentiometrische Bestimmung von Vanadium und Eisen nebeneinander und wird sie schon angewandt? Kann Vanadium neben Thallium mit Permanganat titriert werden? Antwort: Die Bestimmung dürfte sicher durchführbar sein.

Waller, Wolfen. Wir titrieren in der Technik Cadmium im Zinkstaub und Zink im Cadmium mit Ferrocyanid unter Zusatz von Ferricyanid und erhalten zwei scharfe Potentialsprünge.

A. Schleicher, Aachen: „Elektroanalytische Fällungen aus salzsaurer Lösung“.

Es wird auf die Vorteilhaftigkeit der Metallfällung aus salzsaurer Lösung verwiesen, und die Metalle werden genannt, welche aus solcher bereits gefällt wurden. Von diesen interessieren insbesondere Antimon und Zinn. Es wird gezeigt, in welcher Weise die Antimon- und die Zinnfällung am besten ausgeführt wird, daß das Antimon chlorhaltig ist und darüber zahlenmäßige Angaben gemacht. Gegen Ende der Fällung tritt Antimonwasserstoff auf, jedoch in sehr geringen Mengen.

Sodann wird der Verbrauch an Depolarisatoren quantitativ verfolgt und gezeigt, daß man mit weit kleineren Mengen als bisher gebräuchlich auskommt. Die Umsetzung erfolgt höchstwahrscheinlich in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen für Hydrazin, nicht dagegen für Hydroxylamin, woraus sich die besondere Eignung des ersteren für die Antimonfällung, des letzteren für die Zinnfällung ergibt.

Diskussion: W. Fresenius, Wiesbaden, fragt, ob schon Trennungen von Antimon und Zinn in salzsaurer Lösung durchgeführt sind. Toussaint fragt in welchen Mengenverhältnissen? Antwort: Es geht in sehr weiten Grenzen.

Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender A. Gutbier.

M. Centnerszwer, Riga: „Über die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums“ (nach gemeinsamen Versuchen mit W. Zablocki).

Bei der Auflösung von glatt polierten Aluminiumplatten in Salzsäure beobachtet man eine Induktionsperiode, deren Dauer von der Konzentration der Salzsäure abhängig ist. Die Induktionsperiode ist stets an die Ausscheidung eines bestimmten Wasserstoffvolumens gebunden, aus welchem sich die Dicke der „passiven Oberflächenschicht“ des Aluminiums berechnen läßt. Sie beträgt bei glatt polierten Platten 0,003–0,008 cm (je nach der Art der Bearbeitung der Oberfläche). Durch Ätzen der Oberfläche mit $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure läßt sich die Induktionsperiode ausschalten. In solchen Fällen findet die Auflösung des Aluminiums scheinbar als eine Reaktion erster Ordnung statt. Jedoch erweist sich die Reaktionskonstante als abhängig von der Anfangskonzentration der Salzsäure, und zwar ist die „relative Lösungsgeschwindigkeit“ des Aluminiums proportional der dritten Potenz des nicht dissozierten Anteils der Salzsäure. Verfasser schließt daraus, daß die Reaktion zwischen dem Metall und der nicht dissozierten Salzsäure stattfindet, — im Einklang mit der Auffassung von Hantzschi über die Natur der Halogenwasserstoffsäuren. Diese Auffassung findet ihre Bestätigung darin, daß sowohl Aluminiumchlorid wie auch Chloride anderer Metalle die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure erhöhen, indem sie ihre Dissoziation zurückdrängen, während Sulfate und Nitrate die Reaktionsgeschwindigkeit in Salzsäure herabdrücken.

Die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums wächst stark mit der Temperatur. Der Temperaturquotient für je 10° Temperaturerhöhung beträgt 1,7. Dagegen übt die Rührgeschwindigkeit einen sehr geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Dadurch wird bestätigt, daß für die Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses die chemische Reaktion: $\text{Al} + 3 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}$ maßgebend ist.

Diskussion: A. Weißberger, Leipzig. Die Steigerung der Wirksamkeit der starken Säuren mit wachsender Konzentration findet nach den Ergebnissen A. Hantzschi's ihre Erklärung darin, daß die Säuren mit Wasser Hydroxoniumsalze bilden.

W. Böttger, Leipzig. Es erscheint bedenklich, die Steigerung der Geschwindigkeitskonstante durch Zusatz von AlCl_3 von 41 auf 475 auf die Zurückdrängung der Dissoziation der Salzsäure durch Aluminiumchlorid zurückzuführen. Die Induktionsperiode

hängt möglicherweise mit der Erzeugung einer mit anderen Metallen „verunreinigten“ Oberfläche zusammen. Bei eignen Versuchen mit reinem Zink ist von uns beobachtet worden, daß die Geschwindigkeit mit dem vollen Werte einsetzte, wenn das Zink mit Platin kombiniert wird. Es steht daher zu erwarten, daß die Induktionsperiode abgekürzt wird, wenn der Säure geeignete Metalle zugesetzt werden, so daß sich die „verunreinigte“ Oberfläche rascher bilden und daher die Wirkung eines Lokalelements zur Geltung kommen kann.

F. Hahn, Frankfurt a. M., weist auf den großen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit und der Form der Wasserstoffentwicklung hin, der bei Versuchen mit Aluminiumamalgam beobachtet wurde, und warnt vor zu weitgehenden Schlüssen aus den Beobachtungen des Vortragenden.

Fr. Frowein, Bomlitz-Walsrode: „Die Lösungen des doppelt-ternären Salzgemisches (K_2 — Mg — Na_2) ($[NO_3]_2$ — Cl_2) und ihre Bedeutung für die Technik“.

Bei Betrachtung der Möglichkeit einer Massenerzeugung von Alkali- und Erdalkalichloriden und Nitraten kommt man heute zu dem Schluß, daß die Frachfrage für die gemeinsame Verarbeitung von Chloriden und Nitraten nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht, nachdem man es in der Hand hat, an beliebigen Orten Anlagen zur Bindung des Luftstickstoffes zu bauen. Hiermit ist beispielsweise für die Verarbeitung der Kalivorkommen, sei es nun in den deutschen Salzlagern oder in den Phonoliten oder in den italienischen Leuciten ein großes wirtschaftliches Hindernis für die Verarbeitung mit Stickstoffverbindungen in Fortfall gekommen. Der Temperaturkoeffizient für Kaliumnitrat ist besonders groß. Hiermit hängt zusammen, daß es heute viele noch unausgenützte Möglichkeiten gibt, Kalisalpeter im Großbetriebe herzustellen. Es kommen hierfür in Frage: Konversion von Ammoniumnitrat oder Magnesiumnitrat oder Calciumnitrat mit Kaliumchlorid neben der alten Konversion von Natriumnitrat und Kaliumchlorid. Auf die Konversion von Leuciten mit Natriumnitrat sei nur kurz hingewiesen. Die technische Entwicklung ist teilweise dadurch gehemmt worden, daß noch der größte Teil der in Frage kommenden konstanten Lösungen nicht bestimmt wurde.

Vortr. gibt einen Überblick über die von ihm und seinem Mitarbeiter bestimmten konstanten Lösungen aus dem doppelt-ternären System (K_2 — Mg — Na_2) ($[NO_3]_2$ — Cl_2). Auf eine Nachprüfung des schon bekannten ternären Chlorsystems wurde verzichtet; hingegen wurden die in der Literatur vorkommenden Werte für das reziproke Salzpaar $K/Na/[NO_3]/Cl$ überprüft und Abweichungen von den von Reinders ermittelten Werten gefunden. Das ternäre Nitratssystem und die beiden reziproken Salzpaare $Mg/K_2/[NO_3]_2/Cl_2$ und $Mg/Na_2/[NO_3]_2/Cl_2$ sind neu bestimmt; ebenso die zu dem gesamten doppelt-ternären System gehörenden Viersalzpunkte. Es wurden vier Viersalzpunkte gefunden, und zwar Punkt A (Gleichgewicht mit KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$, $NaNO_3$ und $NaCl$), Punkt B (Gleichgewicht mit KNO_3 , KCl , Carnallit und $NaCl$), Punkt C (Gleichgewicht mit KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$, Carnallit und $NaCl$), Punkt D (Gleichgewicht mit $Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$, Carnallit, Bischoffit und $NaCl$).

Es wurden schließlich noch technische Auswertungen der Ergebnisse gezeigt. Die Werte wurden in der Janicke-schen Darstellungsweise durch Lichtbilder vorgeführt; die Temperaturprismen waren aus Drahtgestell gebaut ausgestellt.

A. Scharschmidt, Berlin: „Über eine Verwendung von sulfathaltigen Mineralien in der Schwefelsäure- und Sulfatindustrie“.

Die Sulfatindustrie hatte in der Nachkriegszeit mit außergewöhnlichen Schwierigkeiten zu kämpfen. Einerseits war die Umstellung in der Salpetersäureindustrie beendet, und damit entfiel das früher sehr billig auf den Markt kommende Bisulfat, anderseits hatte die Kaliindustrie die Fabrikation von Kältesulfat bereits in großem Maßstabe aufgenommen. Da die Kaliindustrie aus diesem Sulfat große Mengen von Schwefelnatrium selbst herstellte, waren vor allem die Schwefelnatriumfabriken vor eine sehr schwierige Lage gestellt.

Nun finden sich auf mehreren Kaliwerken Vorkommen von Vanthoffit, $MgSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$. Die ergiebigste Fundstelle befindet sich auf Wilhelmshall bei Halberstadt. Da man das Mineral mit einem Durchschnittsgehalt von etwa 43 %

Na_2SO_4 , 18 % $MgSO_4$ und 32 % $NaCl$ bergmännisch gewinnen kann, so versuchten wir, daraus Sulfat technisch herzustellen. Einer Trennung der Bestandteile durch Umlösen steht jedoch die große Härte und damit eine sehr teure Mahlarbeit im Wege, abgesehen von den Schwierigkeiten, die der Umlösungsprozeß selbst bieten würde. Wir haben daher versucht, das Rohprodukt unmittelbar zu reduzieren und damit das Sulfat der Schwefelnatrium-, das Magnesiumsulfat der Schwefelsäuregewinnung zugänglich zu machen.

Die Reduktion wurde nach Kiloversuchen in einer Reihe von Großansätzen in einem Schwefelnatriumofen der Concordia, Chemische Fabrik a. A. in Staßfurt-Leopoldshall, durchgeführt¹⁾. Die Masse schmilzt bei etwa 650 °. Hier beginnt die Reduktion, die nun so geleitet werden muß, daß die Temperatur möglichst langsam auf 720—750 ° gesteigert wird. Die Hauptreaktion setzt hier ein und verläuft nunmehr ohne äußere Wärmezufuhr in etwa 1 Stunde. Als Reduktionsmittel diente Anthracitfeinkohle: auf 1 t Vanthoffit von der oben angegebenen Zusammensetzung wurde $\frac{1}{3}$ t Kohle benutzt.

Die von der Schmelze entwickelten Gase sind relativ arm an schwefliger Säure, enthalten dafür aber viel Kohlensäure. Es setzt sich also ein großer Teil der aus dem Magnesiumgehalt stammenden schwefligen Säure mit dem gleichzeitig entwickelten Kohlenoxyd um. Der dabei entstehende Schwefel wird zum Teil unter Bildung von Poly-sulfiden gebunden.

Die Aufarbeitung der Rohschmelze, die etwa 30—35 % Schwefelnatrium enthält, bot nun infolge des hohen Chlornatriumgehaltes beträchtliche Schwierigkeiten. Eine Austragung der Rohschmelze mit der zur Lösung des Schwefelnatriums eben ausreichenden Wassermenge ist schwer durchführbar. Es resultierten zwar sehr hochwertige Schwefelnatriumlösungen von geringem Chlornatriumgehalt, aber das Verhältnis von Lösung zu Löserückstand ist doch zu ungünstig. Dabei bereitet auch die Gewinnung des im Löseschlamm enthaltenen Schwefelnatriums hier besondere Schwierigkeiten. Wir haben daher einen zweiten Weg eingeschlagen, bei dem von vornherein alles Schwefelnatrium und Chlornatrium in Lösung gebracht und damit eine leichte Trennung vom Löserückstand ermöglicht wird. Die erhaltenen Schwefelnatriumlösungen lassen sich durch Eindampfen, Dekantieren und Kristallisieren auf kristallisiertes Schwefelnatrium verarbeiten. Infolge des hohen Chlornatriumgehaltes der Mutterlaugen macht jedoch das weitere Eindampfen derselben Schwierigkeiten. Dieser Umstand, der schon bei der Vorkonzentrierung der Löselauge in Erscheinung trat, führte mich zu einem weiteren Weg der Aufarbeitung der Rohschmelze. Ich benutze die übliche Schwefelnatriumrohsschmelze, die etwa 65 % Schwefelnatriumgehalt besitzt, zum Aussalzen des Chlornatriums und zur Konzentrierung unserer Löselaugen aus den Vanthoffsitschmelzen. Man kann durch entsprechende Zugabe der 65-iger Schwefelnatriumrohsschmelze eine hochprozentige leicht dekantierbare Lösung von Schwefelnatrium erhalten und spart hierbei wesentlich an Eindampfkosten.

Jul. Meyer, Breslau: „Über die Konstitution der Pervanadinsäure“. (Nach einer Dissertation von A. Pawletta.)

Die rotbraune Lösung, die man bei der Einwirkung von Perhydrol auf vanadinsaure Salze in schwefelsaurer Lösung erhält, hat man auf die Anwesenheit einer „Pervanadinsäure“ HVO_4 zurückgeführt, von der auch Salze abgeleitet werden. Da diese „Pervanadate“ aber gelbe Farbe besitzen, so schien es uns zweifelhaft, ob der Pervanadinsäure die oben angegebene Formel zukommt. Unterstützt wurde diese Vermutung durch die Auffindung merkwürdiger Farbenveränderungen von Vanadaten bei Zusatz von Säuren. Versetzt man Isopolyvanadinsäure oder Vanadate mit Mineralsäuren, so geht die sattgelbe Farbe der Lösung allmählich in ein sehr blasses Gelb über. Auffällig ist, daß die blaßgelbe Lösung mit Perhydrol sofort die charakteristische rotbraune Farbe liefert, während eine frisch angeseierte, noch sattgelbe Vanadat- oder Isopolyvanadinsäurelösung die rotbraune Färbung erst nach einiger Zeit gibt. Durch

¹⁾ Herrn Dir. Täubner danke ich auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Durchführung der Großversuche.

Leitfähigkeitsmessungen und durch systematische Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Isopolyvanadinsäure konnte festgestellt werden, daß sich in den blaßgelben, angesäuerten Lösungen Salze des fünfwertigen Vanadins vom Typus VOX_3 befinden, die also das Vanadin im Kation, und nicht wie bisher angenommen wurde, im Anion enthalten. Dieses blaßgelbe Vanadansalz VOX_3 wird nun durch Zusatz von Perhydrol in ein Pervanadansalz vom Typus $\text{V}(\text{O}_2)\text{X}_3$ von rotbrauner Farbe übergeführt. Auch hier konnte der Beweis durch umfangreiche Leitfähigkeitsversuche, sowie durch Verteilungsversuche an Perhydrol erbracht werden. Eine Isolierung der neuen Salze war bisher nicht möglich.

Die gelben Pervanadate, die man aus der rotbraunen „Pervanadinsäure“ durch Zusatz von Basen erhält, besitzen eine ganz andere Konstitution. Eingehende Messungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Vanadinsäure- und Perhydrolkonzentration zeigen, daß es sich um Salze handelt, die sich von der Orthovanadinsäure H_3VO_4 ableiten und denen man die Formel von peroxydierten Orthovanadaten $\text{Me}_3[\text{VO}_3(\text{O}_2)]$ zuschreiben kann.

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich Vorschriften für die Einhaltung bestimmter Säure- und Perhydrolkonzentrationen bei der bekannten Probe auf Vanadinsäure mit Hilfe von Perhydrol. Die höchste Empfindlichkeit dieser Reaktion wurde zu 1:160 000 gefunden.

Diskussion: W. Böttger, Leipzig. Eine ähnlich merkwürdige Wirkung des H_2O_2 bei der Auflösung von V_2O_5 kann beobachtet werden beim Auflösen basischer Eisensalze, die man beim Eindampfen einer Eisenchloridlösung auf dem Wasserbad erhält. Man kann einen derartigen Rückstand durch Zugabe von sehr wenig verdünnter Salzsäure und einiger Tropfen verdünnten Wasserstoffsuperoxyds leicht in Lösung bringen. Es handelt sich offenbar um eine katalytische Wirkung.

W. Schramm, Breslau: „Zur Kenntnis der Vanadylmalonsäure und ihrer Salze. (Neue analytische Methoden.)

Die Malonsäure zeigt wie die Oxalsäure das Bestreben, komplexe Salze zu bilden, und zwar zumeist stabilere. Das dem $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ammonium-vanadyl-oxalat, analoge Malonat $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ tritt in mehreren verschiedenen gefärbten Hydraten auf. Das instabile blaue Tetrahydrat geht über in das violette Trihydrat usw. Bei anderen Salzen der Vanadyl-malonsäure, die aus dem schwer löslichen Ba-Salz durch Schwefelsäure erhalten werden kann, tritt beim Wasseraustritt zumeist (Erdalkalosalze usw.) eine umgekehrte Farbverschiebung von violett nach blau oder rosa (Alkalosalze) ein. An Hand der dargestellten Salzreihen kann ein Einfluß des Atomvolumens des Kations auf die Hafffestigkeit des Wassers deutlich festgestellt werden. Auch die Entwässerung mittels Alkohols macht diesen Einfluß deutlich (Alkalosalze). Die nur beim Cs-, Rb- und K-Salz erhaltenen stabilen Anhydride sind rosa gefärbt, eine Farbe, die bisher noch nicht bei Vanadylsalzen beobachtet worden ist. Auch das Anion $[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ scheint Einfluß auf die Hydratbildung zu haben, da mehrere Monohydrate (Guanidin, Äthylendiamin, Tl, Ag usw.) ihr H_2O sehr fest halten. Vielleicht liegt hier ein Anion $[\text{V}(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ vor. Durch Verglühen der Vanadyl-malonate wurden V_2O_5 oder die entsprechenden Pyrovanadate $\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$ erhalten, die zum Teil noch nicht bekannt waren.

Als Besonderheit ist bei den analytischen Trennungsverfahren unter anderem eine titrimetrische Trennung des Vanadins vom Thallium zu erwähnen.

Die organische Elementaranalyse verlief selbst bei den Alkali- und Erdalkalosalzen ganz glatt. Nur die K-, Rb- und Cs-Salze mußten mit V_2O_5 überschichtet werden, eine Methode, die sich für organische Stoffe mit anorganischen Bestandteilen, die C zurückhalten können, gut eignet, noch besser als SiO_2 oder Chromat; denn das V_2O_5 durchdrückt im Schmelzen unter Salzbildung die ganze Substanz und wirkt noch dazu bei schwer verbrennlichen Stoffen als Katalysator.

Dargestellt wurden schließlich noch über die Vanadylmalonate, die Hydrovanadyl-malonate der Alkalien, einige Salze des Vanadi-trimalonato-anions $[\text{VIII}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]$ und Salze von Vanadan-oxo-malonato-anionen, an deren schwieriger Darstellung noch gearbeitet wird.

E. Weitz, Halle a. d. S.: „Wässriges Ammoniak als Lösungsmittel“.

(Nach Versuchen von H. Stamm.) Wie vor kurzem berichtet worden ist¹⁾, wird die Löslichkeit der Ammoniumsalze anorganischer Säuren in Wasser durch Ammoniak erhöht oder erniedrigt, je nachdem ob die zugrunde liegende Säure ein- oder mehrbasisch ist; die Dithionsäure und die Perschwefelsäure mit ihren zwei je einwertigen Hälften verhalten sich hierbei wie einbasisch.

Neue Versuche haben nun ergeben, daß die Alkalisalze eine ganz ähnliche Gesetzmäßigkeit zeigen. Bei den Kalium- und Natriumsalzen von mehrbasischen Säuren wird durch Ammoniak die Löslichkeit stark erniedrigt, z. B. bei Kaliumsulfat durch Sättigung mit Ammoniak (760 mm Druck und 15°) auf $\frac{1}{250}$. Die Alkalosalze der einbasischen Säuren hingegen (einschließlich der „ 2×1 basischen“ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) erleiden entweder eine Erhöhung oder doch nur eine schwache Erniedrigung der Löslichkeit; nach abnehmender Erniedrigung bzw. zunehmender Erhöhung ordnen sich diese Salze in folgender Reihe: Chlorid, Nitrat, Bromid, Persulfat, Jodid, Perchlorat, d. h. es kehrt etwa die Anordnung wieder, nach der auch bei den Ammonsalzen die Löslichkeitserhöhung durch Ammoniak zunimmt. Beim Kalium tritt die Erhöhung erst vom Jodid an in Erscheinung, beim Natrium hingegen — eben meßbar — schon beim Chlorid.

Die Löslichkeiterniedrigung muß auf eine Aussalzwirkung des Ammoniaks zurückgeführt werden; die — oft erst bei größerer Ammoniak-Konzentration, nach anfänglicher Erniedrigung eintretende — Erhöhung hingegen wird durch die Bildung von Ammoniakkomplexen, in denen anscheinend das Anion wesentlich mit an der Bindung des Ammoniaks beteiligt ist, zu erklären sein.

Von den Lithiumsalzen, deren Fähigkeit zur Addition von Ammoniak bekannt ist, zeigt das Sulfat nur eine relativ schwache Löslichkeiterniedrigung (auf 0,4), das Chorid bereits eine starke Erhöhung.

Die verschiedenartige Löslichkeitsbeeinflussung durch Ammoniak bildet die Grundlage für ausgezeichnete Trennungsmethoden, wie an einer Anzahl von Beispielen gezeigt wird.

An der *Diskussion* beteiligten sich F. Hüttig und W. Böttger.

A. Stock: „Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes“.

Vortr. ergänzt die Mitteilungen, die er kürzlich²⁾ in vorliegender Zeitschrift über diesen Gegenstand gemacht hat. Er gibt weitere Beispiele für die überaus heimtückische Wirkung, die selbst winzige Mengen Quecksilberdampf äußern, wenn man ihnen lange Zeit ausgesetzt ist, sowie für die Quecksilberabgabe von Amalgamzahnfüllungen. Weiter wird ein auf der Farbreaktion mit Diphenylcarbazid beruhendes, von E. Pohland ausgearbeitetes, colorimetrisches einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Quecksilbermengen (bis herab zu $1/1000$ mg) beschrieben.

Diskussion: M. Centnerszwer, Riga, erinnert an den klassischen Versuch von Faraday, welcher die Löslichkeit des Quecksilbers im Wasser dadurch nachgewiesen hat, daß er in einem Glaszyylinder Quecksilber mit Wasser überschichtet und in dem darüber befindlichen Luftraum ein Goldblatt aufgehängt hatte. Nach einiger Zeit erwies sich das Quecksilber amalgamiert, wodurch bewiesen wurde, daß das Quecksilber im Wasser löslich ist, und zwar als Metall und nicht als Ion.

Nowack, Pforzheim. Ist bekannt, welcher zahlenmäßige Unterschied zwischen den Versuchen von Prof. Stock mit Verdampfen von Amalgamplombe im Vakuum und den Plombe im Munde besteht. Im Munde befindet sich oft eine Speichelschicht über dem Amalgam, die ein Verdampfen erschwert.

Ferner beteiligten sich an der Diskussion A. Gutbier, O. Warburg, Schramm, W. Biltz, W. Böttger.

Schärdt, Höchst a. M.: Die Höchster Farbwerke hatten in Gerslhofen eine Chloralkali-Quecksilberanlage nach

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 578 [1925], Z. El. 31, 546 [1925].

²⁾ Z. ang. Ch. 39, 461 [1926].

dem Verfahren von Keller-Solway 10 Jahre lang in Betrieb. In der Anlage waren etwa 70 000 kg Quecksilber investiert. Als Stromzuführung zu dem Stift der Platinnetzelektrode diente Quecksilber in Gläsröhren, an welchen über 2000 Stück in den Zellendeckeln montiert waren. Während der 10 Jahre sind keine Quecksilbervergiftungen vorgekommen. Bevor die Anlage nach dem Billiter-Verfahren umgebaut wurde, sind die Arbeiter, welche während der ganzen Zeit in dem Zellenraum beschäftigt waren, untersucht worden und es konnte bei keinem eine Quecksilbervergiftung nachgewiesen werden. Man muß sich nun fragen, warum sind keine Quecksilbervergiftungen bei den Arbeitern vorgekommen. Es kann möglich sein, daß die metallischen Quecksilberdämpfe in der mit Chlor geschwängerten Luft in Quecksilberchlorid übergeführt werden, welches auf den Organismus nicht so giftig wirkt, wie reines Quecksilber, oder daß Chlor eingeatmet, als Gegengift wirkt.

Direktor Robner führt es auf die gute Ventilation des Betriebsraums zurück.

H. G. Grimm, Würzburg, und A. Sommerfeld, München: „Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen“.

Die bekannte Tatsache, daß die Sauerstoffvalenzzahlen vieler Elemente sich um je zwei Einheiten unterscheiden (Chlor hat z. B. die Valenzzahlen 1, 3, 5, 7; Schwefel die Zahlen 2, 4, 6 usw.), wird mit der von Main Smith und E. C. Stoner vorgeschlagenen Untergruppeneinteilung der Bohrschen Elektronengruppen in Zusammenhang gebracht. Die von dieser Einteilung geforderte stabile „Schale“ mit zwei Elektronen, die „Zweierschale“ mit zwei n_{11} -Elektronen wird durch eine Reihe von Tatsachen belegt. Eine freie „Vierschale“ mit je zwei n_{11} - und n_{21} -Elektronen existiert nicht; es läßt sich jedoch aus den Ergebnissen der Kristallanalyse zeigen, daß die Zahl 4 in der Chemie ebenfalls eine besondere Rolle spielt. Auf Grund der Tatsachen wird behauptet, daß in allen Elementen und Verbindungen, die im Diamant- oder Wurtzgitter kristallisieren, nicht nur die gegenseitige Lage der Atome, sondern auch die nichtpolare, im einzelnen unbekannte Bindungsart der Atome gleichartig, „tetraedrisch“, sein müsse. So wird angenommen, daß nicht nur im Diamanten, in Si, Ge, Sn, SiC, sondern auch in AlN, BN, BeO, ZnS, ZnSe, CuCl, AgJ usw. „tetraedrische“ Bindung, allerdings mit zeitlich asymmetrischer Verteilung der Bindungselektronen, vorliegt, eine Annahme, die für AlN, BeO, ZnS durch Ott experimentell gestützt werden konnte.

Durch Rechnungen mit dem Bornschen Kreisprozeß läßt sich die Frage beantworten, warum das Chlor ein unpolares Gas und nicht etwa ein festes Salz aus Cl^+ - und Cl^- -Ionen bildet; das letztere müßte nämlich unter Abgabe von etwa 100 kcal in das nichtpolare Gas Cl_2 zerfallen. Entsprechend ergibt sich, daß ClJ nicht aus Ionen J^+ und Cl^- aufgebaut sein kann, sondern unpolär wie J-J oder Cl-Cl gebaut sein muß.

Zum Schluß wird an Hand eines größeren Schemas gezeigt, daß als Stoffe verschiedener Bindungsart zu unterscheiden sind:

1. Polar gebaute Salze: NaCl, MgO.

2. Nichtpolar gebaute Verbindungen:

- a) mehr oder weniger flüchtige Metallloidverbindungen, die Molekülgitter bilden: Cl-Cl, J-Cl, CCl_4 , CH_4 organische Verbindungen;
- b) zumeist hochschmelzende feste Stoffe mit „Tetraederbindung“, welche Atomgitter bilden: Diamant, AlN, BeO, ZnS.

3. Metalle unbekannter Bindungsart: [Na], [Cu], Metallverbindungen.

Diskussion: A. Stock, Berlin, fragt, wie Vortr. die Ähnlichkeit zwischen den Hydriden des Bors und des Kohlenstoffs erklärt. B_2H_6 und C_2H_6 stimmten in Kristallstruktur in physikalischen und auch in manchen chemischen Eigenschaften deutlich überein. E. Weitz fragt an, ob auch die Quecksilberhalogenide, in denen man eine stark ausgeprägte Atomaffinität oder „Ionendeformation“ annehmen muß, auch ein Wurtzit-Gitter haben, wie das Silberjodid. Bemerkenswert ist, daß hier das Anion und das Kation von der 4. Gruppe nicht gleich weit weglegen.

H. Remy, Hamburg: „Aus der Chemie des Ruthens“.

1. Wasserlöslichkeit des Ruthentetroxyds. Die Wasserlöslichkeit des Ruthentetroxyds wurde in dem Temperaturintervall von 0—75° bestimmt. Die Löslichkeitskurve weist einen scharfen Knick beim Schmelzpunkt des Ruthentetroxyds (25°) auf. Von 0° bis zu diesem Punkte steigt die Löslichkeit, von 25° bis etwa 34° nimmt sie ab, um von 34° an wieder zu steigen, und zwar mit weiterem Anwachsen der Temperatur in zunehmendem Maße. In dem Intervall von 25—34° besitzt das Rutheniumtetroxyd positive Lösungswärme. Falls das Ruthentetroxyd Wasser oder Basen chemisch zu binden vermag, ist die Existenz von solchen Verbindungen also am ehesten in dem Temperaturgebiet von 25—34° zu erwarten. Verschieden stabile Modifikationen des festen Ruthentetroxyds existieren nicht; denn die Löslichkeit des nadelförmigen gelben und des aus dem Schmelzfluß erstarrten orangefarben erwies sich bei zwei verschiedenen Temperaturen (10° und 15°) als vollkommen übereinstimmend.

2. Über die Rolle des Kohlenoxyds bei der Darstellung von Ruthentrichlorid durch direkte Vereinigung der Bestandteile. Bei Verwendung von sauerstofffreiem Chlor beruht die katalytische Wirkung des Kohlenoxyds darauf, daß es das Ruthen (wahrscheinlich durch intermediäre Bildung kohlenoxydhaltiger Verbindungen, die bei höherer Temperatur wieder zersetzt werden) auflockert. Durch Reduktion von auf nassem Wege hergestelltem Ruthentrichlorid gewonnenes Ruthenmetall ließ sich durch Erhitzen mit reinem Chlor nicht in einem Arbeitsgang restlos chlorieren, während die Chlorierung bei Gegenwart von etwas Kohlenoxyd leicht erfolgte. Ruthenmetall, das durch vorsichtige Reduktion von mit Hilfe von Kohlenoxyd hergestelltem Ruthentrichlorid erhalten worden war, ließ sich nunmehr auch bei Abwesenheit von Kohlenoxyd vollständig chlorieren. Enthält das benutzte Chlor Spuren Sauerstoff, so ist es für sich zur Chlorierung auch des feinstzerteilten Ruthens untauglich, da der Sauerstoff das Chlor aus dem Ruthenchlorid verdrängt. Bei Gegenwart von Kohlenoxyd schaden dagegen selbst ziemlich beträchtliche Mengen Sauerstoff nicht, da jenes das Ruthendioxyd wieder zu Metall reduziert. Man kann durch ein Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd Ruthendioxyd unmittelbar in Ruthentrichlorid überführen.

3. Nachweis sehr geringer Ruthenmengen. Vorführung einer einfachen Apparatur zur Prüfung von Arbeitsrückständen und dergl. auf Ruthengehalt. Ein Gehalt von weniger als 1 Milliontel Gramm Ruthen in 100 ccm Lösung läßt sich in wenigen Minuten noch leicht nachweisen. Selbst bei Gegenwart großer Mengen stark absorbierender Stoffe wie Aluminiumoxydhydrat, Bolus, Eisenoxydhydrat, Kieselsäure, Zinksäure und dergl. wird die Empfindlichkeit verhältnismäßig nur sehr wenig herabgedrückt.

Diskussion: A. Gutbier, W. Biltz, Schramm. A. Simon.

K. Spannengberg, Kiel: „Die Vorgänge im Kaolinit beim Brennprozeß“.

Da die Ansichten über die Natur des endothermen (bei etwa 550°) sowie exothermen Vorganges (bei etwa 950°) beim Brennen von Kaolin durchaus noch nicht als geklärt zu betrachten sind, wurden an gut kristallisiertem Material (Phollerit von Neurode in Schlesien, mit einer Korngröße der Nakritblättchen von etwa 0,02 mm im Durchmesser) Versuche ausgeführt, die als erstes Ziel zunächst Aufklärung der endothermen durch den Verlust von $2H_2O$ aus $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$ bedingten Reaktion haben mußten. In guter Übereinstimmung mit Samoiloff¹⁾ sowie mit Houldsworth und Cobb²⁾ fand sich bei einer Tension des Wasserdampfes, wie sie dem mittleren Feuchtigkeitsgehalt der Luft entspricht, der Beginn der Wasserabgabe bei $430 \pm 10^\circ$, also etwa 100° tiefer als die Erhitzungskurve angibt. Die Ursache für diesen Unterschied ist die bei dieser Temperatur außerordentlich geringe Zersetzungsgeschwindig-

¹⁾ J. V. Samoiloff, siehe bei G. Tammann u. W. Pape, Z. anorg. Ch. 127, 45.

²⁾ H. S. Houldsworth u. I. W. Cobb, Transact. Ceramic Soc. (London) 22, 118.

keit, die übrigens auch erheblich von der Korngröße abhängt. Bei 490° und 48stündiger Brenndauer werden z. B. 11,8 % H_2O abgegeben. Der letzte Rest des H_2O (etwa 1 % von 14,5 % Gesamt- H_2O) wird sehr schwer abgegeben, selbst bei 650° , wo die einstündige Erhitzung bereits 13,3 % Glühverlust ergibt.

Nach der ganz oder teilweise erfolgten Wasserabgabe erweist sich das verbleibende Produkt nicht als ein Gemenge von „amorpher Kieselsäure und Tonerde“, sondern es liegt eine dem Ursprungsmaterial äußerlich fast vollkommen gleichartige Pseudomorphose vor, die aber nach F. Rinne³⁾ röntgenographischer Untersuchung nicht mehr als Kristallgitter anzusprechen sein dürfte. Deren Lichtbrechung nimmt mit zunehmendem Glühverlust kontinuierlich ab, von 1,568 bis etwa 1,470. Behandelt man diese Pseudomorphose mit 6 %iger Salzsäure zwölf Stunden (zwei Stunden genügen hierbei nicht, obwohl sie bei „Kaolin“ zureichen), so geht die dem Wasserverlust entsprechende Menge Tonerde in Lösung, wie bereits von Sokoloff⁴⁾ Untersuchungen an „Kaolinen“ bekannt ist. Dabei wird aber der durch den Wasserverlust entstandene „Metakaolinit“ nicht zu Kieselsäuregelen zerstört, sondern es verbleibt ein in der Form der ursprünglichen Blättchen erhaltenes Abbauprodukt. Die Lichtbrechung der ganz tonerdefreien Abbauprodukte verringert sich dabei bis zu 1,450, ihre Doppelbrechung bleibt dabei qualitativ erhalten. Ein weiterer Abbau durch Auflösung der Kieselsäure mit Natriumcarbonat (doppelt-normal) enthüllt danach den bei nicht vollkommener Entwässerung noch im Inneren der von außen herein zerstörten Blättchen vorhandenen unversehrten Kern von Pholerit, der als solcher optisch erkannt werden kann. Verlorenes Wasser steht zu derart gelöster Tonerde und Kieselsäure des stufenweisen Abbaues im Verhältnis 2:1:2.

Dieser erste Brennprozeß liefert also in Analogie mit einer ähnlichen Erscheinung bei den Glimmern (vgl. F. Rinne⁵⁾) ein recht beständiges Kieselsäuregerüst, innerhalb dessen die Tonerde relativ leicht beweglich und entfernbare erscheint. In welcher Weise diese Erkenntnis der Natur des Zerfallsprozesses des Kristallgitters von $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$ zur Klärung der noch ungelösten Frage nach dem Wesen der Reaktion bei etwa 950° beitragen muß, wird soeben untersucht. Eingehendere Mitteilungen über das Vorgetragene erfolgen in Kürze im Zentralblatt für Mineralogie 1926.

G. F. Hüttig, Jena: „Zur Kenntnis des Prozesses der Pyritabrostung“. (Von G. F. Hüttig und P. Lürmann.) Wenn aus einem Stoff etwa von der Zusammensetzung AB die eine Komponente B durch Überführen in die Gasphase entfernt werden soll und wenn der Vorgang im Prinzip durch das Schema AB [fest] \rightarrow A [fest] + B [gasf.] darstellbar ist (wobei B in freiem oder chemisch gebundenem Zustand in die Gasphase übergehen möge), so zeigt es sich, daß fast so gut wie immer die letzten zu entfernenden Anteile von B viel fester gebunden sind, als die übrigen. Es liegt hier zuletzt ein einheitlicher homogener Körper vor, dessen Zusammensetzung sich bei weiterem Entzug von B kontinuierlich von einer Zusammensetzung AB_x gegen die vollkommen B-freie reine Komponente A bewegt. Die Bindungsfestigkeit (gemessen an der Zersetzungstemperatur bei sonst gleichen Umständen) steigt um so mehr, je mehr die Konzentration der Komponente B innerhalb der Komponente A fällt. Auf der Grundlage der osmotischen Gesetze haben sich hierfür auch die quantitativen Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen. — Um die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeiten an dem Prozeß der Pyritabrostung zu prüfen, war es notwendig, die Gleichgewichtseinstellungen zwischen Pyrit und einem Gasgemisch von Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Schwefeltrioxyd in verschiedenen Mischungsverhältnissen experimentell festzulegen. Bei den Versuchen wurde im allgemeinen die Temperatur von 700° gewählt. Der bei diesen Experimenten verwendete Laboratoriumsapparat zur Erzeugung eines kontinuierlichen Gasstromes, bestehend aus einem Gasgemisch von konstantem Mischungsverhältnis, wird beschrieben. Die jeweils bestimmte Zusammensetzung der Boden-

körper stellt ein reversibles thermodynamisches Gleichgewicht mit den darüberliegenden Gasen dar. Die letzten Anteile des im Pyrit enthaltenen Schwefels haben mit steigender Entschwefelung einen kontinuierlich ansteigenden Schwefelzerstelldruck. Bezeichnet man mit n die Anzahl Grammatome Schwefel, die auf je ein Grammatom Eisen gerechnet im Kiesabbrand verbleiben, wenn bei 700° der darüberliegende Partialdruck des Sauerstoffes = $[O_2]$ und der des Schwefeldioxydes = $[SO_2]$ ist, so gilt

$$\frac{1}{n} = 13,0 - 6,66 \lg \frac{[SO_2]}{[O_2]}.$$

Diskussion: W. Biltz.

A. Simon, Stuttgart: „Über einen selbst zu wickelnden, schnell auswechselbaren, elektrischen Tiegelwiderstandsofen“.

Vortr. führt aus, daß er sich seit einer Reihe von Jahren bei seinen Arbeiten selbstgewickelter Tiegelwiderstandsofen bedient. Während zuerst mit Konstantan- und Platin- und später mit Nichromdraht bewickelte Pukallsche Zellen und Tiegel aus Marquardtscher Masse verwandt wurden, auf die man mittels Metallsäge Gewinde aufschneidet, veranlaßte Vortr. die Staatliche Porzellan-Manufaktur, Berlin, einen gleich mit Rillen versehenen Heizkörper herzustellen und konstruierte mit Dipl.-Ing. Müller von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur, Berlin, den jetzt vorliegenden zum Patent angemeldeten Ofen nach Simon-Müller.

Dieser Ofen besteht aus drei Teilen, dem Heizkörper, dem Heizkörperfuß und dem Schamottemantel.

Im einzelnen ist der tiegelförmige Heizkörper mit parallelen Rillen zur Aufnahme des Heizdrahtes und mit einer Straße versehen, um bequem von einer Rille zur andern übergehen zu können. Der Boden ist so eingerichtet, daß er eine Heizspirale aufnehmen kann, die mittels eines Plättchens mit Bajonettschluß festgelegt wird. Der ganze Heizkörper ist in seinem unteren Teil in einen Heizkörperfuß eingepaßt, der senkrechte Durchbohrungen für Ab- und Zuführung des Drahtes und ebenso horizontale zur Aufnahme eines ins Innere des Fußes verlegten Widerstandes hat. Dieser mit einer Zusatzspirale versehene Fuß ist seinerseits wieder in ein Schamottegehäuse eingepaßt, in das also Heizkörper und Tiegefuß eingesetzt werden.

Der Schamottemantel besteht auch wieder aus drei Teilen, dem eigentlichen Mantel mit Füßen und Anschlußklemmen, dem Verschlußring und Deckel.

Die Montierung des Ofens muß man selbst vornehmen. Zu diesem Zweck wickelt man zuerst die Spirale für den Heizkörperfuß und zieht sie in die vorgesehenen, horizontalen Durchbohrungen ein, dann bewickelt man den Heizkörper und setzt nun diese beiden Teile in den Schamottemantel ein, wobei die gesamten Drähte an drei in den Mantelfüßen befindlichen Klemmen befestigt werden. Der Raum zwischen Heizkörper und Schamottemantel wird mit gebranntem Kaolin ausgestampft und das Ganze nach oben durch den Verschlußring abgeschlossen. Sowohl der Heizkörper — als auch der Manteldeckel sind mit Pyrometerloch versehen, die ihrerseits wieder durch Stöpsel verschließbar sind.

Durch entsprechende Schaltung kann der Ofen sowohl mit Heizkörperfußspirale als auch ohne diese betrieben werden, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, den bei 110 Volt Gleichstrom kurzgeschlossenen Ofen für zwei Temperaturen zu heizen. Bei Bewicklung des Ofens mit 0,5 mm starkem Nichromdraht (bei Verwendung von 110 Volt Gleichstrom) liefert der Ofen bei einer Stromstärke von 3 Amp. 1000° . Besondere Versuche haben gezeigt, daß er bis 1100° betriebssicher ist. Oberhalb dieser Temperatur muß bei Dauerbelastung Platindraht zur Bewicklung verwandt werden.

Der Ofen ist schnell und außerordentlich leicht selbst zu reparieren, wenn er durchgeschmolzen ist. Man braucht nur den Verschlußring abzunehmen und den Heizkörper neu zu bewickeln.

Für 220 Volt werden am besten zwei Ofen hintereinander geschaltet, sonst muß der Ofen bei dieser Spannung mit Vorschaltwiderstand betrieben werden. Die Konstruktion eines

³⁾ F. Rinne, Z. f. Kristallogr. 61, 120.

⁴⁾ A. M. Sokoloff, Keram. Rundschau 20, 365 [1912].

⁵⁾ F. Rinne, N. Jahrb. f. Mineralogie, Beil. Bd. 39, 410.

selbst zu wickelnden Widerstandes ist geplant und zum Teil schon durchgeführt.

Der Ofen wird von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur, Berlin, hergestellt und ist wegen kleinerer Modelländerungen in drei Monaten dann aber laufend lieferbar. Der Preis des kompletten Ofens mit sämtlichem Zubehör — auch Heizdraht, Klemmen, Füllmaterial usw. — beträgt etwa 25,— M. Etwas später ist der Ofen auch in Form von Röhren- und Muffelöfen erhältlich.

Fachgruppe für organische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Walden, Rostock.

Schriftführer: Prof. Brand, Gießen.

Geschäftliche Sitzung.

Die Neuwahl des Vorstandes ergab Wiederwahl der bisherigen Vorstandsmitglieder.

Wissenschaftliche Sitzung.

S. Kraup, Würzburg: „Organische Überhitzungsumlagerungen und -synthesen“.

Die Erfahrungen des Krackprozesses und meine Modellversuche zu diesem¹⁾ geben meist nur Beispiele für thermische Spaltung organischer Verbindungen. Bei Estern ungesättigter Säuren haben sich außer solchen auch Isomerisierungen durch Überhitzung gezeigt: Ester der Öl- und Erucasäure gehen in die Stereoisomeren über, beim Dimethylacrylsäure-phenylester tritt eine „eigentliche“ Umlagerung in das ortho-Dimethylacryl-phenol HO.C₆H₄.CO.CH:C(CH₃)₂ auf. Analog dazu sind die thermischen Umlagerungen der von Claisen u. a. untersuchten Phenolallylather. Durch Anwendung unserer Untersuchungen über die abgestufte Wirkung von Substituenten gelang es bei geeigneten Vertretern, auch die Umlagerung der (bisher dafür wiederholt als unbrauchbar angesehenen) Benzyläther durchzuführen. Eine thermische Umwandlung des Phenylcyclohexyläthers C₆H₁₁.O.Ph in ortho-Cyclohexylphenol HO.C₆H₄.C₆H₁₁ war besonders aufschlußreich in drei Richtungen: Sie verläuft nämlich über primäre Spaltung in Cyclohexen und Phenol und eröffnet so 1. eine Reihe von Pyrosynthesen (z. B. Phenol oder Anilin einerseits mit Cyclohexen oder Styrol anderseits). 2. Untersuchungen zum Substitutionsproblem: Phenol wird hier nur in ortho-Stellung substituiert; der schon in meiner Arbeit mit Poller²⁾ für ortho- oder para-Substitution maßgebliche Einfluß fehlender oder vorhandener Säure zur Arbeitshypothese verallgemeinert, führt zu überraschenden Konsequenzen, unter anderm der Bromierung des Phenols unter geeigneten Bedingungen überwiegend in ortho-Stellung (65 % statt bisher etwa 10 %!). 3. Untersuchungen über den Mechanismus von solchen „Umlagerungen“ überhaupt, die offenbar ziemlich allgemein als Folge thermischer Spaltung und anschließender Überhitzungssynthesen aufzufassen sind (Beispiele).

Diskussion: P. Walden, Rostock, fragt den Vortr., ob die schönen Versuche nur in Abwesenheit aller Lösungsmittel oder auch in Gegenwart von Lösungsmitteln, die den Reaktionen einen anderen Verlauf geben könnten, ausgeführt worden sind? Ferner, wenn kurzlebige Spaltprodukte mit ungesättigten Valenzen entstehen, könnten dieselben nicht herausgefangen werden durch eine plötzlich starke Abkühlung der Reaktionsprodukte?

S. Kraup, Würzburg. Bei den hier vorliegenden gebringen Reaktionsgeschwindigkeiten ist dies praktisch unnötig.

A. Skita, Hannover, betont die verschiedenen Reduktionswirkungen der katalytischen Verfahren und der Reduktion nach Clemmensen auf die Carbonylgruppe.

S. Kraup. Reduktive Eliminierungen des Phenolhydroxyls bei Clemmensen-Reduktionen sind vom Vortr. nicht in nennenswerter Menge beobachtet worden.

E. Wedekind, Hann.-Münden: „Über Githagenin, das Endsapogenin aus Agrostemma Githago und andere Bestandteile des Kornradesamens“. (Nach Versuchen von R. Krecke.)

Der Samen der Kornrade enthält neben Stärke und fetten Ölen ein Phytosterin und vor allem ein Saponin, das sogenannte Sapotoxin. Der Same galt schon im Altertum als Geheim- und Heilmittel. Über die Natur dieses Sapotoxins ist nicht allzuviel bekannt; es ist ein Glucosid. Das durch Hydrolyse von früheren

Beobachtern erhaltene sogenannte Sapogenin ist nicht ein zuckerfreies Produkt, sondern ein sogenanntes Prosapogenin, welches einen Zuckerrest, vermutlich in Gestalt von Glucuronsäure, besonders fest gebunden enthält. Dieses Githagenin von der summarischen Formel C₃₄H₅₄O₁₁ geht mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck in das zuckerfreie Endsapogenin über, für welches der Name Githagenin vorgeschlagen wird. Es entspricht der Formel C₂₈H₄₄O₄, steht also dem Karreschen Albsapogenin¹⁾ nahe, ist aber nicht eine Säure. Von den vier Sauerstoffatomen sind zwei als Hydroxylgruppen vorhanden, während das dritte in Gestalt einer Ketogruppe vorliegt. Die Funktion des vierten Sauerstoffatoms konnte bisher nicht aufgeklärt werden; es ist wahrscheinlich ätherartig gebunden. Die Formel des Githagenins (Formel I) ist einstweilen wie folgt aufzulösen:



Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Githagenin in eine Diketocarbonsäure, die sogenannte Githagensäure [Formel II über²⁾]. Die Natur der fetten Öle sowie des im Kornradesamen enthaltenen Phytosterins, welches sich von allen bisher bekannten Phytosterinen unterscheidet und als Githasterin bezeichnet wurde, konnte ebenfalls geklärt werden.

Diskussion: Köbner, Mannheim, bemerkt kurz zur Nomenklatur, daß die Namen der Verbindungen leicht mit den Namen der Körper der Digitalischemie (Gitalin) verwechselt werden können.

E. Wedekind. Verwechslungen sind nicht wahrscheinlich, bessere Vorschläge sind willkommen.

B. Helferich, Greifswald. Ist die Glukuronsäure isoliert oder nachgewiesen worden? Ist über die Art der Bindung zwischen Glukuronsäure und dem Githagenin etwas bekannt?

E. Wedekind. Feste Bindung der on-Säuren ist nicht ungewöhnlich; die Ursache ist noch nicht bekannt.

B. Rassow, Leipzig, fragt, ob nicht etwa bei der zweiten, schwierig verlaufenden Spaltung eine Umlagerung des Spaltproduktes vor sich geht.

E. Wedekind. Für diese Anschauung liegen keine Anhaltspunkte vor.

P. Walden, Rostock. Ist das Oxydationsprodukt Githagensäure ebenso noch optisch aktiv wie das Ausgangsprodukt Githagenin? Wie groß ist die Wirkung auf die Asymmetrie der

$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{Molekel, bzw. enthalten die zwei Außengruppen} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ \text{CHOH} \end{array}$ nicht
asymmetrische C-Atome?

E. Wedekind. Die Säuren lagen bisher nur in so geringer Menge vor, daß genaue Messungen nicht ausgeführt werden konnten.

A. Klages, Magdeburg: „Bitterstoffe aus der Gruppe des Arylsulfonylimidobenzoesäuresulfins“.

Oxydiert man o-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bei 40—50°, so entsteht Benzoësäuresulfid, wählt man die Alkalikonzentration und die Temperatur höher, so entsteht o-Sulfaminbenzoësäure. Arbeitet man unter wesentlich anderen Bedingungen in nur schwach alkalischer Lösung, bei niedriger Temperatur, so erhält man eine Substanz, die sich vom Benzoësäuresulfid durch eine sehr bemerkenswerte Eigenschaft unterscheidet: Sie ist nämlich äußerst bitter.

Die Substanz schmilzt bei 253°, ist in Wasser schwer löslich, zersetzt die Carbonate der Alkalien und der Erdalkalien unter Bildung von Salzen. Sie ist außerordentlich beständig gegen Mineralsäuren und läßt sich z. B. mit Salzsäure ohne Veränderung kochen. Auch in konzentrierter Schwefelsäure läßt sie sich unverändert lösen und mit Wasser ausfällen.

Sie besitzt die Formel C₁₄H₁₂N₂O₄S₂, das Molekulargewicht in Nitrobenzol wurde zu 333,2 berechnet, 339,9 gefunden. Die Substanz läßt sich methylieren und äthylieren durch Behandlung

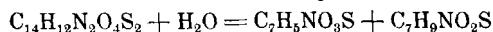
¹⁾ Vgl. Helvetic. Chim. Acta 7, 781 [1924].

²⁾ Dieser Teil der Untersuchung wird in extenso demnächst in Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie erscheinen.

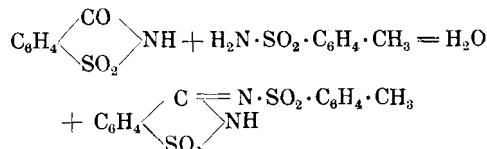
¹⁾ B. 57, 1294 [1924]; 58, 2488 [1925].

²⁾ B. 57, 2033 [1924].

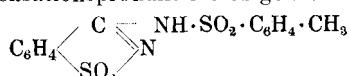
der trockenen Alkalosalze mit Halogenalkylen. Bei der Oxydation liefert sie eine ausgesprochene Carbonsäure der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4S_2$. Durch Kochen mit Ätzalkalien läßt sie sich nahezu quantitativ in 1 Mol o-Toluolsulfamid und 1 Mol Benzoesäuresulfid bzw. o-Sulfaminbenzoësäure spalten.



Demnach würde die Substanz durch Kondensation von 1 Mol o-Toluolsulfamid mit 1 Mol Benzoesäuresulfid unter Austritt von Wasser entstanden sein. Da aber die Substanz noch eine Methylgruppe enthält, unter Erhaltung dieser Gruppe, nach folgender Gleichung:



Trotz vieler Versuche gelang es aber nicht, diese Kondensation direkt durchzuführen; es ist daher anzunehmen, daß bei vorsichtiger Oxydation des Toluolsulfamids Zwischenprodukte vom Typus des Sulfamidobenzaldehyds entstehen, welche sich mit Toluolsulfamid kondensieren, etwa analog den Reaktionen, wie sie zwischen Formaldehyd und Sulfamiden beobachtet sind. Ob dem Kondensationsprodukt die obige Formel oder die Formel



zukommt, läßt sich nicht entscheiden, da bei der Spaltung des Äthylderivates nur Äthylamin erhalten werden konnte. Auch die Löslichkeit des Äthylderivates in kohlensauren Alkalien bot keine Anhaltspunkte, denn es zeigte sich, daß auch aromatische Sulfamide, die eine negative Gruppe, z. B. die Acetylgruppe enthalten, Carbonate zersetzen.

Schließlich wurde in der Einwirkung von Pseudosaccharinchlorid auf aromatische Sulfamide ein Mittel gefunden, um ganz allgemein solche stark bitter schmeckende Substanzen zu gewinnen.

Aus p-Toluolsulfamid und Benzolsulfamid ließen sich entsprechende Derivate darstellen, die sich durch einen intensiv bitteren Geschmack, der besonders in den Salzen hervortritt, auszeichnen.

Derivate der Fettsäurerreihe, etwa die des Äthylsulfamids konnten nicht erhalten werden. Die Ausbeuten betragen etwa 60 % der angewandten Sulfamide.

Wie bereits hervorgehoben wurde, ist das Hauptcharakteristikum dieser Substanzen ihr intensiv bitterer Geschmack. Nimmt man den Süßgeschmack als Gegensatz an, so würde die Substanz ungefähr ebenso stark bitter sein, als das Benzoesäuresulfid süß ist. Die untere Reizschwelle, also der Punkt, bei dem der Süßgeschmack noch eben erkennbar ist, beträgt für Benzoesäuresulfid 1:50 000, die untere Reizschwelle für das Tolysulfonylimidbenzoësäuresulfid ebenfalls 1:50 000, für das Benzolsulfonylimidbenzoësäuresulfid 1:55 000.

Vergleicht man diese Stoffe mit der Verdünnungsgrenze anderer Verbindungen, wie sie z. B. von Ramm aufgestellt sind, und die in obiger Tabelle noch um einige Beispiele vermehrt wurden, so kann man sagen, daß der Bitterstoff etwa doppelt so bitter wie Chinin oder fünfmal so bitter wie Atropin, oder wie das Amarin ist. Man kann den Bitterkeitsgrad dann nach den von Pauli für die Ermittlung von Reizempfindungen angewandten Methoden (Grenzverfahren oder Konstanzverfahren) wie sie insbesondere von Paul für Süßstoffe ausgearbeitet sind, bestimmen.

Die Substanzen sind sehr ungiftig. Sie werden trotz ihres intensiv bitteren Geschmackes gut vertragen. 1,6 g pro Körperfikogramm Tier können ohne jede abnorme Erscheinung innerlich gegeben werden.

Man kann daher wohl diese Substanzen als synthetische Bitterstoffe bezeichnen.

Sehr wünschenswert würde es sein, wenn eine Sichtung der ungemein zahlreichen als bitter schmeckend bezeichneten Substanzen vorgenommen würde. Man würde auf diese Weise zu einer Einschränkung des großen und vielgestaltigen Gebietes kommen, und es würde sich dann zeigen, daß eine ganze Anzahl von Stoffen, wie sie jetzt in der Literatur (Schmidt, Pharm. Chemie, Beilstein) unter dem Namen Bitterstoffe geführt

werden, bei einer solchen Neugruppierung werden ausscheiden können.

Diskussion: P. Walden, Rostock, fragt an, ob diese neuartigen Verbindungen schon irgendeine technische oder pharmakologische Verwendung gefunden haben?

A. Klages, Über die technische Verwendungsmöglichkeit derartiger Bitterstoffe läßt sich zurzeit nichts Bestimmtes sagen.

W. Steinkopf, Dresden: „Über die Diazotierbarkeit von Aminothiophenen“.

Trotz mehrfacher Versuche ist die Diazotierung von Aminothiophenen bisher nicht gegückt. Sie wurden neu an der Aminothiophensäure angestellt und führten hier zu positiven Ergebnissen. Die Aminosäure wurde aus der Römerschen Nitrothiophensäure dargestellt, deren Konstitution als eines β -Nitroderivates durch Überführung in das noch unbekannte 3-Nitrothiophen bewiesen und als einer 4-Nitro-2-thiophensäure durch Analogie sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Die Diazotierung der Aminosäure gelingt, wenn man nicht das Hydrochlorid, sondern dessen Zinncchlorid-Doppelsalz diazotiert. Durch Kupplung mit β -Naphthol kann man dann die Diazoniumverbindung als Azofarbstoff fixieren. Weitere Versuche am Zinncchlorid-Doppelsalz des salzsauren Aminothiophens ergaben, daß auch hier Diazotierung eintritt, zunächst allerdings, trotz Arbeitens in stark saurer Lösung, unter gleichzeitiger Kupplung mit noch nicht diazotiertem Aminothiophen zu einem Azofarbstoff, der nicht in reinem Zustand zu isolieren war. Allmählich fällt aber ein Körper in schönen Kristallen aus, der nach Analyse und Eigenschaften nur 2-Thienylazoniumchlorid sein kann. Damit ist die merkwürdigste Sonderstellung von Aminothiophenen gegenüber Aminobenzolen bezüglich der Diazotierbarkeit beseitigt.

Diskussion: P. Walden, Rostock. Hat der Vortr. für die so günstige Wirkung des Zinncchlorids nach seiner Methode eine Erklärung?

W. Steinkopf, Dresden. Eine Erklärung habe ich nicht, vielleicht spielt die Konzentration eine Rolle.

A. Skita, Hannover. Die Frage, ob die o- oder m-Aminothiophencarbonsäure vorliegt, könnte im ersten Falle durch Orthokondensationen erwiesen werden, z. B. durch Herstellung des Thiophenindigos. Im negativen Falle ist die Existenz der m-Aminothiophensäure wahrscheinlich.

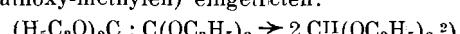
W. Steinkopf, Dresden. Orthokondensationen der Aminothiophensäure ließ sich nicht durchführen.

P. Pfeiffer, Bonn: Hat der Vortr. schon versucht, solche Amine nach seiner neuen Methode zu diazotieren, bei denen die Aminogruppe an einer Äthylenlücke in offener Kette steht? Der positive Ausfall einer solchen Reaktion wäre für die Theorie der aromatischen Verbindungen von großer Wichtigkeit.

W. Steinkopf: Versuche zur Diazotierung von Aminokörpern mit Äthylenlückenbindung sind nicht angestellt worden.

H. Scheibler, Charlottenburg: „Über Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs“.

Bei der „Ketenacetal-Spaltung“¹⁾ des Kondensationsproduktes aus 1 Mol nicht enolisiertem Diäthoxyessigester und 1 Mol Diäthoxyessigester-enolat war die Bildung von Diäthoxy-ketendiäthylacetal (Tetraäthoxy-äthylen) zu erwarten. Hier in geringer Ausbeute erhaltene Körper hatte zwar dessen analytische Zusammensetzung, doch konnte ihm nach seinem niedrigen Siedepunkt (77 %) nur das halbe Molekulargewicht zukommen. Mithin war Dissoziation in Kohlenoxyd-diäthylacetal (Diäthoxy-methylen) eingetreten:



Außer dieser Bildungsweise ist nun ein brauchbares Darstellungsverfahren für Kohlenoxyd-acetal aufgefunden worden, das vom Ameisensäureester ausgeht. Setzt man diesen in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat um, so erhält man mit quantitativer Ausbeute [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen

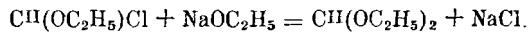
¹⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 789 [1922]; H. Scheibler, Z. ang. Ch. 36, 6 [1923].

²⁾ H. Scheibler, Vortrag auf der Hauptversammlung in Nürnberg 1925 (Z. ang. Ch. 38, 807 [1925]).

$\text{CII}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{ONa}$, eine in Prismen kristallisierende salzartige Verbindung, die im Gegensatz zum Verhalten der Esterolate nicht zur Kondensation mit Estern befähigt ist. Bei der Hydrolyse von 1 Mol [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen wird genau 1 Mol Natriumhydroxyd abgespalten, ferner entsteht Kohlenoxyd und Alkohol, dagegen weder Ameisensäureester noch Natriumformiat:



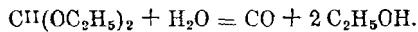
Mit Phosphoroxychlorid entsteht Chlor-äthoxy-methylen $\text{CII}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, das bei der Umsetzung mit Natriumäthylat Kohlenoxyd-diäthylacetal liefert:



Die Ausbeute aus 88g [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen betrug 12,3 g an zweimal unter 350–400 mm destilliertem analysenreinem Produkt. — Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel sowie die Dampfdichtebestimmung nach der Methode von A. W. v. Hofmann lieferte den endgültigen Nachweis für die angenommene Konstitution.

Bei der refraktometrischen Untersuchung ergab sich eine erhebliche Exaltation gegenüber den aus der Summenformel berechneten Werten. Die bisher unbekannte Atomrefraktion des zweiwertigen Kohlenstoffs wurde aus den beobachteten Daten und den für die beiden $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}$ -Gruppen berechneten Werten bestimmt: 5,95 (für die rote Wasserstofflinie), während der vierwertige Kohlenstoff die Atomrefraktion 2,41 hat.

Kohlenoxyd-diäthylacetal ist gegenüber Natrium völlig indifferent. Mit verdünnten Säuren erfolgt schnell hydrolytische Spaltung:



Eine Lösung von Brom in Kohlenstofftetrachlorid wird auch beim längeren Stehen im Sonnenlicht nicht entfärbt. Dagegen tritt mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung deutliche Oxydationswirkung auf.

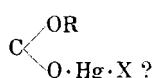
Das beschriebene Darstellungsverfahren für Kohlenoxyd-diäthylacetal läßt sich in verschiedener Weise ausbauen und so eröffnet sich die Möglichkeit, eine Reihe weiterer Methylenverbindungen herzustellen, bei denen das zweiwertige Kohlenstoffatom mit zwei einwertigen Radikalen verbunden ist.

Diskussion: Schoeller, Berlin, weist auf das von

ihm aus Kohlenoxyd dargestellte $\text{C}=\text{O}$ hin, und fragt an,



ob diesem die folgende Konstitution zukommen kann:



H. Scheibler: Ja.

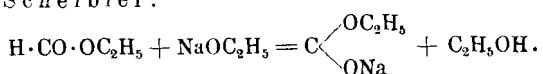
H. Meerwein, Königsberg, macht darauf aufmerksam, daß sich das Kohlenoxyd-Diäthylacetal vielleicht bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Chloroform als Nebenprodukt bildet.

O. Warburg, Berlin: Sind die CO-Acetale in wässriger Lösung so beständig, daß man ihre Giftigkeit bestimmen kann?

H. Scheibler: Jawohl, in wässriger Lösung, besonders in Gegenwart von Natriumbicarbonat.

E. Wedekind, Hann.-Münden: Welches ist der Mechanismus der Einwirkung von Natriumäthylat auf Ameisensäureester?

H. Scheibler:

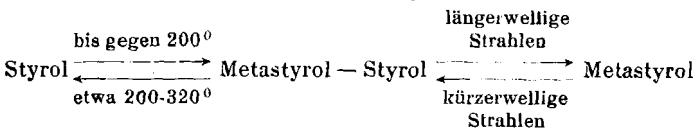


P. Lipp, Aachen, fragt an, ob bereits absorptiometrische Messungen am Kohlenoxydacetral vorgenommen wurden, die im Vergleich mit dem optischen Verhalten des Kohlenoxyds natürlich besonderes Interesse haben würden.

H. Scheibler: G. Scheibe, Erlangen, hat diese Untersuchung in Aussicht gestellt.

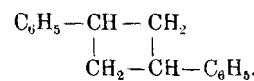
H. Stobbe, Leipzig: „Konstitution und Lichtabsorption polymerer Kohlenwasserstoffe“.

Styrol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, α -Methylstyrol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, β -Methylstyrol (Propenylbenzol) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, α -Phenylstyrol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ und Stilben $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ verwandeln sich spontan (gew. Temperatur, Dunkelheit) oder bei Belichtung oder in Gegenwart von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Jod, Kaliumtrijodid, Natrium in dimere oder höherpolymere Kohlenwasserstoffe von zum Teil unbekannter Molekulargröße. So liefert beispielsweise das Styrol je nach den Bedingungen zwei Dimere, ein Tetrameres und ein Hochpolymeres, das längst bekannte Metastyrol. Die Ausbeute an solchen Hochpolymeren ist im hohen Maße abhängig von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichtes, da diese Faktoren umgekehrt eine Depolymerisation bewirken. Es bestehen Gleichgewichte, die durch die Schemata ausgedrückt werden.



Kürzerwelliges Licht vernichtet also den Effekt, den längerwelliges Licht hervorgerufen hat, ebenso wie höhere Temperatur das bei niedriger Temperatur entstandene Polymere zerstört.

Die Dimeren der fünf Kohlenwasserstoffe sind teils ungesättigte Äthylderivate, teils gesättigte Verbindungen der Cyclopantanreihe, z. B.



Ihre Konstitution ist entweder auf dem üblichen rein chemischen Wege (Verhalten gegen Brom und Permanganat) ermittelt, oder aber auch durch Messung ihrer Lichtabsorption und deren Vergleich mit dem Lichtabsorptionsvermögen der gesättigten Dihydroderivate des Monomeren, z. B. Äthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Hieraus haben sich zwei wichtige Gesetze ableiten lassen. Erstens: Ungesättigte Dimere haben eine sehr ähnliche, meist etwas größere Lichtabsorption als die Monomeren, z. B. Styrol $<$ ungesättigtes Distyrol. Zweitens: Die gesättigten Dimeren stehen hinsichtlich ihrer Lichtabsorption zwischen dem Monomeren und seinem Dihydroderivat, z. B. Propenylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 >$ Bis-Propenylbenzol $>$ Propylbenzol. Das zweite Gesetz hat einerseits Anhaltspunkte über den Sättigungsgrad gesättigter Dimeren erbracht, anderseits aber auch die von mehreren Forschern erhobenen Einwände gegen die Cyclobutanformeln dieser Dimeren widerlegt. Diese Gesetze haben auch Gültigkeit für andere Körperflassen, beispielsweise für die Alkyläther von Oxystyrolen und deren Dimeren (Anethol, Isoeugenol, Isosafrol usw.).

Der Vorsitzende weist auf die Bedeutung der Stobbeschen Mitteilung auch für die Erkenntnis biochemischer Reaktionen hin.

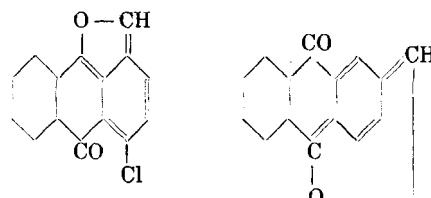
A. Schärschmidt, Berlin: „Spezifische Oxydationswirkungen der Perschwefelsäure bzw. Sulfomonopersäure in der organischen Chemie“.

Während bei photochemischen Einwirkungen entsprechend den besonderen Umständen, unter denen diese vor sich gehen, häufig Zwischenstufen festgehalten werden können, ist dies beim Arbeiten mit Oxydationsmitteln meist nicht der Fall. So beobachteten Schärschmidt und Kasai¹⁾, daß die nicht oder nur schwach gefärbten Methylanthrachinone bei der Einwirkung des Lichtes intensiv braungefärbte Umwandlungsprodukte liefern, die in Alkali unlöslich sind, und deren Zusammensetzung darauf schließen ließ, daß 1. die neuen Produkte monomolekular sind und daß 2. keine wesentliche Sauerstoffaufnahme stattgefunden hat. Eine ähnliche Wirkung ist bei diesen Körpern durch Oxydationsmittel jedoch nicht zu erreichen. Man erhält lediglich entweder Carbonsäuren oder Verkettung zweier Anthrachinonmoleküle durch die CH_3 -Gruppe. Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Salpetersäure wirken alle in der gleichen Richtung unter Entstehung von überwiegend ungefärbten Produkten, also anders wie Lichtstrahlen.

¹⁾ B. 57, 1671 [1924].

Wir fanden nun in der Perschweifelsäure bzw. Sulfomonopersäure ein Oxydationsmittel, welches die Methylanthrachinone in völlig neuartiger Weise verändert, wobei intensiv gefärbte Produkte entstehen, die den bei der Lichtsynthese entstehenden Produkten, äußerlich jedenfalls, sehr ähnlich sind: d. h. monomolekularer Zustand und Braun- bis Rotfärbung²⁾. Es zeigt sich also, daß Perschweifelsäure und Licht sehr ähnliche Wirkungen gegenüber Methylanthrachinonen auslösen. Die gleiche Wirkung wie die der Sulfomonopersäure haben wir nur noch bei der elektrolytischen Oxydation an Bleianoden in Schwefelsäure feststellen können. Die neue Reaktion ließ sich auch auf Methylbenzanthrone und schließlich auch auf das Benzanthron selbst übertragen.

Die Umsetzungen werden durchgeführt in konzentrierter Schwefelsäure mit Hilfe der berechneten Menge von Kaliumpersulfat, d. h. etwas mehr als 1 Mol $K_2S_2O_8$, bei gewöhnlicher Temperatur bzw. bei mäßigem Erwärmen. Bei einigen Derivaten findet leichte Selbsterwärmung statt, während bei anderen, vorzugsweise bei Nitroanthrachinonen, Erwärmung auf dem Wasserbade nötig ist. Die neuen Produkte sind ausnahmslos intensiv gefärbt, die bereits farbigen Derivate von Methylanthrachinonen, wie Aminokörper, erleiden bei der Behandlung eine leichte Farbvertiefung. Ihre Schmelzpunkte liegen in der Regel unter den Schmelzpunkten der Ausgangsmaterialien. Einige der neuen Körper zeigen auffällige Schmelzpunktverschiebungen je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie kristallisiert worden sind. So zeigt das aus 2-Methylanthrachinon erhältliche Umwandlungsprodukt aus Alkohol kristallisiert einen Schmelzpunkt von 163°, während nach der Kristallisation aus Eisessig der Körper bei 172° schmilzt; das bei 163° schmelzende Produkt läßt sich durch Kristallisation aus Eisessig in das höher schmelzende überführen, während das Umgekehrte nicht durchführbar ist. Der Analyse zufolge kann nur eine geringe Veränderung der Zusammensetzung stattgefunden haben. Auf Grund einer Reihe von Oxydationsversuchen stellten wir fest, daß bei der Umsetzung auf 1 Mol Kaliumpersulfat bzw. Persäure je 1 Mol Methylanthrachinon umgewandelt wird, d. h. pro Mol Methylanthrachinon 2 Atome Wasserstoff austreten, was natürlich durch die Analyse allein nicht nachweisbar ist. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben auf das Ausgangsmaterial stimmende Werte; eine Verknüpfung zweier Methylanthrachinonreste, an die man zunächst denken konnte, hat also nicht stattgefunden. Unter diesen Umständen scheint die Annahme berechtigt, daß zwischen der Methylgruppe und der o- bzw. p-ständigen Carbonylgruppe eine Bindung zustande gekommen ist, bei der 2 Atome Wasserstoff austreten und gleichzeitig chinoide Anordnung der Bindungen in dem einen der beiden Benzolringe entstanden ist. Diese Annahme erklärt zwangsläufig die intensive Färbung der neuen Produkte. Man hat es also mit einer neuen Klasse von Methylenechinonen zu tun: z. B.



sie stellen somit neue Anthrachinone dar, bei denen die chinoide Gruppierung in einem der seitlichen Ringe sitzt. Diese Feststellung und die weitgehende Übereinstimmung der Färbungen der neuen Körper mit den Färbungen der Aminoanthrachinone lassen den Schluß zu, daß bei den letzteren die Färbung auf ähnliche Ursachen zurückzuführen ist. Auf diese Verhältnisse wird in einer besonderen Abhandlung näher eingegangen werden.

A. Schäarschmidt, Berlin: „Zur Konstitution der Küpenfarbstoffe“.

Im vorhergehenden Vortrag wurden Methylenchinone beschrieben, die durch Behandlung von Methylanthrachinonen mit

²⁾ Vgl. H. Lekus, Dissertation, Techn. Hochsch. Berlin 1924.

Hilfe von Sulfomonopersäure erhalten worden sind. Diesen Methylenchinonen wurde o- oder p-Chinonstruktur zugrunde gelegt. Die neuen Produkte besitzen charakteristische Färbungen:

Methylenchinon aus: 1-CH₃-4-Chloranthrachinon: braun,
 " " 2-CH₃-Anthrachinon: braunorange,
 " " 2-CH₃-1-Cl-Anthrachinon: braun,
 " " 2-CH₃-3-Cl-Anthrachinon: orangegegelb,
 " " 1-Nitro-2-CH₃-Anthrachinon: orange.

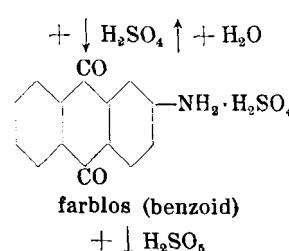
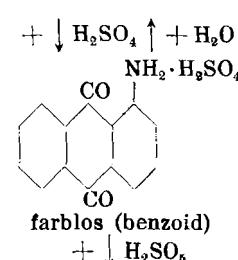
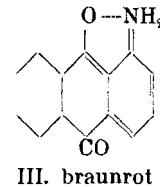
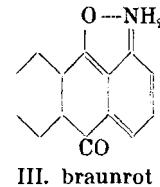
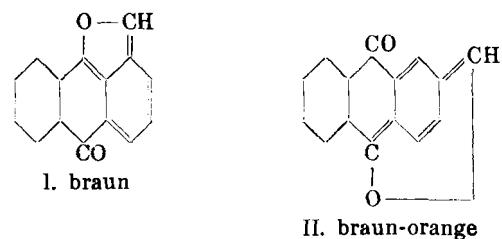
Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit charakteristischer, karmi roter Farbe.

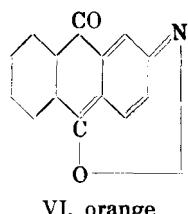
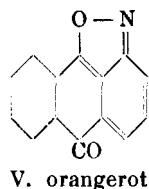
Vergleicht man diese Methylenchinone mit Aminoanthrachinonen, so fällt eine weitgehende Ähnlichkeit mit diesen letzteren auf. Die neuen o-Chinone sind dunkler gefärbt wie die p-Chinone. Ebenso sind die 1-Aminoanthrachinone dunkler gefärbt wie die 2-Aminoanthrachinone. Unterschiede zeigen sich jedoch beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure. Während die Methylenchinone in konzentrierter Schwefelsäure karmi rote Färbungen liefern, geben 1- und 2-Aminoanthrachinone mit konzentrierter Schwefelsäure farblose oder schwach gelbe Lösungen und farblose mineralsaure Salze.

Beim Verdünnen dieser Methylenchinonlösungen mit Wasser fällt aus der roten Lösung das gefärbte Ausgangsmaterial wieder aus ohne Zwischenbildung einer ungefärbten schwefelsauren Verbindung. Beim Verdünnen der Aminoanthrachinon-Schwefelsäure-Lösungen mit Wasser fällt zunächst das ungefärbte schwefelsaure Aminoanthrachinon aus, welches sich bei weiterem Verdünnen unter Hydrolyse umwandelt in das gefärbte Aminoanthrachinon.

Die Aminogruppe ist also zweifellos an der Entstehung der Färbung unmittelbar beteiligt. Zwingt man sie, wie dies in konzentrierter Schwefelsäure der Fall ist, zur Salzbildung, so wird die fargebende Struktur gestört; hydrolysiert dies Sulfat, so nimmt die Aminogruppe wieder an der Farbgebung teil. Eine freie Aminogruppe ist also in den Aminoanthrachinonen unbeständig bzw. gar nicht vorhanden.

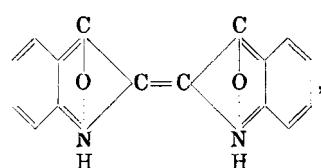
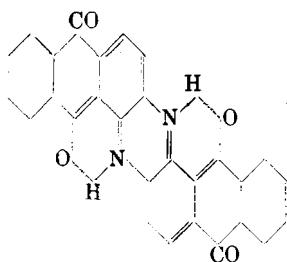
Überträgt man die bei den Methylenchinonen gewonnenen Anschauungen auf die Aminoanthrachinone, so erhält man Formulierungen, denen zufolge die Aminoanthrachinone innere Ammoniumsalze sind, in denen durch diese innere Salzbildung o- oder p-chinoide Struktur entsteht. Dieser chinoide Charakter erklärt ohne weiteres die Farbigkeit der Aminoanthrachinone.





Es fragte sich nun, ob man die durch innere Salzbildung zustande gekommene Bindung zwischen dem Carbonylsauerstoff und den Aminogruppen hauptvalenzchemisch ausbilden kann. Dies konnte in ähnlicher Weise geschehen wie bei der Darstellung der Methylenchinone aus den Methylanthrachinonen (Formeln I, II). Wir ließen daher auf die ungefärbten Lösungen von Aminoanthrachinonen in konzentrierter Schwefelsäure Persulfat einwirken und erhielten in der Tat jetzt intensiv karminrote Lösungen, d. h. dieselbe Färbung wie sie die Lösungen der Methylenchinone in konzentrierter Schwefelsäure besitzen, ein Beweis, daß jetzt die entsprechenden Aminochinone entstanden sind (Formeln V u. VI¹). Die Farbe dieser neuen Produkte kann naturgemäß nicht wesentlich verschieden sein von der der Ausgangsmaterialien, weil in beiden Fällen die Ursache der Färbung lediglich bei der Chinongruppierung liegt.

Es unterliegt nun keinem Zweifel, daß bei den Küpenfarbstoffen, z. B. beim Indanthren und Indigo, die Ursache der Färbung ebenfalls auf innere Salzbildung zwischen dem Carbonylsauerstoff und der Aminogruppe zurückzuführen ist. Man muß daher Indanthren oder Indigo wie folgt formulieren:



Formulierungen, zu denen bereits früher Claasz²) von anderen Gesichtspunkten aus gekommen ist.

Diskussion: E. Schmidt. Liefert die Oxydationsprodukte der Aminoanthrachinone bei der Reduktion wieder die Aminoanthrachinone. Er warnt davor, bloß auf Grund der Löslichkeit bei Anthrachinonderivaten auf die Molekulargröße zu schließen. Es gibt Fälle genug, wo sehr hochmolekulare Anthrachinonderivate leichter löslich sind als monomolekulare.

A. Schärschmidt: Bei der Reduktion entsteht wieder im wesentlichen Aminoanthrachinon. Die Löslichkeit der neuen Methylenanthrachinone aus den Methylanthrachinonen ist größer als die der Ausgangsmaterialien, es erscheint daher — abgesehen von unseren Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen —, daß die neuen Produkte monomolekular sind.

K. Brass, Reutlingen: Gegen die Annahme einer cyclischen Form beim 1-Aminoanthrachinon spricht seine leichte Acetylierbarkeit, aber ganz besonders seine große Reaktionsfähigkeit gegenüber Boressigester. Das dabei entstehende Komplexsalz ist gerade dadurch charakterisiert, daß es durch Wirkung der Nebenvalenzen der Carbonylgruppe zustande kommt. Diese Nebenvalenzen fallen in den Cycloaminen aber weg.

A. Schärschmidt erwidert darauf, daß in seiner Formulierung der Aminoanthrachinone die Aminogruppe mit dem Carbonylsauerstoff unter Salzbildung und nicht wie der Diskussionsredner annimmt, hauptvalenzchemisch in Wechselwirkung tritt. Durch diese irrtümliche Annahme erklärt sich seine Anfrage. Es ist also ohne weiteres möglich, daß bei der Acetylierung bzw. Boracetylierung die innere Salzbildung aufgehoben und die betreffenden Acetylprodukte gebildet wurden.

¹⁾ Vgl. D. Iskenderli, Dissertation Techn. Hochschule Berlin 1925.

²⁾ B. 49, 2079 [1916].

Wenn diese letzteren Komplexsalze sind und selbst noch etwas gefärbt sind, kommt dies daher, daß jetzt die Ketogruppe als solche CO nebensalzchemisch (also nicht hauptvalenzchemisch salzbildend) sich betätigt. Sie wird dies um so leichter tun, als jetzt eine innere Salzbildung mit dem durch die Acetylierung in seiner Basizität stark geschwächten N-Atom nicht mehr möglich ist. Das, was der Diskussionsredner irrtümlicherweise annimmt, d. h. cyclische Form in 1-Aminoanthrachinon, kommt aber, wie im Vortrag ausgeführt wurde, zustande durch Oxydation der Aminoanthrachinone mit Persulfat zu den Iminomethylenchinonen, in denen der Sauerstoff nicht salzbildend, sondern hauptvalenzchemisch sich betätigt.

H. Bucherer, München, macht Bedenken geltend, gegen die Konstitution der Methyl-Anthrachinonderivate; auch gegen den Parallelismus der C-O- und der N-O-Bindungen.

A. Schärschmidt: Gerade der Parallelismus beim Zustandekommen der Färbung unserer neuen Verbindungen zu bekannten Umlagerungserscheinungen bestärkt den Vortr. in seiner Annahme. Er weist darauf hin, daß beispielsweise bei den Triphenylmethanfarbstoffen eine Wechselwirkung der OH-Gruppe mit dem Zentralkohlenstoffatom bzw. mit dem Iminostoffatom stattfindet. Bei der Triphenylmethanfarbstoffbase ist das Hydroxyl Alkalihydroxyl, also der Sauerstoff wirkt hier nicht salzbildend, er wandert an den Zentralkohlenstoff, wodurch Entfärbung eintritt, weil die benzoide Form gebildet wird. Zur Aufrechterhaltung der benzoiden Form in den Triphenylmethanfarbstoffen ist eine Mineralsäure nötig, bei Aminoanthrachinonen vertritt die Stelle einer Säure das phenolische Sauerstoffatom.

H. Stobbe, Leipzig: Daß die Aminoanthrachinone farblose Sulfate bilden, steht in Analogie mit den farblosen Sulfaten der gelben Nitroaniline. Freie Nitroaniline sind chinoid, deren Salze benzoid konstituiert. Richtig ist, daß die Restvalenzen der CO-Gruppen der Aminoanthrachinone mit der konzentrierten Schwefelsäure nicht unter Bildung von Halochromen reagieren.

A. Schärschmidt erwidert, daß sich diese Annahme auch mit seinen Anschauungen deckt.

E. Jantzen, Hamburg: „*Exakte fraktionierte Destillation im Laboratorium*“.

Die Erfolge der fraktionierten Destillation im Laboratorium stehen bisher hinter den in technischen Betrieben erzielbaren zurück. Der Grund für diesen Unterschied liegt vornehmlich darin, daß die technischen Kolonnen theoretisch richtig, die Laboratoriumssäulen dagegen meist grundsätzlich falsch und niemals unter voller Ausnutzung der im Austauschprinzip liegenden Möglichkeiten gebaut worden sind. Teilt man dagegen gleichsam aus einer gut gebauten technischen Kolonne einen senkrechten Sektor ab und betreibt diesen unter denselben Bedingungen wie im großen, so wird auch derselbe Effekt erreicht. Die besten möglichen Wirkungen sind dann sogar wesentlich größer, da die Bindungen aus wirtschaftlichen Gründen viel geringer sind. An der Hand von zahlreichen Beispielen (Trennungen von Alkohol-Wasser, Wasser-Essigsäure, Fuselölen, Isoamylalkohol-opt. akt. Amylalkohol, Chinolinbasen) wird exakt bewiesen, daß Laboratoriumssäulen mit kleinem Füllmaterial bei der Höhe von einigen Metern unter sonst gleichen Bedingungen dieselben Resultate wie technische Kolonnen von 60 bis 80 Böden erzielen lassen. Die Verringerung des Säulenquerschnitts kann in letzter Konsequenz soweit getrieben werden, bis die capillaren Eigenschaften des Rohres ein Zurücklaufen des Kondensats nicht mehr gestatten. Man kommt so zu der für kleine Mengen geeigneten Form der Austauschsäule, dem Spiralrohr. Derartige Spiralsäulen, welche im Effekt etwa 30 bis 40 böden technischen Kolonnen entsprechen sind unter normalem Druck und unter Minderdruck bei hohen und niederen Temperaturen verwendbar (Trennungsbeispiele Wasser-Alkohol, Wasser-Essigsäure, Chinolinbasen).

Die Übertragung der Verhältnisse in großen Säulen auf diejenigen in kleinen, verlangt, daß auch die relativen Destillationsgeschwindigkeiten in beiden Fällen gleich sind. Dieser Forderung wird durch gegebenenfalls tagelang ununterbrochen anhaltenden, völlig automatisch geregelten Betrieb der Kleinsäulen entsprochen.

Da die neuen Laboratoriumsapparate den technischen in der prinzipiellen Anordnung und den Betriebsbedingungen gleichen, sind die im kleinen gefundenen Resultate unter Benutzung der Sorelschen Theorie der Fraktionierkolonnen für die Konstruktion großer Säulen direkt verwendbar.

A. Skita, Hannover. Wichtig ist die Feststellung, daß auch kleine Mengen Flüssigkeit von 20–30 ccm nach den Angaben des Vortr. im Laboratorium durch die Kolonne getrennt werden können.

E. Jantzen. Die kleinste Menge, die man mit dem zur Zeit verwendeten Typ der Spiralsäule noch mit vollem Erfolg verarbeiten kann, beträgt etwa 30 g. Es steht aber nichts im Wege, die Querschnitte noch so weit zu verringern, daß man ohne Einbuße an Wirkung etwa 10 g destillieren kann.

Herr Hagedorn fragt an nach dem Aufsatz von Widmer, dessen Brauchbarkeit durch Literaturbelege erwiesen ist, und der ebenen Glasspiralen verwendet. Für Mengen von 5–20 ccm ist dieses überlegen.

E. Jantzen. Eine ausführliche Würdigung der Literatur wird später erfolgen. Für Mengen von mindestens 30 g, von denen an die neuen Säulen zur Zeit verwendet werden können, sind die letzteren wegen der größeren Menge und der Möglichkeit, ohne Mühe beliebig große Rücklaufverhältnisse wählen zu können, allen bekannten Säulen überlegen.

E. Galitzenstein, Burghausen, fragt, welche Rückflußmengen im Verhältnis zum Destillat erforderlich sind, was für die technische Ausführung wegen Dampfverbrauchs wichtig ist.

E. Jantzen. Das nötige Rücklaufverhältnis richtet sich ganz nach der Art des Versuches. Für die Trennung von Äthylalkohol und Wasser genügen Verhältnisse von ungefähr 1:4. Bei sehr nahesiedenden Stoffen werden sehr große Rücklaufverhältnisse nötig.

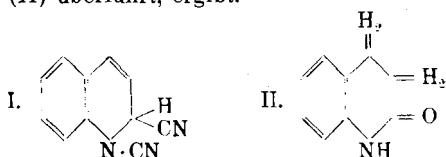
O. Mummm, Kiel. „Über Chinolindicyanid und verwandte Stoffe“.

Chinolin selbst und manche substituierte Chinoline gehen durch Bromcyan und wasserfreie Blausäure in benzolischer Lösung schon bei Eisschranktemperatur in gut kristallisierende Verbindungen über, die zwei Cyangruppen mehr enthalten und deshalb Chinolindicyanide genannt worden sind.

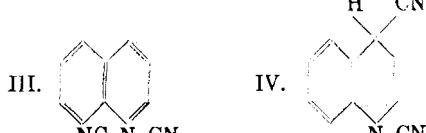
Diese Stoffe sind dadurch besonders interessant, daß sie sich außerordentlich leicht in ebenfalls gut kristallisierende, aber bedeutend höher schmelzende Isomere umwandeln lassen. Man braucht nur ihre kalt gesättigten alkoholischen Lösungen mit wenigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks zu versetzen und sofort beginnen die Isomeren, da sie schwerer löslich sind, auszukristallisieren. Bis jetzt sind fünf Paare solcher Isomeren hergestellt worden.

Die Aufklärung dieser Isomerie, die von dem Vortr. in Gemeinschaft mit H. Ludwig und Dján Schün Lu, besonders an dem Beispiele des Chinolindicyanids, $C_9H_7(CN)_2$, versucht worden ist, bereitet viel größere Schwierigkeiten, als bei so einfach gebauten Verbindungen erwartet werden konnte.

Nur für das höher schmelzende Isomere läßt sich die Strukturformel leicht mit Sicherheit bestimmen. Es ist als N -Cyan- α -cyan-dihydrochinolin (I) anzusprechen, wie sich aus seinem Verhalten gegen kochenden Eisessig, der es in Hydrocarbostyrol (II) überführt, ergibt.



Aus den primären Dicyaniden werden bei der gleichen Behandlung die betr. Chinoline zurückgebildet. Sichere Schlüsse auf ihre Konstitution können daraus aber nicht gezogen werden. Nachdem das sekundäre Isomere als Formel I entsprechend erkannt worden war, kamen für die primären Produkte von vornherein eigentlich nur noch die für Chinolindicyanid als Beispiel angegebenen Formeln III und IV in Frage.



Formel III würde sowohl die spielende Umwandlung in I, als auch die leichte Abspaltbarkeit der beiden Cyangruppen gut erklären. Dennoch kann sie nicht zutreffen, weil sich mit dieser Formel eines substituierten Ammoniumcyanids die Beständigkeit der primären Isomeren gegen Salzsäure — sie lassen sich aus wässriger-alkoholischer Salzsäure unverändert umkristallisieren — und das Ausbleiben einer Fällung mit Silbernitrat nicht vertragen.

Aber auch Formel IV, die dann übrigbleibt, wird den Tatsachen insofern nicht ganz gerecht, als die Umlagerung einer γ -Cyanverbindung in die entsprechende α -Verbindung kaum mit solcher Leichtigkeit, wie sie tatsächlich beobachtet wird, erfolgen dürfte.

Alle Bemühungen wurden deshalb darauf gerichtet, die beiden Isomeren möglichst in noch andere wohl definierte Verbindungen überzuführen. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang dies durch Einwirkenlassen von Salzsäure, die das höher schmelzende Isomere unter Abspaltung von Blausäure und Verseifung der Cyangruppe am α -Kohlenstoffatom in Chinolindinsäure überführt, worin zugleich ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der oben abgeleiteten Strukturformel (I) liegt.

Das niedriger schmelzende Isomere hätte, wenn ihm die Formel IV zukommt, entsprechend Cinchoninsäure liefern müssen. Überraschenderweise entstand aber auch hier Chinolindinsäure.

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen wurde unter den gleichen Bedingungen aus beiden isomeren β -Naphthochinolindicyaniden dieselbe β -Naphthochinolin- α -carbonsäure erhalten.

Ebenso resultierte bei der Einwirkung von Jod auf Chinolindicyanid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin als Jodwasserstoff bindendes Mittel, einerlei von welchem Isomeren man ausging, ein und dieselbe rote, den Apocyaninfarbstoffen verwandte Verbindung (V).



Man kann aus diesen Versuchen schließen, daß die Isomeren strukturidentisch, also stereoisomere sind. Allerdings ist ein Einwand, der gegen diese Schlüsse folgerung gemacht werden kann, nicht ganz von der Hand zu weisen, der Einwand nämlich, daß beide Isomeren vielleicht trotz verschiedener Strukturformeln nur deshalb identische Reaktionsprodukte liefern, weil das niedrig schmelzende unter den Versuchsbedingungen zunächst eine Umwandlung in das höher schmelzende erleidet. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Umlagerung ist aber, jedenfalls bei den Verseifungsversuchen, nicht sehr groß, weil alle Bemühungen, durch Säuren das niedrig schmelzende Isomere in das höher schmelzende überzuführen, bisher ganz vergeblich gewesen sind.

Ein eingehendes Studium der Wirkung von Substituenten an den verschiedensten Stellen des Chinolimoleküls auf die Entstehung oder Beständigkeit der fraglichen Isomeren hat auch noch einige Ergebnisse geliefert, welche die Annahme der Strukturidentität stützen. Den endgültigen Beweis dafür bleiben aber auch diese Versuche schuldig.

Wenn nun, wie es scheint, tatsächlich ein Fall von Stereoisomerie vorliegt, wofür von vornherein schon die auffallend leichte Umwandelbarkeit des einen Isomeren in das andere sprach, so kann die Ursache dafür nur darin gesucht werden, daß die Valenzen des ringförmig gebundenen, dreiwertigen Stickstoffatoms nicht in einer Ebene liegen. Die beiden Isomeren wären dann folgendermaßen zu formulieren:



Versuche, die Stereoisomerie des doppelt gebundenen Stickstoffatoms auf Stickstoffringe zu übertragen, sind bekanntlich schon oft gemacht worden, ohne daß die Möglichkeit dieser Isomerie jemals einwandfrei nachgewiesen wäre. Alle Beispiele, die für sie angeführt worden sind, mit Ausnahme eines von K. Hess aufgefundenen und mit Vorbehalt so gedeuteten,

haben sich früher oder später als irrtümlich herausgestellt, was bei Arbeiten auf diesem Gebiete zu besonderer Vorsicht mahnt. Neuerdings steht *Meisenheimer* sogar auf dem Standpunkte, daß der gesättigte, dreiwertige Stickstoff nie das Auftreten von Stereoisomeren veranlassen kann.

Nach der Regel, daß im allgemeinen die trans-Form höher schmilzt als die cis-Form, hätte man das primäre Dicyanid wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes als cis-, das durch Umlagerung daraus entstehende höher schmelzende Isomeren als trans-Verbindung anzusprechen. Mit dieser Auffassung steht das oben geschilderte Verhalten der beiden Isomeren beim Kochen mit Eisessig im besten Einklang. Aus den jeweils niedriger schmelzenden Isomeren wird dabei unter Abspaltung der Cyangruppen das betreffende Chinolin zurückgebildet: Die beiden Cyangruppen auf derselben Seite der Ringebene stehen einander doch räumlich besonders nahe. Die höher schmelzenden, als trans-Form angesprochenen Isomeren, die also die Cyangruppen auf verschiedenen Seiten der Ringebene enthalten, werden unter den gleichen Bedingungen in ganz anderer Weise verändert.

Diskussion: A. Skita, Hannover: Die Wichtigkeit der Feststellung von dreiwertigem asymmetrischem Stickstoff hat durch diese Arbeit eine wesentliche Bereicherung erfahren, muß aber noch physikalisch-chemisch endgültig gestützt werden.

H. Bucherer nimmt an, daß eine Wanderung des Cyans von Stickstoff an die o-ständige Kernstelle eintritt.

P. Walden hält die leichte Umwandlung der einen in die andere Modifikation als sehr beachtenswert und deutet sie zugunsten einer räumlichen Umlagerung. Zur Bekräftigung der Stereoisomerie wäre es vielleicht wertvoll, nicht allein die Molekularvolumina der festen und flüssigen Formen, sondern auch die Viscositäten und Dielektrizitätskonstanten zu kennen. Da in der Struktur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt, so wäre eine optische Spaltung der einen Modifikation ein weiteres Problem.

G. Reddelien weist darauf hin, daß kristallisiertes Ammoniak asymmetrisch ist; ferner verweist er auf die Stereoisomerie der Diazocyanide.

O. Mumm antwortet auf die Bemerkungen der Vorredner: Das Molekulargewicht ist bei beiden Isomeren einfach. Die Spaltung der Isomeren in optische Antipoden, die möglich sein müßte, scheitert daran, daß es keine in diesem Fall geeignete Methoden gibt.

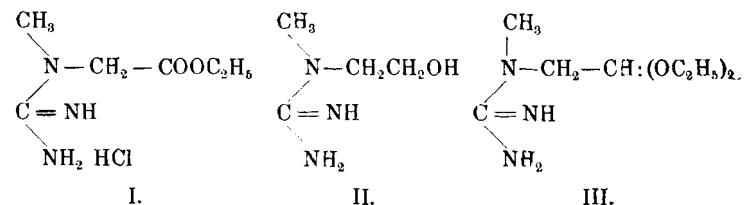
Gegen die Formel eines N-cyan- γ -cyandihydrochinolins für das primäre Isomere spricht die Unmöglichkeit, es durch Abspaltung von Blausäure in das Nitril der Cinchoninsäure überzuführen. Diese Umwandlung hätte sich aber erreichen lassen müssen, weil N-cyan- γ -cyandihydrochinoline bei der vom Vortr. aufgefundenen Synthese von γ -Cyanchinolinen als Zwischenprodukte eine Rolle spielten.

K. H. Slotta, Breslau: „Die normale und anomale Polymerisation des Methylisocyanats“.

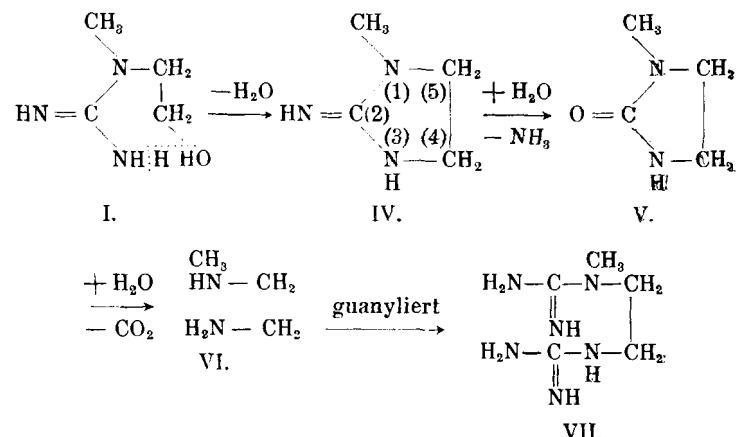
H. Schotte, Berlin: „Synthetische Studien in der Guanidinreihe“

Die Chemie der Guanidinderivate hat in ihrer Fortentwicklung nicht mit der übrigen Eiweißchemie Schritt gehalten. So ist bisher nur ein funktionelles Derivat des Kreatins bekannt,

das Esterchlorhydrat (I) (D o x u. Y o d e r), das beim Infreiheitsetzen der Esterbase in Kreatinin und Alkohol zerfällt (K a p f h a m m e r). Der Autor hat gemeinsam mit H. P r i e w e, W. G a n z l i n und H. R o e s c h e i s im Privatlaboratorium des Prof. S c h o e l l e r in der Firma S c h e r i n g durch Umsetzen von Isothioharnstoffäthern (R a t h k e, S c h e n c k, W h e c k e r, L e c h e r) mit Methylaminoäthanol den Alkohol des Kreatins, das Kreatinol (II), und mit Methylaminoacetal das Äthylacetal des Aldehydes, des Kreatinals (III), dargestellt und die Eigenschaften studiert.

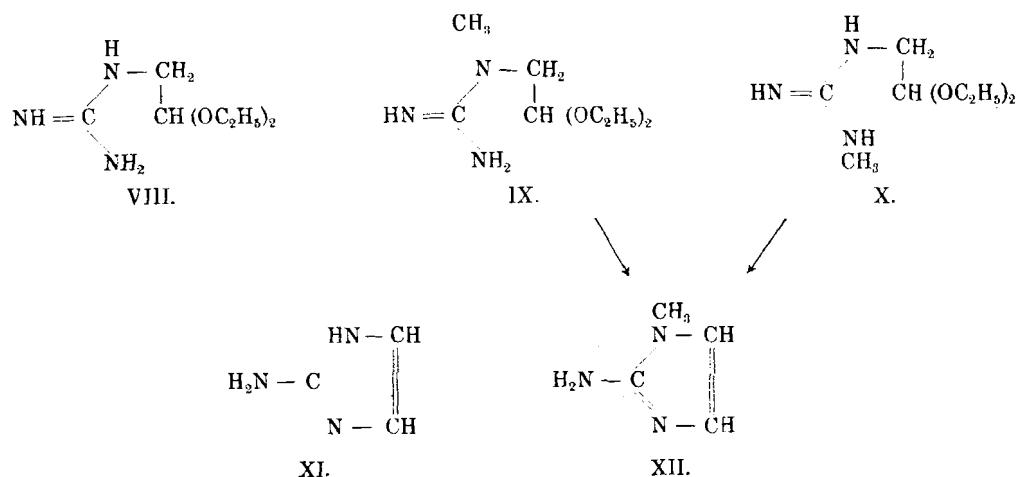


Kreatinol ist unter Bedingungen, die Kreatin in Kreatinin überführen, beständig, erleidet aber durch konzentrierte Halo genwasserstoffsäuren bei 160–200 ° folgenden Abbau:



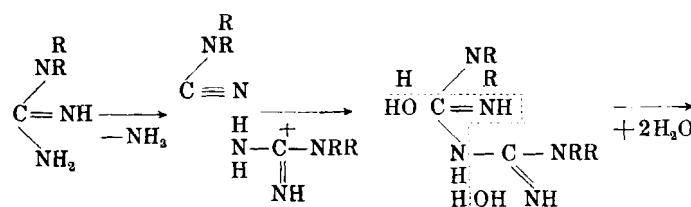
Das 1-Methyl-2 (μ)-imino-tetrahydro-glyoxalin (IV), dessen Ditosylat bei der Behandlung des Kreatinols mit Toluolsulfatchlorid entsteht, könnte auch in seiner tautomeren Form als Amino-dihydro-glyoxalin vorliegen (Schenck). Das Monomethyl-äthylendiamin (VI) (Johnson) diente zur Synthese des Vitiatins (VII), einer Base, die Kutschér und Engeland aus Harn und Fleischextrakt isolierten. Das synthetische Derivat zeigt in Aussehen, Löslichkeiten und Fällungsreaktionen das gleiche Verhalten wie das Naturprodukt, nur im Schmelzpunkt des Goldsalzes (240–241° statt 167–190° nach Kutschér) besteht eine sehr erhebliche Differenz. Da die Beschaffung eines Originalpräparates nicht gelang, konnte die Identität beider Verbindungen nicht durch direkten Vergleich sichergestellt werden.

Das Kreatinal-diäthylacetal (IX), sein Grundkörper (VIII) und sein Isomeres (X)



spalten unter dem Einfluß von Säuren Alkohol ab und gehen in die entsprechenden Aminoglyoxaline (Pyman) über. Die Monomethyllderivate (IX) und (X) geben das gleiche Glyoxalin (XII), das als Pikrat in zwei Isomeren vom gleichen Schmelzpunkt (212°) erhalten wurde, die sich nicht durch Animpfen der übersättigten Lösung, sondern nur durch verschiedene schnelles Abkühlen mehr oder minder konzentrierter Lösungen ineinander umwandeln lassen. Der Grund der Isomerie ist Gegenstand weiterer Forschungen. Isomere Pikrate wurden bei einer größeren Anzahl von substituierten Guanidinen beobachtet. Beim Guanidin und Methylguanidin sind sie bereits beschrieben (v. Cordier, Emich, Gulewitsch). Da Dimorphie wenig wahrscheinlich ist, liegt es bei der Häufigkeit der Erscheinung nahe, an einen engeren Zusammenhang mit der Struktur des Guanidinrestes z. B. an eine cis-trans Isomerie zu denken.

Während die Guanidoacetale gegen verdünnte Alkalien sehr beständig sind, wird Kreatinol schon durch n-Alkali bei Zimmertemperatur binnen 14 Tagen quantitativ gespalten. Aus zwei Molen Kreatinol wurden erhalten je ein Mol Ammoniak, Harnstoff, Methylaminoethanol, Methyl-β-oxäthylharnstoff. Der Vortr. diskutiert folgendes Zerfallsschema, dessen Prüfung durch Synthese der Zwischenprodukte ihn zur Zeit beschäftigt:



Daß der Zerfall nicht spezifisch für Kreatinol ist, zeigt die Tatsache, daß auch andere Guanidinderivate z. B. Kreatin nach demselben Schema hydrolysiert werden. Danach bedürfen, mindestens für bestimmte Fälle, die Anschauungen über den Mechanismus der Alkalihydrolyse von Guanidinen einer Korrektur.

Nach den vorläufigen Versuchen von K. Thomas und K. Passoth in Leipzig geht das Kreatinol weder per os, noch parenteral dem Kaninchen einverleibt, in Kreatin über, wird aber zum größten Teil vom Tierkörper zerstört. Auch bei der Leberdurchblutung fanden die Autoren noch keine Anzeichen, welchen Weg der Abbau nimmt. Acetaldehyd und Methylharnstoff wurden nicht nachgewiesen.

Diskussion: H. Bucherer weist darauf hin, daß die aus den beiden isomeren Kreatinalen erhältlichen Ringkörper voraussichtlich identisch sein müssen.

H. Schotte: Die Isomerie der 1-Methyl-2-Aminoglyoxaline, die eventuell erwartet werden konnte, wäre sterischer Art gewesen.

P. Walden hält das Vorkommen von zwei verschiedenen gefärbten Pikraten noch nicht für überzeugend zugunsten einer cis-trans-Isomerie und fragt an, ob man auch zwei Isomere für (farblose) Perchlorate erhalten hat?

H. Schotte: Die Lösungen der isomeren Pikrate sind in der Kälte dunkler als in der Wärme. Schnell abgekühlt entsteht die hellgelbe Nadelform, langsam abgekühlt dunkelrote Platten.

E. Wedekind: Für das Vorliegen von Stereoisomerie mit dreiwertigem Stickstoff scheinen keine sicheren Beweise vorzuliegen. Ich erinnere an die angebliche Stickstoffisomerie von Coniin, Isoconiin und ähnliche Fälle.

H. Schotte: Da die Isomeren nebeneinander beständig sind und stets in einer oder anderen Form gleich rein zu erhalten sind, ist Dimorphie unwahrscheinlich.

E. Börnstein (und G. V. Szczesny-Heyl): „*Versuche mit Fritzsches Reagens*“.

Nach einer alten Angabe von Fritzsche bildet das β-Dinitroanthrachinon mit einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen Additionsverbindungen. Er beschreibt eine violette Verbindung mit Anthracen, eine orangefarbene mit Stilben und eine rote mit Chrysen, alle drei gut kristallisiert. In der Hoffnung, diese Reaktion zum Nachweis und womöglich zur Trennung

anderer Kohlenwasserstoffe, speziell der Methylanthracene, verwenden zu können, haben Verff. das Verhalten des β-Dinitroanthrachinons gegen eine Anzahl anderer Körper untersucht. Es zeigte sich, worauf auch schon Fritzsche hinwies, daß die Molekularverbindungen dieser Art sich zwar vielfach leicht bilden, aber keineswegs quantitativ, und daß ihre Reinigung durch Kristallisation meist an ihrer Unbeständigkeit scheitert. Immerhin wurden schöngefärbte Verbindungen mit Monomethyl-(violett), Dimethyl-(grün, dann violett) und Tetramethyl-Anthracen (grün), Reten (goldgelb), Diphenylmethan (hellgelb), Diphenylketon (hellgelb), Diphenylamin (blaugrün), Carbozol (braunviolett) erhalten. Die Retenverbindung konnte so rein gewonnen werden, daß sich eine Analyse ermöglichen ließ, während analytische Zahlen in der deutschen Wiedergabe von Fritzsche's ursprünglich in russischer Sprache erschienener Arbeit fehlen. Es wurde die Zusammensetzung der Verbindung aus gleichen Molekülen der Komponenten bestätigt. Be merkenswert ist, wie aus obiger Zusammenstellung sich ergibt, daß β-Dinitroanthrachinon solche Verbindungen nicht bloß mit Kohlenwasserstoffen, sondern auch mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Körpern bildet.

E. Börnstein: „*Beobachtungen an einem Tieftemperaturer aus Kiefernholz*“.

Vortr. untersuchte, mit experimenteller Unterstützung durch H. Schliwinsky, einen Tee, der bei langsam gesteigerter Destillations temperatur aus Kiefernholz entstanden war, und zwar zunächst die indifferenzen Öle, die sich durch $\text{OC}:(\text{NH}_2)_2$ $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NRR}$ Waschen der mit Wasserdampf bei gewöhnlichem Drucke übergegangenen Destillate mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure ergaben. Durch sehr häufige, zunächst nur bei verminderter Drucke (etwa 15 mm) ausgeführte, fraktionierte Destillation des äußerst komplizierten Gemisches konnte aus den bei 150–190° (gewöhnl. Druck) siedenden Anteilen eine Reihe von Terpenen isoliert und von diesen α- und β-Pinen, α- und β-Limonen sowie Dipinen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Aus den vor diesen aufgefangenen Destillaten schied sich ein weißer fester Körper ab, die einzige, in diesen Ölen bisher gefundene Verbindung dieses Aggregatzustandes. Er zeigte nach der Reinigung den Schmelzpunkt 78° und erwies sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als Diketocyclohexan $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$, das man bisher nur synthetisch aus Succinylbernsteinsäure-Ester darstellen konnte. Es ist also hiermit als Bestandteil oder naher Abkömmling eines Naturprodukts, des Kiefernholzes, charakterisiert.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung durch die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ausgeführt.

Der Vorsitzende dankt dem Hausherrn, Prof. Dr. Diels, für die Gastfreundschaft, den Vortr. und Diskussionsrednern für ihre anregenden Ausführungen und dem Schriftführer für seine Mühewaltung. Den Dank der Fachgruppe an den Vorsitzenden spricht Herr Börnstein, Berlin, aus.

Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Der Vorsitzende, Dr. B. Beckmann, begrüßt die zahlreich besuchte Versammlung und gedenkt dann der Verstorbenen der Fachgruppe des letzten Halbjahres, zu deren Ehrung sich die Anwesenden von ihren Plätzen erheben.

Es folgt die Wahl eines neuen Vorsitzenden, da Dr. Beckmann sein Amt niederzulegen wünscht. Gewählt wurde Dr. R. Berendes, Elberfeld. Prof. Schöller, Berlin, wurde zum Beisitzer gewählt. Dr. Berendes dankt dem langjährigen Vorsitzenden, Dr. Beckmann, für seine treue Mitarbeit in der Fachgruppe.

H. P. Kaufmann, Jena: „*Die Bedeutung der Acyle in acylierten Heilmitteln*“.

Die Acylierung pharmakologisch wirksamer Stoffe geschieht aus verschiedenen Gründen. Einmal wird eine Abschwächung zu aktiver Gruppen und damit eine Entgiftung er strebt; werden erstere im Organismus regeneriert, so beruht der Erfolg der Acylierung auf einer protrahierenden Wirkung. Zum anderen erreicht die Acylierung häufig eine Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse. Acylderivate können infolgedessen an bestimmten Stellen des Organismus, z. B. im alkalischen

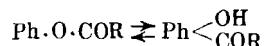
Darmsaft, zur Wirkung gebracht werden und für die Resorption günstigere Eigenschaften bieten. Von großer Bedeutung, vor allem bei Verabreichung per os, ist die Haftfestigkeit des Acyls. Bei den bisher bekannten acylierten Heilmitteln sind alle Abstufungen derselben vertreten. Eine außerordentlich feste Bindung des Acyls beobachten wir häufig bei Stoffen, die durch Acylierung mit zweibasischen Säuren zustande kommen, so z. B. bei Abkömmlingen der Malonsäure. Andere Acyl-derivate sind im Organismus leichter aufspaltbar, so die des Anilins, Phenetidins, Phenolphthaleins usw. Für die Beteiligung des Acylrestes an der physiologischen Wirkung des acylierten Heilmittels ist die Haftfestigkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Im Falle der Diäthyl-Barbitursäure ist der Rest der Diäthyl-Malonsäure, der sich in einem relativ stabilen Ringsystem befindet, an dem schlaferzeugenden Effekt wesentlich beteiligt. Hier können sowohl die Äthylgruppen als auch die Carbonyle des Acyls zur Wirkung kommen. Nehmen wir dagegen zum Vergleich ein acyliertes Phenolphthalein, so bleibt jeder Erfolg aus, wenn der Acylrest eine zu große Haftfestigkeit besitzt, die freien Phenolgruppen also nicht regeneriert werden. Bei den genannten Beispielen ist die Rolle des Acyls und seiner Haftfestigkeit leicht zu erkennen. Komplizierter sind die Fälle, in denen neben dem regenerierten Grundstoff auch das nicht gespaltene Molekül eine Wirkung entfalten kann. Zum Studium dieser Verhältnisse hat Vortr. (gemeinsam mit E. Rößbach und G. Pandit) die Rolle des Acyls in zahlreichen neuen Verbindungen untersucht. Zugrunde gelegt wurden Stoffe mit bekannter und leicht kontrollierbarer Wirkung, vor allem Antipyretika. Die Beziehungen zwischen Haftfestigkeit der Acylreste und Änderung des therapeutischen Effekts sollten klargestellt werden. Eine Erhöhung der Haftfestigkeit wurde auf zwei Wegen erreicht: Anwendung der Acylreste höherer Glieder der aliphatischen Monocarbonsäuren und Heranziehung der Reste mehrbasischer Säuren. Nimmt man die Salicylsäure als ausgesprochen antipyretisch wirkenden Grundstoff, so bietet schon die Acyl-Salicylsäure ein lohnendes Beispiel für die Erörterung der skizzierten Gedankengänge. Ursprünglich dargestellt, um die Reizwirkung des Phenolhydroxyls zu beseitigen und damit ein unschädliches Antipyretikum zu schaffen, hat sich das Anwendungsbereich dieses Stoffes mehr und mehr verschoben. Die analgetischen (schwach narkotischen) Eigenschaften sind es in erster Linie, welche die weite Verbreitung dieses Heilmittels bedingen. Nun müssen zwar alle Antipyretika durch die Betäubung des wärme-regulierenden Zentrums narkotische Eigenschaften zeigen, die unter anderm sich in allgemein analgetischen Effekten äußern können. Aber gerade bei der freien Salicylsäure sind letztere sehr wenig ausgesprochen; sie treten erst mit der Acetylierung auf. Daraus folgt, daß die Acetyl-Salicylsäure bei Verabreichung per os im Verdauungstraktus eine völlige Aufspaltung nicht erfahren kann, vielmehr zum Teil als ungespaltenes Molekül wirksam werden muß. Dies ist nun in der Tat nach Versuchen von Bondi und Katz und Pitiani anzunehmen. Für die Wirkung des Gesamt-moleküls von Bedeutung kann in erster Linie die Carbonylgruppe des Acyls sein, vielleicht auch der Alkylrest desselben. Beide Reste gehören zu den, von dem Vortr. als „Hypnophore“ bezeichneten, bekannten Gruppen narkotischer Wirkung. Wenn nun die Haftfestigkeit des Acyls steigt, so müßten diese seine Wirkungen deutlicher zutage treten, vorausgesetzt, daß die chemischen und physikalischen Voraussetzungen für die Wirkung (Löslichkeits-Diffusions-Verhältnisse, Speicherung, Oberflächenaktivität usw.) sich nicht ungünstig verschieben. Bei der Synthese der größten Anzahl der Derivate aus Salicylsäure und den Säuren der Paraffinreihe zeigte sich die Haftfestigkeit mit der Größe des Acyls wachsend. Diese Tatsache wurde einmal im Verhalten gegenüber verdünntem Alkali quantitativ festgelegt, außerdem auch im Stoffwechselversuch (Bestimmung des Koeffizienten Zersetzungskoeffizienten: Ausscheidungsgeschwindigkeit) erkannt. Im Tierversuch zeigte sich die Acetyl-Salicylsäure der Salicylsäure an narkotischer Wirkung überlegen. Das Natriumsalz der ersteren wurde aber übertragen durch das Natriumsalz der Capryl-Salicylsäure. Die höchsten Glieder der Reihe, so Palmityl- und Stearyl-Salicylsäure, sind extrem fettlöslich und in Wasser praktisch unlöslich, wie sich bei der Bestimmung des Teilungskoeffizienten $\frac{C_f}{C_w}$, der bei

allen Verbindungen festgestellt wurde, zeigte. Sie bieten daher wenig Aussicht auf physiologische Wirkung. Bei der Acetyl-Salicylsäure ist man aber berechtigt, die Wirkung zurückzuführen auf den antipyretischen Grundstoff, d. h. die bei der Spaltung entstehende freie Salicylsäure, und das narkotisch wirkende Gesamt-molekül, das zu einem Bruchteil ungespalten zur Resorption gelangt. Daß bei der Vereinigung antipyretisch und narkotisch wirkender Stoffe ein schmerzstillender Effekt resultiert, ist in jüngster Zeit an zahlreichen Beispielen bewiesen worden. — Die schwerere Spaltung wird auch erreicht durch Kuppelung mit Dicarbonsäuren. Der Chemismus der Reaktion zwischen Salicylsäure einerseits und α - β -Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Phthalsäure, Chinolinsäure usw.) andererseits wurde von uns bereits früher beschrieben¹⁾. Hier entstehen nicht Acyl-Disalicylsäuren, sondern Ringsysteme, die als Salicylsäureätherester bezeichnet wurden. Der Salicylsäure-Phthaliden-Ätherester, ein schön kristallisierender und leicht darzustellender Stoff, setzt der Verseifung außerordentlichen Widerstand entgegen. Seine pharmakologische Wirkung ist somit, zum mindesten in bezug auf den antithermischen Effekt, wenig wahrscheinlich. In Verfolgung der vorstehend geschilderten Gedankengänge wurden außerdem zahlreiche Derivate anderer Antipyretika mit Acylresten einwertiger und mehrwertiger Säuren dargestellt, die teils zu neuen Ringsystemen führten und eine verhältnismäßig große Haftfestigkeit des Acyls zeigten.

K. W. Rosenmund: „Zur Kenntnis der Phenolketone und Phenollaktone“. (Mitbearbeitet von Schulz, Wha und Schunurr.)

Die bisher meist verwendeten Reaktionen zur Darstellung von Phenolketonen geben bei ihrer Anwendung auf weniger einfache Phenole unbefriedigende Resultate. Da die Darstellung bestimmter Phenolketone für synthetische Zwecke erwünscht war, so wurden die bekannten Methoden auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Es ergab sich als erstes, daß die von R. Behm im D. R. P. 95 901 mitgeteilte Methode zur Darstellung von Acetothymol, die in der wissenschaftlichen Literatur anscheinend wenig Beachtung gefunden hat, zur Herstellung einer großen Anzahl von Ketonen brauchbar ist, die nach dem üblichen Verfahren nicht erhalten werden konnten. Es handelt sich um eine einfache, aber wesentliche Modifikation der Friedel-Craftschen Ketonsynthese, die darin besteht, daß die Reaktion bei Gegenwart von Nitrobenzol als Lösungsmittel ausgeführt wird.

Noch einfacher — unter Umgehung des sonst erforderlichen Säurechlorids — lassen sich die Ketone durch Umlagerung von Phenoxyestern mittels Aluminiumchlorids gewinnen. Diese Umlagerung ist unter bestimmten Bedingungen umkehrbar:



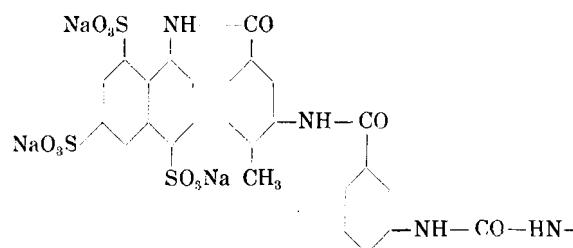
Des weiteren wurde die Synthese der noch wenig bekannten, pharmakologisch interessierenden Phenollaktone versucht. Hier führten verschiedene Wege zum Ziel. Der zuerst beschrittene zeigt folgendes Schema: z. B. Carvacrol \rightarrow Carvacrol-methylketon - Kondensation mit Mesoxalsäureester = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \text{COO} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \text{COOH}$. Nach Abspaltung von CO_2 und geeigneter katalytischer Reduktion entsteht das Lakton.

J. Meßner, Darmstadt: „Chemische und pharmakologische Verwandtschaft“.

Der wissenschaftliche Ausdruck sollte immer eindeutig sein, da daraus sonst Mißverständnisse und Irrungen entstehen können. So ist der Ausdruck „Pharmakologische Verwandtschaft“ relativ genügend definiert, nicht aber der Ausdruck „Chemische Verwandtschaft“. Auf der einen Seite versteht man darunter die Affinität, d. i. „chemische Verwandtschaft der Elemente zueinander“, auf der anderen Seite die „chemische Verwandtschaft der Elemente untereinander“. Für den letztgenannten Ausdruck, der sich allmählich in der Literatur eingebürgert hat, besteht keine allgemein gültige und anerkannte Definition, er wird vielmehr vieldeutig gebraucht. Das kann aber nicht als wissen-

¹⁾ B. 55, 228 [1922]; B. 56, 2508 [1923]; B. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 120 [1923].

schaftlich bezeichnet werden, wenn jeder Autor diesen Ausdruck oder Begriff beliebig verwendet, ohne im Einzelfalle auch eine Erklärung zu geben, was er darunter verstanden wissen möchte. Es mag wohl Fälle geben, in denen sich die Erklärung des Begriffes „chemische Verwandtschaft der Elemente und ihrer anorganischen Verbindungen“ aus der Abhandlung selbst ergibt, allein es finden sich auch Fälle, welche dem Leser zu viel zumuten, so daß er bezüglich der Ansicht des Autors im Zweifel sein kann und nur vermuten kann, was der Autor unter der „chemischen Verwandtschaft“ meinen könnte. Vortr. führt ein Beispiel aus einem erstklassigen Lehrbuch an. Er erörtert dann an einem typischen Beispiel (Germaniumdioxyd als Hämatopoetikum), wie der unklare Begriff der „chemischen Verwandtschaft“ zu Irrungen geführt hat. Man sollte zur Vermeidung von Mißverständnissen und Irrtümern den Begriff „chemische Verwandtschaft der Elemente und ihrer anorganischen Verbindungen“ entweder einwandfrei definieren und nach dieser Definition auch anwenden, oder man sollte mindestens verlangen, daß jeder Autor, der sich dieses Ausdrückes bedient, im Spezialfalle eine kurze Definition gibt. Vortr. hat versucht, eine allgemeine Definition aufzustellen: „Elemente bezeichnet man als chemisch verwandt, wenn sie im periodischen System von Mendelejeff in einer Untergruppe direkt untereinander stehen und gleichzeitig weitgehende chemische und physikalische Analogien in ihren Eigenschaften und Verbindungen aufweisen“. Die Konstitution bzw. Struktur der Verbindungen will Vortr. (wenigstens vorläufig) nicht mit dem Begriff der „chemischen Verwandtschaft“ verquickt wissen, da man sich sonst mit der vielleicht allgemein anerkannten Beziehung der Konstitution der organischen Verbindungen mit deren pharmakologischer oder chemotherapeutischer Wirkung in Gegensatz bringen könnte. Beziehungen zwischen der „chemischen Verwandtschaft“ und der pharmakologischen Verwandtschaft zu konstruieren, sei wenigstens für die Elemente und ihre anorganischen Verbindungen nicht zulässig, da die Pharmakologie solche schon längst abgelehnt hat. Wenn solche Beziehungen in neuester Zeit wieder in der Literatur in den Vordergrund gezogen würden, so sei das ein Irrtum, der wahrscheinlich darauf beruhe, daß die betreffenden Autoren von der Stellung der Pharmakologie in dieser Angelegenheit entweder nicht unterrichtet seien, oder daß sie die Beziehungen der chemischen Verwandtschaft der Elemente zu deren pharmakologischer Wirkung verwechselten mit den Beziehungen der Konstitution der organischen Verbindungen mit ihrer chemotherapeutischen Wirkung. Es wäre zu erwägen, ob man den anscheinend ganz überflüssigen Ausdruck „Chemische Verwandtschaft“, der gewissermaßen nur ein Verlegenheits- oder Bequemlichkeitsausdruck sei, nicht besser ganz vermeiden sollte, da es im Einzelfalle andere scharf umschriebene Ausdrucksweisen gäbe,



her und überzeugten uns, daß sie in der Tat den von Fourneau angegebenen hohen Index von 1:160 bei trypanosominfizierten Mäusen aufwies. Es gelang Prof. v. Braun, durch Dialyse das Präparat weiter zu reinigen und seine Wirksamkeit bis zu einem Index 1:240 zu steigern. Das Original-Germanin zeigt den noch höheren Index 1:360. Trotz dieser Differenzen, die sich durch die Schwierigkeit der präparativen Darstellung der reinen Substanz erklären lassen, möchten wir die Formel Fourneau für richtig halten.

Überraschend ist die Bedeutung, die die Methylgruppen für die Wirksamkeit des Bayer 205 besitzen. Wir konnten in Übereinstimmung mit Fourneau feststellen, daß sowohl das Weglassen der Methyle, wie das Einfügen an anderem Orte, wie ihre Vermehrung einen therapeutischen Mißerfolg ergab.

Es wurden etwa 100 Präparate biologisch geprüft, an deren Darstellung sich Johanna Becker und E. Maschmann beteiligten. Es ergab sich, daß der Ersatz der

die dem Verständnis zugänglicher seien. Man sollte nicht vergessen, daß die Sprache das Verständigungsmittel sei und deshalb Anspruch auf absolute Klarheit machen müsse.

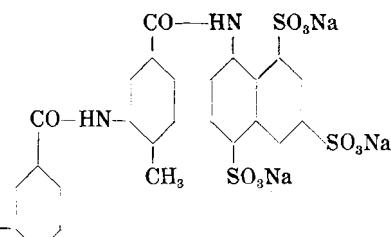
G. W e s e n b e r g, Elberfeld: „Einiges über Tetanustoxin und seine Zerstörung“.

Wenn gleich die Serumanwendung bei Tetanus die wichtigste Behandlungsweise, sowohl vorbeugend wie heilend, ist, so kommt doch auch noch immer der Wundversorgung mit solchen Mitteln eine gewisse Bedeutung zu, die das Tetanustoxin am Ort der Entstehung zu vernichten vermögen. Nach kurzer Befreiung der Ätiologie des Wundstarrkrampfes und der Gewinnung und Eigenschaften des Toxins geht der Vortragende auf eigene Untersuchungen ein, die sich auf die Zerstörung des Toxins besonders durch Oxydationsmittel beziehen; als solche dienen Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, ferner Chlor, einerseits in Form von Hypochlorit, anderseits in organischer Bindung, schließlich Oxydationsfermente. Es wird versucht, die erhaltenen Ergebnisse rechnerisch in gegenseitige Beziehungen zu setzen.

H. B a u e r, Frankfurt a. M.: „Untersuchungen über Verbindungen aus der Gruppe des ‚Germanins‘ (Bayer 205)“.

Die Auffindung einer Substanz, die, wie Bayer 205, aus ungiftigen, nicht körperfremden Atomen zusammengesetzt ist, bedeutet einen erheblichen Fortschritt für die Chemotherapie. Die Wichtigkeit des durch dieses neue Heilmittel erschlossenen Gebietes gab den Anstoß zu einer Reihe von Untersuchungen, die im Georg Speyer-Hause zu Frankfurt a. M. ausgeführt wurden. Es wurde in gemeinsamer Beratung von Geh.-Rat Kolle, zuerst mit L. Benda, dann mit H. Bauer, K. Streitwolff, später mit Prof. J. v. Braun ein Plan entworfen, um die Frage zu untersuchen, ob sich durch Variation der Gruppierungen und Substituenten gewisse Regeln über den Zusammenhang zwischen Konstitution und chemotherapeutischer Wirkung auffinden ließen, und ob sich unter den neu hergestellten Verbindungen Heilmittel befänden, die sich bei Syphilisinfektionen in ähnlicher Weise brauchbar zeigten, wie Bayer 205 bei Trypanosomiasen. Wir stellten uns folgende Fragen: Welche Gruppierung ist für die Wirkung des Bayer 205 wesentlich? Sind es die Sulfogruppen, die Naphthalinkerne, die sich wiederholende NH-CO-Gruppierung, die Harnstoffgruppe? Welche Bedeutung hat die Stellung dieser Gruppen? Hierbei konnten wir uns zunächst nur auf die vorliegenden zahlreichen Patente der Elberfelder Farbenfabriken stützen, bis E. Fourneau¹⁾ eine Untersuchung bekannt gab, die ihn, nach seiner Annahme, zur Auffindung der Konstitution des Bayer 205 geführt hatte.

Wir stellten uns diese Substanz, der Fourneau folgende Formel erteilt,



2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure durch andere Naphthalinsulfosäuren, durch Benzolsulfosäuren oder Naphthalinsulfinsäuren wenig oder nicht wirksame Präparate lieferte. Der Ersatz der Methylgruppen durch höhere Homologe, durch Methoxyl oder Halogen ließ die erhoffte Wirkung vermissen. Auch der Ersatz der Harnstoffbrücke durch Thioharnstoff, durch die Oxalyl-, Malonyl-, Diäthylmalonyl-, Phthalyl-, Isophthalyl-, Terephthalyl-, Azo- oder Azoxy-Gruppe führte zu keinem Erfolg.

Was nun den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und chemotherapeutischer Wirkung betrifft, so wird nach unserer Meinung die Auffassung W. Roehls²⁾, der den

¹⁾ E. Fourneau, M. et Mme. Préforer et J. Varré, Ann. de l'Inst. Pasteur 38, 81 [1924].

²⁾ W. Roehl, Therap. Ber. d. I. G. Farbenindustrie A. G., 1926, Nr. 1, S. 1. Beil. z. Archiv f. Schiffs- u. Tropenhygiene 30, Nr. 1, 103 [1926].

Sulfogruppen eine allzu große Wichtigkeit beilegt, der eigenartigen Stellung des Germanins nicht gerecht. Der gewaltige Unterschied zwischen dem Titer des Germanins und dem sehr nahestehender Substanzen, der von Roehl nicht genügend betont worden, zeigt klar, daß bis jetzt noch unerklärbare Umstände das Germanin aus der Reihe seiner Nachbarn herausheben. Die im Speyerhaus erhaltenen Resultate lassen sich, wie folgt, zusammenfassen.

Die Wirkung des Germanins ist durch das Zusammenwirken aller Bestandteile des Moleküls bedingt. Die geringste Modifikation verschlechtert den Heilwert in auffallender Weise. Wenn wir das Germanin zusammen mit den schwach wirksamen Verbindungen dieser Reihe betrachten, so können wir nur ganz allgemeine Zusammenhänge zwischen Konstitution und chemotherapeutischer Wirkung erkennen, die sich in der Gemeinsamkeit der folgenden Merkmale ausdrücken: 1. zwei endständige Naphthalinsulfosäuren, 2. zwei sich anschließende Aminobenzoylreste, 3. die mittlere Harnstoffbrücke.

Germanin zeigt bei Kaninchenphilis nur schwache Wirkung. Wir haben nur eine Verbindung gefunden, die fast gleiche, vielleicht bessere Wirksamkeit zeigt, das ist ein Germanin, bei dem die Aminotolylreste mit den Aminobenzoylresten vertauscht sind.

E. Komm, Dresden: „Über den Gehalt einiger pharmazeutischer Präparate von Antiberiberi-Vitamin“.

Vortr. führt aus, daß bei den im Handel in reicher Zahl vertretenen Vitaminpräparaten in den seltensten Fällen Untersuchungen über den Vitamingehalt vorliegen bzw. bekannt sind. Meist begnügt man sich mit der Angabe, daß diese Präparate aus an Vitaminen reichen Ausgangsmaterialien hergestellt sind. Da die leichte Zerstörbarkeit der Vitamine bekannt ist, so können sie bei der Gewinnung solcher Nährmittel sehr wohl in ihrer Aktivität vernichtet werden. Es ist mithin ein dringendes Bedürfnis, im Hinblick auf die Brauchbarkeit derartiger Präparate unter anderem z. B. für klinische Anstalten möglichst viele von ihnen auf ihren Vitamingehalt nachzuprüfen. Vortr. hat dieses bei einer ganzen Reihe von käuflichen Vitaminpräparaten durchgeführt und demonstriert nach kurzer Befprechung der Nachweismethoden einige Versuchsergebnisse über den Beriberischutzstoffgehalt unter anderem von „Vitaminose“ (Klopfer), „Katazyman“ (Nährmittelfabrik München), „Provita“ (Schacke), „Lehmanns Nährsalz“, „Yeast-Vite“ (Irving), „Vitamin-Haemacolade“. Diese Produkte enthielten in guter Aktivität den Vitaminfaktor B. Weitere Untersuchungen gleicher Art — insbesondere auch über den Gehalt solcher Nährpräparate an Vitamin A, C und E — hat der Vortr. durchgeführt bzw. in Angriff genommen.

Vortr. betrachtet es als eine wichtige Aufgabe des Nährmittelchemikers, Untersuchungen in dieser gleichen Richtung anzustellen, um dem Arzt und Pharmazeuten einwandfreies Material an die Hand zu geben zur Beurteilung und entsprechenden Verwendung von im Handel befindlichen, als vitaminhaltig bezeichneten Produkten.

Diskussion: G. Giemsa: 1. Ich habe den Eindruck, daß die Bedeutung, welche man den sogenannten Vitaminpräparaten für die menschliche Ernährung beimäßt, häufig stark übergeschätzt wird. Das gilt besonders für solche Präparate, bei deren Darstellung ein möglichst hoher Gehalt an sogenanntem B-Vitamin angestrebt wird, d. h. an jenem Vitamin, das die Entstehung beriberähnlicher Erkrankungen verhindern soll.

Der Sachverhalt ist nämlich folgender: Bekanntlich trat die Beriberi früher vorzugsweise unter bestimmten Bevölkerungsschichten gewisser Länder (Japan, Indien usw.) auf. Sie befiel dort hauptsächlich Plantagenarbeiter, Soldaten, Arrestanten und dergleichen. Bereits vor nahezu 20 Jahren wurde durch die grundlegenden Arbeiten von Eijkman, Grijns, Funk, Schaumann und anderer Forscher sichergestellt, daß die Beriberi, die man bis dahin häufig für eine Infektionskrankheit hielt, nicht eine solche, sondern eine reine Ernährungskrankheit ist, hervorgerufen durch den allzu einseitigen Genuss von Reis, dem durch sog. „Schleifen“, d. h. durch Entfernung der Kleie, lebenswichtige Substanzen entzogen worden waren, darunter insbesondere die jetzt mit B-Vitamin bezeichnete. Auf Grund dieser Erkenntnis haben dann die Regierungen dieser Länder nicht versäumt, durch gesetzgeberische Maßnahmen und Belehrung dahin zu wirken, daß der geschliffene Reis durch un-

bzw. halbgeschliffenen ersetzt wird mit dem Erfolg, daß die Beriberi dort allmählich sehr bald stark zurückging und jetzt praktisch als ausgerottet gelten kann.

Nun spielt aber diese Frage in kultivierten Ländern, z. B. in Deutschland, eine ganz untergeordnete Rolle, da ja bei uns, wenigstens in normalen Zeiten, die durchschnittliche Ernährung vielseitig genug ist, um den Bedarf an B-Vitaminen zu decken, denn wir wissen heute, daß die meisten unserer Hauptnahrungsmittel, wie Fleisch, Milch, Brot, Gemüse, Eier usw., einen mehr oder weniger großen Gehalt an solchem Vitamin aufweisen. Der Genuß von Präparaten, in denen dieses Vitamin künstlich angereichert ist, dürfte daher wohl nur in besonderen Fällen angezeigt sein.

Sollte man es bei uns wirklich einmal mit dem Auftreten von beriberähnlichen Erkrankungen, die auf alimentärer Basis beruhen, zu tun haben so dürfte die Verabreichung einer möglichst gemischten Kost mindestens dasselbe leisten und billiger sein, wie die von vitaminhaltigen Präparaten.

Giemsa betont die Bedeutung der Vitaminforschung. Dies bewiesen allein schon die umfangreichen einschlägigen Arbeiten Schaumanns, die aus seinem Laboratorium hervorgegangen seien, und die wesentlich zur Aufklärung der Beriberi-Ätiologie beigetragen haben. Er teilt mit, daß diese Studien nach längerer, hauptsächlich durch den Krieg veranlaßter Unterbrechung seit einiger Zeit bei ihm fortgesetzt werden, und daß über die weiteren Ergebnisse demnächst an anderer Stelle berichtet werden wird. Die heutigen Bemerkungen hatten lediglich den Zweck, falschen Vorstellungen über die alimentäre Bedeutung des B-Vitamins, die infolge ungenügender Kenntnis der einschlägigen Literatur leicht entstehen können, vorzubeugen.

Fachgruppe der Geschichte der Chemie.

Geschäftliche Sitzung.

Vorsitzender für 1926/27 Prof. H. E. N. R. I. C. H., Erlangen; Stellvertreter: Prof. R. U. S. K. A., Heidelberg.

Wissenschaftliche Sitzung.

J. R. U. S. K. A., Heidelberg: „Über den Stand der chemischen Technik im babylonisch-assyrischen Kulturreis“.

Vortr. knüpft an die seit etwa einem Jahr vorliegende vollständige Veröffentlichung und Erläuterung der Keilschrifttexte chemisch-technischen Inhalts an, die dem englischen Assyriologen T. H. O. M. S. O. N. zu verdanken ist, der zu wesentlich anderen Ergebnissen kommt als R. E. I. S. L. R. in seiner Abhandlung in der Chemiker-Zeitung. Er gibt eine Skizze der assyriologischen Wissenschaft und betont die Schwierigkeiten der Übersetzung; den Übertragungsversuchen der Philologen müsse stets die Kontrolle durch den Chemiker zur Seite gehen, wenn brauchbare Ergebnisse gewonnen werden sollen. Vor allem ist eine umfassendere, planmäßige Untersuchung der verarbeiteten Mineralien, der Metalle und der keramischen Funde notwendig, wenn man über das technische Können der alten Kulturreis Vorderasiens ins klare kommen will. Schließlich wird an einigen Beispielen aus den von M. E. B. N. R., Z. M. M. R. und T. H. O. M. S. O. N. gegebenen Übersetzungen gezeigt, wie weit man noch von einem technischen Verständnis der Texte entfernt ist.

Diskussion: R. Klemm fragt, ob nicht die Berichte über die Kriegszüge Tuthmes nach Kleinasien und Palästina Nachweise über Kupfer- und Zinkfunde geben, und auch eine Neubegründung, daß auf deren Verhüttung zu schließen ist; vielleicht wäre damit eine Darstellung von Avanturinglas als Rückstand und Zerfallsprodukt bei der Verhüttung unreiner Kupfererze anzunehmen.

Weiter wurde angefragt, ob die Kunst des Destillierens nicht von den ägyptischen (alexandrinischen) Gnostikern entdeckt sei.

J. R. U. S. K. A., Heidelberg: „Bericht über neu entdeckte Schriften des Gabir ibn Hajjan“.

Nachdem bis vor wenig Jahren von den Schriften der alten G. a. b. i. r. i. b. n. H. a. j. j. a. n., deren Zahl sich nach der Bibliographie des I. b. n. a. l. N. a. d. i. m. auf 267 belief, nur etwa ein halbes Dutzend kleinerer arabischer Traktate und ein 26 Kapitel umfassendes Bruchstück einer schlechten lateinischen Übersetzung der „70 Bücher“ bekannt waren, haben die Nachforschungen

Holmyards zahlreiche bisher unbekannte arabische Handschriften und in Indien lithographierte Texte zutage gefördert. Durch Vermittlung von Dr. M. Meyerhof, Kairo, ist auch Vortr. in den Besitz wertvoller Handschriften gelangt. Das bisher nur aus einem Zitat bekannte Buch des Gabir über die Gifte ist vollständig aus einer Kairiner Handschrift kopiert; weitaus die wichtigste Erwerbung aber ist der fast vollständige Text der sogenannten „70 Bücher“. Er liegt in zwei Handschriften vor, die sich, obwohl beide unvollständig sind, in glücklicher Weise so ergänzen, daß fast keine Lücke bleibt. Zur Bearbeitung und Übersetzung dieser unschätzbaren Quellen zur arabischen Chemiegeschichte durch das vom Vortr. begründete Institut sind aber reichlichere Mittel erforderlich, die aus den Kreisen der chemischen Großindustrie erbeten werden.

Diskussion: R. Klemm fragt an, ob nicht die Möglichkeit vorläge, daß über Indien oder Persien, aus China naturwissenschaftliche Anregungen kämen. Nach manchen Berichten scheint in China, wenigstens nach der Entwicklung der Astronomie und Astrologie zu schließen, wohl eine gewisse Blüte auch dieser Wissenszweige bestanden zu haben.

Da Prof. Bloch aus Leningrad seinen Vortrag persönlich nicht halten konnte, übernahm Prof. Henrich ein kurzes Referat seines Vortrages über die geschichtliche Entwicklung der russischen Chemie, der später im Druck erscheinen wird.

Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

In der geschäftlichen Sitzung eröffnet der Vorsitzende, Generaldirektor Dr. A. Spilker, die Aussprache. Es wird zunächst vom Schriftführer über das Protokoll der letztjährigen Sitzung berichtet und auf die Veröffentlichung desselben hingewiesen. Einwendungen sind nicht erhoben, das Protokoll ist demnach genehmigt. Die Neuwahl war erforderlich für den ausscheidenden Kassenwart und den 2. Schriftführer. Der Kassenwart, Dr. Bube, wird wiedergewählt. An Stelle des ausscheidenden 2. Schriftführers, Direktor Schreiber, wird Dr. G. Baum, Wattenscheid, einstimmig gewählt. Die Kassenprüfung, die von Dr. Sohn und Dr. Geisselbrecht vorgenommen war, wird genehmigt. Es wird im Verlaufe der Besprechung auf Vorschlag von Dr. Bube die Einsammlung des Fachgruppenbeitrages während der Sitzung angenommen. Neudruck des Mitgliederverzeichnisses wird beschlossen. Dr. Sohn und Dr. Geisselbrecht erklären sich bereit, die Ausführung in die Hand zu nehmen.

An den Hauptvorstand wird der Antrag gestellt, das Mitgliederverzeichnis auch des Hauptvereins eingehend zu revidieren. Weiter soll der Antrag gestellt werden, bei Einladungen von Behörden auf die Anträge der Fachgruppe Rücksicht zu nehmen und derselben rechtzeitig mitzuteilen, wer als Vertreter der betreffenden Behörde anwesend sein wird. Die Fachgruppe legt Wert darauf, daß in den Einladungen die Namen der Dezentren gekennzeichnet werden, um so zu veranlassen, daß in den amtlichen Stellen die Einladungen an die richtigen Stellen geleitet werden.

Geheimrat Fischer berichtet über die Besprechung der Fachgruppenvorsitzenden, in der angeregt war, daß von den einzelnen Gruppen bei der nächsten Versammlung nur je zwei Hauptvorträge gehalten werden sollten. Die Fachgruppe spricht sich einstimmig dagegen aus und erklärt, daß sie für sich dieser Anregung auf keinen Fall Folge leisten könne.

Es wird der Antrag gestellt, daß im nächsten Jahre und für die Zukunft Gelegenheit gegeben wird, daß in den Sitzungssälen die zu den Vorträgen gehörigen Tabellen nicht in Form von Lichtbildern, sondern von Tabellen, die aufgehängt werden, und so dauernd sichtbar sind, vorgeführt werden. Weiter wird der Antrag gestellt, daß der Hauptverein die Sonderdrucke von Vorträgen, die erforderlich sind und angefordert werden, kostenlos zur Verfügung stellt, und kleine Mitteilungen, die z. B. für die Einsammlung von Beiträgen an die Geschäftsstelle gegeben werden, gleichfalls kostenlos zur Veröffentlichung kommen.

Wissenschaftliche Sitzung.

J. Sielisch: *Die Bestimmung des Anthracens nach der Höchster und der Rüters-Methode*.

Bei der Höchster Methode wird das Anthracen oxydiert, die Begleitstoffe werden heraussulfuriert, und das Anthracen

non wird herausgearbeitet, gewogen und dann sublimiert, um den Aschegehalt berücksichtigen zu können; aus dem gefundenen Anthrachinon wird das Anthracen errechnet.

Als Nachteile haben sich unter anderm erwiesen, daß eine durchaus ins Gewicht fallende Fortoxydation des Anthrachinons stattfindet, wodurch ein geringerer Gehalt vorgetäuscht wird, weiterhin die lange Arbeitszeit (drei Tage), und schließlich das Fortsublimieren des Anthrachinons, das nicht zu vermeiden ist, so daß das Analysenobjekt in keiner Form erhalten bleibt. Im besonderen fällt die lange Arbeitszeit ins Gewicht, doch kann hier beträchtlich gekürzt werden, unter anderm durch Herabsetzung der vorgeschriebenen Zeiten und durch Verwendung geeigneten Filtermaterials, wie Goochtiegel und Jenenser Glasfilter. Die Fortoxydation eines Teiles des Anthrachinons, die auch von amerikanischen Autoren angewendet wird, wird durch die vorgeschriebene Art der Oxydation bedingt.

Demgegenüber setzt die Rüters-Methode durch geeignete Dosierung des Oxydationsmittels und Herabsetzung der Oxydationszeit die Fortoxydation des Anthrachinons herab. Grundsätzlich verschieden ist die Weiterbehandlung. Das Oxydationsgemisch wird nicht sulfuriert, sondern das Anthrachinon wird durch alkalische Reduktion zum Hydrochinon in Lösung gebracht, in welchem Zustande es von Verunreinigungen und allen sonstigen organischen Begleitstoffen durch Filtration getrennt wird. Die Reduktion selbst ist trotz der Luftempfindlichkeit des Anthrahydrochinons, ohne Luftsabschluß, ohne komplizierte Apparatur, durch eine zweimalige Wiederholung in kürzester Zeit quantitativ zu erzielen. Das gelöste Anthrahydrochinon wird durch Oxydation z. B. in wenigen Minuten durch Lufteinleiten wieder in Anthrachinon verwandelt, das als solches nach dem Auswaschen und Trocknen zur Wägung gebracht und auf Anthracen umgerechnet wird.

Da durch die Filtration bereits die Verunreinigungen entfernt sind, wird hier das Fortsublimieren vermieden, das Anthrachinon bleibt erhalten und kann zu Nachprüfungen dienen.

Die Genauigkeit ist größer als bei der Höchster Methode. Die Verluste, die dort bis zu 2%, bei hochgradigem Material bis zu 3% betragen können, sind auf weniger als die Hälfte herabgesetzt. Die Bestimmung ist in wenigen Stunden durchführbar.

Diskussion: A. Spilker bemerkt, daß die Höchster Methode eine Konventionsmethode ist und daher ein Kampf wegen etwaiger Änderung zu erwarten sein wird. Im übrigen macht er folgende sachlichen Einwände: Die wechselnden Mengen von Oxydationsmitteln stellen einen Nachteil dar, da hierdurch sozusagen eine Voranalyse notwendig wurde. 2. Ein Arbeitsverlust von 1% blieb ja auch nach der neuen Methode bestehen. Schließlich wurde zwar die Zeit verkürzt, aber die aufzuwendende Arbeit nicht verringert. Er befürwortet aber vom Standpunkt des Analytikers aus die neue Methode, läßt es aber ungewiß, wie die Praxis darüber entscheiden wird.

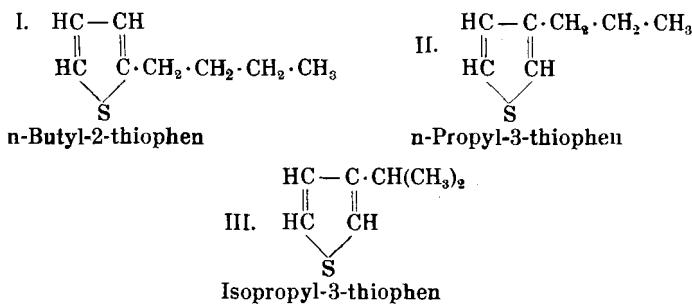
Sielisch erwidert, daß er für die Anthracene verschiedenen Reinheitsgrades die notwendigen Mengen an Oxydationsflüssigkeit festgelegt habe, so daß eine Voranalyse nicht notwendig sei. Die richtige Menge ließe sich im übrigen an dem braunen Farbton der Lösung bei einiger Übung gleich erkennen. Hinsichtlich der letzten Einwendungen von Spilker ist daran zu denken, daß sowohl die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wie auch die Sublimation wegfielen, so daß kein Mehraufwand an Arbeit entstünde.

H. Mallison pflichtet Spilker hinsichtlich Schwierigkeiten, die aus der neuen Methode folgen könnten, bei, hebt aber den Wert der neuen Methode als rein analytisches Hilfsmittel für Laboratoriumsarbeiten hervor.

H. Scheibler, Charlottenburg: „Über die Isolierung und Identifizierung einiger in Schieferölen vorkommender Thiophenverbindungen“.

Die durch Schwelung von Tiroler Ölschiefern erhaltenen Schieferöle, die infolge ihres hohen Schwefelgehaltes nur

zur Herstellung pharmazeutischer Präparate Verwendung finden, wurden einer Reinigung mit Natronkalk und mit Natriumamid unterzogen¹⁾. Das gereinigte Schieferteröl wurde alsdann in einzelne Fraktionen zerlegt, in jeder derselben der Schwefelgehalt bestimmt und unter der Annahme, daß dieser sich nur in Thiophen-Homologen vorfindet, die Menge derselben annähernd berechnet. Bei der nun folgenden „partiellen Acetylierung“ wurde Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in nicht ausreichender Menge in Anwendung gebracht²⁾. Hierdurch wurde verhindert, daß neben Thiophen-Homologen auch aromatische Kohlenwasserstoffe sich mit Acetylchlorid umsetzten. Aus den so erhaltenen Thiophenketonen wurden deren p-Nitrophenylhydrazone hergestellt, von denen sich die aus den niedrig siedenden Fraktionen erhaltenen durch gutes Kristallisierungsvermögen und scharfe Schmelzpunkte auszeichneten, die erhebliche Unterschiede bei den isomeren Verbindungen aufwiesen. Es war so ein Vergleich mit den p-Nitrophenylhydrazenen der Acetylverbindungen verschiedener auf synthetischem Wege erhaltenen Thiophen-Homologen möglich, der zur Identifizierung folgender in Schieferterölen vorkommenden Thiophenverbindungen führte:



Von diesen wurde I. in einem Schieferteröl gefunden, das aus einem in der Nähe des Achensees vorkommenden Ölschiefer destilliert worden war, während II. und III. aus einem Schieferteröl stammten, das bei Seefeld in Tirol gewonnen wurde.

Diskussion: Tausz, Spilker, Sander, Stockfisch, Schütz, Bucherer, Mallison, Schwenk, Scheithauer, Jacobson und der Vortr. Bei der Ausführlichkeit der Aussprache ist es nicht möglich, dieselbe an dieser Stelle wiederzugeben, sie wird im Anschluß an die Veröffentlichung des Hauptvortrages gegeben werden.

A. Sander: *Die Schwellanlage der Grube Leopold in Edderitz*.

Die Grube Leopold in Edderitz bei Cöthen ist die erste Grube in Deutschland, die eine neuzeitliche Großschwellanlage für Braunkohlen errichtet hat. Diese Anlage arbeitet nach dem Verfahren der Kohlenveredlung G. m. b. H. in Berlin, eines Unternehmens, das die AEG im Jahre 1923 zusammen mit ihr nahestehenden Gesellschaften ins Leben gerufen hat. Der von O. Geißel erfundene Schwellofen der Kohlenveredlung G. m. b. H. zeichnet sich gegenüber den bestehenden Bauarten durch hohen Durchsatz, geringen Kraft- und Unterfeuerungsbedarf sowie dadurch aus, daß er einen völlig ausgeschwelten, gleichmäßigen und wasserfreien Schwellkoks, sowie einen wasser- und staubfreien Schwellteer in einer Ausbeute liefert, die mit der bei der Schwellanalyse im Laboratorium erhaltenen Teerausbeute übereinstimmt. Das neue Schwellverfahren hat sich in 1½ jährigem Probefeldbetrieb einer Versuchsanlage bei einem Tagesdurchsatz von 25 t sowohl für Braunkohlen der verschiedensten Beschaffenheit, als auch für staubförmige Steinkohle und Ölschiefer bestens bewährt. Der neue Schwellofen besteht aus einem gußeisernen, stehenden, geschlossenen Zylinder mit kegelförmigen Gleitflächen, der sich langsam dreht (1 Umdrehung in drei Minuten). Um diesen drehbaren Zylinder ist ein ruhender, durchbrochener Gasabzugszylinder herumgebaut, der ebenfalls kegelförmige Führungsflächen besitzt. Das oben aufgegebene Schwellgut

¹⁾ H. Scheibler, B. 52, 1903 [1919]. D. R. P. 327 050 und 331 793.

²⁾ H. Scheibler, B. 48, 1822 [1915].

durchläuft den Ringraum zwischen beiden Zylindern von oben nach unten, wobei sich die Kohle abwechselnd auf die drehenden Gleitflächen des inneren und auf die ruhenden Führungsflächen des äußeren Zylinders stützt.

Im Gegensatz zu allen bisher ausgeführten Bauarten wird der neue Schwellofen von innen nach außen beheizt, derart, daß die in einem Gasbrenner entwickelte Wärme vollständig in den umgebenden Kohlenmantel hineinwandert, der seinerseits gegen Wärmeverluste auf einfache Weise geschützt werden kann. Im Innern des Ofens ist ein feuerfester Strahlkörper eingebaut, der gleichzeitig die Feuergase führt. Durch diese Anordnung wird ein vorzüglicher Wärmeübergang vom Heizgas auf das Schwellgut erreicht; hieraus, sowie durch die dauernde Umlagerung der Kohle erklärt sich auch der ungewöhnlich hohe Durchsatz des neuen Ofens.

Der ausgeschwelte Koks fällt im unteren Teil des Drehofens auf eine Austragplatte, die sich ebenfalls dreht. Von hier wird er durch einstellbare Ausräumer in die darunter liegende Kühlrinne abgestreift, die ihn kontinuierlich austrägt. Auf diese Weise gelingt es, einen völlig wasserfreien Schwellkoks zu gewinnen; bei längerem Lagern an der Luft nimmt er aus dieser allerdings 8—10 % Wasser auf, hierdurch wird aber die leichte Mahlbarkeit nicht beeinträchtigt.

Die aus der Kohle während des Schwellvorganges entweichenden Dämpfe und Gase ziehen sofort nach ihrer Entstehung durch die zahlreichen Schlitze des äußeren Zylinders ab und sammeln sich in einem Ringraum, dessen Temperatur wesentlich niedriger ist, so daß Zersetzung der Teerdämpfe und Gase vermieden wird. Aus dem erwähnten Ringraum werden die Gase der Kondensationsanlage zugeführt, wo durch Wässer und Kübler zunächst der Teer, dann das Schwellwasser und schließlich das Gasbenzin abgeschieden und getrennt aufgefangen werden.

Das gereinigte Schwellgas kann entweder im eigenen Betriebe zur Beheizung des Drehofens Verwendung finden, oder auch an benachbarte Städte abgegeben werden, in welchem Falle der Drehofen mit Generatorgas beheizt wird. Bei dem Schwellofen der Grube Leopold kann das Gas dem Ofen in zwei Fraktionen, einer oberen und einer unteren, entnommen werden. Auf diese Weise ist es möglich, ein kohlensäurearmes Gas von besonders hohem Heizwert zu gewinnen, das für die Fernversorgung vorzüglich geeignet ist. Es schweben denn auch bereits mehrere Projekte zur Fernversorgung einer Reihe von Großstädten mit Braunkohlenschwellgas von Mitteldeutschland aus.

Die Schwellanlage der Grube Leopold wird nach völligem Ausbau über vier Drehöfen der eben beschriebenen Bauart verfügen, die täglich 400 t Rohbraunkohle verarbeiten können. Von diesen vier Ofen ist der erste Ofen seit Ende 1925 im Betrieb, drei weitere sind im Bau und werden bis zum Herbst in Betrieb kommen. Die Abmessungen der Ofen können dank den oben erwähnten Vorteilen des neuen Schwellverfahrens sehr klein gehalten werden. So hat ein Ofen für eine tägliche Leistung von 100 t Rohbraunkohle einen Durchmesser von nur 2,2 m und eine Höhe von 7 m. Der Platzbedarf des lotrechten Drehofens ist, auf gleiche Leistung bezogen, zehnmal geringer als bei den alten Rolleöfen, wodurch die Anlagekosten sich wesentlich verringern.

Aus wirtschaftlichen Gründen wird der Schwellofen nicht unmittelbar mit Rohbraunkohle beschickt, sondern die Kohle wird zunächst in mit Dampf beheizten Röhrentrocknern von 50 auf etwa 15 % Wassergehalt vorgetrocknet. Weiter hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den in der Kohle enthaltenen feinsten Staub vor der Verschwellung abzusieben und diesen für sich in einem staubgefeuerten Dampfkessel zu verbrennen, der den für die Trocknung erforderlichen Dampf liefert. Durch Vorschalten einer Gegendruckturbine läßt sich auf diese Weise eine außerordentlich günstige Kupplung von Energie- und Wärmeökonomie erzielen. Für die Wahl des Dampftrockners an Stelle des Heizgastrockners war entscheidend, daß jener in Verbindung mit Dampf verbrauchenden Arbeitsmaschinen die zum Trocknen der Kohle notwendige Wärme nahezu umsonst liefert, oder daß umgekehrt, wenn die für die Trocknung aufgewendete Wärmemenge in Anrechnung gebracht wird, der vorgeschaltete Turbogenerator die elektrische Energie nahezu kostenlos liefert.

1000 kg Rohbraunkohle (= 2 800 000 WE) liefern: 250 kg Schwelkoks (= 1 532 000 WE = 54,7 %), 100 kg Schwelteer (= 1 000 000 WE = 35,7 %), 60 cbm Schwelgas (= 240 000 WE = 8,6 %), 2,8 kg Gasbenzin (= 28 000 WE = 1,0 %).

Hieraus ersieht man, daß von der in der Rohkohle enthaltenen Wärmemenge über die Hälfte in dem Schwelkoks, über ein Drittel in dem Schwelteer und etwa ein Zehntel in dem Schwelgas und dem Gasbenzin sich wiederfinden.

Setzt man den Preis für eine Tonne Schwelkoks mit M 12,—, für eine Tonne Schwelteer mit M 80,—, für eine Tonne Gasbenzin mit M 280,— sowie für 1 cbm Schwelgas mit 5 Pf. ein, so ergibt sich für die Schwelerzeugnisse auf 1 t Rohkohle, die im Mittel etwa M 3,— kostet¹⁾, folgender Erlös:

250 kg Schwelkoks M 3,—, 100 kg Schwelteer M 8,—, 60 cbm Schwelgas M 3,—, 2,8 kg Gasbenzin M 0,78.

Man erzielt also durch die Verschmelzung der Rohbraunkohle ungefähr eine fünffache Wertsteigerung.

Von besonderer Bedeutung ist die Verschmelzung zweifellos für Elektrokraftwerke, die auf der Braunkohle aufgebaut sind und diese heute noch in Form von Rohbraunkohle unter den Kesseln verfeuern. Hier wird die Eingliederung einer Schwellanlage und die Umstellung des Dampfkesselbetriebes auf Staubfeuerung mit Schwelkoks in vielen Fällen nicht nur große betriebliche Vorteile, sondern auch eine erhebliche Verbilligung der Stromerzeugung zur Folge haben.

Diskussion: Im Anschluß an diesen Vortrag fragt der Vorsitzende Spilker, warum die heißesten Verbrennungsgase auf die frischen Kohlen zur Einwirkung gebracht werden, während das Gegenstromprinzip sonst als günstiger angesehen würde. Ferner wünscht er zu wissen, wie sich die außerordentlich günstige Wärmefüllanz ergebe. Schwarzkopf hält die Drehbewegung des Ofens nicht für notwendig, zumal ja doch trockene, knorpelige Kohle vorliege. Ferner sieht er auch in der neuen Konstruktion eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Rolleofen, der bei trockener Kohle ähnliche Durchsätze ergeben müßte. Er, ebenso wie später Müller behandeln die Platzfrage und die Beziehung der Schwellanlage zum Kraftwerk. Müller weist auch noch auf die prinzipiellen Unterschiede von Braunkohle und Steinkohlenverschmelzung hin. Ferner wird noch über den Staubgehalt und den Prozentgehalt desselben in bezug auf die Wirtschaftlichkeit gesprochen. Sander geht auf diese einzelnen Anfragen ein und stellt fest, daß die Führung der Heizgase in Gleichstrom eine günstige Wärmeausnutzung gebe und die hohen Temperaturen mit zur Entwässerung der Kohle verwendet werden. In der graphisch gezeigten Wärmefüllanz sei der Unterfeuerungsbedarf nicht in Anrechnung gebracht, er betrage 366 WE Kohle mit 4800 WE. Die Drehbewegung ist nötig, um eine gleichmäßige Durchführung zu sichern. Der Rolleofen gibt auch bei getrockneter Rohkohle nur eine doppelte Ausbeute wie bei feuchter Kohle. In bezug auf die Frage der Gaszusammensetzung und Gasverwertung, an der sich Gluud, Müller, Hirschfeld und Scheithauer beteiligen, teilt er mit, daß das Gas einen Heizwert von 5500—5600 WE bei 25 % Kohlensäure infolge des niedrigen Wasserstoffgehaltes habe. Der hohe Heizwert sei bedingt durch die Gegenwart von Kohlenwasserstoff. Der Schwefelwasserstoffgehalt sei nach dem bekannten Verfahren unschwer zu beseitigen. Wegen des Staubes wird noch darauf hingewiesen, daß niederschlesische Steinkohlen nicht entstaubt zu werden brauchen, aber nur pulverigen Halbkoks ergeben. Bei Ersatz der jetzt vorhandenen Absiebung durch Sichter durch Wind ist der Abfall an Staubkohle erheblich zu reduzieren.

H. Mallison, Charlottenburg: „Bericht über den gegenwärtigen Stand der Nomenklaturfrage für Teere und Bitumina“.

In der Sitzung der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der Hauptversammlung in Nürnberg 1925 machte H. Mallison Vorschläge zu einer neuen deutschen Nomenklatur der Teere, Peche, Bitumina und Asphalt. Veranlaßt durch die

¹⁾ Bei Tagebaubetrieb betragen die Selbstkosten für eine Tonne Braunkohle gegenwärtig etwa 2 M, bei Tiefbaubetrieb dagegen etwa 4 M, im Mittel also 3 M.

sen Vortrag wurde in Nürnberg innerhalb der Fachgruppe ein Ausschuß gewählt, der sich mit der Prüfung dieser Vorschläge befassen sollte. Dieser Ausschuß, zusammengesetzt aus einer größeren Reihe von Fachleuten aus Wissenschaft und Praxis, tagte erstmalig am 20. April 1926 in Charlottenburg. Das Ergebnis der Verhandlungen war das folgende:

Der Anschauung Mallisons, daß eine strenge Trennung der Teerdestillationsrückstände von den Destillationsrückständen des Erdöles notwendig sei, schloß sich der Ausschuß an. Die Bezeichnung „Pech“ soll ein für allemal nur den Destillationsrückständen der Teere vorbehalten bleiben; die vielfach noch übliche Bezeichnung Petroleumpech oder Erdölpech soll also ausgemerzt werden. Für die Destillationsrückstände des Erdöles wird der in der Literatur auch schon vielfach gebräuchliche Ausdruck Erdölasphalt vorgesehen. Über die Frage, wie man Destillationsrückstände des Erdöles paraffinischer Natur im Rahmen dieser Nomenklatur zu bezeichnen habe, wurde eine Einigung noch nicht erzielt.

Einen breiten Raum in den Verhandlungen des Ausschusses nahm die Erörterung des Ausdrucks „Bitumen“ ein. Der Ausschuß wurde sich darüber klar, daß für die Festlegung des Begriffs Bitumen nur zwei Möglichkeiten vorliegen:

a) Nach dem Vorschlag von Mallison soll der Ausdruck Bitumen lediglich Naturstoffen bzw. den aus Naturstoffen durch nichtdestruktive Destillation entstehenden Destillationsrückständen zugewiesen werden. Als Bitumen sind demnach fossile Harze, Montanwachs, Ozokerit, Erdöl, Erdölasphalte, natürliche Asphaltte und Asphaltite zu bezeichnen.

Mallison begründet diese Stellungnahme zunächst durch den Hinweis, daß diese Begriffsfestsetzung für Bitumen in England von der British Engineering Standards Association auf Grund von vielfachen Besprechungen mit amerikanischen Fachleuten im März 1916 offiziell angenommen sei. In Frankreich hat sich P. le Gavrian, Professor an der Ecole nationale des ponts et chaussées, dieser Auffassung angeschlossen und in seinem Buche „Les Chaussées Modernes“ der französischen Fachwelt empfohlen. Mallison weist weiter darauf hin, daß auch in Deutschland in der praktischen Technik diese Begriffsbezeichnung mehr und mehr an Boden gewonne, spricht man doch im Straßenbau, der eines der Hauptverwendungsgebiete für derartige Stoffe ist, schon jetzt allgemein von Teerstraßen einerseits und Bitumenstraßen andererseits. Die deutsche Dachpappenindustrie als Großverbraucher dieser Stoffe nennt ihr Hauptprodukt Teerdachpappe und bezeichnet die natürlichen Stoffe als Bitumen.

b) Eine andere Auffassung des Begriffs Bitumen geht dahin, diesem Begriff sämtliche hier zu behandelnden Stoffe mit Einschluß der Teere und Peche zuzuweisen, allerdings mit der Beschränkung, daß die Löslichkeit ein integrierendes Kennzeichen des Bitumens sein soll. Unter Bitumen sollen nach dieser Auffassung die unter a) genannten Naturstoffe verstanden werden und außerdem die löslichen Bestandteile aller Teere und Peche.

Die Meinungen der Ausschußmitglieder über dieses Thema waren geteilt, und eine Entscheidung war zunächst nicht zu treffen. Hingewiesen wurde jedoch darauf, daß man bei Annahme des Vorschlags a) die löslichen Anteile der Teere und Peche als „Lösliches“ zu bezeichnen haben würde, unter ausdrücklicher Angabe des verwendeten Lösungsmittels.

Bezüglich des Ausdrucks „Kunstasphalt“ bzw. „künstlicher Asphalt“ war sich der Ausschuß darin einig, daß es ratsam sei, diesen Ausdruck fallen zu lassen und die in Rede stehenden Erzeugnisse in Wissenschaft, Technik und Handel mit ihren richtigen Eigennamen zu benennen.

Diskussion: Der Vorsitzende führt hierzu aus, daß der Kommission das Vertrauen der Fachgruppe gegeben sei zur Entscheidung der Frage. Er ersucht die Herren, die sich für die Sache noch interessieren, außer den bereits in der Kommission sitzenden, sich direkt an den Arbeiten der Kommission zu beteiligen. Dies soll geschehen durch schriftliche Mitteilungen an den Vorsitzenden. Eine nochmalige Vorlage an die Plenarversammlung sei nur der Form wegen noch erwünscht und könne später nachgeholt werden. Sachlich bringt er zum Ausdruck, daß es vielleicht besser wäre, für Erdölbitumen Erdölrückstand zu sagen.

J. T a u s z, Karlsruhe: „Über die ungesättigten Verbindungen in Benzinen und Benzolen“.

Über die Natur der ungesättigten Verbindungen in Benzinen und Benzolen herrschen noch mannigfaltige Unklarheiten. Entgegen den bisherigen Angaben in der Literatur hat Vortr. gefunden, daß die in den Roherdölen enthaltenen Benzine fast völlig frei von olefinischen Verbindungen sind, und daß diese erst durch thermische Zersetzung aus den hochsiedenden Bestandteilen der Öle entstehen. Derartige Zersetzung finden im Gegensatz zur laboratoriumsmäßigen Hochvakuumdestillation selbst bei der schonendsten technischen Destillation statt, so daß alle Handelsprodukte stets größere oder kleinere Mengen ungesättigte Verbindungen enthalten. Selbst in den besten Benzinen, die durch einfache Destillation aus den Roherdölen gewonnen werden, können bis zu 4 % olefinische Verbindungen vorkommen. Die Krackbenzine enthalten natürlich beträchtliche Mengen solcher ungesättigter Bestandteile; desgleichen die verschiedenen Schwelbenzine, wie Steinkohlen-, Braunkohlen- und Schieferbenzine. Auch die Benzole (Steinkohlen-, sowie Gaswerksbenzole) schließen sich hiervon nicht aus.

Als ungesättigte Verbindungen kommen zunächst die Kohlenwasserstoffe in Betracht, und zwar Olefine und Diolefine. Vortr. konnte nachweisen, daß diese Kohlenwasserstoffe in reinem Zustand keine Verfärbung des Öles hervorrufen, im Gegen- teil reine ungesättigte Kohlenwasserstoffe können direkt bleichend wirken. Als die eigentlichen Träger der unangenehmen Eigenschaften der Verfärbung und Bodensa'zbildung konnte Vortr. bestimmte Körperlklassen feststellen, und zwar cyclische Verbindungen. Es handelt sich hier um ungesättigte Fünfringe wie Cyclopentadien, Furane, Pyrrole und deren Derivate. Diese Stoffe sind es, die infolge ihres ungesättigten Charakters die Beständigkeit der Benzine und Benzole ganz bedeutend beeinträchtigen.

Die Verfärbung der Benzine und Benzole kann von dem blassen Strohgelb bis zur intensivsten Rotfärbung unter gleichzeitiger Bildung von Bodensätzen fortschreiten. Die starke Braunkärbung wird hauptsächlich durch Furane und seine Homologen bewirkt, die intensive Rotfärbung hauptsächlich durch Pyrrole und seine Derivate. Es konnte festgestellt werden, daß z. B. in Benzolfraktionen, die weder Furane noch Pyrrole enthalten, keine Verfärbung eintritt. Durch die Anwesenheit von Cyclopentadien bildet sich in den Benzolfraktionen ein Bodenbelag, an den Wänden des Gefäßes scheiden sich die Oxydationsprodukte des Cyclopentadien als weißer Niederschlag ab.

Der unangenehme Geruch wird durch schwefel- und stickstoffhaltige olefinische Verbindungen verursacht. Aber auch andere Stoffe haben diese Eigenschaft, so z. B. die Amine, die hauptsächlich in Braunkohlenteerbenzinen vorkommen.

Wie weit wirken nun diese ungesättigten Verbindungen schädigend, d. h. wie weit müssen sie bei der Raffination entfernt werden? Hierbei muß man zunächst unterscheiden zwischen Benzinen und Benzolen, die zu Extraktionszwecken verwendet werden und solchen, die als Motorenbetriebsstoffe Verwendung finden. Bei den erstenen müssen alle olefinischen Verbindungen möglichst weitgehend entfernt werden. Anders verhält es sich bei den Motorbenzinen und -benzolen. Hierbei muß berücksichtigt werden, ob es sich um lagerbeständige Produkte handelt, oder ob dieselben ohne längere Lagerung direkt dem Verbrauch zugeführt werden können. Für Benzine und Benzole mit großer Lagerbeständigkeit müssen die Anforderungen betreffs Entfernung der ungesättigten Bestandteile sich denjenigen der Extraktionsbenzine und -benzole weitestgehend anpassen. Je rascher jedoch die Motorenbenzine und -benzole verbraucht werden, um so weniger ist eine gründliche Raffination erforderlich. In diesem Falle können die olefinischen Kohlenwasserstoffe ohne weiteres darin belassen werden. Für die Diolefinkohlenwasserstoffe ist dies weniger möglich. Weitestgehend entfernt werden müssen die Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, wozu wir auch Cyclopentadien rechnen müssen.

Wenn die Olefinkohlenwasserstoffe im Öl belassen werden, so hat man noch den Vorteil der Antiklopfwirkung. Denn diese Verbindungen sind im gewissen Sinne Antiklopfmittel.

Diskussion: A. Spilker weist darauf hin, daß sich die Olefine durch Filtrierung beseitigen und damit die Verluste

durch Schwefelsäurewäsche vermeiden lassen. Auf diese Weise könnten Urteerbenzine auf durchaus wirtschaftlichem Wege in praktisch brauchbare Form übergeführt werden.

C. Bube bemerkt, daß nach der Englerschen Formel der pyrogenen Zersetzung von Paraffinkohlenwasserstoff, wenn sie nicht falsch ist, viel weitergehender H-Austausch, C-Ab- scheidung und Asphaltbildung eintritt. Man muß mit der Vorstellung aufräumen, daß ungesättigte Verbindungen schädlich seien, sie stellen im Gegenteil wertvolle Antiklopfmittel dar. N- und S-Verbindungen seien in der Tat schädlich, jedoch der Schwefel nur in bestimmter Verbindungsform, die leicht zu entfernen ist.

P. Damm erklärt, daß auch in Benzolen ungesättigte Verbindungen nicht schädlich seien, bestimmt könne er dieses von Dihydrobenzol behaupten, wahrscheinlich trifft es sogar auch für Cyclopentadien zu.

A. Spilker verbleibt bei seinem Standpunkt und betont nochmals die große Schädlichkeit des Cyclopentadiens. Ihm sei bekannt, daß die Hydrobenzole in reiner Form zwar haltbar seien, daß aber die in technischen Produkten vorkommenden Verunreinigungen vielfache Komplikationen bedingen.

J. Tausz zeigt, daß Bube ihn mißverstanden habe, da C₆H₁₂ ja ringförmig geschlossen sei, und er besonders auf den großen Wasserstoffbedarf bei der Methanbildung hingewiesen habe.

Sohn schließt sich den Ausführungen von Spilker und Tausz an.

Schütz erwähnt, daß bei Schwelbenzinen aus Steinkohle die Beständigkeit in hohem Grade abhängig sei von verschiedenen Faktoren, wie Licht, Luft, Wasser, Metallen und organischen Verbindungen. Besonders seien die organischen Basen für die Farbvertiefung derartiger Produkte verantwortlich zu machen. Nach ihrer Entfernung erhalte man dauernd lichtbeständige Triebstoffe.

Tauß erinnert daran, daß diese Beobachtung von Schütz gerade seine Auffassung unterstützt. Die Olefine seien zwar autoxydabel, jedoch bewirke das keine Verfärbung, könne dieses auch nicht tun, da in diesen Verbindungen keine chromophore Gruppe enthalten sei. Erst in Verbindung mit den Aminen können Dunkelfärbungen auftreten. Die Olefine sollten nach Möglichkeit in den Treibmitteln erhalten bleiben, zumal wenn keine lange Lagerung in Frage käme, Cyclopentadien indessen sei schon in Mengen von 1/10 % überaus gefährlich.

Bube verweist wiederholt auf seine praktischen Erfahrungen mit Braunkohlenbenzinen, wenn er auch selbstverständlich zugibt, daß derartige Produkte sehr unterschiedlich raffiniert sein können. Der von ihm als Zeuge angerufene Frank bestätigt aus einer langen Reihe von Versuchen die unbedenkliche Anwendbarkeit von Braunkohlenbenzinen, sofern sie kein Cyclopentadien und keine Stickstoffverbindungen enthalten. Die Koblenabscheidungen stammten ja nicht aus den ungesättigten Anteilen der Treibstoffe an sich, sondern rührten von der Übersättigung des Brennstoffgemisches her, so daß durch entsprechende Vergaserkonstruktion diesem Übelstande abgeholfen werden müßte. Entsprechende Mitteilungen werden für die nächstjährige Tagung in Aussicht gestellt.

R. A. Wischin, München: „Über Regeneration gebrauchter Schmier- und Isolieröle“.

Der Verbrauch an Schmier- und Isolierölen im Deutschen Reich beträgt rund 350 000 t pro Jahr, von denen etwa 90 % im Werte von rund 160 Millionen Goldmark eingeführt werden müssen, somit wandert dieses bedeutende Nationalvermögen alljährlich ins Ausland. Es ist anzustreben, zum mindesten den größten Teil dieser Öle durch geeignete Regenerationsverfahren wieder gebrauchsfähig zu machen. — Die zurzeit gebräuchlichen Reinigungsmethoden durch Zentrifugieren bzw. Filtrieren der gebrauchten Öle sind unzulänglich, weil durch sie lediglich die mechanischen Verunreinigungen entfernt werden, die schädlichen in Lösung befindlichen Umwandlungsprodukte aber in den Ölen zurückbleiben. — Diese Schädlinge sind in allerster Linie Oxydationsprodukte und besonders laktionartige Körper und Säuren, bzw. Salze derselben. Diese Oxydations- und Polymerisationsprodukte üben eine katalytische Wirkung aus.

Eine rationelle Ölpflege kann nur dann erzielt werden, wenn die Öle während ihres Gebrauches fortlaufend auf den Grad

ihrer Ermüdung geprüft und rechtzeitig der Regeneration unterworfen werden. — Dank den Arbeiten mehrerer Forscher (Frank, v. d. Heyden, Typke, Baum, Staeger, Heyd u. a.) sind uns die Ursachen der Ermüdung von Ölen großteils bekannt, und es wird mit der Zeit möglich werden, die schädlichen Einflüsse, wenn auch nicht ganz, so doch zum größten Teil auszuschalten.

Beachtung verdient das erst seit kurzer Zeit bekannt gewordene sogenannte „Floridinverfahren“ zur Regeneration von Ölen, welches bereits in einer Reihe von bedeutenden Betrieben zur größten Zufriedenheit angewandt wird, und welches wegen seiner Einfachheit und Billigkeit Aussicht auf weiteste Verbreitung hat.

Diskussion: Es beteiligen sich der Vorsitzende, Stern, Hamburg, Baum, Frank und der Vortr.

Es wird zunächst gefragt, ob das regenerierte Öl gleichwertig dem frischen sei und demnach die gemachte Preisbewertung zu Recht bestände; dies wird bestätigt aus einer Reihe von vorliegenden Erfahrungen, denen allerdings Stern noch nicht die volle Berechtigung zuerkennt. Besonders sei dies noch abzuwarten bei den Transformatorenölen. Auch nach Vortrag von Analysendaten durch Baum bleibt Stern auf seinem Standpunkt bestehen. Nach Erfahrungen aus der Überlandzentrale Pommern (Schendell), meint jedoch Frank, seien genügend zuverlässige Ergebnisse über die Anwendbarkeit der Regeneration auch wirtschaftlich erhalten worden. Es sei aber selbstverständlich hervorzuheben, daß man nicht auf einzelne bestimmte Absorptionsmittel angewiesen sei, wohl die Mehrheit der bekannten Stoffe wirken nach den Erfahrungen gleichartig. Die praktischen Erfahrungen scheinen eindeutig für die Anschauung des Vortr. zu sprechen, nach denen eine selektive Wirkung auf die labilsten zuerst oxydablen Stoffe eintrate.

Fr. Frank, Berlin: „Bericht über die Kommission für Transformatorenöle“.

Es wird berichtet, daß besondere Verhandlungen der Unterkommission für Transformatorenöle nicht stattgefunden haben. Es arbeiten bereits mehrere Gruppen auf diesem Gebiet: so der deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik (früher internationaler Verband), der Verein deutscher Eisenhüttenleute, die Vereinigung der Elektrizitätswerke und der technische Ausschuß für Schmiermittel beim Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit. Die zuletzt genannte Arbeitsstelle ist aufgelöst am 5. Februar d. J. auf Antrag von Geh. Rat Prof. Rudeloff, Berlin. Dem Antrag hatten sich die Arbeitsstellen angeschlossen, weil die für die praktischen Arbeiten in Aussicht gestellten Mittel nicht bewilligt werden konnten.

Die Mitteilung über den Inhalt der vorjährigen Sitzung der Fachgruppe konnte leider in der Zeitschrift erst jetzt erfolgen. Die Entfaltung einer besonderen Tätigkeit war nicht am Platze. Es wurde aber in stefer Verbindung mit den anderen genannten Stellen gearbeitet. Der deutsche Verband für Materialprüfungen bringt unter Beihilfe unserer Kommissionsmitglieder ein Sonderheft über den Stand der Transformatorenölfrage heraus. Die Ausgabe des Heftes war für unsere Kieler Tagung beabsichtigt. Leider fehlen noch zwei Arbeiten, so daß vor Mitte Juni eine Fertigstellung nicht erreichbar ist. Eine Sonderaktion neben dieser Arbeit schien uns nicht angebracht, zumal dafür keine Mittel vorhanden sind. Mitarbeiter an dem Sonderheft sind: Dr. Staeger, Dr. Heyd, Dr. von der Heyden, Dr. Baader, Direktor Schendell, Norlin, Dr. Stern und Prof. Frank. Es werden über den Inhalt noch einige Angaben zu machen sein.

Der Vorsitzende, Dr. Spilker, dankt Frank für seine mühevolle Arbeit, die hoffentlich den wünschenswerten Erfolg zeitigen wird.

B. Rassow, Leipzig: „Die Zusammensetzung einiger indischer Steinkohlen und des aus ihnen gewonnenen Urteers“ (nach Versuchen von Ram Chandra Bhattacharya).

Eine größere Zahl von Kohlen aus dem Hauptsteinkohlengebiet Indiens: Gondwana (Zentralprovinzen) wurde analysiert und verkohlt; dabei zeigte sich, daß das weitverbreitete Vorurteil, die indischen Kohlen seien nur für Heizzwecke und nicht für die Veredlung geeignet, unzutreffend ist.

Einige dieser Kohlen wurden der Tieftemperaturverkokung unterworfen. Obwohl die indischen Steinkohlen einem anderen geologischen Horizont entstammen als die europäischen, weicht ihr Verhalten von dem der letzteren nicht wesentlich ab. Es gibt indische Kohlen, die nur 5 %, und solche, die 15 % Urteer liefern. Allerdings trifft die Regel, daß mit der Urteer-Ausbeute auch ihr relativer Gehalt an sauren Bestandteilen ansteigt, nicht zu. Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe wurden in den Urteeren aus indischen Kohlen nicht gefunden. Neben Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und (wahrscheinlich) Naphthenen wurden in beträchtlichen Mengen Tetrahydrobenzol und seine Homologen nachgewiesen.

Bei dem Urteer aus Ghusikkohle machte der Gehalt an Tetrahydrobenzol rund 10 % des gesamten Neutralöles aus, das sind etwa 1 % der Kohle.

Diskussion: A. Spilker hat auch Cyclohexen in Urteerbenzinen gefunden, aber nicht in derartigen Mengen, daß sie durch einfache Fraktionierung in solcher Reinheit erhalten werden konnten.

H. Tropsch fragt an, ob Benzolextraktionen der Kohlen gemacht worden wären und ob das Cyclohexen sich als solches in der Kohle befunden habe.

F. Hofmann erinnert daran, daß Pictet diese Verbindung in der Kohle direkt nachgewiesen habe, er selbst aber habe sie nicht aus den Kohlenextrakten von niederschlesischen Kohlen gewinnen können.

Fischer erwähnt seine früheren Arbeiten, die er in Gemeinschaft mit Gluud ausgeführt und bei denen sie die Benzine durch einfache Wasserdampfdestillation aus der Kohle abgetrieben hätten, wie auch die Grube Preußisch-Cluß deutlich nach Benzin röche.

Hofmann weist auf seine Arbeiten hin, nach denen reines Tetrahydrobenzol unter Luftabschluß jahrelang unverändert haltbar sei, und daß sich die Polymerisationsprodukte als sauerstoffhaltig erwiesen hätten.

A. Spilker, Duisburg-Meiderich: „Betrachtungen über die Zusammensetzung und chemische Konstitution schmierfähiger Körper (Schmieröle) und ihre Synthese“.

Die chemische Konstitution der Stoffe, die als schmierfähige Körper, also als Schmiermittel oder enger gefaßt als Schmieröle angesprochen werden müssen, ist ein Gebiet, das bis heute noch wenig bearbeitet wurde und von dem man sagen kann, daß es noch in völliges Dunkel gehüllt ist. Weitere Kreise zu Forschungen auf diesem Gebiete anzuregen, ist der Hauptanlaß zu den nachfolgenden Ausführungen.

Schon der Versuch, mit kurzen scharfen Worten zu sagen, ob ein vorliegender Körper ein Schmiermittel (Schmieröl) ist oder nicht, stößt zurzeit auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Die bekannten Untersuchungsmethoden, besonders auch die durch das Viscosimeter gefundenen Zahlen, gestatten wohl ein vorliegendes Schmiermittel auf mehr oder weniger gute Eigenschaften zu prüfen, aber nicht die Frage zu beantworten, ob überhaupt ein Schmiermittel vorliegt oder nicht. Die Frage, ob, wie bei den Farbstoffen, bestimmte Atomgruppen oder Atomgruppierungen vorhanden sein müssen, damit ein Körper zu einem Schmieröl oder Schmiermittel wird, ist bis soweit kaum untersucht, sicher nicht beantwortet. Sind auch tierische und vegetabilische Fette, darunter zum Beispiel Ricinusöl als gute Schmiermittel anzusprechen und bekannt, so sind doch nur die höchstsiedenden Anteile des Erdöles als wirkliche Schmieröle im engeren Sinne aufzufassen. Ihre Konstitution ist nur andeutungsweise erforscht. Ringförmige Kohlenstoffgebilde sind als wahrscheinlich vorhanden erkannt, ohne daß die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Ringen bekannt ist. Ob 4, 5, ja 7, 10 oder mehr Kohlenstoffatome ringförmig angeordnet sind und ob die Größe des Moleküls durch Seitenketten oder weitere Ringgebilde bedingt wird, ist völlig unbekannt.

Synthetisch wurden vom Vortr. vor mehr als 30 Jahren aus Styrol und Allylalkohol einerseits und Benzolhomologen andererseits Kondensationsprodukte in chemisch reinem Zustande gewonnen, die allen Anspruch auf den Namen Schmieröl erheben können. Neuerdings gelang es ihm, gelegentlich der wissenschaftlichen Arbeiten über die Hydrierung von Steinkohle und Steinkohlenteeren nach Bergius zusammen

mit K. Zerb e in dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich, Reduktionsprodukte zu erhalten, die Schmieröle im scharfen Sinne des Wortes darstellen. Es sind dies weitgehend oder vollkommen hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, die aus den chemisch reinen hochsiedenden Bestandteilen des Steinkohleterees erhalten wurden. Mit zunehmendem Molekulargewicht steigt deren Viscosität, die zum Beispiel bei dem Hydrierungsprodukt des Chrysens (Chrysenehekkidekahydrür $C_{18}H_{28}$) $4,5^\circ$ Engler bei 50° beträgt. In Gemischen lassen sich solche zähflüssige Hydrierungsprodukte auch aus Pech oder Kohle nach dem Verfahren von Bergius erhalten.

Die wirtschaftliche Bedeutung der Herstellung solcher Schmiermittel aus der Steinkohle selbst und den Steinkohleterees wird vom Vortr. sehr hoch eingeschätzt, zumal neben den Schmierölen Benzine und Dieselmotoröle bester Qualität entstehen, so daß insgesamt bis zu 50 % der Kohle und weit mehr des Peches in derartig wertvolle Flüssigkeiten übergeführt werden können.

Diskussion: Im Anschluß an diese außerordentlich bedeutsamen Ausführungen sprechen in der anschließenden Diskussion die Herren Fischer, Scheibler, Tausz, Hagedorn, Gluud und der Vortr.

Fischer macht auf den starken Viscositätsabfall bei den alkylhaltigen Aromaten aufmerksam, der bei hydrolysierten Ringen weniger stark in Erscheinung trete, und regt eine Diskussion über die Konstitution der natürlichen Erdöle an. In Verfolg dieser Aussprache werden zwar für Schmieröle Ringgebilde als möglich angenommen, jedoch nicht in Form von 6-Ringen und nicht in Form gerader Kohlenstoffketten. Aus 6-Ringen dürften infolge von Druckerhitzung 5-Ringe entstehen, wodurch das spezifische Gewicht erniedrigt wird und Produkte von Schmierölcharakter mit großer Beständigkeit gebildet werden könnten. Jedenfalls ist die weitere systematische Bearbeitung des synthetischen Aufbaues von Schmierölen außerordentlich wünschenswert.

M. Heyn, Breslau: „Beitrag zur Chemie der Bergin-Benzine aus niederschlesischer Steinkohle“.

Einleitend wird auf die gemeinsam mit M. Dunkel veröffentlichte Arbeit „Untersuchung eines Berginöles aus niederschlesischer Staubkohle“¹⁾ hingewiesen. Besonderes Interesse bot die chemische Aufklärung der Neutralöle. Vortr. untersuchte die bis 220° (760 mm) siedenden Benzine, die im Gegensatz zu den bei den meisten Kohleveredlungsverfahren erhaltenen Benzinen einen auffallend gesättigten Charakter zeigten. In den mit Schwefelsäure raffinierten Bergin-Benzinen schienen selbst nach sorgfältigster Fraktionierung dem Geruch nach hauptsächlich aromatische Verbindungen vorhanden zu sein. An aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden: Benzol, Toluol, Xylole und Naphthalin vorläufig nachgewiesen, und die Methoden der quantitativen Bestimmung beschrieben. Nach der restlosen Entfernung dieser aromatischen Verbindungen aus den betreffenden Fraktionen änderte sich der Geruch derselben bedeutend: Der typische Geruch von hydroaromatischen Verbindungen trat auf. Auch der Brechungsindex sprach für das Vorhandensein derselben. Erhebliche Mengen von Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Tetrahydronaphthalin und Dekahydronaphthalin konnten nachgewiesen, ihre Mengen vermittelst vorsichtiger Dehydrierung nach Zelinsky bestimmt werden. Einzelne Glieder wurden auch anderweitig chemisch nachgewiesen, z. B. Cyclohexan als Adipinsäure.

Die nach der Dehydrierung und nach der sorgfältigen Entfernung der dabei entstandenen aromatischen Verbindungen zurückbleibenden Benzine bestehen wohl zum großen Teil neben aliphatischen Verbindungen aus Naphthenen, an deren genaueren Erforschung jetzt gearbeitet wird. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird Vortr. später berichten.

A. Spilker bestätigt das Vorkommen von hydroaromatischen Verbindungen in Berginprodukten, die also gewissermaßen als ein Mittelding zwischen Benzol- und Benzinkohlenwasserstoffen anzusehen seien und somit einen idealen, nicht klopflenden Brennstoff darstellen.

¹⁾ Brennstoff-Chemie 7, 20—25 u. 81—87 [1926].

Fachgruppe für Gärungsschemie.

Vorsitzender Prof. Meindl.

V. Berman, Olmütz: „Über die Farbenbestimmung von Malzwürzen“.

Die in der Brauerei- und Malzindustrie als unbefriedigend erkannte derzeit übliche Methode der Farbbestimmung im Malze, veranlaßte den Referenten, eine Methode ausfindig zu machen, die vom individuellen Augenfehler möglichst unabhängig und in der Handhabung der Apparatur möglichst einfach ist. Referent glaubt in der zweckmäßigen Anwendung der Ostwaldschen Farbenlehre die allen Ansprüchen der Praxis genügende Methode gefunden zu haben.

Da nach Ostwald drei Komponenten, nämlich der Weiß-, der Schwarzgehalt und der Gehalt an Vollfarbe, erforderlich sind, um eine beliebige Farbe zahlenmäßig zu fixieren und es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist, aus drei Ziffern eine Farbvorstellung zu bilden, schlägt Referent vor, für den Helligkeitsvergleich von Malzwürzen noch einen Satz der Ostwaldschen Farbenlehre zu Hilfe zu nehmen, und zwar den, daß der Einfluß des Schwarzgehaltes einer Farbe sich erst bei sehr hohen Schwarzgehalten („Verschmutzen“) geltend macht. Da bei Malzwürzen der Schwarzgehalt niemals so groß ist, daß eine „Verschmutzung“ der Farbe eintritt, kann man in der Ostwaldschen Grundgleichung den Schwarzgehalt konstant setzen und erhält auf diese Weise beim Farbenvergleich Werte, welche sich nur durch den Weißgehalt unterscheiden. Bei gleicher Vollfarbe zweier Flüssigkeiten genügt es demnach, die Weißgehalte zahlenmäßig zu bestimmen, um mit Sicherheit und mit Ausschaltung des Augenfehlers zu entscheiden, welche und um wieviel die eine heller ist als die andere.

Die Ermittlung des Weißgehaltes geschieht durch Einschalten eines Filters der Gegenfarbe, Verschieben einer geeichten Grauskala bis zur Identität einer Grauspresse mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und Ablesen der Ziffer, welche den Weißgehalt der Grauspresse angibt, der also gleich ist dem gesuchten Weißgehalt der Flüssigkeit. Referent beantragt und bezeichnet es als unbedingt erforderlich, daß nur geeichte Apparate (Grauleiter und Farbenfilter) zur Verwendung zugelassen werden dürfen, und daß die Eichung, wie es sich bei allen physikalischen Messungen in der Praxis als vorteilhaft und notwendig erwiesen hat, nur durch die bekannten staatlichen und Hochschulinstitute erfolgen soll.

F. Měštan, Brünn: „Die Farbmesser nach der Ostwaldschen Theorie“.

Vortr. gibt eine kurze Kritik der Bestimmungsarten der Farben mit Hilfe der verschiedenen Farbmesser, die auf Grund der Ostwaldschen Theorie konstruiert sind. Ferner erörtert er die Differenzen, die er bei Versuchen der Farbbestimmung mit den einzelnen Apparaten gefunden hat. (Ostwaldscher Chromometer, Hahn'scher Farbmesser, Aders Apparat usw.) Anschließend werden die Ursachen dieser Differenzen unter Bezugnahme auf die Genauigkeit der Angaben der Grauleiter, Farbfilter und deren Kontrolle überhaupt, erklärt. Zum Schlusse spricht der Vortr. noch über den von ihm selbst konstruierten neuen Apparat zur Bestimmung der Farbe.

In der *Diskussion* zu beiden Vorträgen macht zunächst Albrecht, Bamberg, auf das Filterglas Luminia aufmerksam, das gestattet, die Lichtquelle einheitlich zu gestalten. Er befürwortet ferner eine Einrichtung, die das binokulare Sehen gestattet.

Löwe, Jena, warnt wegen der möglichen Verschiedenheit der beiden Augen vor einer binokularen Einrichtung.

F. Stockhausen, Berlin, erklärt, daß die Verwendung von anorganischen Farblösungen gegenüber den bisher üblichen organischen Farbstoffmischungen entschieden einen Fortschritt bedeutet. Er stellt die Forderung, daß der zu konstruierende Apparat zur Farbenbestimmung alle subjektiven Fehler ausschließen und zur Bewältigung eines Massenbetriebes geeignet sein soll.

V. Berman versichert, daß der Apparat allen gestellten Anforderungen genügen würde. Um Fehler zu vermeiden, wäre die Eichung des Apparates von einem physikalischen Institut durchzuführen. Die Lichtquelle, die Grauleiter und die Farbfilter wären zu normalisieren. Die Umrechnung des Weißgehal-

tes auf die bisher übliche Jodzahl ist leicht durchzuführen. O. Meindl meint, daß der Farbbestimmung im Malze eine zu große Bedeutung beigelegt würde. Es wäre wünschenswert, wenn die Brauereipraxis durch Aufklärung dahin gebracht würde, der Farbentiefe keine so ausschlaggebende Bedeutung beizumessen wie bisher, da im Betriebe viele Faktoren einen viel größeren Einfluß auf die Bierfarbe ausüben als die Farbentiefe des Malzes.

F. Měštan verspricht, bis zur Oktobertagung in München den Apparat zu konstruieren und zu erproben, so daß über seine Einführung Beschuß gefaßt werden könnte.

Fachgruppe für Fettchemie.

Vorsitzender W. Normann.

Geschäftliche Sitzung: Auf Grund des Berichtes des Vorsitzenden und der Prüfung der Kasse durch zwei gewählte Rechnungsprüfer wurde dem Vorstand und dem Kassierer Entlastung erteilt. Als stellvertretender Schriftführer wurde H. Schwarzkopf, Hamburg, gewählt. Der Beitrag wurde wie bisher auf M 2.— festgelegt.

(Diskussion zu den Vorträgen s. Seite 715.)

K. Würth, Schlebusch (Rhld.): „Über die Verwendung von Zentrifugen an Stelle von Filterpressen“.

Für die rasche Abscheidung von Trübungsstoffen aus schwer zu klärenden Flüssigkeiten, zu denen besonders die Lacke und Öle gehören, verwendet man bisher die Methode des Filtrierens. Diese Methode hat viele Nachteile. In erster Linie bewirken verschiedene, besonders schleimige Substanzen ein rasches Verstopfen der Filterstoffe. Infolgedessen müssen die Filterflächen sehr groß sein. Ferner ist es notwendig, mehr oder weniger hohen Druck anzuwenden. Dieses kann nur mittels Filterpressen erreicht werden. Mit diesen läßt sich zwar der erreichbare Erfolg erzielen; vielfach jedoch nur unter Anwendung von großen kostspieligen Pressen, die auch ziemlich viel Platz in Anspruch nehmen. Man hat versucht, durch sieblose Schleudern den gleichen technischen Erfolg zu erreichen. Dieses ist im Laufe der letzten Jahre restlos gelungen. Man verwendet sehr rasch laufende Maschinen in der Art der Milchzentrifugen oder aber noch rascher laufende Maschinen, als deren Hauptvertreter die Sharples-Zentrifuge anzusprechen ist. Neuerdings ist man auch wieder auf die schon früher empfohlene Kombination von Zentrifuge und Filter zurückgekommen, weil manche Trübungsstoffe sich durch Zentrifugieren allein nicht restlos entfernen lassen. Es handelt sich in diesem Fall darum, den sogenannten Schleier zu entfernen. Die Zentrifugen scheiden die Trübungsstoffe in Form einer vollkommen trockenen Masse ab. Der Materialverlust ist infolgedessen sehr gering, die Bedienung der Maschine ist sehr einfach, Platzbedarf und Kraftverbrauch sind gering und die quantitative Leistung ist verhältnismäßig groß. Die Maschinen werden besonders in der Lack- und Ölindustrie verwendet; außerdem auch in den chemischen Reinigungsanstalten, zur Wiedergewinnung des verunreinigten Benzins, was bisher mittels Destillation geschah.

R. Schmiedel, Stuttgart: „Über das Fettvitamin“.

Nach einem Überblick über die Rolle, die die Vitamine neben den eigentlichen Nährstoffen bei der Ernährung spielen und einer Charakterisierung der drei bekannten Gruppen von Vitaminen, ging Vortr. zu einer Schilderung unserer heutigen Kenntnisse des fettlöslichen Vitamins A über. Die Bezeichnung „fettlösliches Vitamin“ ist ein Sammelbegriff, so daß von einer Reindarstellung des Vitamins A überhaupt nur in bedingter Weise gesprochen werden kann. Die Arbeiten der Japaner Takahashi, Kawakami, Nakamya und Kitasato, die in ihrem „Biosterin“ das Fettvitamin isoliert zu haben glaubten, sind deshalb mit berechtigter Vorsicht aufzunehmen. Aussichtsreicher zur Isolierung der Fettvitamine erscheinen die Arbeiten von Drummond, Channon und Coward, die zweifellos eine weitgehende Konzentrierung und Reinigung der vitaminhaltigen Substanz erreicht haben.

Das fettlösliche Vitamin kommt in besonders reichlicher Menge im unverseifbaren Anteil des Lebertrans vor. Die Ausbeute an vitaminhaltiger Rohsubstanz beträgt bis zu 0,9%. Dieses Rohvitamin stellt eine wachsartige, teilweise kristalline Masse von goldgelber bis oranger Farbe dar. Der kristalline Anteil ist Cholesterin, das mit Methylalkohol und Digitonin

restlos aus der Masse entfernt werden kann. Das von Cholesterin befreite Konzentrat zeigt die physiologischen Eigenschaften des Rohvitamins in verstärktem Maße. Die cholesterinfreie Masse, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, kann durch fraktionierte Destillation mit erhitztem Dampf weiter ausgearbeitet werden. Bei 115—125° erhält man ein dunkelgelbes Öl in einer Menge von 0,3—0,4% des ursprünglichen Tranes. Bei der Vakuumdestillation wurde zwischen 180 und 220° bei 2—3 mm Druck die wirksamste Fraktion erhalten. Die chemische Prüfung dieser Konzentrate macht das Vorhandensein von ungesättigten Alkoholen wahrscheinlich.

Aus den Fraktionen konnten zwei weitere inaktive Substanzen, das Spinacen und ein gesättigter Alkohol vom Schmelzpunkt 60° abgeschieden werden.

Vortr. besprach dann noch die Beziehungen, die zwischen ultraviolettem Licht und den Vitaminwirkungen bestehen. Es ist möglich, Olivenöl, das an sich inaktiv ist, durch ultraviolette Bestrahlung wirksam zu machen. Ölsäure und Mineralöle können nicht aktiviert werden, dagegen Cholesterin.

M. Auerbach, Hamburg: „Unzulänglichkeit der Jaffé-Tortellischen Reaktion“.

Farbenreaktionen, die in der Öl- und Fettchemie in früheren Zeiten eine bedeutende Rolle gespielt haben, werden heute bis auf ganz wenige als unbrauchbar angesehen. In die neuere Literatur sind als zuverlässig nur noch die Reaktionen auf Sesamöl, Baumwollsaatöl und Tran übergegangen.

Die Jaffé-Tortellische Reaktion wurde zum erstenmal im Jahre 1914 veröffentlicht und nach Untersuchungen von Grünbrauchbar gefunden, während Davidsohn sie als nicht zuverlässig bezeichnete.

Im Jahre 1923 wurden von Grün und unabhängig vom Referenten Talge untersucht, die einen positiven Ausfall der Reaktion ergaben und doch, wie weitere Untersuchungen zeigten, frei von Tran waren. Bei diesen Prüfungen stellte Referent fest, daß einerseits ein positiver Ausfall der Reaktion bei vielen Talgen beobachtet werden konnte, während andererseits nicht alle Tranen die verlangte Grünfärbung zeigten.

Neuerdings kam ein gehärtetes Sojabohnenöl zur Untersuchung, das die Reaktion stark zeigte, sowohl für sich, wie auch die daraus gewonnenen Fettsäuren und nach Angabe von Grün auch die raffinierten Ester, während das Ursprungsmaterial sich bei der Probe negativ verhielt. Es kamen dann noch eine ganze Reihe von gehärteten Sojafetten aus verschiedenen Fabriken zur Untersuchung, wie auch eine im Laboratorium gehärtete Probe, bei der die Anwesenheit von Tran ausgeschlossen war; sie ergaben alle einen positiven Ausfall der Reaktion. Der Gedanke lag nahe, daß durch den Härtungsprozeß der chromogene Körper allgemein gebildet würde, ein Gedanke, der bei Prüfung einer großen Anzahl gehärteter Fette sich als falsch erwies. Schließlich wurden aber auch noch gehärtete Sojafette zur Verfügung gestellt, die die Reaktion nicht zeigten, so daß angenommen werden muß, daß die Bildung des farbgebenden Körpers durch eine verschiedene Führung des Härtungsprozesses bedingt ist.

Da schließlich auch noch gehärtete Tranen gefunden wurden, die nicht die verlangte Grünfärbung, sondern eine Violettfärbung zeigten, muß die Jaffé-Tortellische Reaktion auf Tran als unzuverlässig wieder gestrichen werden.

R. Ehrenstein, Hamburg: „Welche Erfahrungen haben die Mitglieder mit den verschiedenen Jodzahlbestimmungsmethoden, insbesondere mit der nach Margosches, sowie nach Rosenmund und Kuhnen gemacht?“

Der Vortr. leitete die Besprechung der Frage durch eine Aufzählung der zur Zeit in praktischer Anwendung befindlichen Jodzahlbestimmungsmethoden ein, streifte zuerst die älteste Methode von v. Hübl, deren Vorteile und Mängel, ging dann kurz auf die Methoden von Wijs und Hanus ein, um etwas länger bei der Winklerschen Methode zu verweilen, die durch den Erlaß des preußischen Landwirtschaftsministers vom 20. Juni 1924 an Stelle der von Hüblschen die „amtliche“ Methode werden soll. Der Vortr. steht auf dem Standpunkt, daß die Methode sich wegen der Umständlichkeit ihrer exakten Durchführung in der Praxis kaum durchsetzen wird. Schließlich wies er auf die Methoden von Rosenmund und Kuhnen hin, sowie von Margosches hin, betonte, daß erstere

Methode keine Schwierigkeiten in der Ausführung bietet und sehr schnell durchführbar ist und daß die Methode von Margosches außerordentlich einfach sei und gute Resultate ergebe, sofern man die Einwage auf etwa 0,1 g festsetzt und die Einwirkungsduer von 5 Minuten nicht überschreitet. An Hand einer Tabelle verglich der Vortr. die durch die einzelnen Methoden bei Leinöl, Lebertran, Sesamöl, Olivenöl, Ölsäure, Schweineschmalz, Kakaoöl und Cholesterin erzielten Analysenergebnisse. Zum Schluß stellte er die Kosten, welche die verschiedenen Untersuchungsmethoden verursachen, einander gegenüber, wobei sich ergab, daß die von Hübelsche Methode am teuersten, die Winklersche Methode am billigsten in der Ausführung ist.

K. Brauer, Cassel: „Über das Wasserbindungsvermögen gehärteter Fette“.

Über die vor einer Reihe von Jahren schon begonnenen Versuche über das Wasserbindungsvermögen gehärteter Fette wurde im Zusammenhange berichtet. Bei Herstellung von Margarine aus Hartfetten fiel zunächst das höhere Wasserbindungsvermögen der letzteren auf. In einer Fabrik im großen ausgeführte Versuche ergaben, daß auch bei stärkstem Auspressen einer lediglich aus gehärtetem Waltran hergestellten Margarine noch rund 25 % Wasser in dieser verblieben, eine solche aus gehärtetem Leinöl enthielt noch 18 % und eine zum Vergleich aus gewöhnlichem Talg hergestellte rund 12 % Wasser. Aus diesem Grunde wurde auch in der Kriegszeit, wo hauptsächlich solche Hartfette zur Verfügung standen, der Wassergehalt der Margarine auf 20 % festgesetzt, während er jetzt bekanntlich nur 16 % bei gesalzener oder 18 % bei ungesalzener Ware betragen darf. Für die heutige Industrie ergibt sich daraus die Folgerung, daß man bei Mischung der Rohfette das Wasserbindungsvermögen berücksichtigen muß und nur soviel gehärteten Waltran nehmen darf, daß die erwähnten gesetzlichen Grenzen für den Wassergehalt der Fertigware nicht überschritten werden.

Weitere eingehende Laboratoriumsversuche zeigten, daß das Wasserbindungsvermögen bei allen Hartfetten nicht dasselbe ist, sondern schwankt. So wurde das Wasserbindungsvermögen von gehärtetem Waltran nach starkem Abpressen mit rund 23 % und das von Sojaöl nur mit 7 %, von gehärtetem Heringstran mit 10 % usw. gefunden. Zum Vergleich untersuchte gewöhnliche Fette ergaben bei Kokosfett nur rund 3 %, bei Talg 11 %.

Aus den Versuchen geht also hervor, daß lediglich gehärteter Waltran ein auffällig hohes Wasserbindungsvermögen hat.

Die theoretische Erklärung dafür ist darin zu suchen, daß ein erstarrtes Gemisch aus Stearin und Öl auch bei gleichem Schmelzpunkte und bei gleicher Konsistenz infolge anderer Kristallbildung andere physikalische Eigenschaften haben kann, als ein Gemisch aus Öl mit natürlichen schmalzartigen Fetten, die größtenteils aus Oleodistearin und anderen gemischten Glyceriden bestehen. Da gerade Tran zur Beseitigung seines typischen Geruchs relativ hoch gehärtet wird, bildet sich mehr Stearin, als bei den nur schwächer, bis zur Schmalzkonsistenz hydrierten Fetten.

Die von anderer Seite ergangene Erklärung, daß das Wasserbindungsvermögen mit dem Gehalt an Cholesterin und Oxycholesterin zusammenhängt, dürfte für Hartfette nicht zu treffen, da nach Versuchen von Marcusson und Meyerheim der Sterin gehalt bei der Härtung abnimmt, ja nach Versuchen von Van Leent in gehärtetem Waltran Cholesterin kaum noch vorhanden war.

A. Eibner, München: „Zur Ölfarbenfrage in Anwendung auf Außenanstrich, Eisenschutz und Kunstmälerei“ (vorgetragen von K. H. Bauer, Leipzig).

Vortr. nahm Bezug auf die Normenbewegung für Werkstoffe der Technik, deren Durchführung in der Gruppe der angeriebenen Farben noch besonderen Schwierigkeiten begegnet, da hier außer der Normung der Farbstoffe noch jene der Bindemittel durchzuführen ist. Als größtes Hindernis der Normung von Ölfarben wurde die Unabgeschlossenheit des Forschungsbereiches der fetten Öle und Harze bezeichnet. An dieser Stelle liege daher eine der schwierigsten Aufgaben der Normenbewegung, weil schon die wissenschaftlich-technische

Erschließung der fetten Öle noch unbeendet ist, wie die Gründung von Forschungsanstalten für Fett- und Ölforschung in Deutschland, Amerika, Italien vor wenigen Jahren nachweist, während die Harzforschung sich zur Zeit auf noch unsicherem Boden befindet. In gleicher Richtung liege die Einsetzung einer Analysekommision der deutschen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung in Berlin-Friedenau im Jahre 1925. Demnach seien die Fortschritte, welche die Normung der Ölfarben nach Verwendungseigenschaften und Anwendungsart zu machen hat, von jenen abhängig, welche die Öl- und Harzforschung in nächster Zeit nehmen wird. Erstere ist zunächst nach quantitativer analytischer Seite unbeendet, somit nach jener der Fragen über die Konstitution der natürlichen Glyceride. Dazu trete die derzeitige Unsicherheit über die Fragen der Isomerie der ungesättigten Fettsäuren, die in jüngerer Zeit durch die Untersuchungen von Boeseken und Ravenswaway über die Konstitutionsunterschiede der Elaeostearinsäuren und Linolensäuren gekennzeichnet wird. Noch größer sei die Unsicherheit der Kenntnisse über den Trockenvorgang fetter Öle, der anfangs nur als Autoxydationsvorgang bezeichnet, jetzt zum Teile und ohne Ausscheidung der einzelnen Fälle auch als Polymerisierungs- und Isomerisationsvorgang aufgefaßt wird. Diese Art der Behandlung des Forschungsgegenstandes Öltrocknen kennzeichne sich nach zwei Richtungen als unvollständig. Zunächst fehlte bisher das Herausarbeiten der Unterschiede in der anstrichtechnischen Verwendbarkeit der einzelnen Gruppen fetter Öle, sodann, und zwar als Folge dieses Mangels, ergebe sich, daß rein chemische Beurteilung hier nicht ausreicht, um den Trockenvorgang ganz sachgemäß zu erfassen. Demzufolge mehrten sich in den letzten Jahren die Versuche, ihn unter Beziehung kolloider Begriffe zu erläutern. Gegenwärtig habe sich diese Arbeitsrichtung derart ausgewirkt, daß versucht wird, das Öltrocknen auf rein kolloidem Wege zu erklären. (Wolff, L. Auer). Vortr. versuchte, zu erläutern, auf welche Weise Verbindung dieser beiden extremen Richtungen eintreten könne. Zunächst wurde darauf verwiesen, daß beim Öltrocknen der Begriff Katalyse mehr und mehr vernachlässigt wurde, obwohl die alte Technik des Firniskochens darauf leitete. Durch die Feststellung, daß auch sogen. nicht trocknende Öle, wie Olivenöl mittels ölfremder Katalyse, so durch Quarzlamplicht oder durch katalytisch wirkende Farbstoffe oder Untermalungen zum Trocknen gebracht werden können, wurde gezeigt, daß die Ölforschung noch an Unverbundenheit mit der Ölfarbenanwendung leidet. Auf die heutige Unfertigkeit der Ölnormung übergehend wurde auf die neuerdings wachsende Unsicherheit der diagnostischen Behelfe durch Bestimmung der Molekulargewichte sogen. polymerisierter Öle eingegangen, sodann jene des Verfahrens der Konstitutionsbestimmung ungesättigter Fettsäuren durch Bromierung berührt, wobei die Frage der Zusammensetzung der Elaeostearinsäure behandelt und auf das neue bromometrische und rhodanometrische Verfahren von Kaufmann, Jena, verwiesen wurde. Bezuglich der gegenwärtig starken Konkurrenz der kolloidchemischen Auffassung des Öltrocknens mit der strukturchemischen, wurde auf den bisherigen empfindlichen Mangel anstrichtechnischer Behandlung dieses Problems verwiesen, der bis vor einiger Zeit frische Ölfilme nicht als scheintrockene Gebilde von je nach Ölart beträchtlich verschiedenen Verwendungseigenschaften erkennen ließ. Auf die Unterschiede im Trocknen von Lein- und Holzölen übergehend wurde auf letztere als geeignete Öle verwiesen, um die Auseinanderfolge rein chemischer und kolloidchemischer Vorgänge hierbei unter Vermeidung der Verallgemeinerung auf andere Ölgruppen zu studieren. Hier wurde erläutert, daß die Übertragung des Begriffes Polymerisation von der Standöldarstellung auf das natürliche Öltrocknen unzulässige Verallgemeinerung darstelle und erwähnt, daß dieser Schulbegriff als Vereinigung von Doppelbindungen zu Kohlenstoffvierringen experimentell noch nicht belegt ist, sowie daß jene Verbesserungen des Öltrocknens, die durch vorheriges Standölkochen erzielbar sind, beweisen, daß dort, wenn überhaupt Polymerisation, nicht jene stattfinden kann, wie beim Standölkochen; sowie daß die jüngst durch K. H. Bauer aus dem Polymerisat der α -Elaeostearinsäure durch Reduktion erhaltenen Stearinäure darauf verweist, daß auch beim Standölkochen Polymerisation unter Ringbildung nicht auftritt. Hiernach gewannen die Auffassungen von Wolff

und Auer an Wahrscheinlichkeit, die nach der Seite der Auffassung des Öltrocknens als kolloiden Vorgang neigen. Es wurde jedoch geäußert, daß die Hypothese von Auer aus Kunstversuchen entstanden, das Öltrocknen sich umgekehrt vollziehen erscheinen lasse als es bisher angenommen wurde; mit Autoxydation beginnend und unter Auftritt kolloider Vorgänge schließend. Nach Auer erscheint demnach Kolloidbildung unter Gascoagulation als Primärreaktion.

Unter Verweisung darauf, daß die Hydrophilie der Ölfilme früher zu wenig beachtet und auch deshalb ihre Kolloidnatur zu spät erkannt wurde, daß auch die rein chemische Seite der Forschung über den Trockenvorgang der fetten Öle noch nicht ausgebaut ist, da die Zusammensetzung der Oxynsäuren noch nicht feststeht, wurde auf die Notwendigkeit verwiesen, die Ölforschung mit allen Mitteln zu fördern, um Normen für Öl-Eisenschutz-Künstlerfarben, Restaurierung und Konservierung von Ölbildern durchzuführen, um darauf durch wissenschaftlich technisch gerichtete Arbeit wirtschaftlich wirken zu können.

K. H. Bauer, Leipzig: „Über polymerisiertes Leinöl“.

Bei anderen Gelegenheiten hat Vortr. über Untersuchungen berichtet, die er mit polymerisiertem Perillaöl und mit durch Erhitzen in Kohlensäureatmosphäre hergestellter polymerisierter α - und β -Elaestearinsäure ausgeführt hatte. In allen Fällen wurde festgestellt, daß die chemischen Reaktionen, die zum Nachweis der Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren dienen, ganz oder teilweise verschwunden waren. Es war also die Jodzahl wesentlich herabgedrückt, und bei dem Perillaöl fiel die Hexabromidprobe vollständig negativ aus. Dagegen konnte bei diesem Öl durch die Permanganatoxydation die Ölsäure als Dioxystearinsäure nachgewiesen werden.

Die Ermittlung der Molekulargröße wurde sowohl in Benzolösung auf kryoskopischem Wege als auch nach der Methode von Rast im Campher ausgeführt. In allen Fällen wurden Werte erhalten, die das mehrfache des Molekulargewichtes der betreffenden Fettsäuren betragen, aber auffallend war, daß stets bei der Camphermethode ungefähr die Hälfte der Werte der Benzolmethode gefunden wurde, wobei aber diese Werte mindestens einer dimolekularen Fettsäure entsprachen.

Nun hat vor zwei Jahren H. Wolff bei seinen Untersuchungen über polymerisiertes Leinöl die Beobachtung gemacht, daß die Molekulargewichte, die nach der Rastschen Methode von ihm ausgeführt worden waren, monomolekulare Werte lieferten. Vortr. hat vor einiger Zeit eine Probe eines polymerisierten Leinoles von H. E. Stoch, Krefeld, erhalten, das durch starkes Erhitzen, wahrscheinlich Überhitzen, als faktisartige Masse erhalten wurde. Die Kennzahlen des ursprünglichen Öles waren normal. Das polymerisierte Produkt hatte eine Verseifungszahl = 206, es löste sich zu 37,7% in Aceton und zu 44,7% in Chloroform. Die bei der Verseifung erhaltenen Fettsäuren hatten eine Säurezahl = 200,0 und eine Jodzahl = 98,7, die Hexabromidzahl war = 0.

Das Molekulargewicht der Fettsäuren in Benzol ergab den Wert 685,0, dasjenige im Campher 321,0. Daraus ist ersichtlich, daß auch in diesem Falle sich die Werte der beiden Molekulargewichtsbestimmungen wie 2:1 verhalten und außerdem ist der Wert nach der Camphermethode nahezu monomolekular, stimmt aber mit den Beobachtungen Wolffs. Diese Beobachtung ist auch bei den Fettsäuren des in Aceton oder Chloroform löslichen Teils gemacht worden.

Fettsäuren des Aceton löslichen Anteils: Säurezahl = 197, Jodzahl 100,6, Molekulargewicht in Benzol 453,0, in Campher 244,0. Fettsäuren des in Chloroform löslichen Anteils: Säurezahl 193,7, Jodzahl 93,3, Molekulargewicht in Benzol 447,0, in Campher 241,0. Molekulargewichtsbestimmungen des in Aceton oder Chloroform unlöslichen Anteils konnten wegen seiner Unlöslichkeit nicht ausgeführt werden. Auch beim Leinöl konnte unter den Oxydationsprodukten der Permanganatoxydation Dioxystearinsäure festgestellt werden, der Ölsäureanteil scheint also durch das Erhitzen nicht verändert worden zu sein.

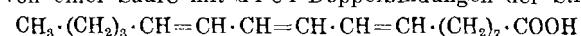
E. L. Lederer: „Über einige Quellungskonstanten von Seifen“.

Ausgehend von den Beziehungen, welche Katz bei anderen quellbaren Substanzen zwischen Dampfspannung h , Quellungsgrad x , Quellungsdruck P und Quellungswärme Q ge-

funden hat, zeigt Vortr., daß die nach diesen Formeln berechneten Quellungswärmen bei Seifen gut mit den vergleichsweise erhaltenen Zahlen übereinstimmen; daß letztere viel kleiner sind, als bei anderen quellbaren Substanzen gefundene, mag davon herühren, daß Seifen unbegrenzt quellbar sind. Ungeklärt bleibt aber damit die vom Vortr. früher beobachtete Erscheinung starker Selbsterhitzung von Seifen, welche auftritt, wenn man verschiedene stark ausgetrocknete Seifen im Gemenge lagern läßt. Vortr. bespricht sodann die von ihm als Permanation bezeichnete Quellenkonstante k , das ist jene Flüssigkeitsmenge, welche bei der Entquellung in der Zeiteinheit bei der Konzentrationsdifferenz 1 pro Längeneinheit durch den Querdurchschnitt 1 wandert, welche dem Gesamtdruck, unter dem die Quellflüssigkeit steht, proportional ist. Dieser kann entweder nach Wo. Ostwald berechnet werden als Summe eines osmotischen Drucks P_o und eines Zusatzdrucks P_z , oder in noch besserer Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen direkt dem Quellungsgrad x proportional gesetzt werden. Die Temperaturabhängigkeit von k erweist sich nicht der Theorie gemäß als proportional der absoluten Temperatur T , sondern eher der Celsius temperatur. Dies scheint dadurch erklärliech, daß die freie Beweglichkeit der Wassermoleküle durch das Gefrieren knapp unterhalb des Nullpunktes aufgehoben ist. Von besonderem Interesse ist die starke Abhängigkeit der Permanation von der physikalischen, insbesondere thermischen Vorgeschichte der Seife, so zwar, daß rasch erstarrte Seifen eine beträchtlich kleinere Permanation besitzen, als solche, die langsam in großen Formen erstarrt sind.

H. P. Kaufmann, Jena: „Die Rhodanzahl der Fette“.

Wie vom Vortr. und seinen Mitarbeitern gezeigt wurde, lagern ungesättigte Verbindungen das freie Rhodan an. Zu dieser Reaktion sind aber nur „aktive“ Doppelbindungen befähigt, während zahlreiche Stoffe, die Brom addieren, sich gegenüber Rhodan indifferent verhalten. Liegen mehrere ungesättigte Bindungen vor, so findet in bestimmten Fällen eine partielle Absättigung mit Rhodan statt. Die quantitative Bestimmung der Menge des angelagerten Rhodans geschieht in einfacher Weise durch die vom Vortr. angegebene titrimetrische Methode (Rhodanometrie). Auf dem Gebiete der Fettanalyse wurden praktisch verwertbare Ergebnisse erzielt. Es stellte sich heraus, daß manche ungesättigte Bestandteile der Fette, besonders solche mit mehreren Doppelbindungen im Molekül, sich gegenüber Rhodan anders verhalten als gegenüber Brom. Die bereits früher veröffentlichten Ergebnisse werden durch zahlreiche neue Beispiele ergänzt. Unter diesen verdient die Rhodanometrie der Holzöle besonderes Interesse. In diesen ist als Hauptbestandteil das Glycerid der Eläostearinsäure enthalten, das nach neuesten Versuchen von Boeseken und Ravenswaway sich von einer Säure mit drei Doppelbindungen der Struktur



ableitet. Daß tatsächlich drei Doppelbindungen vorliegen, konnte durch die Anlagerung von sechs Atomen Brom bewiesen werden. Während die bisherigen Methoden der Jodzahlbestimmung Werte ergaben, die der Anlagerung von vier Atomen Brom entsprechen, ließ sich die Hexabromidzahl durch Anwendung einer Lösung des Broms in Tetrachlorkohlenstoff und Bestrahlung mit dem Lichte einer Uviollampe erreichen. Bei der Prüfung des Glycerids sowohl als der freien Säure gegenüber Rhodan zeigte es sich, daß dieses nur an eine Doppelbindung angelagert wird. Da in den Holzölen als ungesättigte Bestandteile nur die Glyceride der Eläostearinsäure und der Ölsäure vorliegen, so können deren Mengenverhältnisse aus den Werten der Brom- und Rhodanlagerung errechnet werden. Chinesische Holzöle besitzen infolge ihrer außerordentlichen Trockenfähigkeit technisch hohe Bedeutung; ihre leichte Wertbestimmung auf rhodanometrischem Wege ist daher willkommen. Vortr. schildert weiter die Anwendung der Rhodanometrie bei den Prozessen der Fettährtung. An dem Beispiel des gehärteten Erdnußöles und Sonnenblumenöles, deren ursprüngliche Zusammensetzung rhodanometrisch leicht festzustellen ist, wird gezeigt, wie die Wasserstoffanlagerung zunächst an dem Glycerid der Linolsäure angreift. Dies äußert sich darin, daß nach bestimmten Zeiten die Mengen des angelagerten Rhodans und Broms äquivalent sind.

Benutzt wurden zu diesen Versuchen Präparate der von den Bergths Margarine-Gesellschaft, Cleve. Auf Grund des nunmehr vorliegenden umfangreichen Materials schlägt Vortr. die Einführung des Begriffes der Rhodanzahl vor. Die Rhodanzahl eines Fettes gibt die Menge Rhodan, berechnet in Gramm SCN, an, die von 100 g Fett angelagert wird. Sind Rhodanzahl und Jodzahl äquivalent, so kann der Rückschluß gezogen werden, daß Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen nicht vorliegen. Bei einer Diskrepanz der Werte dagegen sind mehrfach ungesättigte Glyceride (der Linolsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Tranfettsäuren usw.) vorhanden. Ein Fett wird also in bezug auf seine ungesättigten Bestandteile nicht allein durch die Jodzahl, sondern durch Jodzahl und Rhodanzahl charakterisiert.

Fachgruppe für Chemie der Erd-, Mineral- und Pigmentfarben.

H. G. Grimm, Würzburg: „Über die Mischkristallfarben“. R. Klemm, Darmstadt: „Kolloide als Farberreger bei Mineralien“.

Siedentopf hat bereits im Jahre 1903 nachgewiesen, daß bei Steinsalz die Farben durch kolloide Verteilung eines Pigmentes entstehen. Durch Behandlung mit Natrium dampf gelang es ihm sowohl als Elster und Geitel u. a. m. gleiche oder ähnliche Farben zu erzeugen, so daß wohl einwandfrei feststeht, daß Natrium das färbende Agens ist. In einer früheren Arbeit zusammen mit L. Wöhler verfolgte Vortr. dies weiter und übertrug diese Annahme der kolloiden Färbung auf Flußspat und Quarz. Flußspat zeigt desgleichen ein kolloides Pigment, und die Behandlung mit Calciumdampf erzeugt in farblosem Flußspat lebhafte Farben, so daß auch hier die Synthese die Färbung des natürlichen Flußspats durch Calcium beweist. Für Quarz kam Vortr. damals zu dem Ergebnis, daß wohl kolloidales Silicium in verschiedener Verteilung die Farben erzeuge. Diese Annahme wird von einer neueren Arbeit von Holden bestätigt. Doch dieser nimmt für Amethyst eine Färbung durch kolloide Eisenverbindungen an. Dies scheint Vortr. keineswegs so sicher, obwohl verschiedene Eigenschaften des Amethysts seine Sonderstellung darthut. Es ist sehr wohl möglich, daß auch hier metallisches Silicium färbt, daß aber gleichzeitig spezifische Strureigentümlichkeiten des Amethystes sein abweichendes Verhalten erklären, die durch seine Sonderstellung in Bildung und Vorkommen bedingt sind. Die Frage ist hier also noch keineswegs geklärt.

Zweifellos scheint aber, daß die edlen Korunde, die nicht rot gefärbt sind, also alle Varietäten des Saphirs, durch ein Pigment gefärbt sind, das ganz artfremd ist. Die Analysen führen zu der Annahme, daß Titaneisen die Farbe bedingt. Der Wechsel der Farben geht auch hier Hand in Hand mit einem Wechsel in Verteilung und Größe der Teilchen, die aber leider nicht messbar ist. Die Teilchen, die Farbe erzeugen, sind hier sehr grob im Vergleich mit Quarz und Steinsalz. Doch noch eine Funktion hat hier das Pigment. Es erzeugt den „Asterismus“ und die „Seide“. Hierbei sind aber die Teilchen ganz streng regelmäßig verteilt, so daß auf Grund dessen diese beiden eigenartigen Erscheinungen hervorgerufen werden. Auch bei den synthetischen Steinen zeigt sich eine klare Abhängigkeit der Farbe von diesen Teilchen, denn nur da, wo diese mikroskopisch zu erkennen sind, zeigen die Steine makroskopisch Farbe.

Diskussion: H. Wagner, Stuttgart, nimmt an, daß bei Ocker ähnliche Verhältnisse vorliegen und auch hier durch die verschiedene Korngröße des gelösten Eisenhydroxyds eine Beeinflussung der Farbe feststellbar ist.

Würth. Möglicherweise handelt es sich bei den von Raehlmann in römischen Malerfarben gefundenen sechseckigen Kriställchen, die im Verhalten dem Ocker entsprechen, um ein kolloidal gefärbtes Mineral.

J. F. Sacher, Düsseldorf, erwähnt einen Fall, der Erhitzung eines gelben Schmucksteines, wobei dieser nahezu völlig entfärbt wurde, nach einigen Monaten indessen seine ursprüngliche Färbung wieder erhielt, eine Erscheinung, die chemisch sich äußerst schwierig erklären läßt.

H. Wagner, Stuttgart: „Wertbestimmung von Malerleimen“.

Das Bedürfnis nach einer Normierung der Anstrichstoffe macht sich auch auf dem Gebiet der zur Herstellung wässriger

Dispersionen dienenden Malerleime geltend, und hier vielleicht noch besonders stark, weil der Markt alljährlich mit neuen Produkten überschwemmt wird, über deren Brauchbarkeit sich der Verwender erst auf Grund langwieriger Anstrichproben ein Bild machen kann. Es erscheint nun fürs erste dringend notwendig, zunächst eine Prüfung norm aufzustellen, die einen allgemeinen Wertvergleich der Malerbindemittel ermöglicht. Diese muß möglichst einfach sein und von jedermann ausgeführt werden können.

Bei der Verschiedenartigkeit der Maltechniken, der Gründe, der Art und Weise der Verarbeitung werden stets für eine ganz bestimmte Anwendungsweise auch Spezialproben erforderlich sein, die über den Rahmen eines allgemeinen Prüfungsschemas hinausgehen. Diese bilden dann zusammen mit der qualitativen chemischen Prüfung hierzu eine wichtige Ergänzung. Auf Grund eingehender Versuche schlägt Vortr. eine Probe vor, die geeignet sein dürfte, ganz bestimmte Vergleichswerte aufzustellen, aus denen der Verbraucher mehr praktisch Wichtiges erfährt, als aus einer vollständigen quantitativen Analyse. Die Probe zerfällt in zwei Einzelproben, deren jede sich eng an die andere anschließt. Als wichtigste Vergleichsprobe dient, wie schon bisher, die Feststellung der *Wischfestigkeit*, für die ein Normalgang einzuführen ist, damit ein Vergleichsresultat zahlenmäßig gewonnen werden kann. Hierfür hat Vortr. zusammen mit E. Keidel, eine einfache Formel aufgestellt, die das Arbeiten mit beliebigen Substanzmengen und weiterhin eine den Preis des Materials berücksichtigende Rentabilitätsbestimmung ermöglicht. Beim Gebrauch von Q Kreide + Wasser 1:1 und W Bindemittel von $P\%$ Trockengehalt und einem Kilopreis von M Mark ist

$$\text{Ausgiebigkeit} = \frac{10Q}{WP} \quad \text{Rentabilität} = \frac{10Q}{WPM}$$

Zu dieser mehr wirtschaftlich bedeutsamen Ausgiebigkeitsprobe kommt eine *Eigenschaftsprüfung*, die sich in einfacher Weise durch Vergleich zweier Aufstriche des Bindemittels mit einem Farbkörper von sauren Eigenschaften, also negativer Ladung ausführen läßt und über Grad der Adsorption und Peptisation, über Reversibilität, Alkalität und Lichtbrechungsvermögen Auskunft gibt, also diejenigen Eigenschaften, die die *Wischfestigkeit*, Haft- und Streichfähigkeit, Haltbarkeit, Wasserechtheit und optische Wirkung bedingen. Damit ist ein im Grunde empirischer Arbeitsgang wissenschaftlich begründet, was an verschiedenen interessanten Beispielen gezeigt wird. So zeichnet sich z. B. der als Sichellem bekannte Pflanzenleim vor andern ähnlichen Produkten durch das Fehlen reversiblen Alkalins aus. Bei den Caseinbindemitteln des Handels finden sich beträchtliche Unterschiede im Peptisationsgrad und der Alkalität, wodurch das ganz verschiedene Verhalten in der Praxis bedingt sind.

Die vergleichende Festlegung nach der vom Vortr. beschriebenen Methode ist dadurch begünstigt, daß sich die Glas aufstriche als Negative behandeln lassen und von ihnen photographische Kopien gemacht werden können. So war es Vortr. möglich, zahlreiche Lichtbilder vorzuführen, aus denen die Zweckmäßigkeit der Methode hervorgeht und sich ein interessantes vergleichendes Bild der wässrigen Bindemittel gewinnen läßt.

Infolge der vorgerückten Zeit mußte leider von einer Diskussion der für die Farbenindustrie sehr wichtigen Feststellungen Abstand genommen werden.

O. Gerngross, Berlin, wies auf seine Untersuchungen „Über die Anwendung des Ultravioletlichtes für die Erkennung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen“, über die er in der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie berichtet hatte (s. S. 695), hin, und demonstrierte an verschiedenen Mineralfarben, daß diese unter der Lampe so verschieden aussehen, daß eine Unterscheidung möglich ist. Besonders auffallend zeigte sich der Unterschied zwischen den verschiedenen weißen Körperfarben und den als Schnittmaterial gebrauchten Produkten.

An der *Diskussion* beteiligten sich Bopp, Würth, Wagner u. a. Es kam zum Ausdruck, daß bei der Untersuchung der angeriebenen Farben und der Farbenanstriche natürlich auch das Bindemittel eine Rolle spielt, daß sich die verschiedenen Öle und Harze verschieden verhalten.

Die Lampe war von der Firma Ernst Pohl, Kiel, zur Verfügung gestellt.

Dr. Plessow, der im letzten Augenblick, an der Reise nach Kiel verhindert wurde, teilt in einem Brief den Inhalt seiner geplanten Ausführungen über: „Welche Forderungen stellt der Handel hinsichtlich der Normung der Farben“, kurz mit. Der Brief wird verlesen.

Anschließend weist Dr. Würth darauf hin, daß der Wert dieser Darlegungen darin besteht, daß die Auffassung von weiten Kreisen im Farbenhandel damit gezeigt ist. Er führt weiter aus, daß er im vorigen Jahre nachträglich auf ein Versehen hingewiesen wurde, das ihm insofern unterlief, als er bei seinem Vortrag über die Normung der Anstrichstoffe in Amerika die deutschen Normungsbestrebungen und die an diesen arbeitenden Stellen nicht erwähnt hat. Er gibt diese Unterlassungssünde gern zu und will das Versäumte nachholen, um so mehr als tatsächlich die Verhältnisse bisher weiten Kreisen unbekannt sind. Dies zeigte ein Satz, der einer technischen Zeitschrift entnommen ist. Es heißt da bei Erwähnung der Schaffung einer Analysenkommission für Normung der Untersuchungsmethoden für fette Öle mit dem Hinweis auf die wissenschaftliche Zentralstelle der Öl- und Fettforschung wörtlich: „Sie ging von der erwähnten Zentralstelle aus; ferner die nach den amerikanischen Normungsbestrebungen auf dem Gebiete der Anstrichfarben orientierten neueren deutschen Bestrebungen, deren Werkgedanke wirtschaftliche Fertigungsart ist. In dem Deutschen Verband für wirtschaftliche Fertigung beharrt Gruppe 20 die Anstrich- und Eisenschutzfarben, letztere in Sonderheit der Ausschuß für Metallschutz.“ Der Verfasser, der in diesem Fall über die Fortschritte der Normung auf dem Gebiete der Anstrichstoffe schreibt, kennt die deutschen Organisationen so wenig, daß er annimmt, ihre Bestrebungen seien lediglich Auswirkungen der K e i m s chen Arbeiten, der seinerzeit Normen für die in der Kunst und im Kunstgewerbe verwendeten Farben erstrebte.

Der Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung (A. W. F.) hat ganz andere Aufgaben als der Deutsche Verband für die Materialprüfung der Technik. Er ist neu und steht in Verbindung mit dem Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit. Neuerdings hat sich auch ein Reichsausschuß für Lieferungsbedingungen gebildet, und dieser hat eine Fachgruppe Anstrichstoffe.

Letzterer besteht schon seit mehreren Jahrzehnten, er hat einen Ausschuß 20, der die Anstrichstoffe bearbeitet, aber anders heißt als oben angegeben, und mit dem Reichsausschuß für Metallschutz nichts zu tun hat. Dieser befaßt sich mit allen Fragen des Korrosionsschutzes, also auch mit dem Überziehen von anderen Metallen, dem Legieren mit solchen usw., mit der Normung der Anstrichstoffe hat er indirekt zu tun.

Der A. W. F. hat bereits damit begonnen, einfache Prüfungsmethoden zu schaffen. Bei den Arbeiten des D. V. M. handelt es sich um die Schaffung von exakten Prüfungsmethoden für die Industrie usw.

Durch ein verständnisvolles Zusammenarbeiten dieser verschiedenen Organisationen untereinander und mit den Herstellern, Händlern und Verbrauchern werden sicher allgemein brauchbare Normen entstehen, vor allem wird es sich jetzt darum handeln, Lieferungsbedingungen aufzustellen, die den praktischen Bedürfnissen gerecht werden.

J. F. Sacher, Düsseldorf: „Zur Normungsfrage der Blei-carbonate“.

Die Mannigfaltigkeit der industriellen Erzeugnisse hat in den letzten Jahren zu der Einsicht geführt, daß es notwendig sei, bestimmte Normen, d. h. Vereinbarungen aufzustellen zum Zwecke der Vereinfachung und schnelleren Erledigung alles dessen, was unter den weiten Begriff der produktiven Tätigkeit gehört. Sofern sich die Vereinbarungen auf Gegenstände beziehen, die ausschließlich oder doch vorwiegend mittels mechanischer Prozesse erzeugt werden, ist die Normung verhältnismäßig einfach, wie z. B. bei Knöpfen, Schrauben, Nieten, Maschinen, Automobilen, Bausteinen und tausend anderen Sachen des täglichen Bedarfs. Bedeutend schwieriger gestaltet sich eine Normung bezüglich der chemisch-technischen Erzeugnisse. Zur Erschwerung des Normens der chemischen Erzeugnisse trägt nicht unwe sentlich der Umstand bei, daß die Eigenchaften und der Gebrauchswert meist erst durch eine Reihe chemischer und technischer Methoden geprüft werden müssen, die selbst wieder der Normung bedürfen. Bevor für ein che-

misches Produkt Normen aufgestellt werden, muß man die Grundlage schaffen, auf der genormt werden soll. So selbstverständlich diese Voraussetzung auch erscheint, so finden wir sie häufig dennoch unerfüllt. Geradezu ein Chaos herrscht diesbezüglich auf dem Gebiete der Bleiweißchemie, hervorgerufen durch eine Unmenge hypothetischen Ballastes. Was alles unter dem Begriff „Bleiweiß“ untergebracht werden soll, geht aus der Reihe folgender Formeln hervor, die die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Bleiacarbonatprodukte, wie sie je nach dem angewandten Herstellungsverfahren beziehungsweise den verschiedenen Arbeitsbedingungen erhalten werden sollen, zum Ausdrucke bringen:

- I. PbCO_3 , das neutrale Bleiacarbonat,
- II. $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, das normale basische Bleiacarbonat oder das Bleiweiß,
- III. $5\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$,
- IV. $3\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$,
- V. $4\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$,
- VI. $5\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Diese Formeln sind auf Grund analytischer Untersuchungen von Hochstetter und Link, Mulder, Philipp und Hofmann aufgestellt worden und finden sich auch in den angesehensten Lehr- und Handbüchern der Chemie und chemischen Technologie, wie Dammer: Anorg. Chemie; Dammer: Chem. Technologie, Muspratt u. a. angeführt.

Außer den oben angeführten Bleiacarbonaten erscheinen in der Literatur noch andere, die eine höhere Basizität aufweisen als das eigentliche Bleiweiß (II). Es sind dies die folgenden:

- VII. $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ (nach Mendelejeff: Grundlagen der anorganischen Chemie),
- VIII. $3\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$,
- IX. $4\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$,
- X. $5\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$.

Diese letzten drei basischen Carbonate führte Leopold Falk an¹⁾; die Verbindung $5\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$, das sogenannte „hochbasische Bleiweiß“ wird nach Angaben von Falk durch andauerndes Kneten eines Gemenges von 100 Gewichtsteilen PbCO_3 , 19 Gewichtsteilen Wasser, 1 Gewichtsteil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ mit 40,5 Gewichtsteilen PbO bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, während beim Kneten von 100 Gewichtsteilen PbCO_3 mit 33,7 Gewichtsteilen PbO in der Wärme (bei sonst gleichen Mengenverhältnissen) die Verbindung $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, das normale Bleiweiß entsteht.

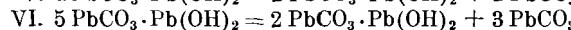
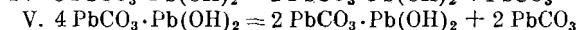
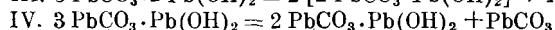
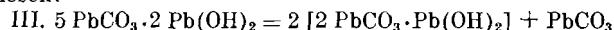
Von den genannten Bleiacarbonaten ist das PbCO_3 , das neutrale Carbonat, eine in jeder Hinsicht chemisch einheitliche Substanz mit bestimmten konstanten Eigenschaften. Dieses Carbonat findet sich auch in der Natur als Cerussit oder Weißbleierz vor, ein im rhombischen System kristallisiertes Mineral. Ein chemisch einheitlicher Stoff ist auch das normale basische Bleiacarbonat (II) $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ oder Bleiweiß. Sowohl das neutrale Bleiacarbonat als auch das Bleiweiß sind gegen die Einwirkung von Kohlensäure und Feuchtigkeit vollkommen widerstandsfähig, ein Umstand, der in anstrichtechnischer Hinsicht von Wichtigkeit ist.

Die unter III bis VI angeführten basischen Carbonate sollen durch Fällung basischer Bleiacetatlösungen mittels Kohlensäure erhalten worden sein. Während meiner zwanzigjährigen Tätigkeit als Bleifarbenchemiker habe ich auch die verschiedenen Bleiweißverfahren auf dem Wege der Fällung einem eingehenden Studium unterzogen. Ich habe ganze Serien von Versuchen ausgeführt unter Anwendung verschiedener Konzentrationen und Temperaturen. Die erhaltenen Fällungsprodukte erwiesen sich stets als Gemische von basischem Bleiacarbonat, d. i. Bleiweiß und neutralem Bleiacarbonat, was durch die Analyse genau festgestellt werden konnte. In jedem Falle stimmten die ermittelten Prozentzahlen von PbO , CO_2 und H_2O nach erfolgter Umrechnung mit analytischer Genauigkeit überein mit jenen Gehaltzahlen, die jeweils einem Gemenge von $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ und PbCO_3 entsprechen, was nicht der Fall sein könnte, wenn außer diesen beiden Carbonaten etwa noch andere basischere Verbindungen als das Bleiweiß entstanden wären. Zahlreiche der gewonnenen Carbonatgemische habe ich überdies einer mikroskopischen Prüfung unterzogen; in vielen Fällen war es mir möglich, neben den charakteristischen „ovalen

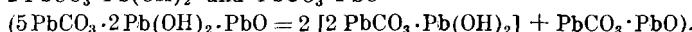
¹⁾ Ch.-Ztg 34, 567 [1910].

Kügelchen“ des Bleiweißes, die bereits Hochstetter wahrgenommen hatte, auch noch Cerussitformen des neutralen Blei-carbonates zu beobachten.

Die von Mulder angegebenen Formeln der Blei-carbonate III bis VI sind auf Grund der Analyse analog der Bleiweiß-formel zusammengestellt worden. Einen Beweis, daß diese Carbonate als einheitliche chemische Stoffe existieren, vermochte auch Mulder nicht zu geben. Auf Grund dieser Überlegungen sind diese Carbonate lediglich als Gemische von basischem Blei-carbonat und neutralem Blei-carbonat anzusprechen. In der Tat lassen sich alle Formeln glatt in folgender Weise auflösen:



Was die basischen Blei-carbonate anbetrifft, die basischer sind als das normale basische Blei-carbonat (Bleiweiß), so hat sich lediglich das $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ als einheitlicher Körper erwiesen. In der Hydrat-form soll es nach D. Strömholm²⁾ in Schweden und Schottland als Mineral vorkommen. Das $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ nimmt sehr leicht Kohlensäure und Wasser auf unter Bildung von $2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, weshalb es auch verhältnismäßig schwierig darzustellen ist. Bezuglich der von Falk angegebenen Carbonate VIII bis X erklärt Falk selbst³⁾, daß er die Verbindungen $3 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbO}$ und $4 \text{ PbCO}_3 \cdot 2 \text{ Pb(OH)}_2$ nicht zu isolieren vermochte. Das hochbasische Bleiweiß $5 \text{ PbCO}_3 \cdot 2 \text{ Pb(OH)}_2 \cdot \text{PbO}$ ist ebenfalls nicht stabil; in Gegenwart von Feuchtigkeit und Kohlensäure (es genügt die Luftkohlensäure) verwandelt es sich allmählich in $2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, Bleiweiß, was ich auf Grund meiner eingehenden Untersuchungen über diesen Gegenstand⁴⁾ einwandfrei festgestellt habe. Infolge dieses Verhaltens betrachte ich das vermeidliche hochbasische Bleiweiß als ein Gemenge von $2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ und $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$.



Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß sich die Zahl der zehn verschiedenen formulierten Blei-carbonate auf drei reduzieren läßt, was nach allgemeiner Anerkennung einen nennenswerten Fortschritt hinsichtlich der maßgebenden Deutung der erhaltenen Ergebnisse bei Bleiweißanalysen bedeuten würde.

Vortr. weist besonders noch darauf hin, daß die von ihm befragten Stellen es nicht für möglich hielten, auf mikroskopischem Wege die Größe und Struktur der Teilchen der Blei-carbonate festzustellen.

J. F. Sacher, Düsseldorf: „Zur Bestimmung des Eisens in der Bleimennige“.

Die Glasindustrie stellt an die zur Herstellung von Kristallglas verwendete Bleimennige hinsichtlich ihres Reinheitsgrades sehr hohe Anforderungen. Insbesondere darf eine solche Mennige keine nennenswerten Mengen Eisen enthalten. Die Ansprüche an die „Kristallmennige“ bezüglich des zulässigen Eisengehaltes sind seitens der deutschen Kristallglashütten in den letzten fünf Jahren noch erheblich gesteigert worden. Während man früher einen Höchstgehalt an Eisen von $1/100\%$ zuließ, verlangen heutzutage die meisten Glashütten eine Mennige, die nicht mehr als $5/1000\%$ Eisen enthält; manche schreiben sogar einen maximalen Eisengehalt von nur $4/1000\%$ vor mit der Begründung, daß ein höherer Eisengehalt dem Kristallglas einen gründlichen Stich erteile. Ob diese überaus hohen Anforderungen vom glastechnischen Standpunkte aus wirklich berechtigt sind, soll meinerseits nicht näher erörtert werden, nur möchte ich kurz darauf hinweisen, daß die Kristallglasfabriken früher, lange bevor es die nahezu eisenfreie aus Bartonglätt gebrannte Mennige gab, auch sehr helle Kristallgläser herstellten, wiewohl sie damals eine verhältnismäßig sehr unreine und beträchtliche Mengen Eisen enthaltende Mennige verwenden mußten. Die bekannte Untersuchungsanstalt der Staatsfachschule für Glasindustrie in Haida hat sich in einem Analysenbefund und Gutachten vom Oktober 1925 dahin geäußert,

²⁾ Z. anorg. Ch. 38, 429 [1904].

³⁾ Ch.-Ztg. 34, 937 [1910].

⁴⁾ „Über das Falksche Bleiweiß“, Ch.-Ztg. 34, 1261 bis 1263 [1910].

daß die Glasindustrie an die Bleimennige, die sich für die Erschmelzung von „Bleivolkristall“ und „Spezialkristall“, wie auch optischer Gläser eignet, die Anforderung stellt, daß sie nicht mehr als höchstens $2/100\%$ Eisenoxyd enthalte, eine Anforderung, die zu dem vorhin angeführten zulässigen Eisen-höchstgehalt von $4/1000$ — $5/1000\%$ in auffallendem Gegensatze steht.

Die zuverlässige Ermittlung so kleiner Mengen Eisen erfordert von dem Analytiker nicht nur eine gewisse Erfahrung und Geschicklichkeit, sondern auch eine besondere Sorgfalt, die der Erhaltung möglichst staubfreier Luft im Laboratorium und der Anwendung besonders reiner eisenfreier Reagenzien gewidmet sein muß. In den Laboratorien der Bleifarbenfabriken, die in der Nähe von eisenverarbeitenden Werken gelegen sind, macht sich der eisenhaltige Staub bisweilen, namentlich bei windigem Wetter, in so lästiger Weise bemerkbar, daß die Bestimmungen so kleiner Eisenmengen nur zu gewissen Zeiten oder lediglich nach Anbringung besonderer Ventilatoren mit Luftfilter ausgeführt werden können. Die Erfahrung hat gelehrt, daß häufig bezüglich des Eisengehaltes derselben Mennige von verschiedenen Chemikern voneinander ziemlich abweichende Zahlen erhalten werden, je nachdem, ob der Eisengehalt nach der gravimetrischen, titrimetrischen oder colorimetrischen Methode ermittelt wurde. Eine Normung bzw. Vereinbarung hinsichtlich der anzuwendenden Eisenbestimmungsmethode ist ein dringendes Bedürfnis. Es hat sich gezeigt, daß die colorimetrische Methode mittels Rhodankali die zuverlässigsten Ergebnisse in der kürzesten Zeit liefert, wenn das Eisen in schwefelsaurer Lösung und nicht in salzsaurer Lösung bestimmt wird. Bei der Bestimmung in salzsaurer Lösung fallen die ermittelten Eisengehaltszahlen in der Regel stets zu niedrig aus. Ist ein nennenswerter Überschuß an Salzsäure enthalten, so wird der Farbenton abgeschwächt; wird die überschüssige Salzsäure indessen etwas zu stark abgedämpft, so kann teilweise basisches Eisenchlorid entstehen, das sich beim Versetzen mit Wasser nicht löst und der colorimetrischen Bestimmung entgeht. Einen störenden Einfluß der colorimetrischen Bestimmung des Eisens in der Mennige infolge eines Wismutgehaltes derselben, wie dies Dr. H. Heinrichs und Dr. Maria Hertrich im Laboratorium der Sendlinger Glaswerke beobachtet haben (Sprechsaal 192), vermochte ich nicht festzustellen.

In der Diskussion macht Dr. Wagner darauf aufmerksam, daß es wünschenswert wäre, zur endgültigen Stellungnahme zu der Sacher'schen Hypothese die röntgenographische Untersuchung zur Hilfe zu nehmen.

E. Stern, Berlin: „Beiträge zur Mikrographie der Öl- und Lackfilme“.

Das allgemeinste Prinzip, das wir über Farbenbindemittel und Farben im Sinne der heute üblichen kolloidchemischen Betrachtungsweise aufstellen können, ist die Annahme, daß wir es mit dispersen Systemen zu tun haben. Diese Annahme hat zur Voraussetzung, daß die Grundstruktur der Anstrichmittel mehrphasig ist, und daß sich in den Bindemitteln ganz allgemein Differenzierungsvorgänge vollziehen. Diese Annahme findet eine Stütze in den Beobachtungen, die man an anatomischen Strukturen gemacht hat¹⁾.

Jede gebrauchsfertige Farbe besteht aus mindestens einer dispersen Phase, gewöhnlich dem Pigment und dem Dispersionsmittel, dem Bindemittel, das, wie der Name andeutet, den Farbkörper zu binden und den Zusammenhang mit dem Untergrund herzustellen hat. Die Pigmentphase ist nicht einheitlich, sie stellt vielmehr ein System dar, in welchem die Korngrößenverteilung eine wichtige Rolle spielt. Aber auch das Farbenbindemittel ist nicht einheitlich, sondern ist in sich wieder ein disperses System, das aus dispersen Phasen und Dispersionsmitteln besteht. In vielen Fällen ist der unzweifelhaft disperser Charakter des Bindemittels mit den gewöhnlichen mikroskopischen Hilfsmitteln nachweisbar, aber wir können weiter auch die Annahme machen, daß dieser Zustand auch für solche Bindemittelsysteme gilt, bei denen wir die Mehrphasigkeit wie bei den Ölen und Lacken nicht ohne weiteres festzustellen vermögen.

¹⁾ Martin H. Fischer u. Hooker, Kolloid-Z. 19, 220 [1916]. O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898.

Es ergibt sich hieraus die Frage, ob es möglich ist, diese Annahme durch Beobachtung zu stützen.

Der derzeitige Zustand der Kolloidchemie der Farben und ihrer Strukturbestandteile läßt sich etwa mit der Lage vergleichen, in welcher sich die Metallkunde vor der Einführung der Metallographie befand; erst durch die Erschließung der Mikrostruktur der Metalle und Legierungen wurde es möglich, bestimmte Aussagen über ihren Aufbau zu machen.

Bei der mikroskopischen Untersuchung von Farbfilmern befinden wir uns in einer ungleich schwierigeren Lage, weil wir es mit Kolloidsystemen zu tun haben, deren Differenzierung nur in besonders günstigen Fällen gelingen wird. Bei der Untersuchung der Mikrostruktur von Farbenbindemitteln und Farben müssen wir unterscheiden: 1. die Mikrostruktur im ursprünglichen gelösten Zustand, 2. die Veränderung der Mikrostruktur während des Trocknungs- und Erhärtungsvorganges, 3. das Verhalten des Farbfilmes im trockenen Zustand und seine Veränderung durch Alterung und zerstörende Einflüsse. Bei den Farbenbindemitteln im gelösten Zustand haben wir es häufig mit Systemen zu tun, deren mikroskopische Differenzierung keine besonderen Schwierigkeiten bereiten wird. Dies gilt vor allem für alle Emulsionsbindemittel. Die Lacke hingegen sind mit den üblichen optischen Vergrößerungen nicht zu differenzieren; hier führen höchstens noch ultramikroskopische Untersuchungen weiter. Neuere Forschungsergebnisse sprechen dafür, daß wir in Solen Strukturen anzunehmen haben²⁾. Auch die optische Anisotropie in kolloiden Systemen beweist uns, daß Strukturen in Solen viel häufiger sind, als man früher annahm.

Weit wichtiger ist die Erforschung des mikroskopischen Bildes des aufgestrichenen, in Erhärtung begriffenen und des getrockneten Farbfilmes.

Wenn wir von einem unzweifelhaft mehrphasigen Bindemittel ausgehen, wie z. B. von einem Emulsionsbindemittel, werden wir natürlich auch im getrockneten Farbfilm leicht eine Mikrostruktur feststellen können, hingegen ist das mikroskopische Bild der trocknenden Öle und Lacke im allgemeinen strukturlos. Wir befinden uns hier einer ähnlichen Schwierigkeit gegenüber, die auch die Differenzierung der Strukturen in Metall- oder Zementschliffen zunächst erschwert, erst dadurch, daß man den Schliff anätzt, gelingt meistens die Sichtbarmachung des mikroskopischen Aufbaues. Dieses Verfahren kann man nun aber auch auf scheinbar strukturlose Filme von Bindemitteln anwenden, und es gelingt auf diese Weise, in manchen Fällen zu bemerkenswerten Einblicken in den mikroskopischen Aufbau dieser Filme zu gelangen.

Die Untersuchungen von Bindemittelfilmen nach diesem Gesichtspunkt hat aber noch eine weitere Bedeutung, weil sie verschiedene Schlüsse auf ihr Verhalten als Anstrichmaterial zu ziehen gestatten. Der Farbfilm wird durch eine Reihe von Oberflächenreaktionen allmählich angegriffen und schließlich zerstört. Diesen Zerstörungsvorgängen ist jeder Farbanstrich unterworfen, allerdings ist die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes außerordentlich verschieden. Bei der Beurteilung von Anstrichen ist man letzten Endes immer auf den praktischen Versuch angewiesen, und nur die Summe der in jahrelanger Beobachtung gewonnenen Resultate gestattet ein sicheres Werturteil über ein Farbenmaterial. Es sind daher von verschiedener Seite, so z. B. von Wolff³⁾, Vorschläge gemacht worden, die Angriffsreaktionen (Einwirkung von Feuchtigkeit, Licht, Temperaturdifferenzen) experimentell zu erfassen, und durch eine Steigerung der Einwirkung zu einer Schnellprüfung zu gelangen. Die Zerstörung von Farbfilmern wird wahrscheinlich in den meisten Fällen dadurch eingeleitet, daß die ursprünglich geschlossene und dichte Oberfläche durch den Angriff der äußeren, zerstörend wirkenden Agenzen differenziert wird. Es ist also ein ganz ähnlicher Vorgang, wie wir ihn mikroskopisch beobachten, wenn wir den Film anätzen, daher ist es durchaus nicht ausgeschlossen, daß man auf Grund des Verhaltens der Mikrofilme einen Schluß auf ihre Bewährung als Anstrichmaterial ziehen kann, und hierin scheint mir ein weiterer Anreiz zu liegen, die Mikrostruktur der Bindemittelfilm auf das genaueste zu erforschen.

²⁾ H. Zocher, Z. anorg. Ch. 147, 91 [1925].

³⁾ Farben-Ztg. 29, 1692 [1924]; Korrosion u. Metallschutz 2, 18 [1926]. Farben-Ztg. 31, 1576 [1924].

Diese Überlegungen bildeten für den Vortragenden die Veranlassung, sich mit der Mikrostruktur der Öl- und Lackfilme näher zu beschäftigen und es werden behandelt: 1. die reversiblen und irreversiblen Emulsionsbindemittel; 2. die Differenzierungsvorgänge in Leinöl- und Holzfölfilmen; 3. das Verhalten typischer fetter Lacke und 4. die Cellulosesacke. Zusammenfassend kann man auf Grund des bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials folgendes sagen: 1. Die Mikrographie der Öl- und Lackfilme stimmt mit großer Annäherung mit den Erfahrungen der Praxis überein. 2. Die mikroskopische Methode ist in vielen Fällen für diagnostische Zwecke brauchbar. 3. Bei kritischer Anwendung ist es möglich, Schlüsse auf die Qualität des Films zu ziehen und zu einer Methode der Schnellprüfung der Lacke zu gelangen. 4. Es ist notwendig, das bisherige Beobachtungsmaterial durch Ausbildung anderer Ätzmethoden zu ergänzen. 5. Auf Grund eines genauen Studiums der verschiedenen Zwei- oder Mehrstoffsysteme und durch zweckentsprechenden Ausbau der mikroskopischen Methoden erscheint es möglich, die Mikrographie der Öl- und Lackfilme zu einem ähnlichen Hilfsmittel auszustalten, wie wir es für die Metallkunde in der Metallographie besitzen.

Diskussion: K. Würth weist in erster Linie darauf hin, daß die Beobachtung, daß der Leinölfilm sehr hygroskopisch ist, zuerst von Jones, und zwar schon im Jahre 1891, gemacht wurde; Jones machte damals schon den Vergleich mit einem Schwamm, worauf auch Fahrion in seinem bekannten Buch über trocknende Öle hinweist. Er schlägt dann vor, bei der Untersuchung von Öl- und Lackfilmen auch das Verhalten gegen Bakterien zur Hilfe zu nehmen und weist weiter darauf hin, daß er bereits damit begonnen hat, darüber zu arbeiten, weshalb er bittet, ihm dieses Gebiet vorläufig zu reservieren. Ferner erwähnt er amerikanische Beobachtungen, wonach Bleiweißanstriche sich bei der Verwitterung anders verhalten als solche mit anderen Ölfarben, insofern, als die Zerstörung gleichmäßig von oben her ohne Rißbildung erfolgt. Ferner stellt er an den Vortr. die Frage, ob er seine Untersuchungen auch auf Ölfarbfilm ausgedehnt habe.

E. Stern antwortet: Es ist zweifellos richtig, daß durch Einverleibung des Pigments in den Film die Verhältnisse sich erheblich verschieben können, aber sicher ist, daß ein Öl- oder Lackfilm, der bei solchen bestimmten Einwirkungen nicht standhält, auch als angreifbare Farbe angegriffen wird. Außerdem werden die grundlegenden Beobachtungen durch die Hinzunahme der Pigmente außerordentlich, besonders im Anfang, erschwert und es handelt sich doch zunächst darum, eine möglichst klare Grundlage zu schaffen.

H. Wagner weist auf die Beeinflussung der Filme durch das Adsorptionsvermögen der Pigmente hin, wodurch die Verhältnisse in den meisten Fällen verschoben werden. Ferner erscheint ihm die Sternsche Methode zur Beurteilung der durch Weichmachungsmittel verbesserten Nitrozellulosesacke besonders wertvoll.

E. Stern antwortet, daß es möglich ist, die Nitrozellulosesacke nach dieser Methode zu untersuchen und gewisse Schlüsse zu ziehen.

H. Heller, Magdeburg, fragt an, ob die Dispersionsverhältnisse an der Oberfläche der Filme dieselben sind wie in den tieferen Schichten, und empfiehlt, Schnitte senkrecht zur Filmoberfläche zu machen.

A. Verhein, Harburg-E.: „Sind Resinat- oder Linoleafirnis für Anstrichzwecke geeigneter?“

Ursprünglich wurden Firnis hergestellt, indem man Leinöl bei verhältnismäßig hohen Temperaturen mit Bleiglätte bzw. mit Mangansalzen behandelte. Die dabei entstehenden Metallseifen wirken als Katalysatoren bei dem Prozeß der Öltrocknung. Als man erkannt hatte, daß das Wesentliche des Firniskochprozesses die Bildung der vollkommen öllöslichen Metallseifen war, ging man dazu über, diese Metallseifen in einem gesonderten Fabrikationsgang herzustellen und sie dann einfach in warmem Leinöl aufzulösen. Man stellte ferner fest, daß nicht nur die Metallseifen der Fettsäuren, sondern auch die der Harzsäuren öllöslich sind. Weiter wurde beobachtet, daß die Trockenkraft eines Firnisses, der mit harzsauren Metallen bereitet wurde, die gleiche war, wie die eines Firnisses, der leinölsaure Trockenstoffe enthielt. Auch in den übrigen Eigenschaften der Firnisse

sowohl wie ihrer Filme wurde kein Unterschied festgestellt. Um die Verbraucherkreise gegen Übervorteilungen durch Zusatz minderwertiger Stoffe zum Firnis zu schützen, hat die Berliner Handelskammer im Jahre 1913 als Handelsbrauch festgestellt, daß garantiert reiner Leinölfirnis bis zu 5% harzsaure Trockenstoffe oder bis zu 2% leinölsaurer Trockenstoffe enthalten darf.

Vom 1. Januar vorigen Jahres an hat das Eisenbahn-Zentralamt neue Lieferungsbedingungen aufgestellt. Darin ist vorgeschrieben, daß der Firnis, der in Eisenbahnbetrieben verwendet wird, „harzfrei“ sein muß, d. h., daß er nur leinölsaurer Trockenstoffe enthalten darf.

Seit Bekanntgabe dieser Lieferungsbedingungen hat sich der Verbraucherkreise eine immer mehr steigende Unruhe bemächtigt. Man beginnt Linoleatfirnis gegenüber den bislang in der Hauptsache angewandten Resinatfirnissen zu bevorzugen. Weiter hat sich in den Fachzeitschriften des Lack- und Farbenfaches eine lebhafte Diskussion darüber entwickelt, welche der beiden Firnisarten für Anstrichzwecke geeigneter sei. Im Extrem hat dieser Kampf dahin geführt, daß manche Kreise neuerdings Resinatfirnisse geradezu als verfälscht bezeichnen. Dabei hat es an schiefen, zum Teil sogar unrichtigen Darstellungen über die Herstellung solcher Sikkative nicht gefehlt. Die Tatsache, daß Blei- und Zinkfarben mit Resinatfirnissen mitunter eindicken, läßt sich nicht ableugnen. Die Ursachen für diese Erscheinung sind bislang nicht einwandfrei festgestellt. Nach Auffassung des Referenten dürfte die beschriebene Tatsache der einzige Nachteil der Resinatfirnisse sein. Beobachtungen, daß Anstriche von Resinatfirnissen leichter reißen oder infolge Vorhandenseins freier Harzsäuren weniger haltbar sind als solche von Linoleatfirnissen, stellen unzulässige Verallgemeinerungen weniger Einzelfälle dar. Um diese Frage dem Streit der Parteien zu entziehen, erscheint es angebracht, in einer Diskussion von Fachleuten die hierüber gesammelten Erfahrungen auszutauschen und zu versuchen, die Angelegenheit objektiv zu klären.

Diskussion: Amsel, Kiel: Die Ausführungen des Vortr. waren sehr interessant. Die Tatsache, daß einige Verbraucher mit einigen Resinatfirnissen tatsächlich schlechte Erfahrungen gemacht haben, ist mit einer kurzen Handbewegung nicht aus der Welt zu schaffen. Mir scheint der Übelstand an den Resinaten selbst bzw. an deren chemischer Zusammensetzung zu liegen. Nach einem mir vorliegenden Preisverzeichnis wird harzsaures Bleimangan geschmolzen mit 2,89—5,37% Blei und 0,53—1,79% Mangan, harzsaures Bleimangan gefällt mit 11,34% Blei und 2,08% Mangan in den Handel gebracht, d. h. es gibt also Präparate, die bis zu der vierfachen Menge Blei und bis zu der vierfachen Menge Mangan enthalten. Wenn wir nun davon ausgehen, das Harz als nahezu reine Abietinsäure anzusprechen, so würde der Formel der letzteren etwa 28% Bleioxid oder etwa 8% Manganoxyd entsprechen müssen. Wenn es nun aber Resinate mit etwa 3% Blei und 0,5% Mangan gibt, so leuchtet es doch unbedingt ein, daß die letzteren Präparate neben harzsauren Metalloxyden noch sehr viel unverändertes Harz enthalten.

Bei Berücksichtigung des nahezu 50% höheren Preises der gefällten Resinate gegenüber Leinöl und des höchstens gleichen oder gar teureren der geschmolzenen Resinate wird es keinem Fabrikanten einfallen, den von der Berliner Handelskammer noch für reine Leinölfirnis zugelassenen Gehalt von 5% Resinat zu verwenden, wenn er schon mit 3% gutem Resinat normal trocknende Firnis erhalten kann. Solange also nicht gleichmäßig zusammengesetzte Resinate in den Handel bzw. zur Darstellung von Resinaten gelangen, und solange infolgedessen aus der Bestimmung von Harz und Metalloxyden nicht ein sicherer Schluß auf das Vorhandensein von freiem Harz gezogen werden kann, solange wird auch ein Mißtrauen gegen Resinatfirnisse bestehen und auch berechtigt sein. Nach heutigen Begriffen und Untersuchungsmöglichkeiten würde ein reiner, d. h. völlig harzfreier Alberdingk-Leinölfirnis, in welchem man 3% Harz auflöst, noch als reiner Firnis zu bezeichnen sein; das wäre doch ein Unding.

A. Verhein weist darauf hin, daß es sich jetzt vorläufig darum handelt, die Frage zu klären, ob ein Unterschied ist zwischen Resinat- und Linoleatfirnis. Dem Fabrikanten

liegt nur daran, dem Verbraucher das beste Produkt zu liefern.

Amsel bemerkt zu den Ausführungen des Vortr., daß die Hersteller von Leinölfirnis doch selber einen Unterschied zwischen Resinat- und Linoleatfirnis machen und verweist auf einen Prospekt einer Ölfabrik, aus dem ein solcher Schluß gezogen werden könnte.

A. Verhein weist nochmals darauf hin, daß selbstverständlich Unterschiede vorhanden sind, er betont jedoch, daß die Bestimmungen des Eisenbahnzentrals sich nach seiner Kenntnis nicht auf Untersuchungen gründen, die die Minderwertigkeit von Resinatfirnissen ergeben haben. Jedenfalls stellt er fest, daß es auch Amsel nicht gelungen ist, auch nur durch eine einzige positiv belegte Tatsache die Minderwertigkeit der Resinatfirnisse zu beweisen.

H. Heller, Magdeburg: Entscheidend ist der anstrichtechnische Versuch. Bislang fehlt ein solcher, und es ist daher unberechtigt, dem einen oder anderen Firnis a priori Vorteile oder Nachteile nachzusagen. Er schlägt vor, dem Materialprüfungsamt als unparteiische Stelle die Nachprüfung zu übertragen.

K. Würtz weist darauf hin, daß beim Deutschen Verband für Materialprüfungen der Technik ein Ausschuß für Anstrichstoffe besteht, dem er angehört und dem er, wenn die Versammlung einverstanden ist, die Angelegenheit unterbreiten wird. Er schlägt weiter vor, zur weiteren Bearbeitung einen Ausschuß zu gründen. Damit erklärt sich die Versammlung einverstanden. In den Ausschuß wurden gewählt: Stern, Verhein und Würtz.

Geschäftlicher Teil.

Der Vorsitzende erstattet einen kurzen Bericht und stellt insbesondere fest, daß die Zahl der Mitglieder im Bericht falsch angegeben ist. Die Fachgruppe hat 54 zahlende Mitglieder. Er gibt noch bekannt, daß eine Vorstandssitzung nicht stattfand. Der Kassenbericht wurde durch die Schriftführer verlesen, da der Kassierer nicht anwesend war. Aus dem Kassenbericht geht hervor, daß die Bemühungen des Kassierers insofern erfolgreich waren, als er insgesamt 270 M. aus Firmenbeiträgen und 79 M. aus Beiträgen von Einzelmännern erhalten konnte. Die Auslagen belaufen sich auf 75,80 M., so daß ein Bestand von 273,20 M. vorhanden ist. Die Nachprüfung durch die Rechnungsführer Stern und Wagner ergab die Richtigkeit der Aufstellung, dem Kassierer wurde Entlastung erteilt. Die Vorstandswahl führte zu einer Wiederwahl durch Zuruf für alle Mitglieder mit Ausnahme des Kassierers, der gebeten hat, von einer Wiederwahl Abstand zu nehmen. An seiner Stelle wurde Wagner gewählt.

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Zu Beginn der Sitzung macht der Vorsitzende davon Mitteilung, daß Geheimrat Lehne am 6. Mai seinen 70. Geburtstag gefeiert hat und die Fachgruppe ihm ihre Glückwünsche übermittelt hat. A. Buch, Berlin, überreicht Herrn Lehne im Namen seiner früheren Karlsruher Schüler ein Andenken. Weiter macht der Vorsitzende Mitteilung über die Mitgliederbewegung, den Kassenbestand und den Wunsch nach einer festen Satzung (da jetzt die Satzung einer andern Fachgruppe hilfsweise benutzt wird) und über die Anträge des ausscheidenden Kassenwarts, J. Walther, der durch Zuwahl des Schriftführers, Dipl.-Ing. Gensel, ersetzt wird. Der Mitgliedsbeitrag wird auf Vorschlag des Vorsitzenden unverändert gelassen. Neuwahlen sind nicht nötig und der Vorsitzende macht zum Schluß noch auf den Vortrag von F. Singer über kochbeständige keramische Massen aufmerksam, zu dem die Mitglieder der Fachgruppe eingeladen sind.

E. Elöd, Karlsruhe: „*Studien über Beiz- und Färbevorgänge*“. (V. Mitteilung.) Nach Versuchen gemeinsam mit L. Teichmann und E. Pieper.)

Die Theorie des Seidenbeschwerungsvorganges ist vom Vortr. bereits früher in einer ausführlichen Arbeit behandelt worden (vgl. Kolloidchem. Beihete 19, 298 [1924]). Es wurde dort auseinandergesetzt, daß bei dem Beschwerungsvorgang die Seidensubstanz durch Einwirkung der hydrolytisch freigewordenen Salzsäure chemisch verändert und andererseits dadurch das hydrolytische Gleichgewicht der Zinntetrachloridlösung zugunsten der Abscheidung von kolloiden Spaltungs-

produkten des Zinntetrachlorids ($\text{Sn}[\text{OH}]_4$, usw.) verschoben wird. Die sich schließlich bildende Zinnsäure setzt sich rein mechanisch innerhalb der Seidenfaser ab. In jüngster Zeit wurde diese Auffassung von R. O. Herzog und H. W. Gonell (Z. ang. Ch. 39, 380 [1926]) auf röntgenographischem Wege gestützt. In neuen Versuchen haben Votr. und seine Mitarbeiter als weitere Bestätigung der geschilderten Vorgänge gefunden, daß der **isoelektrische Punkt** der unbeschwert entbasteten Seidensubstanz durch den Beschwerungsvorgang sich gegen die saure Seite zu verschiebt (z. B. von $p_{\text{H}} = 5,1$ auf $p_{\text{H}} = 4,1$), wahrscheinlich werden hierbei die basischen Produkte der Intramellarsubstanz zunächst verändert. Bei allen diesen Untersuchungen handelte es sich stets um solche, die der technischen Ausführung der Seidenbeschwerung mit wässrigen SnCl_4 -Lösungen entsprachen.

Die von F. Fichter und E. Müller (Färberzg. 26, 1915) angenommene Bildung einer Molekülverbindung zwischen der Seidensubstanz und dem wasserfreien Stannichlorid in wasserfreiem Medium konnte vom Votr. nicht bestätigt werden (l. c.). Dennoch hält Fichter an dieser Auffassung fest und bearbeitet diese Frage erneut mit Reichart (Helv. chim. Act. 7, 1078 [1924]). Reichart konnte die von Müller erhaltenen Zinngehalte nicht reproduzieren, seine Werte sind geringer und schwanken auch beträchtlich. Fichter glaubt die negativen Versuche des Votr. auf die im Vergleich zu seinen Versuchen größere Menge des Waschbenzols zurückzuführen zu müssen. Demgegenüber muß festgestellt werden, daß bei konstanter Temperatur die Existenz einer derartigen Molekülverbindung wohl von der Konzentration der Komponenten abhängig ist, daß aber in den Versuchen des Votr. selbst bei weitgehender systematischer Änderung der Stannichloridkonzentration in der Lösung (Benzol oder Toluol) stets von der Konzentration unabhängig nur äußerst geringe, bzw. gar keine Stannichloridaufnahme gefunden wurde. Von einer aus der Phasenlehre bekannten sog. „Treppenkurve“, die auf eine Verbindung schließen lassen würde, konnte auch bei verschiedenen Temperaturen nichts konstatiert werden. Sowohl die Versuchsdauer, als auch die Erhöhung der Temperatur waren ohne Einfluß auf das Ergebnis. Bis zu 100° konnte bei sorgfältigem Ausschluß der Feuchtigkeit keine Aufnahme von namhaften Mengen an Stannichlorid konstatiert werden. Mit Toluol bei erhöhter Temperatur behandelte Seide erfährt auch bei Abwesenheit von Stannichlorid eine Gewichtszunahme (Adsorption?), so daß die Form der fixierten Zinnverbindung (ob Hydrat oder nicht) keineswegs einwandfrei aus der Asche und der Gewichtszunahme errechnet werden kann. Es konnte gezeigt werden, daß sie nach der Fichterschen Arbeitsweise erzielten „Beschwerungen“ nur oberflächlich und äußerst ungleichmäßig auf der Seidenfaser verteilt sind. Behandelt man solche Seiden mit Stoffen, welche das Sichtbarmachen des aufgenommenen Zinns ermöglichen, so z. B. mit Selenwasserstoff, oder färbt man solche Seiden an, so wird die ungleichmäßige Verteilung der Zinnverbindungen besonders augenfällig. Ähnlich liegt es bei der von Fichter und Reichart angegebenen Beschwerung mit Titanverbindungen. Auch diese können sehr instruktiv z. B. mit Oxydationsmitteln durch die gelbe Farbe der Titanverbindungen sichtbar gemacht werden. Auch diese sind nur lokal angereichert und „unegal“. Derartige „Beschwerungen“ können leicht wieder weggewaschen werden.

Ob sich sehr labile Zwischenprodukte bei der Zinnbeschwerung bilden, kann somit noch nicht als nachgewiesen angenommen werden. Ähnlich liegt es bei den übrigen in Betracht kommenden Elementen. Die spezifische Eignung einiger dieser Elemente in ihren Verbindungen für Beschwerungszwecke, kann zweifellos mit den diesen Verbindungen eigenen Bedingungen der kolloiden Ausflockung der entsprechenden Metallhydroxyde in Zusammenhang stehen. Erst wenn man diese Ausflockungsbedingungen (Teilchengröße der Kolloide, Säuregrad usw.) bei sonst analogen Verhältnissen für sämtliche in Frage kommenden Elemente studiert hat, wird man in das spezifische Verhalten einzelner Einblick bekommen. Diese Arbeiten sind im Gang.

Diskussion: O. Gerngross, Berlin, ist der Ansicht, es sei zweifelhaft, ob der kristalline Gerüststoff des Seiden-

fibroins den isoelektrischen Punkt soweit im sauren Gebiet habe, da der isoelektrische Punkt von Polypeptiden etwa bei $\text{pH} = 5$ liege. Es wäre zu erwägen, ob nicht die Seidenbeschwerungsmittel im Stande sind, den isoelektrischen Punkt ins saure Gebiet zu verschieben, wie dies z. B. bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Gelatine nachgewiesen wurde. E. Elöd erwidert hierauf, daß man die synthetischen Polypeptide nicht mit dem Fibroin vergleichen dürfe.

O. Gerngross, Berlin: „Über die Anwendung des ultravioletten Lichtes für die Erkennung und Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen“.

I. Die Fluoreszenz der Lösungen künstlicher Gerbstoffe.

Während sämtliche von dem Votr. mit seinen Mitarbeitern N. Bán, G. Sándor und K. Tsou untersuchten wässrigen, natürlichen pflanzlichen Gerbstoffextrakte gar nicht oder nur sehr schwach bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht fluorescieren, zeigen die wichtigsten künstlichen Gerbstoffe: Neradol ND, Neradol FB, Ordoval G (Sorbanol), Ordoval 2 G, Gerbstoff F (Leukanol), Gerbstoff FC, Gerbstoff G 3, Ewol, Carbatan special, Calnel B, Calnel P, Diatan CC und Diatan OO, Tanesco, Gerbstoff Dr. Kárpáti, Deka-Extrakt, Bleichdeka, Embasol, Sulfitecelluloseablauungen Queol, Queol D, Hansa und Saxonie eine außergewöhnlich starke und meist in verschiedenen charakteristischen Färbungen leuchtende Fluoreszenz. Die Erscheinung ist in Verdünnungen von 1:100 000, ja bei den meisten der genannten Präparate in noch geringerer Konzentration sehr deutlich sichtbar. Neradol D, Maxyntan, Prytan, Gerbstoff W, Gerbstoff HF, der Holzkohle-, Humus- und Resorcin-gerbstoff der BASF, Clarez F, Clarez O, Cortannol, Corinal, Nerathan zeigen die Fluoreszenz nicht. Natürliche Gerbstoffe besitzen in Gemischen mit den künstlichen fluoreszierenden Gerbstoffen ein beträchtliches Auslöschungsvermögen für die Fluoreszenzerscheinung, doch sind selbst 10–20% der künstlichen Beimengungen in fast allen Fällen noch mit absoluter Sicherheit durch ihre Fluoreszenz erkennbar.

II. Über Fluoreszenzerscheinungen bei natürlichen Gerbstoffen.

Von etwa 80 bis jetzt untersuchten verschiedenen natürlichen Gerbstoffen zeigen in wässriger Lösung nur Quebracho und Tizera sehr schwach gelbgrüne, Fichten- und Malettorinde schwach blauviolette, Donga extrakt stärkere rötlich fahle Fluoreszenzen, die aber mit denen künstlicher Gerbstofflösungen nicht zu vergleichen sind. Alkalische Reaktion, welche die Quebracho- und Tizerafluoreszenz so gut wie ganz unterdrückt, ruft jedoch in Fichte und Maletto eine stark grüne, bei Donga eine stark orange Fluoreszenz hervor. Die Reaktion ist bei den letztgenannten drei Extraktten so deutlich, daß sie für ihre Erkennung geeignet ist. Die von Meunier und Bonnet¹⁾ entdeckte, stark gelbe Fluoreszenz, die an Faserstoffen, besonders Kunstseide, beim Eintauchen in Quebracho und Tizera entsteht, tritt, wenngleich schwächer, auch bei Mimosa auf. Dahingegen fluorescieren Cellulosefasern, vor allem Watte, prachtvoll violett beim Tränken mit Fichten- und Malettorinden-Extrakten, während zwei aus U. S. A. direkt bezogene Hemlockrindenextrakte schwach violette, ein von der B. A. S. F. erhaltenen Hemlockextrakt hingegen schwach gelbe Faserfluoreszenz erzielen. Auch verschiedene Kastanien-, Eichen- und Mangroveextrakte der Industrie geben verschiedene ausfallende schwache Fluoreszenzen, während solche im Laboratorium aus den Gerbstoffen erzeugte Extrakte die Erscheinung überhaupt nicht zeigen. Durch Mischen von Tizera bzw. Quebracho (gelb) mit Fichte (violett) entsteht eine leuchtend weiße Fluoreszenz.

Sulfitecelluloseablauungen zeigen in wässriger Lösung beim Alkalischmachen den auffallenden Farbenumschlag von blau nach grün wie Fichte und Maletto. Eine leichte Unterscheidung ist jedoch außer durch die Procter-Hirstsche Reaktion dadurch gegeben, daß die violette Fluoreszenz an Watte bei den Zell-

¹⁾ C. r. de l'Academie des sciences 180, 2038 [1925].

stoffablaugen kaum in Erscheinung tritt und überdies sehr leicht mit Wasser abwaschbar ist. Auch Lärchenrinde enthält den violett fluoreszierenden Stoff, während Kiefer- und Tannenrinde ihn so gut wie nicht besitzen. An Lärchen- und Fichtenstämmen tritt die Fluoreszenz beim Abschälen der toten Rinde in der lebenden sekundären Rinde mit überraschender Pracht bei der Bestrahlung in Erscheinung. Über seine Natur ist einstweilen zu sagen, daß er offenbar nichts mit Lignin und dessen Abbauprodukten zu tun hat, da er nicht im Holze vorkommt und z. B. schon ganz kurzes Schütteln von 20 g junger wie alter Fichten- und Malettorinde mit 100 Teilen Wasser von Zimmertemperatur genügt, um mit dem so entstandenen wässrigen Extrakt die außerordentlich starke Fluoreszenz an Watte hervorzubringen, die käufliche konzentrierte Fichte- und Malettorinden auszüge in Verdünnung von 1:1000 erzeugen. Der violett fluoreszierende Stoff wird nur locker an Hautpulver gebunden, so daß man durch Entgerbung der betreffenden Extrakte den Gerbstoff von dem Fluoreszenzstoff trennen kann. Die Fluoreszenz wird von Watte aus wässriger Lösung irreversibel festgehalten.

Vortr. demonstriert während seiner Ausführungen mit Hilfe einer Quecksilber-Quarzlampe, deren visibile Strahlen durch ein Filter zurückgehalten sind (Analysen-Quarzlampe der Quarzlampe-G. m. b. H., Hanau), die Fluoreszenzerscheinungen, die weithin sichtbar, sich prachtvoll für Vorlesungszwecke eignen und berufen sein dürften, als diagnostische Mittel in der Gerbereichemie noch eine wichtige Rolle zu spielen, da Erkennung und Unterscheidung der Gerbstofflösungen bisher vielfach große Schwierigkeiten boten.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Heuser, Robl, Tosen, Mezger, Main, Schöll, Würth und Meyer. Meyer fragt, ob die Quarzlampe auch dazu benutzt werden kann, den Bleichgrad von Zellstoffen, Leinen- und Baumwollwaren zu bestimmen.

Robl fragt, ob es möglich ist, daß der lila fluoreszierende Stoff in einer Beziehung zum Äsculin steht.

Mezger macht darauf aufmerksam, daß neuerdings Kögel, Karlsruhe, sehr gute Erfolge erzielte mit einer verbesserten Ultralampe, die von Zeiß geliefert wird und die mittels eines Quarzprisma einzelne bestimmte Wellenlängen nacheinander durchzuprobieren gestattet. Bei genügend langer Bestrahlung erzielt man so manchmal besondere Erfolge.

E. Heuser fragt, ob die Fluoreszenzmethode auch zur Unterscheidung der Faserstoffe benutzt werden kann, z. B. könnte er sich denken, daß man natürliche Seide von den andern Kunstseidearten unterscheiden könnte.

Auf diese Fragen antwortet der Vortr., daß das Äsculin der fluoreszierenden Stoffe der Rosskastanie, ebenfalls geprüft worden sei. Dieser Stoff ist nicht identisch mit dem aus Fichten, Maletto und Lärchen, er zeigt ganz andere Lösungsverhältnisse und gar keine Fluoreszenz. Die verschiedenen Faserstoffe zeigen sehr verschiedene Absorptionsvermögen in Quebracho. Überhaupt fluorescieren die Fasern an und für sich verschieden.

A. Lehne, Planegg b. München: „Bericht über die Arbeiten des Arbeitsausschusses der Echtheitskommission“.

Der Arbeitsausschuß hat in Frankfurt a. M. Ende vorigen Jahres und am 20. März d. J. die in den Sitzungen während der Hauptversammlung in Nürnberg beschlossene Ausarbeitung der Prüfung der Echtheit gefärbter Seide eingehend beraten. An der Sitzung beteiligten sich: Lehne (als Vorsitzender), Krais (als Schriftführer), Beil, Feubel, Immerheiser, Jöest, Hansmann, Löwenthal, Meyer, Waller. Verhindert waren: Haller und Hömberg.

Prof. Dr. Brass, Reutlingen, wurde zum Arbeitsausschuß zugewählt.

Krais berichtete über verschiedene Mitteilungen und Anregungen der Society of Dyers and Colorists in Bradford und der schwedischen Svenska Färgareförbundet. Bei der Ausprache wurde festgestellt, daß zunächst von einer gemeinsamen Ausarbeitung von Echtheitsnormen mit ausländischen Vereinigungen keine Förderung zu erwarten sei, wenn es auch zweifelsohne sehr wertvoll sein würde, wenn unsere Normen internationale Geltung bekämen. Dadurch würde besonders dem deutschen Färber, der ans Ausland liefert, seine Arbeit außerordentlich erleichtert. Es wurde beschlossen weitere

Außenungen der Society of Dyers and Colorists abzuwarten und dann endgültig Stellung zu nehmen.

Direktor Teufel vom Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung (A. w. F.) ist an die Echtheitskommission seinerzeit herangetreten mit dem Ersuchen, Normen für die Echtheitseigenschaften bestimmter Gattungen von Textilfertigwaren festzustellen. Der Arbeitsausschuß ist einstimmig der Auffassung, daß die Aufstellung solcher Normen auf große Schwierigkeiten stoßen wird, und daß man abwarten wolle, welche Grundlagen für diese Arbeiten von dem A. w. F. ihm an die Hand gegeben werden.

Die Aufgabe, die dem Arbeitsausschuß bei den letzten Sitzungen in Nürnberg übertragen wurde, Typen und Normen für beschwerte und unbeschwerte Seide aufzustellen, ist von den Mitgliedern sehr eingehend im Verlaufe des letzten Jahres bearbeitet worden. Die Mitglieder standen durch Vermittlung des Vorsitzenden in regem schriftlichen Verkehr und die mündliche Erörterung zahlreicher Einzelfragen in den Frankfurter Ausschußsitzungen führte in erfreulicher Weise zu Verständigung über einzelne strittige Punkte.

Krais erhielt den Auftrag, die bis jetzt ausgeführte Normungsarbeit der Echtheitskommission zusammenzustellen, und zwar in der Weise, daß die Prüfungen der Färbungen für Baumwolle, Wolle und Seide je für sich angeführt werden.

Lehne ist deshalb sofort mit dem Verlag Chemie, der die 2. Auflage verlegt hat, behufs schleunigster Herausgabe der 3. Auflage in Verbindung getreten. Der Verlag hat in entgegenkommender Weise die Drucklegung des Berichtes so beschleunigt, daß er bei der Jahresversammlung des Vereins deutscher Chemiker bereits vorgelegt werden konnte.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Rassow, Elöd und Beil. Es wird hauptsächlich über die Frage der Schweißechtheitsprüfung gesprochen, und man kommt zu der Ansicht, daß es am besten bei der von der Kommission vorgeschlagenen Prüfung belassen wird. B. Rassow fordert die Fachgruppe auf, der Echtheitskommission den herzlichsten Dank für ihre mühevolle und erfolgreiche im In- und Auslande anerkannte Arbeit auszusprechen (lebhafter Beifall). B. Rassow verbindet mit dem Dank die Hoffnung, daß die Echtheitskommission auch recht bald an die Bearbeitung des besonders wichtigen Problems der Kunstseide einschließlich Acetatseide herangehen möge.

K. Brass, Stuttgart-Reutlingen: „Über die Autoxydation von Schwefelschwarzfärbungen“.

Die Frage der geminderten Beschaffenheit von mit Schwefelfarbstoffen gefärbter Baumwolle, von der eine umfangreiche Literatur Zeugnis ablegt, ist heute dahin aufgeklärt, daß das Schwefelnatrium keine schädigende Wirkung ausübt, und daß die in schadhaft gewordenem Material stets aufgefundene Schwefelsäure entweder aus dem Farbstoff mechanisch anhaftendem Schwefel oder aus von seinem Molekül abgestoßenen Schwefel stammt. Der Vortr. berichtet über den Beginn einer Untersuchung, die zur Klärung und Nachprüfung der noch immer beunruhigenden Frage aufgenommen wurde.

Es wurde zu diesem Zweck während eines Zeitraumes von 66 Wochen der Verlauf der Bildung von Schwefelsäure auf zwei schwarzen Baumwollgarnen verfolgt, die nach Herkunft, Färbung und Lagerung verschieden waren. Man untersuchte ägyptische und amerikanische Baumwolle, einfach gefärbt, nachchromiert und gesieft, luftig und dicht gelagert. Die Bestimmung der Schwefelsäure erfolgt durch Behandlung mit siedendem Wasser und Fällung als Bariumsulfat. Genügend langes Auslaugen mit kaltem Wasser führt zu denselben Resultaten. Titrimetrische Bestimmung ist wegen der großen Verdünnungen nicht empfehlenswert. Die Arbeitsmethodik bestand darin, daß man am Anfang in allen Teilen den Gehalt an Schwefelsäure, den „Säurewert“, bestimmte und hierauf die Baumwolle lagern ließ. Nach bestimmten Zeitabschnitten wurden jeweils nicht nur die Säurewerte des unberührten, gelagerten Materials ermittelt, sondern auch die Säurewerte von jenen Teilen bestimmt, die schon früheren Bestimmungen gedient hatten, also schon ein oder mehrere Male mit siedendem Wasser behandelt worden waren.

Die Ergebnisse von 90 Bestimmungen sind tabellarisch und graphisch zusammengestellt. Ägyptische Baumwolle zeigt eine stetige Zunahme des Säurewertes, die anfangs sehr

rasch erfolgt und nach 15 Wochen schon 50% des Anfangswertes beträgt. Nun wird der Anstieg langsamer, die Kurven flacher, nach 66 Wochen scheint der Maximumsäurewert erreicht und damit die Oxydation der Hauptmenge des leicht oxydierbaren Schwefels (des adsorptiv festgehaltenen) beendet zu sein. Bei öfter ausgelaugtem Material ist ein Absinken der Säurewerte festgestellt worden, bis zu einem schließlich konstant bleibenden Minimumsäurewert, der wahrscheinlich dem schwer oxydierbaren (chemisch gebundenen) Schwefel entspricht. Die Oxydation des Schwefels ist ein katalytischer Prozeß, der durch Oberflächenwirkung der gefärbten Cellulosefaser beschleunigt wird. So findet man bei amerikanischer Baumwolle häufig einen unstetigen Verlauf der Bildung der Schwefelsäure, weil ihre Fasern eine ungleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit und deshalb verschiedene katalytischen Wirkungswert besitzen. Der stetige Verlauf der Bildung der Schwefelsäure in Makobaumwolle hängt mit ihrer gleichmäßigen Oberflächenbeschaffenheit (stets gleicher katalytischer Wirkungswert zusammen). Sehr deutlich ergeben die Säurewerte den günstigen Einfluß der Nachbehandlung mit Bichromat, denn sie sind bei nicht-chromierter schwefelschwarzer Baumwolle bedeutend höher als bei chromierter. Das Bichromat entfernt also schon einen großen Teil des leicht oxydierbaren Schwefels durch Oxydation. Dagegen scheint durch das Seifen der Dispersitätsgrad des Farbstoffes und damit die wirksame Oberfläche der gefärbten Faser ungünstig beeinflußt zu werden, denn die Säurewerte steigen in schwefelschwarzer Baumwolle, die chromiert und darauffhin gesieft wurde stärker an, als wenn das Seifen unterlassen wurde. Zum Schluß wurden einige Richtlinien für die Praxis gegeben.

An dem Vortrag folgenden sehr lebhaften *Diskussion* beteiligten sich die Herren Krais, Lehne, Kerteb, Elöd, Binz, Heuser, Warburg, Siebert und Lindner. Krais fragt, wie hoch der Säuregrad sein müsse, damit man eine Schädigung der Baumwolle gewärtigen müsse. (Antwort: etwa 0,2%). Lehne fragt, ob eine Behandlung mit Schwefelnatrium an sich zu einer Bildung von Schwefelsäure führen könnte. (Antwort: hierdurch wird die Festigkeit nur erhöht). Kerteb glaubt nicht, daß Seifen schaden könne, da jede alkalische Behandlung als Schutz wirke. Jedenfalls könne man sehr rasch durch Belichtung prüfen, ob die Färbung haltbar sein werde oder nicht. Dadurch habe man gefunden, daß geringe Mengen von Kupfer genügten, um die Zerstörung außergewöhnlich stark zu beschleunigen. (Antwort: Die Einwirkung des Kupfers ist lange bekannt. Das Alkali wird in der Wäsche entfernt und kann daher nicht mehr schützend wirken). Elöd fragt, ob es sich um eine Autoxydation im eigentlichen Sinne handle oder nicht vielmehr um eine katalytische Oxydation. (Antwort: Der Ausdruck Autoxydation ist nicht ganz wörtlich zu nehmen, es handelt sich sicher um katalytische Vorgänge. Auch auf Glasplatten ausgebreitete fein verteilte Farbstoffe zeigen die Oxydationserscheinungen). A. Binz fragt an, ob es sicher Schwefelsäure und nicht etwa durch Oxydation gebildete Sulfonsäuren seien, was hier eine Rolle spielt. (Antwort: Es handelt sich sicher um Schwefelsäure. Dies ist schon öfters und vor Jahren geprüft worden).

E. Heuser fragt, ob sich nicht irgendein Weg finden ließe, eine Speicherung des Alkalins auf der Faser zu bewerkstelligen. (Antwort: Dies ist bis jetzt nicht gelungen, als bestes Mittel hat sich die Behandlung mit siedendem Wasser erwiesen). Elöd fragt, ob nicht in der feinen Verteilung des schwefelhaltigen Materials auf große Oberflächen die Ursache der Beschleunigung der Säurebildung zu suchen sei, denn dann müßte z. B. auch Glaswolle die Reaktion in diesem Sinne beschleunigen. In diesem Falle könnte man aber nicht von einer Autoxydation im engeren Sinne sprechen. (Vgl. die vorherige Antwort.)

O. Warburg fragt, ob Schwefelfarbstoffe, die von schweren Metallen gereinigt sind, noch Autoxydation zeigen. (Antwort: Dies ist jetzt gerade bei uns in Arbeit und Vortr. möchte hierüber noch nicht zuviel sagen.)

Fachgruppe für Photochemie und Photographie.

Geschäftliche Sitzung. Der Vorstand bleibt unverändert. Fachgruppenbeiträge sollen nicht mehr erhoben und die ge-

ringfügigen Auslagen für Porto usw. dem Schriftführer von der Geschäftsstelle zurückgestattet werden.

W. Urban, Berlin: „Über eine Methode zur exakten Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit und Lichtstärke von Blitzlichtpulver“.

Bisher konnten Brenndauer und Intensität nur getrennt bestimmt werden. Es wurde ein Apparat konstruiert, der beides gleichzeitig und exakt zu messen gestattet. Er besteht aus einer Walze von bekanntem Umfang, die mit bekannter Geschwindigkeit in einem lichtdichten Gehäuse rotiert; an der Stirnwand befindet sich ein Schlitz, der in elf Felder geteilt ist, von denen das erste offen, die folgenden mit geschwärzten Filmstreifen in steigender Schwärzung bedeckt sind. Die Walze wird mit lichtempfindlichem Material (Papier oder Film) bespannt. Während dieses am Schlitz vorbeigleitet, wird das Blitzpulver abgebrannt. Nach dem Entwickeln und Fixieren zeigt das Registriermaterial geschwärzte Streifen von verschiedenen Längen, den längsten an der Stelle des ersten Feldes. Aus seiner Länge wird die Brenndauer berechnet; aus der Anzahl und Länge der anderen Streifen kann die in jedem Moment erreichte Lichtstärke und die Gesamtintensität errechnet werden. Die Empfindlichkeit des benutzten Registriermaterials wird im selben Apparat mit Lichtquellen von bekannter Kerzenstärke ermittelt, so daß die Werte für Blitzlicht in MKS angegeben werden können. Kontrollbestimmungen mit verschiedenartigem Negativmaterial ergeben Übereinstimmung. Die hauptsächlichen Versuche werden beschrieben, und an Beispielen wird die Berechnung der Resultate vorgeführt; es wird gezeigt, daß die von Blitzlichtpulver erzeugte Intensität Werte erreicht, die über die Intensität des Sonnenlichts hinausgehen. Der praktische Wert des Apparats besteht darin, daß er eine einwandfreie Prüfung von Blitzlichtmischungen bezüglich der Brenndauer und Intensität ermöglicht.

H. H. Schmidt, München: „Die photochemischen Prozesse bei den Silberhalogeniden“.

Bei den Silberhalogeniden hat man die Möglichkeit, durch stufenweise Substituierung (gegenseitige Ersetzung der Halogene) alle Übergänge von der heteropolaren zur homöopolaren Bindung mit den Extremen Silberchlorid und Silberjodid zu erhalten. (Z. f. wiss. Phot. 23, S. 201.) Die dabei auftretenden Mischkristallbildungen, die inzwischen von Wilsey (Journal Franklin Inst. 200, 739, 1925), nachdem sie vom Vortr. bereits theoretisch behandelt wurden (loc. cit. S. 210), röntgenspektroskopisch untersucht wurden, lassen sich spektroskopisch bestätigen und wegen der Empfindlichkeit der letzteren Methoden auf Veränderungen des äußeren Elektronbaues vertiefen. So zeigt sich, daß bei Kristallen bis zu 50% Silberjodid das Jodion in das Silberbromidgitter unter Erweiterung des Gitterabstandes (Wilsey) aufgenommen wird, während Mischkristalle von 50% bis etwa 90% Silberjodid eine bisher nicht beobachtete Zweiteilung des Spektrums ergeben. An ein schwach ausgebildetes Silberjodid-Spektrum schließt sich sprunghaft und ohne Übergang ein gleichmäßig ausgebildetes, weder dem Silberjodid, noch dem Silberbromid, sondern den Mischkristallen angehöriges bis etwa 540 $\mu\mu$ reichendes Spektrum an. Die normale Empfindlichkeit des Bromsilbers bis etwa 440 $\mu\mu$ verschwindet. Ähnliche Verhältnisse herrschen nur noch ausgeprägt auch bei Chlorjod-Mischkristallen. Das über das Silberjodid-Spektrum hinausgehende Spektrum kann weder dem Silberchlorid noch dem Silberjodid zugeordnet werden. Weitere Aufklärungsversuche sind im Gange und behalten wir uns die Arbeit auch in röntgenspektroskopischer Hinsicht vor. Im Zusammenhang damit wird auf die Farbe, die Erscheinungen der Reifung hingewiesen und die vom Vortr. aufgestellte Theorie der Reifung (Loc. cit.) diskutiert. Analytische Arbeiten haben weiter ergeben, daß sich in den Kristallen nicht nur Halogene gegenseitig ersetzen können, sondern, daß außer dem Silber andere Kationen z. B. Kalium, Natrium, Ammonium, in das Gitter aufgenommen werden. Der sogenannte Bromfaktor (Äquivalente Brom / Äquivalente Silber) erscheint von den Darstellungsmethoden, Jodgehalt usw. abzuhängen. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Die optische Sensibilisierung von Halogensilberschichten

wird in Fortsetzung von Arbeiten von Eder (Beitrag z. Photochemie, Bd. III, S. 35) und Fajans (Z. f. Elektrochem. 23, 495 [1923]; Z. f. Physik 23, 1 [1924]) als Silbersalzbildung bei sauren Farbstoffen (am Gitter bildet sich z. B. Silber-Erythrosinat) und als Metallhaloidfarbstoffverbindung bei basischen Farbstoffen erkannt. Das Spektrum, der durch Metallhaloide umgelagerten Farbstoffe und der Silbersalze derselben, stimmt mit dem Sensibilisierungsspektrum überein. Die Diskrepanz zwischen Absorptions- und Sensibilisierungsspektrum hat damit eine experimentelle Deutung gefunden. Auch die Desensibilisatoren erleiden ebensolche Umlagerungen. Es ist nötig, die Umkehrerscheinungen bei angefärbten Silberjodidschichten von der Desensibilisierung von Silberchlorid und Silberbromid zu trennen. Desensibilisierung scheint der Anfang zur Sensibilisierung. Die Oxydationstheorie von Lüppoco-Cramer ist zu revidieren. Hinweise auf das Verhalten sensibilisierter, desensibilisierter und Jodsilber-Ausbleichschichten gegen Wasser.

Diskussion: Ollendorf. Bei hohen AgJ-Mengen wird das Spektrum neben der Eigenempfindlichkeit des AgBr-AgJ-Mischkristalles auch noch durch eine Schirmwirkung des AgJ charakterisiert.

H. Simmich, Berlin: „Versuche mit der Agfa-Farbenplatte“.

Eine Hauptschwäche der Autochromplatten liegt, neben der Unmöglichkeit, in einfacher Weise eine Papierkopie herzustellen, in der Tatsache, daß jede Aufnahme nur ein Durchsichtsbild liefert. Zur Herstellung von Duplikaten ist vorgeschlagen worden, die Aufnahme in natürlicher Größe in der Durchsicht wiederum zu photographieren, ferner hat Lumière einen kastenförmigen Kopierapparat angegeben, an dessen Rückwand sich das zu kopierende Bild und dahinter eine unbelichtete Farbenplatte befindet, während vor der in der Vorderwand angebrachten Öffnung ein Stück Magnesiumband abgebrannt wird. Das erste Verfahren ist nicht einfach genug, das zweite muß ziemlich unscharfe Bilder liefern, da es mit zerstreutem Licht arbeitet. Wenn man aber diesen Fehler zunächst mit in Kauf nimmt, so ist der Lumière'sche Kopierapparat unnötig und man kann einen einfachen Kopierrahmen verwenden. Als Lichtquelle verwendet man zweckmäßig Agfa-Blitzlichtpulver, da man bei der Verwendung desselben kein Kompensationsfilter benötigt und durch einfaches Abwiegen die Lichtstärke genau dosieren kann. Bei einem Abstand von 3 m braucht man für eine normale Farbenaufnahme etwa 0,3 g Blitzlicht. Trotz der großen Entfernung der Lichtquelle wird die Kopie aber noch sehr unscharf. Dieser Fehler könnte beseitigt werden, wenn die Agfa sich entschließen würde, für Kopierzwecke Planfilms mit Farbenschicht herzustellen. Solange dies nicht der Fall ist, kommt man nur weiter, durch Zwischenschaltung eines Linsensystems. Praktisch kann dazu jede Kamera, besser aber ein Vergrößerungsapparat dienen, da man in diesen bequem die beiden Platten übereinander einlegen kann. Bei einer Lichtstärke von f:16 und einem Abstand der Lichtquelle von der Linse = 50 cm braucht man etwa 6 g Blitzlicht. Auf diese Weise erhält man Kopien, die aber in bezug auf Schärfe und Brillanz der Farben an das Original nicht ganz heranreichen, was mit der doppelten Rasterung zusammenhängt.

Es liegt nun der Gedanke nahe, statt der zweimaligen Umkehrung der Bilder, wenn eine Vervielfältigung beabsichtigt ist, sogleich bei der Aufnahme gewissermaßen ein Negativ, nämlich ein Bild in den Komplementärfarben zu schaffen, indem nicht umgekehrt, sondern ausfixiert wird, und beim Kopierprozeß genau so zu verfahren. Man muß dann bei der Aufnahme ein blaugrünes Filter statt des Orangefilters verwenden, um die zu hohe Blauempfindlichkeit der Platte auszugleichen. Geschieht dies nicht, so erhält man ein vollkommen grünstichiges Bild. Von diesem, zwar die richtigen Komplementärfarben aufweisenden „Negativ“ läßt sich jedoch kein „Positiv“ in den Naturfarben herstellen, da auch durch ein dichtes Blaugrünfilter der starke Grünstich nicht kompensiert werden kann.

R. Jahr, Dresden: „Wie verhält sich die Farbenempfindlichkeit von Emulsionen derselben Art, aber mit verschiedenem Jodsilbergehalt, zueinander“.

Um zu versuchen, wie sich Emulsionen, in gleicher Art hergestellt, aber mit verschiedenem Jodsilbergehalt mit dem

selben Sensibilisator (Erythrosin), orthochromatisieren lassen, wurden fünf Emulsionen mit übereinstimmendem Bromsalz-, Gelatine-, Wasser- und Silber-Nitrat-Gehalt hergestellt: 1. ohne Jodsalz, 2. 1 g Jodkalium, 3. 2 g auf je 100 g Silbernitrat, 4. 3 g auf je 100 g Silbernitrat, 5. 4 g auf je 100 g Silbernitrat.

Die Emulsionen wurden in vollkommen gleicher Weise gemischt und bis zu Ende weiter behandelt. Es ergab sich, daß die Emulsionen ohne jeden Jodsilbergehalt der Sensibilisierung am leichtesten zugängig sind. Bei höherem Jodsilbergehalt als 2 % scheint die Sensibilisierung merklich geringer zu werden. Bei 4 % hat die Empfindlichkeit und Dichtigkeit der Platten derart abgenommen, daß für allgemein praktische Zwecke (abgesehen von gewissen Spezialfällen) Emulsionen mit so hohem Jodgehalt wohl nicht mehr für farbempfindliche Platten verwendet werden.

Die Versuchsreihe wurde wiederholt und es ergaben sich dieselben Resultate:

Sensitometeraufnahmen mit Chapman Jones Plate Tester, mit Eder-Hecht Vergleichssensitometer, sowie Porträtaufnahmen mit Farbentafel und Aufnahmen der von Höchst herausgegebenen Farbentafeln wurden vorgelegt.

R. Jahr, Dresden: „Etwas über die Lichthofffreiheit der verschiedenen im Handel befindlichen Hauptsorten lichthofffreier Platten“.

Nach einem ganz kurzen Überblick über die Geschichte der lichthofffreien Platten wurden die verschiedenen hauptsächlichsten Arten dieser Plattensorten erwähnt: a) hinterstrichene Platten, b) Platten mit rotgefärbter Zwischenschicht, c) Platten mit brauner Zwischenschicht, d) sogenannte Doppelschichtplatten, d. h. Platten, bei denen eine sehr unempfindliche undurchsichtige Emulsion auf das Glas gegossen und darauf diese Platte mit der hochempfindlichen Schicht präpariert wurde.

Es wurde die Höhe des Lichthofschutzes der einzelnen Plattenarten verglichen, dann die Mißstände und die Vorteile der einzelnen Präparationen bei der praktischen Verarbeitung (wie z. B. Verminderung der Empfindlichkeit oder Verlangsamung der Entwicklung, Fixierung, Wässerung und Trocknung, Schwierigkeit der Beurteilung der Dichte beim Entwickeln im Dunkelraum usw.) dargelegt.

Schließlich wurde noch erwähnt, daß in letzter Zeit in photographischen Vereinen und in der Fachpresse wiederholt darauf hingewiesen wurde, daß man ebenso, wie man mit orthochromatischen Platten durch Überkorrektion unrichtige, dem Objekt an Abstufung der Dichtigkeit und der Tonwerte nicht entsprechende Negative hervorbringen kann, so auch durch Überkorrektion der Lichthöfe Aufnahmen, die dem, was das Auge sieht, nicht entsprechen, erzielt werden und daß völlige Lichthofffreiheit nur in gewissen Fällen, wo die Aufnahme sozusagen als Dokument dienen soll, anzustreben ist.

Diskussion: Ollendorf bemerkte, daß bei dem Dunkelkammerlicht die Durchsichtigkeit der Platten mit brauner Zwischenschicht ebenso gut ist wie die der Platten mit roter Schicht.

Fachgruppe für Wasserchemie.

In der Gründungssitzung am 27. Mai 1926, 5 Uhr nachmittags, im Botanischen Institut der Universität in Kiel waren 71 Teilnehmer anwesend, darunter vom Vorstande des Vereins deutscher Chemiker Prof. Dr. Stock und Generalsekretär Dr. Scharf.

In der Eröffnungsrede führte H. Haupt, Bautzen, folgendes aus:

Eine neue Fachgruppe soll in den großen Rahmen des Vereins deutscher Chemiker eingefügt werden, um die Fragen der Wasserchemie im gegenseitigen Austausch der Fachgenossen im weitesten Sinne zu fördern. Als Herr Bach, Essen, und ich im Jahre 1909 am 7. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London teilnahmen und dort eine Fülle von hochinteressanten Vorträgen von Chemikern und Gesundheits-Ingenieuren, von Bakteriologen und Medizinern anhörten und aus den regen, sich anknüpfenden Aussprachen ersahen, wie anregend und fördernd gerade ein solcher Gedankenaustausch war, da faßten wir, draußen, nach Besichtigung der schönen Kläranlage von Hampton, den Entschluß, die deut-

schen, an Wasserfragen aller Art interessierten Kollegen ebenfalls in irgendeiner Form zusammenzuführen.

Man wird vielleicht in manchen Kreisen meinen, daß bereits Gelegenheit genug in Deutschland gegeben sei, um die Wasserfachleute zu vereinigen, aber es will mir doch scheinen, als ob die Arbeitsprogramme der bestehenden Verbände, so z. B. des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner, der Vereinigungen von Hygienikern, des Vereins für Wasser- und Gaswirtschaft sich weit in der Hauptsache mit anderen Aufgaben befassen, als sie uns, den Einberufern dieser Versammlung, den Kollegen Bach, Essen, Splitterber, Wolfen, Merk el, Nürnberg, und mir bei unseren Vorberechungen im Vorjahr in Nürnberg vorschwebten. Es fehlt, wenn wir von den führenden amtlichen Stellen, so der Landesanstalt für Wasserhygiene absehen, an einer Stelle, wo sowohl die Trinkwasserversorgungsfragen, die Aufbereitung von Oberflächenwasser für Zwecke der Gemeinden und Industrie, die an Bedeutung ständig immer mehr zunehmende Aufbereitung des Kesselspeisewassers und die noch so sehr im Fluß befindlichen Abwasserbeseitigungsfragen sowie besonders die so wichtigen, dem Chemiker besonders naheliegenden Fragen der Methodik der Wasseruntersuchung gemeinsam behandelt und besprochen werden können.

Wie in anderen Ländern, ich erinnere namentlich an England und an die Vereinigten Staaten, beanspruchen mit Recht die Chemiker ihren Anteil an dem eben gekennzeichneten großen Arbeitsgebiet. Nicht etwa, daß sie dem Mediziner seinen Anteil streitig machen und sich in dessen Kompetenzen einmischen wollten, nicht etwa, daß sie dem Tiefbau-Ingenieur in die Fragen der zweckmäßigsten Konstruktion seiner Wasserbauten, in die Fragen der Stabilität u. dgl. hineinreden wollten! Nein, im Gegenteil, uns kommt es gerade auf Zusammenarbeit mit den Medizinern und ganz besonders mit den Ingenieuren an, um im gegenseitigen Meinungsaustausch den Fortschritt auf den genannten Gebieten der Wasserfragen zu fördern. Dies soll allezeit in selbstloser Hingabe an diese Aufgabe erfolgen, wie dies ja ein Kennzeichen jeder wahren, wissenschaftlichen Arbeit ist.

Wie außerordentlich fruchtbringend gerade die Zusammenarbeit der verschiedenen Sachverständigen auf dem Wassergebiet sich in den letzten Jahren im Auslande gestaltet hat, davon geben die prachtvollen Berichte der Conference on Sanitary Engineering, die 1924 in London die europäischen Abwasserfachleute mit den führenden amerikanischen Kollegen zusammenführte, Aufschluß. Eine weitere Frucht solcher intensiver, jahrelanger kollegialer Zusammenarbeit ist das Werkchen, welches die amerikanischen Chemiker in Gestalt des Buches „Normal-Methoden in der Wasseruntersuchung“ durch die hierzu gebildete Kommission haben herausgeben lassen und zahlreiche andere, von Kommissionen herausgegebene Werke, die den neuesten Stand der Erfahrungen zusammenfassen.

Wenn wir auch ohne weiteres zugestehen müssen, daß wir auf einem Grenzgebiet arbeiten, bei dem in vielen Fragen dem Tiefbau- und Maschinen-Ingenieur der stärkste Einfluß zusteht, so kann andererseits dieses ganze Gebiet doch heutzutage unmöglich der Mitwirkung des Chemikers entbehren, der bereits so viel für dessen Fortschritt getan hat. Nicht nur die ständige Überwachung der größeren und kleineren Wasserversorgungen, sondern auch die Fragen der zweckmäßigsten Enteisung und Entmanganung, der Entsäuerung und Entgasung, des Rostschutzes und des Schutzes der Wasserbauwerke stellen immer neue Anforderungen an den Chemiker. Er muß die bereits gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse vertiefen und erweitern Hand in Hand mit dem Ingenieur. Die Fortschritte in der Kolloidchemie beginnen sich wirksam zu erweisen in der Filtrationstechnik, die so wichtig für die Aufbereitung städtischen und industriellen Brauchwassers ist. Noch viel unentbehrlicher ist die chemische Arbeit bei der ständig an Bedeutung gewinnenden Kesselwasseraufbereitung. Die zahlreichen Arbeiten von Splitterber, Tillmans, Gluud, Draise und vieler anderer sind allen bekannt und erbringen wohl den unangreifbaren Beweis, daß hier die chemische Arbeit die von der Praxis gestellten Fragen gelöst hat und noch löst.

Was endlich die Fragen der Abwasserreinigung angeht, so

ist man längst einig darüber, daß sie mit den grobchemischen Methoden, wie sie vor dreißig bis vierzig Jahren üblich waren — ich meine die einfache Behandlung der Abwasser mit Chemikalien —, nicht allein oder doch nur in vereinzelten Sonderfällen gelöst werden können. Bei der neuzeitlichen mechanischen Vorreinigung der Abwasser kann die Arbeit des Tiefbau-Ingenieurs und des Maschinenbau-Ingenieurs nicht entbehrt werden, aber die sich bei den verschiedenen natürlichen und künstlichen biologischen Reinigungsverfahren abspielenden Vorgänge müssen in gleicher Weise vom Chemiker wie vom Bakteriologen und Zoologen und Botaniker verfolgt werden. Die bisherigen guten Fortschritte auf diesem Gebiet in den letzten 25 Jahren verdanken wir einzig und allein der verständnisvollen Zusammenarbeit der genannten Fachwissenschaften.

Die neuzeitlichen Chlorungsverfahren für Trink-, Bade- und Abwasser, die Fragen der Schlammwäscherung und viele andere Fragen des weiteren Wassergebietes, sie können alle nur mit Hilfe gründlichster chemischer und neuerdings auch physikalischer Kenntnisse erfolgreich weiter gefördert werden. Der uns in der neuen Fachgruppe bevorstehende Aufgabenkreis ist also riesengroß, wie schon aus diesen kurzen Andeutungen ersichtlich.

Die Zusammensetzung unserer heutigen Versammlung, die Zustimmung aus den Kreisen der interessierten Chemiker und Ingenieure, sowie der Städte und der Großindustrie ist wohl der beste Beweis dafür, daß die Arbeit, die wir hier gemeinsam leisten wollen, allseitig gewürdigt wird. Hat doch auch die führende amtliche preußische Stelle, deren hervorragende Mitglieder bisher schon so viel in der Wasserforschung geleistet haben, ihr Interesse an unserem Versuch, mithelfen zu wollen an der wissenschaftlichen und praktischen Arbeit auf dem Wassergebiet durch Entsendung hervorragender Vertreter, gezeigt.

Wir schätzen die heutige Anwesenheit des Herrn Oberregierungsrat Prof. Dr. Thiesing, eines der ältesten und führenden Mitglieder der Landesanstalt für Wasserhygiene, um so höher ein, als zur Zeit gerade die Landesanstalt ihr fünfundzwanzigjähriges Bestehen feiert, so daß die hier anwesenden Herren von dieser schönen Feier fernbleiben müssen. Wir danken dem Herrn Präsidenten Beninde für ihre Entsendung und heißen Sie herzlich willkommen. Ich schlage vor, ein Glückwunschtelegramm an die Berliner Landesanstalt zu entsenden.

Indem ich hoffe, daß man mit meinen Darlegungen einverstanden ist und den Vorschlag der Einberufer der Gründungsversammlung, heute hier eine Fachgruppe für Wasserchemie zu gründen, gutheissen wird.

Nach der Eröffnungsansprache erfolgte die Gründung der Fachgruppe.

Der Vorstand setzt sich für das Jahr 1926 wie folgt zusammen: Vorsitzender: Prof. Dr. Haupt, Bautzen; Stellvertreter: Prof. Dr. Thiesing, Berlin-Dahlem; Schriftführer: Dr. Bach, Essen; Kassenwart: Dr. Merk el, Nürnberg; Beisitzer: Dr. Splitterber, Wolfen; Prof. Dr. Vogel, Berlin; Stadtamtsrat Olszewski, Dresden; Direktor Dipl.-Ing. Holtusen, Hamburg; Chefchemiker Frederking, Magdeburg.

Die Satzungen wurden verlesen und angenommen. Der Fachgruppenbeitrag für 1926 beträgt M. 5,—.

Der Vorsitzende des Hauptvereins Prof. Dr. Stock begrüßte die neue Fachgruppe, betonte die Wichtigkeit ihrer Arbeiten, namentlich für die Großindustrie, bei der die Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung oft eine vitale Lebensfrage bildet und wünschte der Fachgruppe bestes Gedeihen.

Wissenschaftliche Sitzung. W. Olszewski, Dresden (Wasserwerke): „Moderne Entkeimungs-, Entmanganungs- und Entsäuerungsverfahren für Trink- und Brauchwasser“.

Ein fast unentbehrliches Ausrüstungsstück für die Wasserhygiene ist das Chlorverfahren. Besonders hat sich bei der Desinfektion von Trinkwasser das Chlorgasverfahren bewährt. Am besten wird der Chlorzusatz mit Benzidinlösung (vgl. Göschen-Bd. Nr. 909) eingestellt. Tritt in abnormalen Fällen eine Geschmacksbeeinträchtigung des Wassers ein, so empfiehlt sich (falls keine Phenole im Wasser die Ursache sind) Zugabe von etwas Kaliumpermanganat. Der Betrieb kann durch Zu-

satzeinrichtungen noch sicherer gestaltet werden. Es kann erzielt werden: selbsttätige Regelung der Chlorzugabe bei wechselnden Wassermengen, selbsttätiges Ein- und Abstellen des Chlorapparates bei zeitweiliger Wasserförderung, Anwärmung des Wassers zur Verhinderung der Bildung von Chlorhydratkristallen (beim indirekten Verfahren). In manchen Fällen ist es zweckmäßig das Chlor erst in die Druckleitung mit höherem Druck einzuführen.

Bei der Desinfektion von Schwimmbekkenwasser sind in vielen Fällen Chlorverbindungen, die langsam Chlor abspalten, dem stark wirkenden Chlorgas vorzuziehen. Es kommen Verbindungen der unterchlorigen Säuren in Betracht, z. B. Caporit. Das gut wirkende Magnocid ist wegen schwerer Löslichkeit umständlich in der Anwendung. Erfolg verspricht die gleichzeitige Anwendung von Chlor- und Ammoniakgas, über die ich demnächst eingehend berichten werde.

Bewährt hat sich das biologische Entmanganungsverfahren von Vollmar, das die Lebenstätigkeit der Eisen-(Mangan-)bakterien ausnutzt. Interessante Einblicke in die Morphologie und Physiologie der Eisenbakterien erhält man in dem Buche von Cholodny (Verlag Fischer, Jena 1926).

Wegen der Wirtschaftlichkeit bürgert sich das Entsäuerungsverfahren mit konzentriertem Kalkwasser ein. Über die zweckmäßigste technische Ausgestaltung des Verfahrens werden die Dresdener Wasserwerke eine eingehende Arbeit veröffentlichen. Die Kalkwasserkonzentration kann durch selbsttätige Apparate zur fortlaufenden Feststellung der elektrolytischen Leitfähigkeit bestimmt werden.

Die Korrosionswirkung von Talsperrenwasser auf die verschiedenen Rohmaterialien wird in einer seit drei Jahren in Dresden-Cotta befindlichen, großen Versuchsanlage studiert. Erfahrungen wurden außerdem im Stadtrohrnetz vor und nach Einführung der Kalkwasserentsäuerung gesammelt. Die Entsauerung eines Wassers muß soweit getrieben werden, daß im behandelten Wasser mindestens ein pH-Wert von 7,4—7,5 erreicht wird. Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt am einfachsten im Doppelkeilcolorimeter von Bjerrum-Arrhenius. Der kostspielige Aciditätsmesser von Trénel bietet bei Trinkwasseruntersuchungen keinen besonderen Vorteil.

G. Ornstein, Berlin: „Erfahrungen mit dem Chlorgasverfahren in der Wasser- und Abwasserbehandlung“.

Vortr. gibt einen gedrängten Überblick über die seit Einführung des Chlorgasverfahrens in Deutschland gemachten Erfahrungen. Im Jahre 1912 in Amerika zuerst eingeführt, erlangte das Verfahren in Deutschland erst im Jahre 1920 Eingang. Zur Ausübung des Verfahrens dient eine Apparatur, mittels deren ein Chlorgassstrom, aus verflüssigtem, in Stahlflaschen enthaltenen Chlorgas stammend, einreguliert und abgemessen wird. Dieser Chlorstrom wird, vorwiegend unter Benutzung eines Nebenwasserstromes zum Zwecke der vorherigen Lösung oder Zerstäubung des Gases, dem zu behandelnden Wasser zugeführt.

Außer für den ursprünglichen Anwendungszweck, nämlich die Entkeimung, hat das Chlorgasverfahren Anwendung gefunden für die Vernichtung von Algen in allen Arten Wasser, Geruchsbeseitigung und Fäulnisverhinderung bei Abwasser, sowie Geschmacksverbesserung und Aufhellung der Farbe des Wassers. Von fachmännischer Seite sind umfangreiche Untersuchungen mit sehr günstigen Ergebnissen vorgenommen worden. Solche stammen von Prof. Bruns, Direktor des Hygienischen Instituts Gelsenkirchen, Direktor Vollmar, Wasserwerk Dresden, Direktor Joester, Wasserwerk Altena i. W., Baurat Keling, Wasserwerk Hamburg, Prof. Dr. Seligmann, Hauptgesundheitsamt Berlin, Prof. Bürger, Preußische Landesanstalt für Wasserhygiene, Berlin-Dahlem, Dr. Bach, Emschergenossenschaft Essen, Dr. Imhoff, Ruhrverband Essen, Direktor Mieder, Kläranlage Leipzig, R. Schwarzbach, Betriebsleiter des Wasserwerks Erfurt. — Die Arbeiten behandeln die Ergebnisse auf sämtlichen oben genannten Anwendungsgebieten. Der Aufsatz Prof. Bruns enthält außerdem umfangreiche Vergleiche mit anderen Wassersterilisationsverfahren mit dem Endergebnis der Überlegenheit des Chlorgasverfahrens, welche Ansicht von Geheimrat Dr. Gaertner, Jena, geteilt wird.

Zum Schluß wird die Anwendung des Chloramin-Verfah-

rens für Schwimmbäder und andere Fälle, in denen eine lang andauernde Chlorwirkung gewünscht wird, empfohlen.

Diskussion über die Vorträge Olszewski und Ornstein: Melzer, Magdeburg, fragt an, ob bei der biologischen Entmanganung die Rohrleitungen durch Manganalgen verseucht und teilweise verstopft würden, und ob gegebenenfalls diesem Übelstande durch nachträgliche Chlorbehandlung des entmangierten Wassers etwa abzuhelfen wäre. Vortr. erwiderte, daß Verstopfungen von Rohrleitungen jetzt nicht mehr vorkämen, da auch die Manganalgen durch das Filter zurückgehalten werden, nötigenfalls könnte nachträgliche Chlorbehandlung nützlich sein.

Bruns, Gelsenkirchen, macht Mitteilungen über die Chlorbehandlung der Trinkwässer im Ruhrgebiete. Es sind da zweifellos mehrfach Typhusepidemien durch Chlorung des Trinkwassers beseitigt bzw. vermieden worden. Besonders kennzeichnend ist es, daß im Winter 1925/26, als während eines Hochwassers sämtliche Brunnen der Rohrtalwasserversorgung unter Wasser standen, im Versorgungsgebiet eines kleineren Wassernetzes, in dem das Wasser nicht gechlort wurde, 15—20 Typhusfälle ziemlich gleichzeitig auftraten, während die an sämtliche anderen Pumpenstationen angeschlossene Einwohnerschaft von Typhusfällen gänzlich verschont geblieben ist. Von allen im Ruhrgebiet versuchten Bechlortarten, wie mit Chlorkalk, Caporit, Hypochlorit und Chlorgas hat sich letzteres sowohl in technischer wie in hygienischer Beziehung am besten bewährt. Die Apparatur nach Ornstein arbeitet einwandfrei und zuverlässig. Die Chlormenge kann im allgemeinen um so geringer sein, je genauer die Dosierung ist. Außer der chemischen ist auch eine laufende bakteriologische Kontrolle erforderlich. Colibazillen sollen vollständig beseitigt, die Keimzahlen und der Termophilenter um 99% vermindert werden. Etwaiiger lästiger Geschmack ist oft auf einen ganz geringen Gehalt an Phenolen zurückzuführen, und es ist vor allem danach zu streben, die Phenole gleich am Orte der Entstehung von dem als Trinkwasser in Aussicht genommenen Rohwasser fernzuhalten.

Schnitzler, Jena, teilt mit, daß, als während des Krieges in einer Saalestadt eine Typhusepidemie ausbrach, diese durch Bechlortung des Trinkwassers rasch erstickt worden sei.

G. Bode, Berlin-Hermsdorf, warnt vor der Verwendung von Hartkautschuk in der Chlorapparatur. Hartkautschuk enthält nämlich in der Regel viele Füllstoffe, unter denen phenolartige Körper vorhanden sein können.

F. Eggers, Stuttgart, will die Chlorung für Abwasser nur als Notbehelf ansehen, da die erforderlichen Mengen je nach der Beschaffenheit des Abwassers Schwankungen unterliegen und sich dadurch Gefahren für das Fischleben ergeben können. Namentlich können diejenigen Chlormengen, die erforderlich seien, um Verpilzungen mit Sicherheit zu vermeiden, Reizwirkungen auf Schleimhäute der Fische ausüben. Diese Schwierigkeiten kommen in Wegfall, wenn es sich um Vorfluter handelt, in denen kein Fischbestand zu schützen sei.

Die blau-grüne Farbe, die bei normalem Wasser bei der Benzidinreaktion auf Chlor nach Olszewski auftritt, macht, wenn das Wasser sehr viel freie Kohlensäure enthält, einer gelben Farbe Platz, so daß in solchen Fällen von Säurezusatz abzusehen bzw. dieser zu vermindern wäre.

W. Steffens, Bautzen: „Zur Methode der Jodbestimmung in Trinkwasser“.

Wenn auch das Fehlen von Jod im Trinkwasser nicht als der einzige Grund für die Entstehung der Kropfkrankheit anzusehen ist, so ist doch die Bedeutung des Jods bei Bekämpfung dieser Krankheit nunmehr außer Zweifel. Zur Bekämpfung der Kropfkrankungen wird stellenweise in Amerika Jodkalium oder Jodnatrium dem Trinkwasser zugesetzt, während man in Deutschland meist andere Verabreichungsformen, so neuerdings auch häufiger einen Zusatz zum Kochsalz, vorzieht. Von höherer praktischer Bedeutung als bislang ist daher auch die Jodbestimmung im Trinkwasser geworden.

Gelegentlich der Ermittlung des Jodgehaltes verschiedener Trinkwässer der Lausitz wurde neben der bekannten Methode der Jodbestimmung im Trinkwasser ein abgeändertes Verfahren, das wir einer neueren amerikanischen Quelle verdanken, von uns vergleichend geprüft.

Nach dem Arbeitsplan von R. Fresenius wird die aus

50 l Wasser durch Eindampfen und folgendes Ausziehen mit Alkohol gewonnene Jodidlösung nach Ansäuern und Zugabe von Natriumnitrit mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, und das freie Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Das abgeänderte Verfahren arbeitet gleichfalls mit dem Abdampfrückstand von mindestens 50 l Wasser, was der Genauigkeit wegen unbedingt erforderlich ist. Die Oxydation des Jodids wird mit Kaliumpermanganat vorgenommen, der Überschuß davon mit Wasserstoffsuperoxyd weggenommen und dann der Jodgehalt nach Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff kolorimetrisch ermittelt. Gegenüber der älteren Methode bietet das neuere Verfahren gewisse Vorteile.

Diskussion: Nach dem Vortrage Steffens betonte Bruns, Gelsenkirchen, daß es unzweifelhaft nachgewiesen sei, daß die Kropfbildung mit dem Jodmangel des Trinkwassers im Zusammenhang stehe.

Ornstein, Berlin, teilt mit, daß Prof. Calli, Valerio (Schweiz), den Kropf für eine Infektionskrankheit hält, was er durch erfolgreiche Übertragungen auf Versuchstiere bewiesen haben will.

Der Vortrag Thiem mußte leider wegen plötzlicher Erkrankung des Vortr. ausfallen.

J. Smiet, Amsterdam: „Die Trinkwasserversorgung Niederländisch-Indiens“.

Die Trinkwasserversorgung in Niederländisch-Indien ist, wie in anderen tropischen Ländern, eine ebenso wichtige wie schwierige Frage, welche, mit wenigen Ausnahmen, nur für die größeren Städte Javas, Sumatras und Celebes als endgültig gelöst zu betrachten ist. In den kleineren Orten liegt die Sache schwieriger, der relativ hohen Kosten für Anlage und Betrieb wegen, welche fast ganz durch die kleine europäische Bevölkerung aufgebracht werden müssen (in der ganzen Kolonie beträgt diese nur 170 000, von welchen etwa 75 000 in den zehn größeren Städten wohnen). Nur dort, wo sich gute Quellen befinden, sind einige zur öffentlichen Trinkwasserversorgung verwendet worden. Die Mehrzahl der Europäer aber trinkt mehr oder weniger reines Brunnenwasser, das immer vorher gekocht und erst nach Kühlung mittels Eis getrunken wird.

Besonders für die im Tiefland gelegenen Kulturunternehmungen (Tabak, Gummi) gestaltet sich die Trinkwasserfrage schwierig. Die Eingeborenen, ohne jedes hygienische Verständnis, trinken alles, was wie Wasser aussieht, und scheuen sich nicht, auch stark verschmutztes Flußwasser zu trinken, wodurch Typhus und Dysenterie endemische Krankheiten geworden sind. Deshalb wird in einigen Tabakplantagen, und auch in der Armee während der Übungen im Felde, den Eingeborenen dünner Tee verabreicht und Wassertrinken strengstens verboten. Diese Maßnahmen haben sehr gute Erfolge gezeigt.

Für die Wasserversorgung der Städte werden vier Methoden verwendet:

1. Die wichtigsten Häfen und einige Städte benutzen das Wasser aus natürlichen Quellen, welche in Berggegenden gefunden werden, manchmal in großer Entfernung der Küste. So entnimmt die Hauptstadt Batavia ihr Wasser einem Quellengebiet auf dem Abhang des Berges Salak, etwa 60 km südlich der Stadt. Desgleichen die Städte Samarang, Soerabaja und Medan (Sumatra). Die Quellwasser sind von tadeloser Beschaffenheit.

2. Die Stadt Bandoeng, im Gebirge Westjavas, verwendet einen reichen artesischen Wasservorrat, der in einer Tiefe von etwa 50 m gefunden wird. Das sehr reine Brunnenwasser steht mit bedeutender Kraft empor.

3. Die Stadt Cheribon (Nordküste Mitteljavas) hat ein größeres Landstück reserviert, wo Wasser durch Bodendränage gesammelt wird. Die Anlage ist alt und wird demnächst erneuert werden.

4. Filtration von Flußwasser. Kürzlich ist das Chlorgas auch hier eingeführt worden, zum ersten Male in Soerabaja, wo eine kleine Anlage zur Reinigung von Flußwasser errichtet worden ist, zur Ergänzung der Quellwasserversorgung. Übrigens wird die Verwendung des Chlors voraussichtlich auf die größeren Anlagen beschränkt bleiben, da, wo die Aufsicht von Europäern die Gefahr herabmindern kann, welche der Anlage durch die Sorglosigkeit der Eingeborenen droht.

Die Stadt Makassar (Celebes) hat jüngst ihre Flußwasserleitung fertiggestellt, wobei langsame Sandfiltration zum ersten Male Verwendung gefunden hat. Sicherheitshalber wird das filtrierte Wasser nachher chloriert.

Im Jahre 1922 wurde eine Prüfungsanstalt in der Nähe von Batavia errichtet, wo alle Fragen bezüglich des Wassers und Abwassers unter tropischen Verhältnissen studiert werden sollen.

F. Eggger, Stuttgart: „Betriebserfahrungen bei der chemischen Überwachung von Schnellfilteranlagen“.

Einleitend wird das Verfahren der Vorklärung des Wassers mit Aluminiumsulfat und die anschließende Schnellfiltration besprochen. Als dann wird auf die Untersuchungsmethoden eingegangen, die sich bei der Betriebsüberwachung als zweckmäßig erwiesen haben. Es wird berichtet, welcher Reinigungsereignis sich durch Schnellfiltration verbunden mit Vorklärung erzielen läßt. Die Ausführungen gründen sich auf Untersuchungen an der Schnellfilteranlage im Neckarwasserwerk Berg der Stadt Stuttgart und an einer Versuchsanlage zur Reinigung des Wassers aus Stauseen.

A. Splittgerber, Wolfen: „Neuzeitliche Beurteilungsgrundsätze für Kesselspeisewasser“.

Der Vortrag behandelt die Notwendigkeit einheitlicher Beurteilungsgrundsätze für die Überwachung von Kesselwasseraufbereitungsanlagen und befaßt sich im Anschluß daran im einzelnen mit der Aufbereitung des Kesselspeisewassers durch Enthärtung und Verdampfung nach den verschiedenen in Frage kommenden Verfahren und mit den Anforderungen, die an die chemische Zusammensetzung des gereinigten Wassers und des Kesselinhalts zu stellen sind; die neueren Auffassungen über die besondere Rolle des Ätnatrons werden besprochen.

Es folgen Ausführungen über die Bedeutung der gelösten Gase im Kesselwasser und über ihre Entfernung, über das Mitreißen von Salzen durch den Dampf und über die Eigenschaften von Kondenswasser.

W. Töller, Düsseldorf: „Über die Entgasung von Kesselspeisewasser“.

Einleitend bespricht Vortr. kurz die grundlegenden chemischen Reaktionen, die zu den bekannten Korrosionen in Dampfkesseln führen, wenn gas- bzw. lufthaltiges Wasser in die Kessel gespeist wird. Die mit den Korrosionen verknüpften Gefahren und Schäden verlangen die Anwendung von Mitteln zur Beseitigung derselben.

Sodann bespricht Vortr. die verschiedenen Wege und Verfahren, die angewandt werden, um das Auftreten von Korrosionen zu verhindern oder zumindest auf ein erträgliches Maß herabzudrücken. Zunächst kommen hier die Vorschläge in Betracht, den Inhalt der Kessel auf einen gewissen Grad von Alkalität zu halten, der über der sogenannten Schwellenkonzentration liegt oder aber dem Kesselwasser Salze zuzusetzen, die eine Verminderung des Rostangriffes herbeiführen; als solche kommen zur Hauptsache Sauerstoffträger und unter diesen vor allem die Chromsalze in Frage. Die schwierige Anwendung und Dosierung vor allem dieser letzteren Mittel verhindert eine weitgehende Verwendung derselben, während es immer zu empfehlen sein wird, den Grad der Alkalität des Kesselwassers über der Schwellenkonzentration zu halten.

Weiterhin wäre ein Mittel zur Verhinderung von Rostangriffen in Schutzüberzügen zu finden; auch hier ist die Anwendung vor allem im Dampfkesselbetrieb mit Schwierigkeiten verknüpft. Schutzanstriche aus organischen oder anderen Stoffen behindern den Wärmeübergang, Überzüge metallischer Art erfordern eine völlig dichte und porenfreie Auftragung, da sonst durch Bildung von Lokalelementen das Gegenteil einer Schutzwirkung erreicht wird. Diese porenfreie Auftragung ist aber nur in den seltensten Fällen einwandfrei zu erzielen. Schutzüberzüge in den Dampfkesseln selbst sind an sich zu verwerfen, da es nicht möglich ist, das Verhalten der Überzüge unter der Einwirkung der Temperatur und des Druckes nachzuprüfen.

Es steht heute fest, daß elektrochemische Vorgänge, Auftreten von Potentialdifferenzen, einen wesentlichen Anteil am Zustandekommen von Korrosionen haben, und so ist es ein naheliegender Gedanke, durch Gegenhaltung eines elektro-

trischen Stromes den Lokalelementen und sonstigen Potentialdifferenzen ihre schädliche Wirkung zu nehmen. Dies kann sowohl durch Einbringung eines unedleren Metalls (Zink) wie auch durch Anlegung einer Gleichstromquelle erreicht werden. Die praktische Ausführung bringt jedoch bisher nur Teilerfolge.

So bleibt nur noch die Entgasung des Kesselwassers vor der Speisung in den Kesseln als wirklich Erfolg versprechendes Verfahren, um die Dampfkessel vor An- und Durchrostungen zu schützen. Um die Entgasung des Wassers zu erreichen, sind die verschiedensten Wege eingeschlagen worden. Man unterscheidet am zweckmäßigsten zwischen mechanischer und chemischer Entgasung des Wassers. Die am meisten in Anwendung befindliche Entgasung dürfte wohl die mechanische sein. Diese wird in den verschiedensten Formen ausgeführt, entweder durch Rieselung über Flächen mit oder ohne Anwendung von Vakuum, oder durch Anwendung von Wärme, indem die durch Kochen hervorgerufene mechanische Wirkung im Verein mit der Temperaturerhöhung eine fast vollkommene Entgasung bewerkstellt. Zu dieser Art der Entgasung gehört auch das Durchblasen von Stickstoff durch das vom Sauerstoff zu befreende Wasser. In den seltensten Fällen dürfte jedoch der notwendige Stickstoff zur Verfügung stehen.

Diese Verfahren erzielen, wenn sie richtig angewandt werden, eine praktisch vollkommene Entgasung, leiden aber alle unter dem Übelstande, daß das entgaste Wasser durch die Pumpen in die Kessel gedrückt werden muß. Hierbei ist zu beachten, daß in jedem Falle durch die Pumpen Luft eingeschnüffelt wird, selbst bei sorgfältigster Behandlung der Pumpendichtungen.

Ein weiteres Verfahren stellt die Entgasung auf chemischem Wege dar. Man hat hier verschiedene Verfahren angewandt. Zunächst wird das Eisenspanfilter besprochen. Dieses Verfahren ist früher viel angewandt worden und zeigte zu Anfang auch immer eine sehr gute Wirkung. Diese ließ jedoch bald nach, weil die meistens angewandten Eisenfeil- oder Drehspäne schnell zu Klumpen zusammenrosteten und so dem Wasser eine zu geringe Angriffsfläche boten, um es diesem noch zu ermöglichen, den in ihm gelösten Sauerstoff abzugeben. Diesem Übelstand suchte man dadurch abzuhelpfen, daß man Hobelspäne oder Sägemehl mit den Eisenspänen mischte. Hierdurch hörte zwar das Zusammenbacken der Eisenteilchen auf, aber es wurde das Beseitigen des gebildeten Rostes fast unmöglich gemacht. Es ist nun gelungen, in einem fein zerspanten Stahl ein brauchbares Material zur Füllung solcher Filter zu finden, da durch die Zerspanung eine sehr große Oberfläche erhalten und durch die Sperrigkeit des Materials ein Zusammenbacken vermieden wird. Vielfach findet man, auch in der Literatur, die Meinung verbreitet, daß die Rostbildung auf dem Eisen die Bindungsfähigkeit von Sauerstoff beeinträchtige, während Vortr. die Erfahrung machte, daß gerade das Gegenteil der Fall ist. Die auf dem Eisen sich bildende festhaftende Rostschicht wirkt wie eine Saugvorrichtung auf den im Wasser vorhandenen Sauerstoff und führt ihn zum Eisen, wo er dasselbe oxydiert. Die allmählich durch weitere Oxydation der niedrigeren Oxydationsstufe sich bildenden losen Rostflocken behindern jedoch die Bindung des Sauerstoffs, indem sie die Poren des festhaftenden Rostes verschließen, lassen sich aber anderseits leicht durch Spülung entfernen. Die Eisenspanfilter haben den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß dieselben in die Druckleitung der Kesselspeisung eingeschaltet werden können, also auch die durch die Pumpen eingeschnüffelte Luft mit erfassen.

Den gleichen Vorteil haben auch die zur Entsauerstoffung des Speisewassers vorgeschlagenen Holzkohlefilter. Diese wirken durch die bekannte große Aufnahmefähigkeit frisch gebrühter Holzkohle für Gase. Diese Filter würden ideale Entgasungsfilter vorstellen, wenn sie nach Er schöpfung leichter zu regenerieren wären. Eine Regeneration kann jedoch nur durch Glühen wirksam stattfinden, was für den praktischen Gebrauch eine große Behinderung ergibt.

Zu erwähnen wäre dann noch die Beseitigung des Sauerstoffs aus dem Wasser durch Zusatz von Natriumsulfit, welches zu Sulfat oxydiert wird. Bei den stets schwankenden Gehalten an Sauerstoff ist aber die Dosierung des Zusatzes schwer auszuführen und bedeutet der Zusatz eine Vermehrung der an sich schon unerwünschten im Kesselspeisewasser gelösten Salze.

E. Schiller, Schweinfurt: „Praktische Erfahrungen mit Frischwasserkläranlagen“ (Lichtbildervortrag).

Ausgehend von der Intensivierung unserer Gesamtwirtschaft, wonach die Flüsse und Seen unseres in Mitteleuropa recht beschränkt gewordenen Bodens nicht mehr die natürliche Klärung unserer Abwässer zu vollziehen vermögen, wird die historische Entwicklung der Kläranlagen gezeigt, die sich in dem jüngsten Zeitalter der Riesenausdehnung junger Industriestädte sehr schnell vollzog. Es werden zunächst die einfachen Absitzbecken geschildert, sowohl für Haus- wie für städtische Anlagen, in denen der Schlamm sich einfach niederschlug; das Abwasser ging zwar fort, aber es entzog sich etwa 10% des Schlamms der Reinigung und eine mühevolle, recht gesundheitsschädliche Bedienung und Entleerung der Becken war das schlechte, ökonomische Ergebnis. Durch Einführung des strömenden Frischwasserzulaufs durch diese Becken war eine weitere Verbesserung erzielt, worauf eine völlige Umnutzung auf diesem Klärgebiete durch Neukonstruktion von unter dem Wasser liegenden Ausfaulräumen des Schlammes in festen und transportablen Anlagen erfolgte. So waren die Systeme der Anlagen von „Brix“, von „Westen“, die „Kremer“ und „Emscher“ Anlagen, deren Wirkungskreis gekennzeichnet wird, entstanden, die zum Teil sehr gute Verbesserungen besaßen, zum Teil aber kostspielige Betriebsschwierigkeiten aufwiesen und teure Bedienungsapparate in menschlicher und mechanischer Hilfe erforderten, außerdem im Klärungseffekt nicht über 95–97% hinausreichten. Viele dieser genannten Mißstände wurden durch das „Ohms“-Verfahren vermieden, das sich sowohl in der „Ohms“-Hausklärgruben, sowie bei größeren Anlagen zur städtischen Abwasserreinigung bewährt hat. Vortr. zeigt an Hand einer Reihe Anlagen aus der Praxis in Lichtbildern und Charakterisierung der verschiedenen Vorteile und der Einrichtung der Methode die Überlegenheit des „Ohms“-Verfahrens, das bis zu 99–100% Klärwirkung ergibt und den Schlamm bis zu 75–77%, wie praktisch ermittelt wurde, ausreifen läßt. Dabei zeigt sich, daß außer dem regulären Schlammablassen und Reinigen des Sandfanges wie der Zulauftrinne keine Arbeitsleistung noch Bedienung erforderlich ist.

Eine Reihe analytischer Daten von Anlagen in Unter-, Oberfranken und Thüringen zeigen nebenbei nach dem Schema des Hygienikers von Raumer, den mechanisch-chemischen und zum Teil biologischen Vorgang der automatischen Vorreinigung dieser Anlagen mit dem unter dem Wasserspiegel liegenden Absitzraum zur selbsttätigen Ausscheidung der Absitz- und Schwimmstoffe in den etagenförmig darunterliegenden Faulraum.

Der Verfasser belegt bei seinen Feststellungen mit zahlreichen Literaturangaben die Überlegenheit der neuzeitlichen Frischwasserkläranlagen, deren erste das Emscher-Verfahren war und deren vollendete Form er in der neuen, vollendeten Ohmsklärmethode ansieht.

A. Schillinger, Chemiker und Fischereibiologe, München: „Die Münchener Klär- und Reinigungsanlagen im Zusammenhang mit dem Wasserkraftunternehmen der Mittlere Isar A.-G.“.

Kurze Erläuterung des Wasserkraftunternehmens, welches die Veranlassung war, die längst als nötig erkannte Klärung der Münchener Abwässer durch Bau einer Kläranlage nach dem Frischwassersystem und einer nachgeschalteten biologischen Reinigungsanlage in Abwasserfischteichen durchzuführen.

Beschreibung der mechanischen Klär- und biologischen Reinigungsanlage mit Vorführung von Lichtbildern.

Angaben über einzelne Ergebnisse der bisher an diesen Anlagen durchgeführten chemischen Untersuchungen unter besonderer Berücksichtigung der Faulgasgewinnung.

Wirkung der Kläranlage auf den Vorfluter durch Schilderung der Verhältnisse in der Isar vor und nach dem Bau der Kläranlage.

An die Vorträge Egger, Splitterber, Toeller, Schiller und Schillinger knüpften sich lebhafte Diskussionen, an denen teilgenommen haben: Bruns, Haupt, Eggert, Vogel, Rabe, Steuer, Merkel und Bach.

Der Inhalt der Erläuterungen, dessen Wiedergabe an dieser Stelle zu viel Raum beanspruchen würde, wird mit dem Abdruck der Vorträge ausgeführt sein.

F. Sierp, Ruhrverband Essen: „Die Abwasserreinigung mit belebtem Schlamm auf der Kläranlage Essen-Rellinghausen“.

In Essen-Rellinghausen ist eine mechanische, aus Grobrechen, Sandfang und Emscherbrunnen bestehende Kläranlage. Bei Epidemien usw. kann eine Nachbehandlung mit Chlor angeschlossen werden. Mit Rücksicht auf das dem Abfluß der Kläranlage gegenüberliegende Wassergewinnungsgelände und das direkt unterhalb liegende Strandbad der Stadt Essen muß das in der Kläranlage nur mechanisch gereinigte Abwasser eine weitere biologische Nachreinigung erfahren. Fischeiche, Rieselfelder und Tropfkörper kommen wegen der besonderen Boden- und Geländeverhältnisse nicht in Frage. In einer Versuchsanlage wurden die in Amerika und England mit dem Schlammbelebungsverfahren gemachten Erfahrungen nachgeprüft. Sowohl das in Amerika benutzte Verfahren mit Luftumwälzung (Chicago, Indianapolis, Milwaukee usw.), als auch das in England benutzte Schlammbelebungsverfahren mit mechanischer Umwälzung (Oberflächenbelüftung) erwies sich infolge der hohen Betriebskosten für deutsche Verhältnisse zu teuer. Durch eine Kombination der beiden Verfahren, bei dem die Umwälzung des Schlammes durch ein wagerecht eingebautes Rührwerk erfolgt und gleichzeitig nur soviel Luft eingeblasen wird, als für den biologischen Prozeß der die Abwasserreinigung bewirkenden Kleinelebewesen nötig ist, wurde eine Lösung gefunden, die es ermöglicht, das Schlammbelebungsverfahren so wirtschaftlich zu gestalten, daß es auch für unsere deutschen schwierigen wirtschaftlichen Verhältnisse tragbar ist. Auf Grund der günstigen Ergebnisse, die in der über $1\frac{1}{2}$ Jahr lang betriebenen Versuchsanlage erreicht worden waren, wurde die erste große Schlammbelebungsanlage für Deutschland für 22 000 cbm tägliches Abwasser errichtet. Diese Anlage besteht aus vier je 50 m langen, 6 m breiten und 3 m tiefen Doppelbecken. Von den vier Becken wurden zunächst zur Nachprüfung der Ergebnisse der Versuchsanlage nur zwei fertig eingerichtet. Um das neue Verfahren mit den bisher bekannten Verfahren vergleichen zu können, wurde ein Becken mit Luftumwälzung nach Hurd eingerichtet, da dieses Verfahren bisher die besten Erfolge gehabt hat. In das andere Becken ist ein wagerechtes Rührwerk eingebaut, das die Aufgabe hat, den Schlamm stets in innige Berührung mit dem Abwasser zu bringen. Die Luftzuführung erfolgt in beiden Becken durch Filterplatten. Der Betrieb der Becken ergab eine ganz erhebliche Herabsetzung der Betriebskosten, weil bei der mechanischen Umwälzung mit dem Rührwerk bedeutend weniger Kraft gebraucht wird, als bei der Umwälzung mit Luft. Die Luftmenge, die in amerikanischen Anlagen das sechsfache der Wassermenge beträgt, wurde auf das einfache herabgedrückt. Dies wird durch eine erheblich bessere Ausnutzung des Sauerstoffs der Luft erreicht. Während in den amerikanischen Anlagen die Luftausnutzung höchstens 5% beträgt, konnte durch eine wichtige Verbesserung in dem Hürdschen Becken bereits eine Steigerung auf 8% und bei dem Becken mit Rührwerk eine Steigerung auf 30% der Luftausnutzung erreicht werden. Der Aufenthalt in den Belebungsbecken, der in amerikanischen Anlagen 6 Stunden, in englischen Anlagen bis 20 Stunden beträgt, konnte auf 4 Stunden herabgesetzt werden.

Der für den Reinigungsvorgang günstigste Schlammgehalt im Belebungsbecken beträgt 8—10 %. Eine Steigerung des Schlammes im Belebungsbecken hat keinen Zweck:

1. weil keine bessere Reinigungswirkung erzielt wird, und
2. eine bedeutend größere Luftmenge benötigt wird, was eine Steigerung der Betriebskosten bedingt.

Hat der Schlamm die richtige Beschaffenheit, so trennt er sich sehr schnell vom Wasser. Zur Nachklärung dienen zwei je 8 m tiefe Nachklärbecken, deren Sohlen in drei Trichter aufgelöst sind. Das Abwasser wird durch einen Clifford-Einlaß in die Mitte der Nachklärbecken geleitet. Durch den Clifford-Einlaß erfährt es eine ab- und dann aufwärts gerichtete Bewegung.

Die Betriebsergebnisse zeigen, daß die beiden Becken gleiche Wirkung äußern. Die Wirkung wird geprüft: 1. an der Abnahme der Oxydierbarkeit, 2. an der Abnahme der Fäulnisfähigkeit, 3. am Sauerstoffgehalt, 4. am Ammoniakkabbau, und die damit im Zusammenhang stehende Nitrat- und Nitritbildung.

Auf Grund der guten Erfahrungen, die mit dem Rührwerk gemacht sind, sind auch die beiden restlichen Becken mit einem Rührwerk ausgebaut, so daß jetzt die ganze Anlage in Betrieb ist. Die Beseitigung des Schlammes, die in Amerika und England große Schwierigkeiten bereitet, erfolgt in der Weise, daß man den Überschüßschlamm mit dem in der Vorreinigung anfallenden Frischschlamm mischt und ihn in den Faulräumen der Emscherbrunnen ausfaulen läßt. Hierbei wird eine starke Volumenverminderung des Schlammes und eine Steigerung des Gasertrages erzielt. Die Verminderung an Dungwerten ist hierbei unerheblich.

Infolge der großen Anpassungsfähigkeit des Schlammbelebungsverfahrens kann man auch gewerbliche Abwässer, die Gifte in geringer Menge enthalten, wie z. B. Kokereinebenproduktenwasser mit diesem Verfahren reinigen. In Gerthe wurde in einer Schlammbelebungsanlage Kokereiwasser mit einem Gehalt von 1500 mg Phenol/l mit häuslichem Abwasser im Verhältnis wie 2:1 gemischt und dann 20 Stunden belüftet. Im Abfluß zeigten sich nur noch ganz geringe, nur mit der Diazoreaktion nachweisbare Spuren Phenol.

Empfindlich ist das Verfahren gegen Säure und Öle und konzentrierte Giftwässer. Ein großer Feind sind auch die Chironomuslarven, die sich, wenn sie in ihrer Entwicklung nicht gestört werden, oft so stark entwickeln können, daß sie innerhalb kurzer Zeit den ganzen Schlamm auffressen.

H. Haupt, Bautzen: „Die Gewinnung von streubarem Dünge aus aktiviertem Schlamm in Milwaukee (Wis.).

Ein wichtiges Ziel der neuzeitlichen Wirtschaft ist die Verwertung der Abfallprodukte. Die Gewinnung eines streubaren Düngepulvers aus dem aktivierten Schlamm bedeutet einen bedeutsamen Schritt vorwärts auf diesem Wege. In Milwaukee wurde für die Haus- und Industrieabwässer von 600 000 Menschen eine neuzeitliche Kläranlage im Herbst 1925 fertiggestellt, und die Schlammfrage, bekanntlich der Kernpunkt jeder Abwasserbeseitigung, erscheint hier erstmalig zweckdienlich gelöst, indem man die großen, beim neuzeitlichen aktivierten Schlammverfahren anfallenden Massen von ganz besonders wasserreichem Schlamm (98—99,5% Feuchtigkeitsgehalt) in ein trockenes Pulver überführte, das als stickstoffhaltige Basis für die Erzeugung eines Volldüngemittels dienen kann, wenn man ihm noch Phosphate und Kali hinzufügt oder das unmittelbar als Düngemittel Verwendung findet.

Das erzeugte grobe Pulver, das vorgeführt wird, hat folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Feuchtigkeitsgehalt 5,75%, Gesamtphosphorsäure 2,34%, Kali (wasserlöslich) 0,13 %, Gesamtstickstoff als Ammoniak 7,32%, wasserunlöslicher Stickstoff als Ammoniak 6,65%, wasserlöslicher Stickstoff als Ammoniak 0,67 %, aktiver wasserunlöslicher Stickstoff als Ammoniak 3,94 %, insgesamt verwertbarer Stickstoff 4,61%, vom Gesamtammoniak sind ausnutzbar 62,97%.

Gegenüber der Verarbeitung von nassem Schlamm, der entweder zur Ausfaulung große Aufbewahrungsräume oder zur teilweisen Entwässerung große Schlammrohrenbeete oder zur Ausbreitung auf Land und zur Beerdigung großer Landflächen bedarf, besitzt das Trockenverfahren den Vorteil, ein lagerbeständiges, transportfähiges, zu beliebiger, der Landwirtschaft geeignet erscheinender Zeit anwendbares Düngemittel zu erzeugen. Fraglich ist nur noch, ob bei unseren jetzigen wirtschaftlichen Verhältnissen die recht erheblichen Anlagekosten einer solchen Schlammrohrenanlage von den deutschen Großstädten aufgebracht werden können. Außerdem empfiehlt es sich auch, trotz der außerordentlich sorgsamen und umfangreichen theoretischen und praktischen Versuchsanstellung, die von Hatton, Adams, Copeland und Wilson in Milwaukee geleistet wurde, abzuwarten, wie sich in der Praxis der Absatz des täglich in Menge von 1000 dz erzeugten Düngers gestalten wird.

Die Entwässerung des Belebtschlammes gestaltet sich wegen dessen besonderer kolloidalen Eigenschaften viel schwieriger als z. B. die des ausgefaulten Schlammes aus Emscherbrunnen. Alle Versuche, durch Beigabe indifferenter Füllstoffe eine leichtere Entwässerung des je nach der Jahreszeit 98—99,5% Wasser enthaltenden Schlammes auf der Filterpresse zu erzielen, waren ebenso vergeblich wie die, ihn durch Zentrifugieren mit

hoher Tourenzahl zu entwässern. Der Schlamm muß schrittweise auf 50—60% Feuchtigkeitsgehalt gebracht werden, bis man zur eigentlichen Trocknung, auf etwa 6—7% herab, schreiten kann.

Die erste Stufe der Entwässerung auf 77—80% läßt sich in wirtschaftlicher Weise nur erreichen, wenn die Wasserstoffionenkonzentration des Schlammes auf dem Werte $pH = 3,7$ gehalten wird, was man durch Zusatz von Aluminiumsulfat und Schwefelsäure oder besser durch diese allein erreicht. Ein zweiter, gleichwichtiger Faktor ist die Temperatur, da der Dispersionsgrad des Schlammes wesentlich hiervon abhängt. Um im Februar anfallenden Schlamm zu entwässern, bedarf man einer zwanzigmal längeren Zeit oder einer um ebenso viel größeren Filtertuchfläche als bei Schlamm, der im Monat Juli anfällt. Während etwa sieben Monaten bedarf es keiner künstlichen Wärmezufuhr, aber fünf Monate lang wird der aktivierte Schlamm nach der Ansäuerung mit Schwefelsäure auf 160° Fahrenheit = 71,5° erwärmt, bevor er zu den Vakuumtrockenfiltern nach Oliver, die ähnlich den Vakuumtrockenfiltern der Firma Wolf, Aschersleben, die diese uns im Vorjahr auf der Achema in Nürnberg zeigte, konstruiert sind, gelangt. Als Wärmequelle dient das abgesaugte Wasser von den Vakuumfiltern, das in Wärmeaustauschern 70% seiner Wärme an den Schlamm abgibt. Eine weitere Wärmezufuhr erfolgt in Gestalt von Turbinenabdampf, wodurch allein allzuhohe Kosten für diese nur im Winter nötige Erwärmung vermieden werden.

Die Vakuumfilter erzeugen Schlammkuchen von rund 80% Wassergehalt, die nun zerkleinert dem rotierenden Trockenofen, ähnlich dem in Natronzellstofffabriken zum Eindicken der Ablaugen benutzten, zugeführt werden. Vorher versetzt man sie aber noch mit bereits fertig getrocknetem Material, um so die Trocknung zu beschleunigen. Das Trockengut bedarf zur Entwässerung von 80% auf etwa 7% ungefähr 40 Minuten Zeit. Aus je 1000 cbm Abwasser fallen 11,6 cbm nasser Schlamm von 98% durchschnittlichem Wassergehalt an, aus dem 350 kg Düngepulver (mit 10% Wassergehalt) erzeugt werden. Die tägliche Gesamtproduktion in Milwaukee beträgt zurzeit etwa 1000 dz, die man an die Landwirtschaft der Umgebung zum Preise von M 84,— für 10 dz abzusetzen hofft.

Wenn man auch die amerikanischen Verhältnisse nicht ohne weiteres auf unsere deutschen übertragen darf, so verdient die großzügige und neuartige Lösung der Schlammbehandlung in Milwaukee doch die größte Anerkennung und Beachtung auch unsererseits. Namentlich sollten solche Großstädte, die keinen Platz für die Schlammablagerung oder Ausfaulung haben, die rechnerische Seite des Verfahrens nachprüfen.

G. Bode, Berlin: „Beschaffenheit und Reinigung gärungsgewerblicher Abwasser“.

Von gärungsgewerblichen Betrieben liefern nur Brauereien einschließlich Malzfabriken, Hefefabriken und Brennereien so erhebliche Mengen Abwasser, daß ihr Einfluß auf die Vorflut merkbar oder schädlich wird.

Das Ziel gärungsgewerblicher Betriebe ist, aus Kohlehydraten, die, wenn nötig, zu vergärbaren Zuckern hydrolysiert sind, durch Vergärung mittels Hefe Alkohol herzustellen. Im weiteren Sinne spricht man auch von Essiggärung, der Umwandlung von Alkohol in Essigsäure mit Hilfe der Essigbakterien, von Milchsäuregärung, bei der Kohlehydrate durch Bakterien in Milchsäure umgewandelt werden. Diese Betriebe aber können wie manche andere, vor allem die Weinbereitung, hier unerörtert bleiben, weil in ihnen nennenswerte Mengen gewerblicher Abwasser nicht anfallen.

Verfolgt man die Fachschriften, so begegnet man der Auffassung, daß gärungsgewerbliche Abwasser stark verunreinigt und für die Vorflut besonders schädlich seien. Man liest, daß diese Abwasser schwer zu reinigen seien; und in der Tat ist das der Fall, wenn man hier Verfahren anwendet, die sich bei der Reinigung häuslicher Abwasser bewährt haben. Betrachtet man aber die Abgänge dieser Fabriken mit den Erfahrungen des Gärungstechnologen, so wird man bald inne, daß Reinigungsverfahren, die für häusliche Abwasser erfolgreich angewandt werden können, unbrauchbar sind für gärungsgewerbliche Abwasser, einfach deshalb, weil diese Abwasser in ihrer stofflichen Zusammensetzung grundverschieden sind.

Die oben genannten Abwasser der Brauereien, Preßhefefabriken und Brennereien sind unter sich wiederum außerordentlich verschieden, und es wäre ein Unding, das gleiche Reinigungsverfahren für die in diesen verschiedenen Betrieben anfallenden Abwasser anwenden zu wollen. Es ist daher nötig, auf die Betriebsverhältnisse dieser Gewerbe etwas einzugehen. Allgemein kann gesagt werden, daß die Abwasser diese Betriebe weder in angefaultem Zustande verlassen, noch daß in ihnen ätzende oder giftige Stoffe enthalten sind.

Die Brauereien gliedern sich in solche Betriebe, die nur Bier herstellen, während andere auch gleichzeitig Mälzereien betreiben. Endlich gibt es noch reine Mälzereibetriebe, in denen nur Malz hergestellt wird.

Sehr groß ist in den Brauereien der Wasserbedarf. Er beträgt durchschnittlich das zehnfache des hergestellten Bieres. Der größte Teil dieses Wassers aber dient Kühlzwecken und ist nicht verunreinigt. Sehr wenig verunreinigt sind bei dem außerordentlich großen Wasserverbrauch diejenigen Abwasser, die die Faß- und Flaschenwäsche verlassen. Reich an faulnissfähigen Stoffen sind die Sudhausabwasser und die Kellereiabwasser wegen ihres meist hohen Hefegehaltes. Die Gesamtmenge der Sudhaus- und Kellereiabwasser ist im Vergleich zum Wasserverbrauch der Brauerei außerordentlich gering.

In den Mälzereien fallen die Weichwässer der Gerste als Abwasser an. Diese Weichwässer sind wenig verunreinigt, da sie im wesentlichen nur die Stoffe enthalten, die durch Wasser aus den toten Gerstenspelzen ausgelaugt werden können.

Die Brennereien sind in zwei Gruppen zu unterscheiden, die sogenannten landwirtschaftlichen Brennereien, die Kartoffeln, Mais und ähnliche Stoffe verarbeiten. In ihnen fallen verunreinigte Abwasser nicht an, da die Rückstände als wertvolles Futtermittel Verwendung finden. Anders die melasseverarbeitenden Brennereien, in denen eine Schlempe anfällt, die nicht verfüttert werden kann und restlos in den Abwasserkanal fließt.

Etwas anders liegen die Dinge in der Preßhefefabrikation, wo als Hauptprodukt Bäckereihefe erhalten wird, die Gewinnung des Alkohols nebensächlich ist oder überhaupt wegfällt. Dient Getreide zur Hefeherstellung, so bilden auch hier die Rückstände ein wertvolles Futtermittel, und es werden neben geringen Mengen Reinigungswasser nur in größeren Mengen Kühlwässer erhalten. In der Nachkriegszeit geschieht die Hefeherstellung unter Verwendung von Melasse als Rohstoff. Hefefabrikation und Spiritusbrennerei unterscheiden sich dadurch, daß im letzteren Falle die Melasse verhältnismäßig wenig verdünnt wird. Die Lösungen enthalten rund 15% Extrakt, während bei der Hefefabrikation nur 2—3% Extrakt in Lösungen enthalten sind. Hier gelangt nach Abscheidung der Hefe die nicht verwertete Melasse in den Abwasserkanal.

Als Reinigungsmöglichkeiten kommen für diese verschiedenenartigen Betriebe naturgemäß auch verschiedene Verfahren in Betracht. Möglich wäre eine Verrieselung dieser Abwasser und sie sollte dort geschehen, wo geeignetes Gelände vorhanden ist, um die in diesen Abwässern vorhandenen wertvollen Dungstoffe auszunützen. Am einfachsten gestaltet sich die Reinigung der Brauereiabwasser; da diese nur sehr geringe Mengen gelöster organischer Stoffe enthalten, so gilt es nur, die ungelösten Stoffe, Hefe, koaguliertes Eiweiß, Spelzen und Hopfentrümmer zu entfernen. Mälzereiabwasser enthalten gelöste organische Stoffe, die auf Oxydationskörpern leicht unschädlich gemacht werden können. In Preßhefe- und Spiritusbetrieben, die Kartoffeln oder Getreide verarbeiten und in denen frisch oder getrocknet verfüttert wird, fallen nur geringe Mengen verschmutzter Reinigungsabwasser an, die durch die reichlich benötigten Kühlwässer so verdünnt werden, daß sie selbst einer sehr kleinen Vorflut keinen Schaden zufügen.

Ein schwieriges Problem bleibt die Reinigung melassehaltiger Abwasser. Die Hefe nimmt aus der Melasse nur die leicht vergärbaren und assimilierbaren Bestandteile. In das Abwasser gelangen nur schwer oxydable Stoffe. Ist keine Vorflut vorhanden, durch die diese Abwasser hinreichend verdünnt werden können, so bleibt nichts übrig, als in genügend großen Reinigungsbecken den Abbau jener Stoffe durch Mikroorganismen vorzunehmen. Oxydationskörper versagen hier völlig, da wie betont, die restlichen Melasseteile schwer zersetzbare sind. Naturgemäß bleibt für den zu fordernden Reinigungseffekt die

Beschaffenheit der Vorflut von weitgehender Bedeutung und die Reinigung gärungsgewerblicher Abwässer kann unter keinen Umständen schematisch betrachtet werden und jeder einzelne Fall ist aus den Betriebsverhältnissen heraus nach der abwassertechnischen Seite hin und endlich mit Rücksicht auf die Vorflut und zuletzt in seiner wirtschaftlichen Auswirkung auf die Rentabilität des Betriebes zu prüfen.

H. Bach, Essen: „*Phenolhaltige Abwässer und ihre Reinigungsmöglichkeit*“.

Die Frage der Beseitigung von Abwässern aus Nebenprodukteneinkokereien und Gaswerken beansprucht in den letzten Jahren in steigendem Maße die Aufmerksamkeit der hygienischen Behörden und Abwasserfachleute, da sich gezeigt hat, daß die Einleitung derartiger Abwässer in die Flüsse zu Unzuträglichkeiten hygienischer und wirtschaftlicher Art, insbesondere in der Trinkwasserversorgung und der Fischerei, führen kann.

Phenolhaltige Abwässer entstehen hauptsächlich, wenn aus dem bei der Zersetzung destillation fester Brennstoffe abgeschiedenen Gaswasser Ammoniak gewonnen wird. Es gibt zur Zeit dreierlei Verfahren der sogenannten „Nebenproduktengewinnung“. Nach dem einen meistverbreiteten, sogenannten „indirekten“ Verfahren, wird nach Abscheidung des Teeres und wässerigen Kondensates das Gas zwecks Auslösung des restlichen Ammoniakgehaltes mit Wasser gerieselt, und die vereinigten wässerigen ammoniakhaltigen Lösungen, das „Gaswasser“, unter Zusatz von Kalk in sogenannten Abtreibeapparaten ausgekocht. Das ausgetriebene Ammoniak wird in Schwefelsäure eingeleitet, während die erschöpfte Flüssigkeit zum Abfluß gelangt. Bei dem sogenannten „halbdirekten“ Verfahren von Koppers dagegen, wird lediglich das bei Abkühlung des Gases anfallende Kondensat mit Kalkmilch ausgekocht, wobei zwar weniger, jedoch gehaltvoller Abwasser entsteht als beim indirekten Verfahren. Das noch ammoniakhaltige Gas wird sodann ohne Scrubberwäsche in die Schwefelsäure geleitet. Schließlich gibt es ein sogenanntes „direktes“ Verfahren (Otto), das auf die Abscheidung von Gaswasser verzichtet; das durch besondere Vorrichtungen weitgehend gereinigte Gas wird unmittelbar in die Schwefelsäurewäscher eingeleitet. Letzteres Verfahren ist indes noch wenig verbreitet.

Die Reinigung des von den Abtreibeapparaten ablaufenden, mit Kalk durchsetzten und an organischen Stoffen aller Art, darunter Phenolen und Kresolen sehr reichen Abwassers, erfolgt bislang im allgemeinen nur durch mechanische Klärung in Absetzbecken, wobei Kalkschlamm abgesondert und die nur wenig abgekühlte Flüssigkeit ohne weiteres den Vorflutern zugeleitet wird. Erst als durch das Anwachsen der Kokereien Nebenprodukteneindustrie, zumal im niederrheinisch-westfälischen Industriegebiete (Emschergebiet) der Einfluß dieser Abwässer, insbesondere auf die Fischerei deutlich bemerkbar wurde, mußten die verantwortlichen Stellen die Frage der weitergehenden Reinigung dieser Abwässer ins Auge fassen. Zuerst hat man sich in England mit der Reinigung dieser Abwässer befaßt; in Deutschland sah sich zuerst die Emschergenossenschaft in Essen veranlaßt, die Bekämpfung der Nebenproduktenebwässer in Angriff zu nehmen.

Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten, den phenolhaltigen Abwässern beizukommen. Zunächst kann man dafür sorgen, daß die entstehenden Abwässer keine Phenole enthalten; das kommt praktisch auf die Gewinnung der Phenole aus dem später auszukochenden Gaswasser heraus. In dieser Richtung sind bereits auf Anregung und unter Förderung durch die Emschergenossenschaft seit Jahr und Tag größere Versuche ausgeführt worden; und es sollen schon in der nächsten Zeit Anlagen auf Nebenprodukteneinkokereien entstehen, die den Beweis für die praktische Durchführbarkeit und Wirtschaftlichkeit der Extraktion des Gaswassers mit Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Benzol, zu liefern haben werden. Die Lösung dieser Frage ist auch aus dem Standpunkt der Verwertung der Kohle betrachtet sehr wichtig, da zurzeit in der Tat nur ein Bruchteil der z. B. bei der Verkokung der Steinkohle entstehenden Phenole und Kresole gewonnen wird, während der weitaus größere Teil mit den Abwässern verloren geht. Wenn auch entphenolte Abwässer nach Auskochen in den Abtreibeapparaten noch reichlich Fremdstoffe aller Art enthalten und daher nicht immer ohne weiteres in die Flüsse einleitungsfähig sein werden,

so wird gleichwohl die Entfernung oder wesentliche Verminderung des Phenolgehaltes die Beseitigung dieser Flüssigkeiten wesentlich erleichtern.

Der zweite Weg ist die durchgreifende Reinigung des Abwassers. Hierzu eignet sich nach dem jetzigen Stande des Wissens nur das biologische Verfahren, wobei der Abbau der Phenole und der anderen organischen Stoffe durch die Lebensaktivität von Kleinlebewesen bewirkt wird, die in sogenannten biologischen Körpern planmäßig herangezüchtet und an die Aufnahme des phenolhaltigen Abwassers allmählich gewöhnt werden. Das Verfahren ist zuerst in England in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts von Fowler in Laboratoriumsversuchen erprobt und in einigen englischen Gaswerken versucht worden, konnte sich dort aber nicht durchsetzen, weil es scheinbar in der damaligen Form zu kostspielig war oder zu viel Gelände für den Aufbau der biologischen Körper beanspruchte. Das Verfahren wurde sodann von der Emschergenossenschaft in Essen weiter vervollkommen und führte über eine schon vor dem Kriege errichtete Versuchsanlage schließlich zu dem mit Preßluft betriebenen „Emscher-Filte“ genannten biologischen Körper, der eine um soviel höhere Leistungsfähigkeit gegenüber den ursprünglichen englischen Anlagen aufweist, daß dadurch auch die Wirtschaftlichkeit und somit Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens in ein neues Licht gerückt wurde.

In der Praxis wird man aus begreiflichen Gründen vor allem darnach streben müssen, die Phenole, womöglich auch noch andere ins Abwasser übergehende Bestandteile des Gasrohswassers, wie z. B. die Cyanverbindungen, zu gewinnen. Nicht immer wird dies in ausreichendem Maße möglich sein, und so wird auch vielfach die biologische Reinigung des Abwassers nicht zu umgehen sein, die im übrigen durch vorhergehende Extraktion der Phenole erleichtert und dadurch verbilligt wird. Beide Verfahren werden daher künftig bei der Frage der Beseitigung phenolhaltiger Abwässer zu berücksichtigen und von Fall zu Fall unter Würdigung aller örtlichen Umstände einzeln für sich oder in Verbindung miteinander, anzuwenden sein.

An die Vorträge knüpfte sich eine zum Teil umfangreiche Diskussion, deren wesentlicher Inhalt beim Abdruck der Vorträge anzuführen sein wird. An der Vortragssitzung haben etwa 70 Personen teilgenommen.

Am Schluß der Sitzung dankte der Vorsitzende den Anwesenden für das lebhafte Interesse, das sie der neuen Fachgruppe entgegenbrachten. Aus dem Kreise der Anwesenden wurde den Begründern dieser Fachgruppe der Dank der Versammlung ausgesprochen.

Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftschemie.

H. Großmann, Berlin: „*Die chemische Industrie in der Tschechoslowakei nach dem Kriege*“.

Die Tschechoslowakei, der wirtschaftlich am meisten entwickelte Nachfolgerstaat der alten österreichisch-ungarischen Monarchie hat auch auf dem Gebiete der chemischen Industrie, die etwa 50 000 Arbeiter in rund 700 Betrieben beschäftigt, die leistungsfähigsten Betriebe erhalten, die vor dem Kriege im wesentlichen für den österreichisch-ungarischen Staat und seine Bevölkerung ausgearbeitet haben. Ein großer Teil dieser Werke weist bereits eine ziemlich lange Geschichte auf, während ein kleinerer Teil erst nach der Staatsumwälzung entstanden, bzw. wesentlich erweitert worden ist. Trotz des Reichtums an zahlreichen unentbehrlichen Rohstoffen der chemischen Industrie im engeren und weiteren Sinne stellt sich die gegenwärtige wirtschaftliche Lage der chemischen Industrie in der Tschechoslowakei im allgemeinen als viel weniger günstig als in der Zeit vor dem Kriege dar, weil anstelle eines sicheren Absatzgebietes mit über 50 Millionen Menschen jetzt nur noch ein Versorgungsgebiet mit einer Bevölkerung von 13–14 Millionen übrig geblieben ist, und weil die Verhältnisse auf dem Weltmarkt für chemische Massenfabrikate bei der regen Konkurrenz zahlreicher neuer Werke und der ausgesprochenen Schutzzollpolitik der alten und neuen Staatsbildungen seit dem Weltkriege im ganzen sicherlich viel ungünstiger geworden sind. Da nun in der Tschechoslowakei durchschnittlich 70–80% der Chemikalienerzeugung auf den Auslandsabsatz angewiesen sind, was übrigens auch für zahl-

reiche Industrien gilt, die als Abnehmer der chemischen Werke in der Tschechoslowakei in erster Linie in Betracht kommen, so hängt das wirtschaftliche Ergebnis chemischer Arbeit in der Tschechoslowakei, wie die letzten Jahre deutlich gezeigt haben, auf die Dauer keineswegs allein von der größeren oder geringeren Leistungsfähigkeit der einzelnen Unternehmungen ab, sondern wesentlich mit von Bedingungen ganz anderer Art, wie der Gestaltung der Valutaverhältnisse, der staatlichen Sozial- und Steuerpolitik, der Land- und Wassertarife für Frachten. Auch Ein- und Ausfuhrerschwerungen im In- und Auslande sowie höhere Schutzzölle bilden vielfach die entscheidenden Momente in der Rentabilitätsfrage. Die Entwicklung des *Aussiger Vereins für chemische und metallurgische Produktion* in Karlsbad und der *Georg-Schicht A.-G.* in Aussig zeigen deutlich, welche großen technischen und wirtschaftlichen Schwierigkeiten auch in der Tschechoslowakei seit dem Weltkriege überwunden werden mußten, um die frühere Stellung selbst der führenden Unternehmungen zu behaupten.

Die Pflege des chemischen und chemisch-technischen Unterrichts liegt in der Tschechoslowakei in den Händen der deutschen und tschechischen Universitäten und technischen Hochschulen, zu denen noch eine Reihe von sehr beachtenswerten Fachschulen für Sondergebiete, wie Glas, Keramik, chemisch-landwirtschaftliche Industrien usw. hinzukommen. Leider besteht zurzeit kaum ein engerer Zusammenhalt zwischen den deutschen und tschechischen Bildungsanstalten und den dort tätigen Dozenten und der Studentenschaft, und das gleiche findet man auch bei den wirtschaftlichen Verbänden innerhalb der chemischen und anderen Industrien des neuen Staatsgebildes, das als typisch mitteleuropäischer Staat eigentlich auf die friedliche Fortentwicklung des Weltverkehrs ganz besonders stark angewiesen ist. Bei den überaus regen Wirtschaftsbeziehungen zwischen Deutschland und der Tschechoslowakei, deren Förderung sich auch das *Prager Meßamt* mit seiner deutschen Presseabteilung mit besonderem Interesse angelebt hat, dürfte auch der in diesem Jahre in Aussicht stehenden Neuregelung der Handelsvertragsverhältnisse der beiden Staaten eine große Bedeutung zukommen, um so mehr, als gerade in der chemischen Industrie gegenseitige Interessen neuerdings wiederholt erfolgt sind.

A. Kertess, Mainkur: „Vorschläge zur Verbesserung der Hochschulausbildung der Chemiker“.

Das Nächstliegende wäre, zu prüfen, ob und wieweit es möglich wäre, einen gemeinsamen Aufbau der für die Chemiker in Betracht kommenden Lehrfächer für die Universitäten und Technischen Hochschulen zu erreichen, mit dem Endziel, daß auch die Examina auf beiden annähernd die gleichen sind. Es dürfte dies wahrscheinlich dadurch zu erzielen sein, daß stärkere Unterscheidungen zwischen Haupt- und Nebenfächern eingeführt, und die Hauptfächer an beiden Anstalten möglichst gleichartig festgesetzt werden. Es ist dies — den heutigen Aufbau berücksichtigend — keine ganz leichte Aufgabe, aber das Bedürfnis, den Chemiestudierenden beide Lehrstätten gleichmäßig und zwar in leichtester Weise zur Verfügung zu halten, ist ein so dringendes, daß eine Vereinheitlichung in dieser Richtung erstrebenswert erscheint. Die Studierenden würden dann beliebig bzw. je nach ihrer individuellen Entwicklung und nach den sich ergebenden Bedürfnissen einzelne Semester auf der Universität und einzelne auf der Technischen Hochschule absolvieren können, was heute durch die Verschiedenheit der Prüfungsart zu sehr erschwert ist.

Wir könnten uns vorstellen, daß beide Stellen in annähernd gleichartiger Weise — um als Beispiel einige ganz unverbindliche Zahlen zu nennen — eine Vorprüfung nach 4 Semestern und eine Hauptprüfung nach 8 Semestern vorsehen könnten.

Durch eine gemeinsame Beratung der einzelnen führenden Stellen würden die Richtlinien zur Feststellung der in Betracht kommenden Lehrfächer wie auch die allgemeinen Grundlagen der Prüfungen festzusetzen sein.

Der frühe Zeitpunkt der Hauptprüfung wird durch den folgenden zweiten Vorschlag bedingt. Dieser gipfelt darin, daß die Studierenden nach Absolvierung des vierjährigen Studiums mit anschließender Hauptprüfung — durch welche die theoretische oder wissenschaftliche Ausbildung einen gewissen

Abschluß erreichen soll — ein weiteres Jahr an der Universität oder an der Technischen Hochschule zu verbringen hätten, um sich hier speziell für eine bestimmte Tätigkeit auszubilden. Es könnte dies — etwas weitgehend gedacht — als Leistungsjahr bezeichnet werden. Die Studierenden beschäftigen sich in diesem Leistungsjahre teils experimentell mit von ihnen zu wählenden anorganisch-, organisch- oder physikalisch-chemischen Arbeiten, teils fachwissenschaftlich mit eingehendem Studium der chemisch-technischen Grundlagen bestimmter Industriegebiete. Die Ergebnisse haben sie am Ende des Jahres schriftlich einzureichen und die darauf folgende mündliche Prüfung erstreckt sich vornehmlich auf die Tätigkeit des fünften Jahres. Diese Abschlußprüfung würde gleichzeitig als Staats-examen wie auch — erforderlichenfalls ergänzt durch einzelne theoretische Aufgaben — als Grundlage für die zu erteilende Doktorwürde dienen.

Soweit das Professorenkollegium zur Prüfung der eingereichten chemisch-technischen Arbeiten eine Ergänzung wünscht, würde es ein Gremium in der Technik stehender Chemiker wählen, die sich ehrenamtlich an diesen Aufgaben mitbeteiligen und die auch an den Abschlußprüfungen teilnehmen würden.

Später wird dann zu prüfen sein, ob und wieweit dieses Gremium in der Richtung aktiviert werden könnte, daß es auch anregend für die im Leistungsjahr stehenden Chemiker wirken kann. Die Errichtung dieser Gremien wäre aus Zweckmäßigkeitsgründen vorerst nur bei den Technischen Hochschulen vorzusehen, sobald sich jedoch das gleiche Bedürfnis auch bei den chemischen Abteilungen der Universitäten zeigt, auch bei diesen.

Durch diese Änderungen könnten einzelne Vorteile in folgender Richtung zu erreichen sein:

Der Studierende, dessen allgemeines Studium der Chemie mit Einschluß der erforderlichen Nebenfächern nach dem vierten Jahr beendet sein soll, kann und muß sich jetzt die Frage stellen, welchen Aufgaben er für die Folge zustreben will. Dementsprechend wird er sich dann im fünften Jahr entweder mehr in die wissenschaftlichen oder in einzelne technische Gebiete einzuarbeiten haben. Die Industrie bekäme chemische Kräfte, die ihren Aufgaben nicht mehr so fremd gegenüberstehen wie dies bisher in den meisten Fällen der Fall war. Die Hochschulen würden durch das erforderliche stärkere Eingehen auf die Arbeiten der im fünften Jahr tätigen Studierenden auch stärker von den Bedürfnissen der Technik umspült werden. Änderungen oder Ergänzungen, die bisher auf Schwierigkeiten stößen könnten, werden wahrscheinlich viel leichter ihre Regelung finden.

Zusammenfassend kämen als vorgeschlagene Neuerungen für das chemische Fach in Betracht: a) Gleichartiger Aufbau der Lehr- oder der Hauptfächer und annähernd gleichartige Examina auf den Universitäten und den Technischen Hochschulen; b) Nach dem Studium der theoretischen Grundlagen in den ersten vier Jahren das Vorsehen eines fünften Jahres, in welchem den Studierenden das stärkere Eindringen in einzelne wissenschaftliche oder einzelne technische Gebiete ermöglicht wird; c) An den Technischen Hochschulen die Errichtung von Gremien in der Technik stehender Chemiker, die bei der Ausbildung der technischen Chemiker helfend an Hand gehen, welche Einrichtung eventl. später auch für die Universitäten in Betracht zu ziehen ist.

Es kann sich hier natürlich nur um allgemeine Vorschläge handeln, die in erster Linie dazu dienen sollen, bei Bedarf nach einer oder andern Richtung hin mit benutzt zu werden.

Sondersitzung zur Aussprache über die Zentralstelle für Chemie und Wirtschaft (Karl-Goldschmidt-Stelle).

O. Lange, Berlin: „Chemie und Wirtschaft“.

Vortr. motiviert die Namensänderung der „Stelle“. Man verknüpfte mit dem Titel Dr. K. Goldschmidt-Stelle die Vorstellung von einer neuartigen Stellenvermittlung, die Industrie verhielt sich ablehnend, die älteren Chemiker schienen wegen der scheinbaren Bevorzugung der jüngeren Kollegen unmutig, die industriellen Kreise, an die sich die Stelle zunächst wenden will, vermochten mit dem Namen keinen Sinn zu verknüpfen. Die neue Bezeichnung „Zentralstelle für Chemie und Wirtschaft“ trägt diesen Umständen Rechnung, was sich auch in den Merkblättern ausdrückt. Diese wurden in fast 3000 Exemplaren bereits versandt; Interessenten werden gebeten, falls sie die Blätter

nicht erhalten haben, die Druckschriften von der Stelle Berlin W 10, Sigismundstraße 7, III, anzufordern. Vortr. bringt aus dem bisher eingelaufenen Zuschriftenmaterial einige kennzeichnende Beispiele, aus denen zu ersehen ist, wie fruchtbar das Wirken der Zentralstelle in Zukunft noch werden kann. Diese Anregungen beziehen sich auf verschiedene Anforderung von Hochschulen und Forschungsinstituten. Das eigentliche Arbeitsprogramm der Zentralstelle wird vom Vortr. vorläufig nur zum Teil entwickelt, da er nach seiner sechswöchigen Amtszeit von seinen Plänen erst sprechen will, wenn Ergebnisse vorliegen. Anhaltspunkte für das ergebnisreiche Wirken der Stelle glaubt Vortr. schon hinsichtlich seines ersten Programmpunktes aufweisen zu können. Dieser erste Teil des Arbeitsprogramms umfaßt die Unterbringung der Hochschulabsolventen als Volontäre, oder, auch nur befristet, sogar in untergeordneter Stellung zu dem Zweck, um befriedigende Tätigkeit an die Stelle des mißmutigen Wartens zu setzen und den Herren die Möglichkeit zu geben, sich weiter zu bilden und Möglichkeiten ergreifen zu können, die sich ihnen nie ergeben, wenn sie im „Hinterlande“ als überzählige Assistenten oder in sonst unfruchtbare Tätigkeit verbleiben. Vortr. erbittet zum Schluß die Mitwirkung aller Beteiligten und weist darauf hin, daß führende Persönlichkeiten der Wissenschaft, Technik und Wirtschaft schon ihre Bereitwilligkeit erklärt haben, das Werk zu fördern, das dazu mithelfen soll, der deutschen chemischen Produktion wieder die Vorrangstellung zu verschaffen, die sie vor dem Kriege innehatte.

In der Diskussion kamen die verschiedenen Wünsche der Versammlung zum Ausdruck. F. Haber äußerte sich dahin, daß es wünschenswert sei, wenn junge Chemiker auch die untergeordneten Verrichtungen eines Fabrikbetriebes kennen lernten, wenn nötig, als Arbeiter und Volontäre in dem Sinne, wie es von O. Lange entwickelt worden sei. Der Kritik, welche an dem bisherigen Wirken der „Zentralstelle“ geübt wurde, hielt man entgegen, daß ein jedes neue Unternehmen seine Kinderkrankheiten durchmachen müsse. Unter allgemeiner Zustimmung der Versammlung wurde mitgeteilt, daß Th. Goldschmidt in das Kuratorium an Stelle von F. Schärf eingetreten sei.

Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Vorsitzender Dr. Fertig eröffnete die Sitzung mit einem Nachrufe auf Prof. Kloepfel und Prof. Osterrüeth.

Der Vorstand wurde wie folgt bestimmt: Pat.-Anwalt Mintz 1. Vors., Fertig 2. Vors., Dr. Hübner 1. Schriftt., Dr. Ephraim 2. Schriftt.

J. Ephraim, Berlin: „Der Begriff der chemischen Verbindungen und chemischen Vorgänge im Patentrechte“.

Die Ausnahmebestimmung des deutschen Patentgesetzes über den Ausschluß von auf chemischem Wege hergestellten Stoffen vom Patentschutze muß eng ausgelegt werden, so daß nur dann die Patentierung zu versagen ist, wenn die Herstellung auf chemischem Wege unzweifelhaft feststeht. In den Fällen, wo der Anmelder nicht den Nachweis erbracht hat, daß keine chemische Verbindung vorliegt, aber das Bestehen einer chemischen Verbindung nicht genau nachgewiesen ist, muß Patentierung erfolgen. Die Ausnahmebestimmung trifft nur zu, wenn ein einzelner chemischer Stoff vorliegt, während Gemische, die durch verschiedene, gleichzeitig verlaufende Reaktionen entstehen, patentiert werden können. Voraussetzung ist, daß für diese Stoffe eine Erfindung anzunehmen ist. Besondere physikalische Zustände, wie der kolloide Zustand, sind zu schützen und fallen nicht unter die Ausnahmebestimmung.

Diskussion: F. Heinemann regte die Frage an, ob überhaupt der Begriff des chemischen Stoffes im Patentrecht noch berechtigt ist und bezweifelt dies. Nötig ist die Revision des Gesetzes. Es fragt sich, ob die Interessen der Allgemeinheit ebenso wie die des Erfinders in einer entsprechenden Formulierung zu wahren sind.

W. Karsten schließt sich Heinemann an und faßt die Darlegungen des Vortrages als Hinweis auf die Mängel auf. Unter dem jetzigen Gesetz soll nach dem Vortrag ein Gemisch verschiedener Stoffe, die chemisch hergestellt sind, patentfähig sein, doch wird dies nicht als zutreffend anzusehen sein. Wenn

Zweifel über das Bestehen des chemischen Weges bestehen soll, wird mit dem Vortragenden Liberalität zu fordern sein.

A. Fürth weist auf Tammanns Vortrag in der allgemeinen Sitzung hin und fordert mit Heinemann Aufhebung der Aufnahme des Patentgesetzes.

C. Spiegel erklärt, daß der Vorschlag, die physikalischen Eigenschaften eines auf chemischem Wege hergestellten Stoffes als ausschlaggebend anzunehmen, einfach klingt, aber schwer durchzuführen ist.

E. Koebele fürchtet, daß wir auf das Gebiet der unreinen Chemie kommen und warnt hiervor.

E. Hübner macht aufmerksam, daß bei Gemischen doch Stoffschutz bestehen würde. Die Gefahr einer falschen Entscheidung darf nicht zur Aufhebung der Ausnahme führen.

F. Warschauer, Berlin: „Irreführende Warenzeichen“.

Vortr. bemängelte den auf formalen gesetzlichen Bestimmungen beruhenden Übelstand, der es einem Gewerbetreibenden ermöglicht, sich durch intensive Werbetätigkeit und große Kosten berühmt gewordene Bezeichnungen eines anderen Gewerbetreibenden als Warenzeichen eintragen zu lassen, um so den Erfolg der Arbeit des Zeichenhebers mühelos auszunutzen. So ließen sich beispielsweise drei verschiedene Firmen das von der Mitteleuropäischen Schlafwagen- und Speisewagen A.-G. geprägte Wort „Mitrupa“ eintragen, der eine für „Messerschmidewaren“, der zweite für „Gummisohlen“ und der dritte für „Schuhwaren“. Das Wort „Osram“ eigneten sich nicht weniger als sieben verschiedene „Zeichenräuber“ für die verschiedensten Waren an. Wieder eine andere Firma nahm sich die Bezeichnung „Agfa“ für Datum- und Paginiermaschinen. Die Bezeichnung „Kukiro“ wurde für „Stiefelwichse“, „Odol“ für „Stahlwaren“, „Pebeco“ für „Tabakfabrikate“ und „Hautana“ für „kosmetische Präparate“ mißbraucht. Erst durch langwierige und kostspielige Prozesse, die teilweise bis zum Reichsgericht gingen, ist es den verschiedenen rechtmäßigen Inhabern dieser aus Wörtern bestehenden Bezeichnungen gelungen, die zu Unrecht eingetragenen Zeichen wieder zur Löschung zu bringen. Bei Bildzeichen hat dagegen die bisherige Rechtsprechung versagt, beispielsweise bei dem Salaman der der „Salamander-Schuh-Gesellschaft“ und dem Bären der Firma Gilka. Augenblicklich schwelt ein derartiger Prozeß zwischen der Zigaretten-Fabrik „Haus Neuerburg“ in Trier und der Likör-Fabrik „Neuerburg A.-G.“ in Linz, und es wird mit Spannung der Stellungnahme des Reichsgerichts entgegengesehen.

Das Patentamt pflegt bei der Anmeldung von Namen fremder Personen oder Firmen, falls es eine Täuschungsgefahr für vorliegend erachtet, einen Nachweis der Beziehung zu dem Namensträger bzw. der Berechtigung für die Anmeldung zu fordern. Manche Löschungsklage könnte vermieden werden, wenn das Patentamt auch bei der Anmeldung von „Individual-Bezeichnungen“ der genannten Art durch Dritte einen ähnlichen Nachweis, gegebenenfalls sogar in beglaubigter Form, verlangen würde.

Diskussion: M. Mintz wies auf die Anmeldung Carendel für Bleistifte hin, beanstandet, weil russisch das Wort „Bleistifte“ bedeutet; während es sich um den Namen eines Karikaturisten handelte. Das Wort wird russisch anders geschrieben. Die Eintragung hat stattgefunden.

F. Heinemann knüpfte an die Entscheidung Sütterlin an. Die Unabhängigkeit des Patentamtes gegenüber dem Reichsgerichte soll bestehen bleiben, während die Forderung des Vortragenden, daß das Patentamt sich nach dem Reichsgerichte zu richten habe, bestehen bleibt. Bei dem Unterwerfen des Patentamtes unter das Reichsgericht würde wohl die Gleichmäßigkeit der Praxis erreicht, nicht aber die Wahrung des Rechtes.

G. Danziger: Das Reichsgericht hat früher formal entschieden und bringt jetzt die Bedürfnisse des Verkehrs mit dem formalen Recht in Anwendung. Die Forderung Heinemanns, daß das Patentamt seine Selbständigkeit bewahrt, ist unrichtig. Das Patentamt soll versuchen, die Lauterkeit des Verkehrs durchzusetzen. Es ist auch wichtig, die Aufnahme fremder Warenzeichen in Patentschriften u. dgl. zu verhindern.

Roth weist darauf hin, daß man einen Stoff, dessen Zu-

sammensetzung man nicht kennt, bearbeitet. Wie soll man sich hier helfen?

F. Heinemann weist auf die Praxis der ausländischen Patentämter hin.

Ephraim bemerkt, daß man im Falle, den Dr. Roth anführte, auf das Bestehen eines Warenzeichens hinweisen kann.

F. Heinemann, Berlin: „Verfahren des Reichspatentamts bei Erneuerung internationaler Marken“.

Gemäß Art. 7 des Madrider Abkommens, betreffend die internationale Registrierung von Fabrik- und Handelsmarken, kann die Registrierung internationaler Marken nach Maßgabe der Vorschriften der Art. 1 und 3 des Abkommens jederzeit erneuert werden. Eine solche Erneuerung kommt für von Deutschland aus angemeldete Zeichen zurzeit noch kaum in Betracht, da die Schutzfrist der internationalen Marken 20 Jahre läuft. Wohl hingegen spielt sie eine Rolle für die vom Auslande aus zur Registrierung hinterlegten Marken, die in Deutschland mit dem Beitritt des deutschen Reichs zum Madrider Markenabkommen, d. h. mit dem 1. Dezember 1922, Schutz erlangt haben.

Während bekanntlich bei der Erneuerung deutscher Warenzeichen seitens des Reichspatentamts lediglich ein Vermerk über die erfolgte Erneuerung in die Warenzeichenrolle aufgenommen wird, ohne daß im übrigen das Zeichen einer erneuten Prüfung unterworfen wird, stellt sich die zuständige Prüfungsstelle des Reichspatentamts auf den Standpunkt, daß bei Erneuerung der Registrierung internationaler Marken anders zu verfahren sei, daß dort nämlich bei der Erneuerung auch eine erneute Prüfung auf Schutzfähigkeit und auf das Vorliegen kollidierender älterer Zeichen anzustellen sei.

Die Berechtigung hierzu wird daraus hergeleitet, daß nach den Vorschriften des Madrider Markenabkommens neue Unterlagen für die Marke genau wie bei einer ersten Registrierung zu hinterlegen sind, und daß die Marke bei der Erneuerung unter einer neuen Nummer registriert wird.

Die Stellungnahme des Reichspatentamts kann als berechtigt nicht anerkannt werden. Die Erneuerung der international registrierten Marken entspricht durchaus derjenigen der deutschen Warenzeichen. Der Umstand, daß andere formale Bedingungen in beiden Fällen zu erfüllen sind, ist rein äußerlicher Art und ebenso bedingt die Registrierung der erneuerten internationalen Marke unter einer neuen Nummer keinen sachlichen Unterschied. Sie findet ihre Erklärung einfach darin, daß das internationale Markenregister ähnlich wie beispielsweise auch das nationale Markenregister der Schweiz für die Eintragung solcher Erneuerungen nicht eingerichtet ist und daß durch die Neuregistratur der erneuerten Marken die Übersichtlichkeit über die noch zu Recht bestehenden Marken erhöht wird.

Sachlich ist aber die Erneuerung der internationalen Marke genau wie die Erneuerung der deutschen Warenzeichen als eine Fortsetzung der ursprünglichen Registrierung anzusehen, wie auch daraus sich ergibt, daß die erneuerte Marke die Priorität der ursprünglichen Registrierung erhält.

Die Veranlassung zu der Stellungnahme des Reichspatentamts ist vermutlich gegeben worden durch die Überschwemmung, die bei Eintragung der sogenannten Übergangsmarken der Ausländer gelegentlich des Beitritts Deutschlands zum Madrider Markenabkommen eingetreten ist. Aber diese Überschwemmung ist lediglich eine Folge des Umstandes gewesen, daß das deutsche Reich bei seinem Beitritt bewußt und absichtlich auf die Prüfung der bis dahin registriert gewesenen internationalen Marken verzichtet hat und diesen ohne weiteres den Schutz im deutschen Reiche zugeschlagen hat. Damit muß man sich jetzt abfinden, und es geht nicht an, dem durch jene Maßregel geschaffenen Übelstand jetzt dadurch abhelfen zu wollen, daß man die internationalen Marken bei ihrer Erneuerung einer erneuten Prüfung auf Schutzfähigkeit und auf entgegengestehende ältere Zeichen unterzieht. Das ist hier ebensowenig zulässig wie es etwa zulässig sein würde, ein deutsches Warenzeichen dann bei der Erneuerung von neuem zu prüfen, wenn sich nachträglich herausstellen sollte, daß bei Prüfung der ursprünglichen Anmeldung irgend etwas übersehen worden ist. So wie diese deutschen Warenzeichen lediglich auf Grund der

Bestimmungen der §§ 8 und 9 Wz. G. aus zeichenrechtlichen Gründen nachträglich zur Löschung gebracht werden können, ebenso gilt dies von den internationalen Marken, wenn ihnen einmal der Warenzeichenschutz in Deutschland bewilligt worden ist.

Die andersartige Behandlung der internationalen Marken bei der Erneuerung führt nicht nur zu einer starken Belastung des Reichspatentamts bei dieser Erneuerung, einer Belastung, die gerade durch den Verzicht auf die amtliche Prüfung bei Übernahme der sogenannten Übergangsmarken vermieden werden sollte, sondern sie bedingt auch eine sehr schwere Rechtsunsicherheit für alle ausländischen Inhaber internationaler Marken, die so in viel höherem Maße als die Inhaber deutscher Warenzeichen der Gefahr ausgesetzt sind, gelegentlich der Erneuerung ihrer seit langem benutzten Marken deren Schutz in Deutschland wieder einzubüßen.

Diskussion: Danziger schließt sich dem Vortrag vollkommen an und hält die Prüfung der internationalen Zeichen bei der Erneuerung durch das deutsche Patentamt mit dem Vortragenden für unberechtigt. Bei Kollisionen hätte sich der ältere Zeicheninhaber rühren können.

Patentanwalt Mintz schließt die Sitzung um 5½ Uhr mit einem Danke für Dr. Fertigs Amtsführung.

Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen.

Protokoll der ersten Sitzung am Mittwoch, den 26. Mai 1926, nachmittags 4,30 Uhr, im Konsistorialsaal des Kollegiengebäudes der Universität Kiel.

Anwesend: F. Scharf, M. Buchner, Bretschneider, Rabe, Sauer, Schulz, C. Geyer, P. Raebiger, Paucke, Erdmann, Beckmann, W. Vetter, B. Rassow, E. Deiß, Degener, Löwenstein, Kaselitz, A. Stock, Dulk.

Der Vorsitzende, M. Buchner, eröffnet die letzte Sitzung der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen und bemerkt zu Punkt 1 der Tagesordnung, daß im Jahre 1925 die letzte Achema stattfand, die allseitig den größten Beifall gefunden hätte.

Gemäß den Beschlüssen von Nürnberg ist der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen eine neue Form gegeben worden und sie ist heute in die „Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen“ umgewandelt worden. Diese neue Gesellschaft bezweckt, nicht nur den Chemiker, sondern auch den Ingenieur und Techniker, der mit der chemischen Industrie verwachsen ist, für deren Aufgaben zu interessieren. Den Händlern und den Ingenieuren, denen bisher der Zutritt zum Verein deutscher Chemiker nicht möglich war, ist durch diese neue Gesellschaft Gelegenheit gegeben worden, mit den Chemikern Hand in Hand zu arbeiten und das chemische Apparatewesen zu fördern.

Die Fachgruppe für chemische Apparatewesen bzw. die Normungskommission hat ihre Normungsarbeiten so weit gefördert, daß in den nächsten Tagen die von ihr neu durchgearbeiteten Vorschläge der Mitgliederversammlung zur Annahme empfohlen werden können. Die Normung ist eine äußerst schwierige Arbeit. M. Buchner dankt vor allen Dingen Dr. Rabe und allen anwesenden Mitgliedern des Normenausschusses für die im Interesse des Vereins geleistete Arbeit.

Rabe weist auf die im Geschäftsbericht befindliche kurze Übersicht über die Geräte, die behandelt worden sind, hin und teilt mit, daß man jetzt so weit ist, von den hauptsächlichsten Apparaten, die allgemein gebraucht werden, gute Vorschläge mit den dazu gehörigen Erläuterungen gebracht zu haben. Aus Geldrücksichten war man genötigt, statt der natürlichen Größen in den Zeitschriften in den ersten DENOG-Mitteilungen, wie sie in Nr. 18 erschienen sind, von sämtlichen Apparaten und Geräten, die bis jetzt noch nicht angenommen sind, gute Verkleinerungen mit normalem Text zu bringen, so daß jeder in der Lage ist, dazu Stellung zu nehmen; er führt hierzu noch einige Beispiele an. Er betont, daß der Normungskommission nichts daran liege, Spezialapparate, wie sie bis jetzt vorgeschlagen sind, nochmals von sich aus zu behandeln; die Kommission beschränke sich lediglich darauf, nur wenn allgemein der Wunsch ausgedrückt werde, von sich die Sache in die Hand zu nehmen.

M. Buchner betont, daß der Normenausschuß in diesem Jahre auf die Verhandlungen bezgl. eines Normenzeichens noch weiter eingegangen sei und das Zeichen „DIN“ bekommen soll. Über die Beschaffheitsfrage werden noch einige Vorschläge gemacht, doch wird die allgemeine Einführung des Abzeichens noch zur Diskussion kommen. Jedenfalls ist schon zu sagen, daß es dahin kommt, daß jeder Chemiker nur noch genormte Sachen nehmen wird; einfach wird die Durchführung nicht sein, jedoch ist es erfreulich, daß man bis jetzt so weit gekommen ist.

Zu Punkt 2 der Tagesordnung erstattet Sauer den Kassenbericht:

Infolge der Inflation hatte die Kasse im Jahre 1924 einen Schuldbetrag aufzuweisen gehabt, dem gegenüber im Jahre 1925 (bis 1. Mai a. c. gerechnet) auch nur ein verhältnismäßig geringer Barbestand von etwa M 500,— zu verzeichnen sei. — Zum Schluß übergibt er noch den Revisionsbericht der Herren Alexander und Wolf.

M. Buchner dankt für den Bericht und die von dem Kassenwart geleistete bisherige Arbeit.

Zu Punkt 3 der Tagesordnung beantragt Dr. Kaselitz die Entlastung des Vorstandes, die Dr. Sauer erteilt wird.

Zu Punkt 4 der Tagesordnung teilt M. Buchner mit, daß ein Antrag auf Auflösung der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen im Sinne der Statuten gestellt worden ist, und daß sich bereits die „Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen“ konstituiert habe. Die Satzungen der neuen Gesellschaft sind bereits ausgearbeitet und liegen gedruckt vor; infolgedessen braucht der Geschäftsgang keine Unterbrechung zu erleiden.

Als Gründer der Gesellschaft nennt Dr. Buchner folgende Herren: Prof. Dr. Quincke, Hannover; Prof. Dr. Klages, Magdeburg; Dr. Scharf, Leipzig; Prof. Dr. Binz, Berlin, Direktor Dr. Buchner, Hannover; Direktor Degener, Leipzig; Dr. Raschig, Ludwigshafen; Prof. Dr. Rassow, Leipzig; Dr. Dressel, Köln-Mülheim; Prof. Dr. Stock, Berlin-Dahlem; Dr. Rabe, Charlottenburg; Prof. Dr. Fischer, Mülheim (Ruhr); Dr. Heinrich, Dortmund; Prof. Dr. Busch, Erlangen; Dr. Fürth, Köpßen b. Weissenfels; Dr. Oehme, Köln-Kalk; Prof. Dr. W. Müller, Leverkusen; Prof. Dr. Duden, Höchst a. Main; Dr. Köbner, Mannheim; Prof. Dr. Kraus, Dresden; Dr. Franzen, Hamburg; Dr. Ehrenstein, Hamburg; Prof. Dr. Gutbier, Jena; Prof. Dr. Skita, Hannover; Dr. Beckmann, Berlin.

Die neue Gesellschaft ist damit ins Leben getreten. Buchner betont, daß der enge Zusammenhang mit dem Verein deutscher Chemiker in keiner Weise gestört wird; man muß sich bemühen, diesen Punkt mit aller Liebe und Sorgfalt durchzuführen. Die Gesellschaft für chemisches Apparatewesen hat das Ziel, das größere Programm durchzuführen und die erforderliche Werbekraft zu entfalten. Buchner bittet hierfür um allseitige Unterstützung und bittet zugleich, zu dem Antrag des Vorstandes auf Auflösung der Fachgruppe Stellung zu nehmen.

Dr. Schulz spricht für den „Reichsverband deutscher Laboratoriumsapparatefabrikanten“, der das allergrößte Interesse an der Umwandlung habe und dieselbe außerordentlich begrüßt. Er habe jedoch aus der Form der Einladung angenommen, daß hier in Kiel erst die Neugründung erfolgen sollte. Man sei nun gewissermaßen vor eine vollendete Tatsache gestellt, und es sei wohl anzunehmen, daß es jetzt nicht mehr möglich ist, einen Vertreter für die neue Gesellschaft zu ernennen, und demzufolge auch die Mitgliedschaft des Reichsverbandes nicht mehr erwünscht sei. Er sei der Meinung gewesen, daß die Gesellschaft nur von der Hauptversammlung gegründet werden könne. Er betone jedenfalls, daß es für ihn als Vertreter des Reichsverbandes lediglich eine Formsache sei.

Dr. Buchner bittet, davon überzeugt zu sein, daß die Mitgliedschaft des Reichsverbandes in der neuen Gesellschaft durchaus erwünscht sei.

Hierauf regt Dr. Rabe noch die Frage der Ausschüsse an, d. h. was mit diesen geschehen wird.

Dr. Buchner weist darauf hin, daß die Ausschüsse von dem neuen Vorstand ins Leben gerufen, also neu konstituiert werden.

Die neue Gesellschaft beginnt nun ihre neue Wirksamkeit. Statutengemäß müssen in den Vorstand 5 Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker gewählt werden; dies ist geschehen, indem folgende Herren gewählt worden sind:

Prof. Dr. F. Quincke, Hannover,
Prof. Dr. A. Klages, Magdeburg-Südost,
Prof. Dr. A. Binz, Berlin,
Direktor Dr. M. Buchner, Hannover-Kl.,
Dr. F. Scharf, Leipzig.

Die vier fehlenden Mitglieder des Vorstandes sollen nun heute hier gewählt werden. Diese Aufgabe ist nicht leicht, denn es müssen Herren aus den Kreisen der Ingenieure und Laboratoriumsapparateerzeuger hereinkommen. Dr. Buchner bittet die anwesenden Herren, geeignete Vorschläge zu machen.

Dr. Schulz beantragt im Namen des Reichsverbandes als Vorstandsmitglied Direktor Bartsch, Berlin, und als Ersatzmann W. Vetter, Heidelberg, zu benennen.

Dr. Buchner macht folgende Vorschläge:

1. Oberingenieur Krauß,
2. Generaldirektor Kalthoff (Fa. Wegelin & Hübner, Halle),
3. Kommerzienrat Polysius,
4. Direktor Traub (von Fa. Borsig, Berlin),
5. Direktor Hellmich (vom V. d. I., Berlin),
6. Direktor Mittag (von Gruson-Krupp).

Hierauf erfolgt die geheime Abstimmung. (§ 12 der Satzungen wird von Dr. Buchner verlesen.)

Zuvor bittet Dr. Beckmann noch um das Wort und macht darauf aufmerksam, daß ein Vertreter des Vereins deutscher Maschinenbauanstalten im Vorstand fehlt. Er schlägt vor, daß an Stelle von Oberingenieur Krauß der Geschäftsführer des Vereins deutscher Maschinenbauanstalten, Oberingenieur Frehe, oder Direktor Pluten in den Vorstand gewählt wird.

Dr. Buchner hat hiergegen persönlich nichts einzuwenden und schlägt seinerseits vor, an Stelle von Krauß Frehe zu setzen. Es würde sich alsdann nachstehende Reihenfolge ergeben:

Reuter, Hellmich, Traub, Bartsch;
als Ersatzmänner:

Polysius, Kalthoff, Mittag, Vetter.

Die Abstimmung kann nunmehr erfolgen und das Wahlprotokoll wird von den anwesenden 18 Mitgliedern unterzeichnet.

Damit ist der formale Teil beendet, den M. Buchner mit dem Wunsche für recht ersprießliche Arbeit der Gesellschaft schließt.

Prof. Stock, Vorsitzender des Vereins deutscher Chemiker, gibt im Namen des Hauptvereins bei dieser Gelegenheit seinem Bedauern Ausdruck, daß die Fachgruppe für chemisches Apparatewesen dem Verein verloren geht. Er gedenkt hierbei der Achema und der bisher geleisteten Normungsarbeiten und dankt Dr. Buchner sowie Dr. Rabe für die viele erfolgreiche Mühe, die sie sich mit der Fachgruppe gegeben haben. Das Band zwischen dem Verein deutscher Chemiker und der neuen Gesellschaft soll sich natürlich nicht infolge der Umwandlung der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen lockern. Der Hauptverein ruft der neuen Gesellschaft ein „Glückauf“ zu und wünscht ihr für ihr Gediehen den besten Erfolg.

M. Buchner dankt A. Stock für seine Wünsche.

Wissenschaftliche Sitzung.

A. Behre, Altona: „Die Einrichtungen chemischer Untersuchungsämter“.

Bei der Verlegung des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona in seine neuen Arbeits- und Diensträume hat Vortr. eine Reihe von Erfahrungen gesammelt, die er den daran interessierten Fachkreisen mitteilen möchte, zumal er beobachtet hat, daß sowohl über zahlreiche, diese Frage betreffenden Punkte in den einschlägigen Industrien die widersprechendsten Ansichten herrschen, als auch daß das Fachschrifttum hierüber wenig Fingerzeige bietet. Nach einer kurzen Übersicht über die Entwicklung und die Aufgaben der Untersuchungsämter bespricht Vortr. zunächst die räumlichen Einrichtungen,

insbesondere die Verteilung, Lage und Größe der notwendigen Laboratoriums- und Kanzleiräume, ihre Lüftung, Wandanstriche und Fußbodenbeläge sowie die Beschaffenheit der erforderlichen Keller- und Nebenräume. Von besonderer Wichtigkeit ist die zweckmäßige Anlage der elektrischen, Gas- und Wasser-Zu- und Ableitungen, insbesondere die Anordnung der Stromkreise für die Beleuchtung und für die Kraftleitung zum Betriebe elektrischer Apparate wie Trockenschränken und anderen Heizkörpern, Zentrifugen u. dgl., bezüglich der sowohl Chemiker- wie Technikerkreise nur über wenig praktische Erfahrungen verfügen. Auch die Art der Laboratoriumstische, Abzüge und Gestelle, ihre zweckmäßige Beschaffenheit und Beschaffung wird erörtert. Die für Untersuchungssämter im allgemeinen erforderliche chemische und physikalische Apparatur und ihre zweckmäßige Betriebsart (elektrisch, Gas, Wasser) wird kurz gestreift. Besonders zu beachten sind auch die notwendigen Sicherheitseinrichtungen sowohl gegen Feuers-, wie auch Einbruchs- und Diebstahlgefahr. Zum Schluß geht Vortr. noch auf die bureaumäßigen Einrichtungen der Untersuchungssämter, ihren Personenbestand und ihren finanziellen Aufbau ein.

Es sei an dieser Stelle nochmals insbesondere auf die Feststellung des Referenten hingewiesen, daß bei der Neuanlage von Laboratorien bei den jeweiligen Lieferfirmen ein mangelndes Verständnis für die Zweckmäßigkeit der zu schaffenden Einrichtungen festgestellt werden konnte.

Diskussion: F. Singer, Charlottenburg, weist dar auf hin, daß als säurebeständiges Material für die Einrichtung von Laboratorien nicht nur Blei, wie der Redner erwähnte, sondern vor allem auch säurefestes Ton- und Steinzeug in großem Maße Verwendung findet.

Herr Heinrich, Dortmund, bemerkt in bezug auf die vom Referenten oben angeführten Klagen, daß er recht gute Beratungen bei der Einrichtung von Laboratorien von den Firmen Siemens & Halske und Wolferts-Essen erhalten hätte.

F. Löwe, Jena: „Handspektroskop mit neuem Reagensglaskondensor“.

Auf einer Grundplatte, die von einer Säule mit Fuß in Augenhöhe getragen wird, sind eine Lichtquelle (matte Kugelbirne), eine Kondensorlinse, die Halter für zwei Reagensgläser, ein Vergleichsprisma und ein Handspektroskop mit oder ohne Wellenlängenteilung zu einem Ganzen vereinigt, das einen äußerst handlichen Spektralapparat für Chemiker darstellt. Das Vergleichsprisma nach Hünfer, das bisher z. B. in der Anordnung von K. Bürker, den Gebrauch von Küvetten voraussetzte, wurde so abgeändert, daß es für Reagensgläser von 14 mm Durchmesser und beliebig geringer Länge brauchbar geworden ist. Da der Spalt des Spektroskops länger als üblich gemacht worden ist, sieht man im Gesichtsfeld zwei sich haarscharf berührende helle Spektren mit verhältnismäßig langen Absorptionsbanden. Diese liegen wagerecht und ihre Koinzidenz ist mit bemerkenswerter Genauigkeit festzustellen, da das Auge gegen den Höhenunterschied zweier sich nahezu verlängernder Banden sehr empfindlich ist. Der Apparat ist mit einem Griff aus dem Schrank zu nehmen und nach Einschalten der Lampe arbeitsbereit.

F. Singer, Charlottenburg: „Kochbeständige keramische Massen“.

Im chemischen Laboratorium, in der chemischen Großindustrie und an vielen anderen Stellen, wo die Herstellung eines Erzeugnisses unter Benutzung von Wärme oder unter Wärmeentwicklung vor sich geht, besteht ein großer Bedarf an Gefäßen und Apparaturen, die sich den unvermeidlichen Temperaturschwankungen gegenüber als höchst widerstandsfähig erweisen. Solche temperaturwechselbeständigen Materialien sind die keramischen Massen, über deren weitgehende technische Anwendung und Vervollkommenung gerade im Laufe der letzten Zeit wiederholt berichtet wurde.

Die ältesten kochbeständigen keramischen Gefäße entstanden, als der Mensch zum ersten Male mit dem Feuer in Berührung gekommen war. Diese Gefäße waren zwar noch sehr primitiv in Form und Technik der Herstellung, aber dank der Porosität des Scherbens doch gut kochbeständig, wenn auch, weil ohne Glasur, flüssigkeitsdurchlässig. Von diesem ersten kochbeständigen Gerät führt eine lange und abwechslungsreiche Entwicklung hinüber zu den modernen kochbeständigen kera-

mischen Massen, die in dem Pyrotonmaterial der Deutschen Ton- und Steinzeug-Werke A.-G. vorläufig eine besonders zweckmäßige Lösung gefunden hat.

Diese keramische Spezialmasse mit mehr oder weniger porösem Scherben, der von einer beliebig auszuhöhlenden und dem jeweiligen Verwendungszweck anzupassenden Glasur überzogen ist, stellt das Material dar, das ein besonders wertvolles Hilfsmittel in der Technik der chemischen Prozesse zu werden verspricht. Es hat gegenüber dem Porzellan, das in kleinen Abmessungen ebenfalls als temperaturwechselbeständig angesprochen werden kann und daher auch in den Fällen Anwendung findet, wo diese Eigenschaft eine wichtige Rolle spielt, den Vorzug, daß sich auch Gefäße in den größten Abmessungen herstellen lassen, was bisher nur mit dem Steinzeug möglich gewesen ist. Man hat aus diesem Grunde auch Steinzeug sehr oft für temperaturwechselbeständige Gefäße und Apparaturen in Benutzung genommen. Die Temperaturwechselbeständigkeit von Steinzeug wächst jedoch mit zunehmender Porosität, und in sehr vielen Fällen, wo eine besonders dichte Steinzeugmasse verlangt wird, muß daher gleichzeitig eine geringere Temperaturwechselbeständigkeit des Materials in Kauf genommen werden. Dieser Mangel hilft das Pyrotonmaterial in glänzender Weise ab, indem es einmal infolge seiner Struktur äußerst kochbeständig ist, andererseits durch den Glasurüberzug auch vollkommen flüssigkeitsdurchlässig gemacht werden kann und nicht wie das dichte Porzellan altiert. In der Textilindustrie haben Pyrotonkessel und Färbekufen schon in weitem Umfang Eingang gefunden. Hier wird vielfach eine Bleiglasur benutzt, die in Säure jedoch nicht unlöslich ist. Für Spezialzwecke, wo auf Säurebeständigkeit der Glasur Wert gelegt werden muß, trägt die Pyrotonmasse eine bleifreie, säurebeständige, weiße oder braune Glasur. So bieten diese Eigenschaften der Pyrotonmasse die Möglichkeit, sie in zahlreichen Fällen mit weit größerem Vorteil zu verwenden als Steinzeug, Porzellan oder Quarzglas. Quarzglas besitzt zwar von den bekannten keramischen Massen die weitaus größte Temperaturwechselbeständigkeit. Es gestattet aber nur die Herstellung von Geräten und Apparaturen kleinerer und mittlerer Abmessungen, so daß sein Hauptabsatzgebiet bisher im chemischen Laboratorium liegt und es in industriellem Gebrauch nur in Sonderfällen ist.

Das Pyrotonmaterial sollte deshalb nicht nur in der Textilindustrie und in der Bleicherei für Jiggerwalzen, Kessel, Bottiche, Kufen, Wannen und andere Gefäße Anwendung finden, sondern es verdient die größte Beachtung in allen Fällen, wo es sich um Herstellungsprozesse handelt, die eine temperaturwechselbeständige Masse als Werkstoff für die Geräte und Apparaturen erfordern.

Diskussion: Raabe, Charlottenburg, möchte die Art der Erhitzungsmöglichkeit des vom Referenten geschilderten neuen Tonzeuges genau erörtert wissen und fragt ferner, ob durch die im Referat mehrfach erwähnte Porosität des geschilderten Materials keine inneren Spannungen durch Auskristallisation der jeweils in den Gefäßen befindlichen Lösungen bedingt würden, die eventuell eine Sprengung des Gefäßes verursachen könnten.

F. Singer, Charlottenburg: Die Erhitzung der Gefäße erfolgt im allgemeinen durch direkten Dampf; er demonstriert das an dem einen der von ihm zur Ausstellung gebrachten Färbekufen. Er empfiehlt, die Gefäße nicht zum Eindampfen irgendwelcher Salzlösungen zu verwenden, da er die Befürchtung des Vorredners, daß dadurch eine Sprengung des Materials erfolgen könnte, für gerechtfertigt hält.

R. Weber, Spandau: „Keramische Filtergeräte für den Laboratoriumsgebrauch“.

Die Versuche der keramischen Firmen, für die Laboratoriumspraxis geeignete Filtergeräte zu schaffen und die bereits im Gebrauch befindlichen zu vervollkommen, gehen immer weiter. Die Porzellanmanufaktur W. Haldenwanger, Spandau, hat eine Reihe von Filtergeräten hergestellt, die Verbesserungen gegenüber älteren Erzeugnissen aufweisen.

Poröse Filterkonusse haben sich besonders bewährt bei Filtration von Flüssigkeiten, die Papierfilter stark angreifen oder zerstören, wie konzentrierte Säuren und Laugen.

Filtertiegel aus den Massen D, M und HB hergestellt, haben den Vorteil gegenüber den bisher im Gebrauch befind-

lichen porösen Tiegeln, daß sie direkt über dem Gebüse erhitzt werden können ohne Schaden zu nehmen. Der HB-Tiegel kommt dem Schottischen Glastiegel 3/5-7 mit poröser Filterplatte an Durchlaufgeschwindigkeit nahe. Da der ganze Tiegel aus porösem Material besteht, ist ein spannungsfreier Scherben ohne Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen gewährleistet.

Der Haldenwanger Büchnertrichter mit porösem Filtereinsatz, ferner Filterkerzen aus porösen Massen, Allihsche Rohre und andere Apparate werden weiterhin hergestellt.

Über die Eigenschaften der Massen sei folgendes mitgeteilt: Es kommen als poröse Massen in Frage: D, M, SF3, HB und PP. Sämtliche Massen sind hochfeuerfest, gegen den Angriff von Säuren auch höchster Konzentration unempfindlich und werden von Laugen mittlerer Konzentration praktisch nicht angegriffen.

Die vor allem interessierende Eigenschaft, die Porosität kann ausgedrückt werden: 1. durch die Wasseraufnahmefähigkeit bezogen auf das Gewicht des trockenen Stückes; sie beträgt für Masse D 14,5 %, für M 22,5 %, für SF3 36,9 %, für HB 55 %, für PP 70%; 2. durch die Angabe der Durchlaufgeschwindigkeit für Wasser oder eine andere Flüssigkeit; ein Vergleich ist nur möglich bei Geräten gleicher Filterfläche und gleicher Scherbenstärke; 3. durch Angabe der Fähigkeit, Substanzen von bestimmter Teilchengröße zurückzuhalten, wenn auch hier die Absorptionswirkung des Filters dabei eine Rolle spielt.

Je nach dem Verwendungszweck wird man die eine oder andere Masse vorzuziehen haben.

Diskussion: Häbler, Hannover, fragt nach dem Unterschied der geschilderten Haldenwanger-Porzellan-Filtergeräte und den bereits schon bestehenden Ultrafiltrationsgeräten.

Weber, Spandau, begründet den Vorzug vor allen Dingen mit der viel größeren Durchlaufgeschwindigkeit, welche die neuen Filtergeräte aufweisen.

M. Buchner, Hannover, macht die Mitteilung, daß ähnliche Tiegel schon vor 25 Jahren aus Korund hergestellt wurden, die sich sehr gut bewährten, und stellt zusammenfassend fest, daß der Fortschritt, den die keramischen Filtergeräte gegenüber den bereits geschilderten Glasfiltergeräten aufweisen, vor allen Dingen in der Hitzebeständigkeit bzw. Glühbeständigkeit der keramischen Filtergeräte zu suchen sei.

L. Löwenstein, Berlin-Lichterfelde: „Ein Institut zur Bearbeitung neuer technischer Möglichkeiten für die chemischen und verwandten Industrien.“

Das geplante Institut soll Firmen und Fachmännern auf dem Gebiete der chemischen Technik und Wissenschaft ermöglichen, neuen Verfahren und Apparaten, die zwischen Laboratorium und Betrieb erforderliche Entwicklung zu geben. Zu diesem Zwecke stellt das Institut den Parteien gegen Bezahlung in abschließbaren Räumen Heizdampf, Warmwasser, Gas, Wasser, Elektrizität als Wechsel- und Gleichstrom, Vakuum, Druckluft usw. zur Verfügung. Ferner befinden sich in dem Institut eine mechanische Werkstatt, Schlosserei, Tischlerei usw., die für die Parteien auf Bestellung arbeiten. Es befindet sich dort ein größeres Lager mit häufig benutzten Gegenständen, wie z. B. Rohre und sonstige Apparateile in verschiedenen Maßen und Materialien, Pumpen, Kleinmotoren usw., die von den Parteien erworben oder, soweit angängig, auch gemietet werden können. Hier können chemische Fabriken oder einzelne Fachleute aus Wissenschaft und Technik, oder Apparatefabriken, oder Kombinationen von solchen, neue Apparate ausarbeiten.

An das Institut ist eine Stelle angeschlossen, welche Verbindung mit allen in Betracht kommenden Behörden, wissenschaftlichen und Prüfungsinstututen, Fabriken usw. aufrecht erhält, und auf Anfragen aus der Technik gegen entsprechende Gebühren Auskünfte über Materialien, Apparate, Bezugsquellen usw. erteilt. Auch soll diese Stelle den Zusammenhang zwischen nach technischer Betätigung strebender Wissenschaft und der Industrie fördern. Soweit es gewünscht wird, berät diese Stelle auch die im Institut durchgeföhrten Arbeiten oder besorgt hierfür Spezialfachleute bzw. Firmen usw.

Das Institut soll sich zwar selbst erhalten, aber darf nicht auf Gewinn eingestellt sein. Die Gebühren, Mieten usw. sind höchstens so bemessen, daß sie die Unkosten und eine geringe Verzinsung und Amortisation des Kapitals aufbringen. Für die Finanzierung kommen besonders die Industrien, die ein Interesse an der Lieferung für Neueinrichtungen der chemischen Industrie haben und auch die chemische Industrie selbst in Betracht. Auch der Staat müßte hier seine materielle und moralische Unterstützung geben. Notwendig wäre aber, daß von einer Stelle aus, die genügendes Ansehen und die Gewähr vollster Unparteilichkeit besitzt, dieses Projekt tatkräftig und zielbewußt betrieben und durchgeführt wird. Diese Stelle wäre am besten die *Fachema*, der in dieser Frage der Verein Deutscher Chemiker sein ganzes Gewicht zu leihen hat.

Der erste, verhältnismäßig einfache und daher möglichst bald vorzunehmende Schritt wäre die Einrichtung der Auskunftsstelle. Diese bildet dann zunächst auch die Geschäftsstelle für den weiteren Aufbau des Institutes.

Diskussion: Geißler, Berlin, spricht im Namen des V. D. I. der neu gegründeten „Dechema“ vollste Sympathie aus und versichert, daß von seiten des V. D. I. alles geschehen werde, um eine gedeihliche Zusammenarbeit für die Zukunft zu gewährleisten. Da der V. D. I. bereits über eine technisch-wissenschaftliche Auskunftsstelle verfügt, empfiehlt er, dieselbe eventuell als Vorbild dienen zu lassen.

Bronn begrüßt hierzu besonders den Vorschlag der Auskunftsstelle und weist darauf hin, daß die bereits bestehende Auskunftsstelle des V. D. I. nur bedingt als Vorbild dienen könnte, da nach seiner Erfahrung dieselbe auf einer prinzipiell anderen Grundlage aufgebaut ist.

F. Heinrich, Dortmund, spricht sich vor allen Dingen für eine Beseitigung der Geheimniskrämerei aus, die man noch in ausgedehntem Maße besonders in der chemischen Apparate- und Maschinenbauindustrie feststellen kann, da dadurch eine große Menge doppelter Arbeit vermieden werden könnte. Er gibt jedoch seiner Befürchtung dahingehend Ausdruck, daß die vom Redner vorgeschlagenen Neuschöpfungen auf augenblicklich unüberwindlich erscheinende, aus psychologischer Basis herührende Hindernisse stoßen werden.

Höfchen, Leverkusen: Eine im vorstehenden vorgeschlagene Auskunftsstelle gibt es seit langem schon bei der I. G. Eine besondere Aufgabe der neu zu schaffenden Einrichtungen würde es sein, einen allen Ansprüchen genügenden Baustoff für chemische Apparate und Maschinen zu finden. In Sonderheit weist er noch besonders auf die Schwierigkeiten hin, die dadurch erwachsen werden, daß es sehr schwer sein wird, gerade die Kreise, die aus den neu zu schaffenden Einrichtungen Vorteile ziehen würden, die mittleren und die kleineren Industrien zu interessieren. Es ist eine Erfahrungstatsache, daß hier eine Abneigung gegen alles wissenschaftliche Arbeiten besteht, die zu überwinden, obwohl nur psychologisch begründet, doch ungeheure Schwierigkeiten bereiten wird. Dieses Vorurteil zu beseitigen, wird in erster Linie die Aufgabe der vom Referenten vorgeschlagenen Neuschöpfungen sein. Die neuen Institutionen müssen unter allen Umständen ganz unparteiisch sein und eine Kritik auf jeden Fall zu vermeiden wissen.

Löffel erklärt die Durchführung aller hier gemachten Vorschläge für ganz unmöglich.

F. Quincke, Hannover, präzisiert die im Referat vorgeschlagenen Neuschöpfungen in folgenden vier Gruppen:

1. Nachweis von Apparaten und Maschinen für die chemische und mit ihr verwandten Industrien, eine Aufgabe, die er zu erfüllen für durchaus möglich hält.

2. Die Frage der Materialprüfung glaubt er in ausreichendem Maße von der Technisch-Physikalischen Reichsanstalt und von dem Preußischen Materialprüfungsamt bearbeitet zu wissen.

3. Eine Ausarbeitung von neuen Verfahren ist nach seiner Meinung nur in dem Umfange möglich, als es sich um *Vervolkommnung* von bereits bekannten und der Öffentlichkeit zugänglichen Verfahren handelt.

4. Gründung von Instituten zur Bearbeitung aller mit dem chemischen Apparate- und Maschinenwesen zusammenhängenden Fragen. Es liegen hier schon sehr gute Erfahrungen vor. Er erinnert an das erfolgreiche Arbeiten des *Buntechen* In-

stituts zur Gasforschung in Karlsruhe, ferner des Instituts für Gärungsgewerbe und des Instituts für Zuckerindustrie. Er glaubt, daß die Erfolge in der Hauptsache auf die Tatsache zurückzuführen sind, daß diese Institute von den einheitlich speziell interessierten Industriegruppen gefragt werden. Da diese Voraussetzung für die eventuell zu schaffenden Institute für chemisches Apparatewesen fehlen würden, glaubt er bei der Durchführung dieses speziellen Teils der im Referat gemachten Vorschläge mit großen Schwierigkeiten rechnen zu müssen.

M. Buchner dankt besonders für die durch den Verein deutscher Chemiker der „Dechema“ entgegengebrachten Sympathie und begründet die Notwendigkeit einer Verwirklichung der vom Referenten gemachten Anregung noch dadurch, daß er ausführt, daß bereits an die ehemalige „Fachema“ (Fachgruppe für chemisches Apparatewesen) Anfragen die Apparate- und Maschinenbeschaffung für die chemische Industrie betreffend auch von Seiten der chemischen Großindustrie gerichtet worden wären. — Die Baustofffrage hält auch er für das wichtigste Problem und empfiehlt insbesondere ein eingehendes literarisches Studium als unbedingt erforderlich. Auch er sieht in der Bildung von Instituten die schwierigste Aufgabe, die sich die „Dechema“ zu stellen haben wird, hofft aber, daß auch diese, nachdem ein Anfang gemacht sein wird, sich lösen lassen wird. Er bemerkt noch besonders, daß er die Einrichtung von Lehrstühlen für chemisches Apparate- und Maschinenwesen für sehr wünschenswert halte.

F. Singer schlägt vor, einen praktischen Anfang in der Weise vorzunehmen, daß eine Normal-Kartotheekarte auszuarbeiten ist, die den beteiligten Apparate- und Maschinenindustrien zur Verfügung zu stellen wäre, um somit zunächst einmal die Sammlung des ungeheuer verzweigten Materials zu ermöglichen.

K. Gramenz, Berlin: „Der Normenausschuß der Deutschen Industrie, Aufbau und Aufgaben“.

Der Normenausschuß der Deutschen Industrie ist im Jahre 1917 aus den industriellen Erfahrungen des Krieges entstanden, zunächst nur als „Normalienausschuß für den Maschinenbau“. Nachdem sich dieser Rahmen bereits in kurzer Zeit als zu eng erwiesen hatte, wurde der Ausschuß in „Normenausschuß der Deutschen Industrie“ umgewandelt. Der NDI ist die zusammenfassende Stelle für die gesamte im deutschen Reiche geleistete Normungsarbeit. Die von ihm herausgegebenen Normen sind das Ergebnis freiwilliger Gemeinschaftsarbeit der Erzeuger, der Verbraucher und des Handels, unter Mitwirkung der Behörden und der Wissenschaft.

In seiner fast neunjährigen Tätigkeit hat der NDI etwa 1500 Normblätter herausgegeben; genannt seien folgende hauptsächlichen Arbeitsgebiete: Allgemeiner Maschinenbau, Autogenindustrie, Bauwesen, Bergbau, Eisenbahnwesen, Eisenbahnwagenbau, Elektrotechnik, Feuerwehrwesen, Kraftfahrbau, Kinotechnik, Lokomotivenbau.

Die Normen werden in Ausschüssen aufgestellt, in denen alle beteiligten Kreise vertreten sind: Erzeuger, Händler, Verbraucher. Dort, wo die einzelnen Kreise in Verbänden zusammengeschlossen sind, übernehmen diese Verbände die Trägerschaft der betreffenden Normungsarbeit.

Die Vereinheitlichung bezweckt und erreicht für den Hersteller leichtere Beschaffung der vereinheitlichten Rohstoffe und Halbfabrikate. Verringerung der Lagerhaltung und damit Verminderung des Kapitalbedarfes, für den Verbraucher gewährt sie Verkürzung der Lieferfristen, Vereinfachung der Ersatzteilbeschaffung und der Lagerhaltung an Ersatzteilen und an vielen Stellen endlich gegenüber nicht genormten Erzeugnissen Verbilligung oder Verbesserung bei gleichem Preis.

Der NDI ist bestrebt, durch dauernde Fühlung mit sämtlichen Normenausschüssen (20) der Erde, internationale Normen dort vorzubereiten, wo hierfür ein Bedürfnis vorliegt.

K. Sander, Berlin: „Normung im Bauwesen“.

Der Begriff Normung und Typung im Bauwesen wird verschiedentlich anders ausgelegt als in der mechanischen Industrie. Normung umfaßt grundsätzlich nicht nur die Festlegung der Abmessungen von Einzelbauteilen, sondern auch die Vereinheitlichung der technischen Vorschriften für Baustoffe, für die Abnahmeverordnungen der gelieferten Materialien, sowie die technischen Lieferungsbedingungen. Ins Gebiet der Normung

fallen ferner technische Bauleistungs- und Baupolizei-Vorschriften.

Über die Zweckmäßigkeit der Maßnormung besteht in allen Kreisen der Technik Einigkeit. Als Beispiel im Bauwesen sei auf die Normung der Straßenbaustoffe, der gußeisernen Kanalisationsteile, der Abflußrohre usw. verwiesen. Unter den technischen Vorschriften seien die Arbeiten: Technische Vorschriften für Bauleistungen, aufgestellt vom Reichsverdungungsausschuß, die Eisenbetonbestimmungen des Deutschen Ausschusses für Eisenbeton, Vorschriften für Bau und Betrieb von Grundstücksentwässerungsanlagen genannt. Da diese Bestimmungen und Normen von den zuständigen Behörden der Länder anerkannt und für die baupolizeiliche Genehmigung von Bauten fast überall heute als Bedingung gestellt werden, dürfte die Kenntnis dieser Arbeiten auch für die chemische Industrie bei Erstellung ihrer Industriebauten von Wichtigkeit sein.

Diskussion: W. Miehr, Stettin, als Vertreter des Bundes Deutscher Fabriken feuerfester Erzeugnisse, bittet die Fachgenossen der chemischen Industrie, die Normungen der feuerfesten Baustoffe eifriger als bisher zu bearbeiten, denn auch hier kann nur Gemeinschaftsarbeit zwischen Erzeuger, Verbraucher und DIN-Norm Nutzen stiften. Die Wichtigkeit einheitlicher Steinformen für den Ofenbau der chemischen Industrie bedarf in unseren Kreisen keiner weiteren Erörterungen mehr.

K. Goslich, Wien, überbringt Grüße des Normenausschusses der österreichischen Industrie. Er nimmt die Ausführungen des Vorredners über feuerfeste Baustoffe zum Anlaß, um an diesem Beispiel die außerordentlichen Schwierigkeiten zu zeigen, welche sich der Normung entgegenstellen. Auf der einen Seite verlangt jeder Ofenkonstrukteur eigene Formate der Ziegel, auf der anderen unterstützen die alten Lieferwerke auf Grund ihres Riesenbestandes an Formen die Wünsche der Besteller, weil jüngere Konkurrenzfirmen sich einen solchen Fundus nicht schaffen können, also in der Konkurrenz schlechter sind. Redner bittet um gemeinsame Arbeit mit den österreichischen Ausschüssen.

Sander, Berlin. Vom NDI werden sämtliche Normungsarbeiten den ausländischen Normungsausschüssen übermittelt im Austausch gegen die dortigen Arbeiten. Ich bitte, Dr. Goslich die bisher in Deutschland vorliegenden Entwürfe für feuerfeste Baustoffe vom österreichischen Normenausschuß anfordern, der sie bereits besitzt.

Buchner betont nochmals die Notwendigkeit der Zusammenarbeit des Denog mit dem DIN-Ausschuß und erklärt, daß er sich für die Erfüllung der von Miehr und Goslich geäußerten Wünsche energisch einsetzen wird.

U. Müller, Kiel: „Der Gasschutz in der chemischen Industrie“. Einleitend kurzer Überblick über die geschichtliche Entwicklung des Gasschutzes überhaupt.

Die verschiedenen Gruppen der Gasschutzgeräte: 1. das Filtergerät (die Gasmaske), das darauf beruht, die Atmungsluft durch chemisch wirksame Körner zu filtrieren und so von Giftstoffen zu befreien. Kurzer Überblick über die verwendeten Absorptionsmittel und Vorführung von Masken und Einsatzes moderner Konstruktion.

2. Die sogenannten schweren Gasschutzgeräte, die darauf beruhen, daß der Geräteträger in einem geschlossenen Apparat atmet, wo die Ausatmungsluft von Kohlensäure befreit und mit Sauerstoff erneut angereichert wird. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt nach verschiedenen Prinzipien, die erläutert werden, aus Stahlflaschen. Diese Geräte gewähren absolute Sicherheit in allen Gasen beliebiger Konzentration, haben aber den Nachteil großen Gewichtes und hoher Beschaffungskosten.

3. Das neue Proxylengerät der Hanseatischen Apparatebau-Gesellschaft. Bei diesem Gerät erfolgt die Luftregeneration auf rein chemischem Wege. Es ist, wie die Preßsauerstoffgeräte, ein geschlossenes Gasschutzgerät und unabhängig von der Natur und der Konzentration des Giftgases. Die Atmungspatrone hat hier nicht nur die Kohlensäure zu absorbieren, sondern gleichzeitig den Träger mit Sauerstoff zu versorgen. Infolgedessen ist das Gerät sehr leicht und außerordentlich sicher in der Funktion. Der chemische Vorgang bei der Luftregeneration, die durch Proxyle — ein besonders präpariertes Natriumsuperoxyd — erfolgt, wird eingehend erläutert. Die verschiedenen Geräte (Auer-Masken, Sauerstoffgeräte der

Firmen Hanseatische Apparatebau-Gesellschaft, Kiel, und Dräger, Lübeck), werden im Lichtbild vorgeführt; desgleichen das chemisch wirkende Proxylengerät der Hanseatischen Apparatebau-Gesellschaft.

R. Uhlig, Dessau: „Anwendung von Kohlenstaubfeuerungen zur Betriebssicherung in Kraftwerken“.

Vortr. gibt einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung der Kohlenstaubfeuerungen und bespricht alsdann die Vorteile bei Anwendung von Kohlenstaubfeuerungen; Hauptfeuerungen und Zusatzfeuerungen; neue Anwendungsformen für Zusatzfeuerungen in Kraftwerken. Zum Schluß werden die Braunkohlen-Roststaubfeuerungen des Großkraftwerkes Zschornewitz ausführlich besprochen.

A. Bauermeister, Dessau: „Hebung der Wirtschaftlichkeit chemischer Betriebe durch Verwendung von Zellenfiltern“.

Der Vortrag behandelt den Entwicklungsweg des modernen Zellenfilters aus der Nutsche über die Filterpresse und die zellenlosen Tröpfchenfilter; den Aufbau neuzeitlicher Filteranlagen und deren Nebenapparate; die Verwendungsmöglichkeiten des Zellenfilters in der chemischen Industrie unter Berücksichtigung der Filtrierfähigkeit der verschiedensten Materialien; die verschiedenen Arten des Schutzes der Zellenfilter gegen chemische Einflüsse. Zum Schluß folgen Erfahrungen, Ergebnisse, Bilder aus der Praxis und Zukunftsausblicke.

Bemerkung: Vortrag Pollert mußte wegen plötzlicher Erkrankung ausfallen.

Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands E. V.

Jahresbericht 1926

erstattet in der Mitgliederversammlung zu Kiel
am 28. Mai 1926, 8,30 Uhr vormittags.

Die 25. Mitgliederversammlung unseres Verbandes fand zu Nürnberg am 4. September 1925 statt. Wir haben heute also nur über einen Zeitraum von neun Monaten zu berichten. Zur Zeit der letzten Mitgliederversammlung hatte der Verband 178 Mitglieder, und zwar 151 ordentliche und 27 außerordentliche Mitglieder. Ausgetreten sind inzwischen Dr. Grethe-Hamburg und Dr. Hartleb-Saarbrücken, neu hinzugereten ist Dr. Leonhard-Heidelberg.

Leider haben wir auch den Tod von zwei langjährigen Mitgliedern zu beklagen, nämlich des Dr. Ubbert-Neuß und des Herrn Langbein-Niederlößnitz. Auch unser früheres langjähriges Mitglied Dr. Stern-Kreuznach ist inzwischen verschieden. Ich bitte die Versammlung, sich zum ehrenden Andenken der Verstorbenen von ihren Sitzen zu erheben.

Der Verband zählt also heute 175 Mitglieder, davon 148 ordentliche. Leider ist noch eine große Zahl der im freien Beruf tätigen Analytiker nicht Mitglieder unseres Verbandes geworden, besonders die meisten der im Schutzverband öffentlich tätiger Chemiker, Berlin, zusammengeschlossenen Kollegen, und auch mehrere Kollegen, welche sich bereits als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker zur Einhaltung des Gebührenverzeichnisses verpflichtet haben.

Wir haben einen Zwang auf diese noch außenstehenden Kollegen bisher nicht ausgeübt, weil bei den Betreffenden die traurigen wirtschaftlichen Verhältnisse ein Hindernis bieten, doch ist zu hoffen, daß es den Ortsgruppen gelingt, auch diese uns noch zuzuführen. Zahlreiche dieser Kollegen meinen, daß durch unser Zusammengehen mit dem Verein deutscher Chemiker ihre Bedürfnisse gedeckt seien, so daß sie den Beitrag zu unserem Verband und die Unterstellung unter dessen Ehrengericht zu umgehen vermöchten; sie bedenken aber nicht, daß durch die Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker nur einzelne im Interesse der öffentlichen Chemiker liegenden Fragen, so insbesondere die Gebührenfragen, schon erledigt werden, und wissen nicht, welche umfangreiche Arbeit von der Verbandsleitung im Laufe des Jahres für die Interessen der Mitglieder zu leisten ist, und daß sie ohne Gegenleistung Nutznieder unserer Arbeiten und Bestrebungen werden. Sobald die wirtschaftlichen Verhältnisse sich für unseren Stand wieder etwas günstiger gestalten sollten, müssen wir hier reinen Tisch zu schaffen suchen.

Am 5. November 1925 feierte unser Kollege Dr. Hans Alexander-Berlin seinen 60. Geburtstag. Wir haben ihm, der seit langen Jahren nicht nur im Verein deutscher Che-

miker, sondern besonders auch in unserem Verband tätig ist, zu diesem Feste unsere herzlichen Glückwünsche ausgesprochen.

Als Neuerscheinung ist zu begrüßen, daß kürzlich auch eine Dame, Fr. Dr. Schneider-Dessau, als Handelschemikerin beeidigt und öffentlich angestellt wurde. Weibliche Hilfskräfte sind ja schon seit langem eifrig und tüchtige Mitarbeiterinnen in unseren Laboratorien, und es ist kein Zweifel, daß auch Kolleginnen im freien Beruf sich bewähren werden.

Bei der Verbandsleitung ließen in den verflossenen neun Monaten 91 Schriftstücke ein, und es wurden 157 schriftliche Mitteilungen hinausgegeben, außer den vielen mündlichen und fernmündlichen Erörterungen. Der Hauptgegenstand der Verhandlungen war die Ausgestaltung und Handhabung des Gebührenverzeichnisses im Einvernehmen mit dem Gebührenausschuß und der darin tätigen Vertreter unseres Standes. Besonders aber war es die Handhabung des Gebührenverzeichnisses den Gerichten gegenüber, welche den Gegenstand eines reichen Schriftverkehrs bildeten. Die Anfragen geschahen aber nicht nur von Verbandsmitgliedern, sondern auch von mehreren beamteten Mitgliedern, welche sich vertrauensvoll an die Verbandsleitung gewandt haben. Vertreter des Verbandes nahmen auch an den beiden Sitzungen des Gebührenausschusses in Berlin am 25. Januar und 19. März a. c. teil.

Das von dem Gebührenausschuß in Verbindung mit dem Verein deutscher Chemiker geplante Adressenverzeichnis der für das Gebührenverzeichnis verpflichteten Kollegen ist nicht zustande gekommen, da es sich als unmöglich erwies, diejenigen Hochschulprofessoren und beamteten, oder im Privatdienst stehenden Kollegen, welche nebenbei auch gelegentlich eine Tätigkeit als öffentliche Analytiker und Gutachter ausüben und den im freien Berufsleben tätigen Kollegen dadurch Konkurrenz machen, in dem Verzeichnis der Öffentlichkeit in gleicher Weise vorzuführen, wie dies bei letzteren geschehen sollte. Die Verbandsleitung hat, da es erwünscht ist, dies Adressenverzeichnis, namentlich der beeidigten öffentlich angestellten Handelschemiker baldigst herauszubringen, es übernommen, ein solches Verzeichnis innerhalb des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker anzufertigen und damit die von der Geschäftsführung des Vereins deutscher Chemiker in dankenswerter Weise geschehenen Vorarbeiten zu einem gewissen Abschluß zu bringen.

Hierbei war auch die Anregung des Kollegen Haupt, Bautzen, zu erwägen, ob es angängig ist, den Namen eines verstorbenen Kollegen als „Firma“ des Laboratoriums oder überhaupt die Firma eines in andere Hände übergegangenen Laboratoriums weiter ohne Nennung des Nachfolgers zu führen. Laboratorien können nur dann als Handelsfirmen eingetragen werden, wenn sie entsprechend § 1 des Handelsgesetzbuches sich mit der Anschaffung und Weiterveräußerung von Waren, mit der Übernahme der Bearbeitung oder Verarbeitung von Waren für andere über den Umfang des Handwerks hinaus befassen, also ein Handelsgeschäft darstellen. Nach § 22 HGB darf die bisherige Firma, falls der bisherige Inhaber oder dessen Erben zustimmen, die bisherige Firma weiterführen. Der Inhaber muß selbstverständlich zum Handelsregister gemeldet sein. Für nicht in das Handelsregister eingetragene Firmen ist die Fortführung der früheren Firma ohne Zusatz des Namens des Inhabers unzulässig.

Es gibt nun eine ganze Reihe von Laboratorienfirmen, die weder in das Handelsregister eingetragen sind, noch sich überhaupt mit kaufmännischen Geschäften befassen, und deren jetzige Inhaber mit denjenigen, welche die Firma mit ihren Namen gegründet haben, nichts mehr zu tun haben. Ja, es kommt sogar vor, daß derartige Laboratorien nicht durch Vollakademiker, sondern durch Laboranten weitergeführt werden. Es wird Aufgabe der Handelskammern sein, in dieser Beziehung eine Änderung herbeizuführen. Es muß unbedingt gefordert werden, daß der Name desjenigen, der die Analysenberichte und Gutachten mit der Firma verantwortlich zeichnet, öffentlich bekanntgegeben wird. Dann wird auch vermieden, daß der angesehene Name eines verstorbenen Kollegen späterhin durch einen Pfuscher missbraucht wird, und es wird ferner vermieden, daß die Laboratorien von Industriefirmen unter Umgehung der Bestimmungen für die öffentliche Anstellung von Handelschemikern durch einen ihrer Angestellten, ohne

dessen Namen bekanntzugeben, Handelsanalysen für andere ausführen lassen.

Zweimal lagen in der Berichtszeit Anträge auf ehrengerichtliches Verfahren vor, das eine Verfahren wurde auf Antrag eingestellt, das andere Verfahren erledigte sich vor dem Zustandekommen des Ehrengerichts durch den Austritt des Bezichtigten.

Der Präsident des Reichsgesundheitsamtes übersandte uns eine Mitteilung über die Ermittlung der Extrawerte in Wein aus dem spezifischen Gewicht des entgeisteten Weines. Diese Mitteilung wurde in der Zeitschrift zur allgemeinen Kenntnis gebracht.

Wie in dem vorjährigen Jahresbericht schon angegeben, hat der Reichsminister für Ernährung und Landwirtschaft auf unsere Eingabe hin verfügt, daß Schiedsanalysen entsprechend § 8 des Futtermittelgesetzes auch von öffentlich angestellten Handelschemikern ausgeführt werden können. Durch eine weitere Verfügung vom 5. Februar 1926 hat der Minister ferner genehmigt, daß die Herstellungsüberwachung von Futtermischungen, die nach dänischem Muster zusammengesetzt sind, auch durch deutsche beeidigte öffentliche Handelschemiker zu zulassen ist.

Die Industrie- und Handelskammer Frankfurt a. M.-Hanau gab uns Kenntnis von einer Verfügung des Handelsministers vom 26. April a. e., worin darauf hingewiesen wird, daß die auf Grund des § 42 des Handelskammergesetzes öffentlich angestellten und beeidigten Personen Gewerbetreibende sind, die in der Allgemeinheit ohne Unterschied der Person, zur Verfügung zu stehen haben. Eine Verweigerung der Dienste sei nur in Ausnahmefällen zulässig, namentlich dann, wenn der Handelschemiker nach Lage der Verhältnisse des Antragstellers von vornherein nicht auf eine Bezahlung seiner Dienste rechnen kann.

Das sächsische OVG. hat die Ansicht geäußert, daß beeidigte Chemiker als Gewerbetreibende im Sinne des Gesetzes anzusehen sind und gewerbesteuerpflchtig seien. Demgegenüber haben aber zahlreiche Gewerbekammern die mit wissenschaftlichen Untersuchungen, namentlich mit vorwiegend Begutachtungen auf Grund wissenschaftlicher Analysen tätigen Kollegen als nicht gewerbesteuerpflchtig erklärt. Gleichwohl kann es vorkommen, daß solche Laboratorien, die nur zahlenmäßige Feststellungen an Handelswaren nach gegebenen einfachen Methoden vornehmen, gewerbesteuerpflchtig sind.

Unsere Beziehungen zu den Reichsbehörden und zu den andern Vereinigungen von Kollegen waren im abgelaufenen Zeitraum die alten guten. Wir waren zu den Versammlungen der befreundeten Vereine wie früher eingeladen und haben den Einladungen jeweils durch Vertreter tunlichst entsprochen.

Wir hoffen, daß im neuen Geschäftsjahr unsere Beziehungen zu den Behörden und zu den Kollegen auch weiter die alten, vertrauensvollen und freundlichen bleiben, zum Besten der Allgemeinheit und unseres Standes.

Diskussion zu den Vorträgen in der Fachgruppe für Fettchemie (vgl. S. 686).

Zum Vortrag Würtz, Schlebusch.

Davidsohn fragt Vortr., ob Konstruktionen aus säurefestem Material bekannt sind.

Meithauer, Cöthen: Anwendung der Union-Zentrifuge für Mineralöle zum Abscheiden von festen Stoffen (Paraffin, Anthracen). Frage wird vom Vortr. verneint.

Vortr.: Zentrifugen werden zur Wiedergewinnung von gebrauchten Maschinenölen in Gebrauch genommen und haben sich bewährt.

Hagedorn, Dessau: Fragt an, ob wässrige Emulsionen in tierischen Ölen durch Zentrifugieren zerstört werden können.

Vortr.: Diese Wirkung ist z. B. wichtig bei Transformatorölen, bei denen sich Zentrifugen bewährt haben.

Verhein, Harburg: Zentrifugen sind brauchbar, aber nur in beschränktem Maße. Eine restlose Klärung von Firnissen und Ölen ist zur Zeit noch nicht möglich. Nach den bislang gesammelten Erfahrungen ist die Union-Filterzentrifuge die geeignete.

Vortr.: Ein völlig blankes Produkt läßt sich nach meiner eigenen Erfahrung mit Harzlacken erreichen; bei Kopallack ist es schwieriger; jedenfalls noch schwieriger ist die Entfernung von schleimigen Substanzen, wie sie in Firnissen und Pflanzenölen enthalten sind.

Busch, Berlin: Liegen Erfahrungen vor über die Klärung von wässrigen Seifenlösungen mit Zentrifugen?

Vortr.: Es ist anzunehmen, daß sich diese ähnlich verhalten, wie hefethaltige Flüssigkeiten, für die sich Zentrifugen bewährt haben.

Zum Vortrag Schmiedel.

Simmich fragt nach der Ausführung der Farbenreaktion auf Vitamin A mit Arsentrichlorid.

Bernhard: Kann die Drumondsche Reaktion bestätigt werden?

Vortr.: Es liegt darüber keine Erfahrung vor.

Bernhard gibt die Art der Ausführung der Reaktion bekannt.

Normann: Hinweis auf ein Referat im Zentralblatt¹⁾ über eine amerikanische Mitteilung über angeblich von Lebertran ausgehende Strahlung, die sich als ein Mißverständnis des Zentralblatt-Referenten erweist.

Davidsohn: Kindern mit rachitischen Erkrankungen wird Milch, die etwa $\frac{1}{2}$ Std. ultraviolet bestrahlt worden ist, mit Erfolg verabreicht. 24 stündige Bestrahlung vernichtete die günstige Wirkung der halbstündigen Bestrahlung wieder; die Milch nimmt auch einen eigenartigen Geruch an.

Simmich fragt, ob die Bestrahlung von Milch zur Vitaminauswechselung etwa bekannt ist.

Heller, Magdeburg: Gepreßtes Leinöl enthält Vitamin A, das bei der Raffination verschwindet.

Vortr.: Anscheinend hängt der Vitamingehalt mit dem Schleim- oder Eiweißgehalt zusammen.

Ehrenstein macht darauf aufmerksam, daß nach der bisherigen Literatur die Vitamine bei der Hydrierung zerstört werden. Vortr. erwidert, daß nach den neueren Arbeiten im Erlanger Laboratorium nicht bei allen Tranen die Vitamine zerstört werden, die Frage ist noch nicht ganz geklärt.

Böhm: Wirkt die Bildung von freier Fettsäure im Fett vergiftend auf die Vitamine? Bei der Bestrahlung von Fetten bilden sich Vitamine. Wirkt die bei dieser Bestrahlung sich bildende freie Fettsäure nicht störend auf die Bildung der Vitamine?

Vortr.: Die Bestrahlung wird im allgemeinen nur 10–15 Minuten lang vorgenommen, in dieser Zeit ist die Bildung freier Fettsäuren durch die ultravioletten Strahlen zweifellos sehr gering. Ob der Rückgang der Aktivität durch längeres Bestrahlten auf die Spaltung des Fettes zurückzuführen ist, ist noch nicht festgestellt.

Zum Vortrag Auerbach.

Davidsohn: Die Tortelli-Jaffé-Reaktion:

1. Orientierenden Wert hat die Reaktion jedenfalls. Sie gibt doch Fingerzeige, ob im Laufe der Fabrikationen die Reinheit der Öle erhalten geblieben ist;

2. Reinheit der Fette im koscheren Sinne kann nur dann garantiert werden, wenn man bei Fetthärtungen aus diesen Apparaturen tierische Fette fernhält, ein einmaliges Ausspülen der Behälter mit Öl oder Auskochen mit Wasser erweist sich als unzulänglich.

Brauer, Kassel: Auch in meinem Laboratorium wurde festgestellt, daß die Tortelli-Jaffésche Reaktion nicht unbedingt zuverlässig ist, sondern lediglich als orientierendes Anzeichen zu verwerfen ist.

Davidsohn bemerkt, daß er bereits vor 11 Jahren in der Seifensieder-Zeitung seine Versuche mit der Tortelli-Jafféschen Reaktion veröffentlicht habe. Die Reaktion ist in jeder Hinsicht unzuverlässig, denn es gelingt nicht, in allen Fällen den Nachweis von Tran zu führen und anderseits gibt das eine und andere Pflanzenöl, die Grünfärbung, ohne Tran zu enthalten.

Davidsohn weist darauf hin, daß nicht nur beim Cholesterin die Wißsche Methode hohe Werte gibt, sondern auch beispielsweise bei der Naphtensäure (5 nach Hübl gegen 51 nach Wiß). Es wäre wünschenswert, daß bei Nachprüfung der einzelnen Methoden vor allem die chemischen Individuen (Linolsäure usw.) herausgezogen werden.

Zum Vortrag Ehrenstein.

Heller, Magdeburg, hat gute Werte nach Rosenmund-Kuhnen am Cholesterin erhalten, wenn in

¹⁾ C. 1926, I, 3165.

Chloroformlösung gearbeitet wurde. Ein Vorteil der Methode ist, daß man bei Übertitration zurücktitrieren kann.

Kaufmann, Jena, bezweifelt, ob es überhaupt gelingt, bei den praktischen Verhältnissen übereinstimmende Werte zu erhalten. Den Vorzug verdienen die Methoden, die wenigstens gestatten, den *Gradd der Acidität* zu ermitteln. Methoden, die Eisessig benutzen, sind also zu vermeiden. Die Methode von Winkler erscheint für die Verhältnisse des Apothekers als zu umständlich. Im übrigen sollten Vergleichsversuche zuerst aus chemisch einheitlichen Individuen vorgenommen werden.

Auerbach, Hamburg: Durch die andauernd neu ausgearbeiteten Jodzahlmethoden kommt eine ungeheure Unsicherheit in die Literatur. Es bleibt ziemlich gleichgültig, nach welcher Methode gearbeitet wird, wenn nur die Arbeitsweise festgelegt wird, so daß unter allen Umständen vergleichbare Werte erhalten werden.

Lederer, Hamburg: Vom Standpunkte der Fabrikationskontrolle, bei der es nicht auf wissenschaftliche Genauigkeit ankommt, empfiehlt sich die Methode von Rosenmund-Kuhnhenn wegen der Haltbarkeit der Lösung, der guten Reproduzierbarkeit und der Annehmlichkeit, mit arseniger Säure titriren zu können.

Normann: Es wird auf folgende Unstimmigkeit in verschiedenen Werken aufmerksam gemacht. Die zur Einstellung der Thiosulfatlösung benutzte Lösung von Kaliumbichromat soll so bemessen sein, daß 10 ccm aus einer Jodkaliumlösung 0,1 g Jod freimachen. Hierzu sollen in 11 Wasser gelöst werden nach: Grün (Analyse der Fette und Wachse, 1925, S. 179) 3,8663 g Holden (Kohlenwasserstoffe, V. Aufl., S. 565) 3,8663 g Stiepel (Untersuch. d. Rohmaterialien, 1925, S. 167) 3,8740 g Chem. Kalender 1921 3,87 g

Kaliumbichromat. Diese Zahlen weichen ziemlich erheblich untereinander ab. Nach der Atomgewichtstabelle von 1925 kommt man durch Berechnung zu der Zahl 3,8694, welche als die richtige anzusehen ist. Die Abweichungen, die sich bei der Berechnung der Jodzahlen bei Benutzung dieser verschiedenen Bichromatgehalte ergeben, sind zwar geringfügig und bleiben an sich innerhalb der Fehlergrenzen der Methode. Die Zahl sollte aber doch richtiggestellt werden; denn sie ist sicher nicht die einzige Fehlerquelle, die sich schließlich zu einem beträchtlichen Fehler häufen können.

Zum Vortrag Brauer, Kassel.

Davidsohn: Waltran gehärtet gibt bei gleichen Herstellungsbedingungen und gleichen Schmelzpunkten durchaus verschiedenes Wasserbindungsvermögen.

Vortrag Eibner. Direkt keine Äußerung dazu.

Normann wünscht Auskunft über die Beobachtung Kronsteins, daß alle oder fast alle Öle durch Abdestillation eines bestimmten Anteiles zur Gelatinierung gebracht werden können.

Kaufmann fragt nach der Temperatur, bei der das Glycerin der Ölsäure bei der Arbeitsweise des Vorredners destilliert. Destillate des Holzöls können auch Zersetzungsprodukte bei diesem „Krack“-Prozeß sein.

Zum Vortrag Bauer:

Kaufmann, Jena, führt die kleineren Molekulargewichte in Campher auf eine Depolymerisation zurück. Bei dieser dürfte aber weniger das Lösungsmittel als die Temperatur, bei der die Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt wurde, eine Rolle spielen. Außerdem müssen allgemein die Werte, die amorphe Stoffe liefern, mit Vorsicht aufgenommen werden.

Verhein, Harburg, hat das Kronsteinsche Verfahren zur Bestimmung der Destillationszahl fetter Öle nachgeprüft. Dabei wurde festgestellt, daß bei einem extrahierten Holzöl entgegen den Angaben von Kronstein eine ziemlich hohe Destillationszahl gefunden wurde. Für Leinöl verschiedener Provenienz wurden erhebliche Unterschiede in den Destillationszahlen nicht festgestellt.

K. Löffl: Da eine sichere Molekulargewichtsbestimmung die erste Voraussetzung für die Untersuchungen über die Vorgänge beim Trocknen von Ölen ist, so möchte ich vorschlagen, an Stelle des Camphers Cyclohexanol oder Hexahydrokresol als Lösungsmittel für die Bestimmung zu verwenden. Trotz aller gegenteiligen Resultate, die dahin gedeutet werden, daß

getrockneten und polymerisierten Ölen und deren Produkten monomolare Verbindungen zugrunde liegen, neige ich schon auf Grund der stets verringerten Jodzahl zu der Ansicht, daß mindestens bimolare Verbindungen vorliegen. Alle indirekten Beweise, solange nicht völlig einwandfreie Molekulargewichtsbestimmungen vorliegen, berechtigen m. E. nicht zu einem definitiven Urteil.

Zum Vortrag Lederer.

K. Löffl: Läßt sich aus den Quelldrucken irgend ein Schluß ziehen auf die Art, in der das Wasser in der Seife vorhanden ist, ob nur als Quellmittel oder Bindung ähnlich dem Kristallwasser bei Glaubersalz?

Davidsohn fragt, welche Seifen Vortr. untersucht hat und ob er stearinsaures Natron, ölsaures Natron usw. in den Bereich seiner Versuche gezogen hat. Ferner fragt er, welche praktische oder analytische Schlußfolgerungen aus seinen (Lederers) Versuchen zu ziehen sind.

Vortr. erwidert:

1. (auf Dr. Löffl): Es erscheint mir durch die eben vorgetragenen Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, daß es sich nicht um chemische Wasserbindung handelt, wenn auch ein exakter Beweis nicht erbracht wurde.

2. (auf Dr. Davidsohn): Die Permanation wurde an Handelsseifen, normaler Zusammensetzung bestimmt; Die angekündigten Untersuchungen reiner Na-Fettsäureverbindungen konnten bisher nicht durchgeführt werden. Nähere Angaben findet man in der sub 7) zitierten Arbeit. Praktisch von Bedeutung ist die weitaus langsamere Austrocknung der rasch gekühlten Seifen, so daß diese, abgesehen von der wirtschaftlichen Herstellung, als die sparsameren erscheinen.

Zum Vortrag Kaufmann, Jena.

Bauer bringt die Befriedigung zum Ausdruck, daß auch durch die vom Vortr. ermittelte Bromzahl die Bösecke'sche Formel der Elaeostearinsäure bestätigt wurde und teilt mit, daß nach einer ihm zugegangenen Privatmitteilung von Grün von diesem bei der Bestimmung der Hydrierzahl die Addition von sechs Wasserstoffatomen festgestellt worden ist. Er teilt weiter mit, daß er bei der Ozonierung der Elaeostearinsäure nach der in der Dissertation von v. Schappringer beschriebenen Methode trotz zahlreicher Versuche nie Bernsteinsäure finden konnte und weist noch auf die andere Unstimmigkeit in dieser Dissertation hin, daß nämlich bei der Permanganatoxydation Sativinsäure entstehen soll, was schon nach der alten Formel nicht möglich ist.

Lederer, Hamburg: Die Jodzahl-Zeitkurve scheint mir ihrer typischen Form halber daraufhinzu deuten, daß es sich vermutlich um Adsorption handelt, die der stufenweise erfolgenden chemischen Bindung vorausgeht.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Dr. O. Engels, O.-Reg.-Rat, Chemiker an der Landwirtschaftlichen Kreisversuchsstation in Speyer, wurde der Titel Professor verliehen.

H. Janotta, Präsident der Troppauer Zuckerraffinerie A.-G. wurde anlässlich seines am 18. April vollendeten 70. Lebensjahres von der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn zum Ehrendoktor der technischen Wissenschaften ernannt.

Dr. G. D. Lieber, Innsbruck, ist als Privatdozent für das Fach der angewandten Chemie zugelassen worden.

Gestorben sind: Dr.-Ing. R. Lummer, Direktor der Waldenburger Wasserwerke, im Alter von 58 Jahren am 19. April. — Dr. R. Freiherr v. Michel-Raulino, Kommerzienrat in Bamberg, Mitglied des Aufsichtsrates der Aktiengesellschaft für Zellstoff- und Papierfabrikation, am 17. Mai in Luzern. — S. Pollak, langjähriger technischer Direktor der Zuckerfabrik Frankenthal, im Alter von 68 Jahren am 29. April in München.

Ausland: F. O. Anderegg, a. o. Prof. für physikalische Chemie an der Purdue-Universität, nahm einen Lehrauftrag über Portlandzement an der Technischen Abteilung des Mellon-Instituts für industrielle Forschung (Pittsburgh-Universität) an. Sein Nachfolger wurde Th. De Vries, von der Universität Illinois. — F. C. Whitmore, Prof. für organische Chemie an der Northwestern-Universität, wurde zum Nachfolger von W. Lee Lewis ernannt.