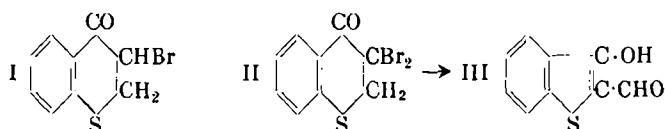


sation von Protokatechualdehyd mit 7-Methoxychromonon zu XI, das nach Methylierung und Reduktion XII ergibt.

d) Thiopyrane.

Zur Konstitutionsbestimmung der aus β -Arylmercaptopropionsäuren durch Ringschluß erhaltenen Thiochromanone spalten F. Krollpfeiffer u. Mitarb.¹³⁹⁾ die 3-Bromthiochromanone I mit Alkali, wobei diese Verbindungen in HCOOH und o-Acetoxyphenole zerfallen. 3,3-Dibromthiochromane II werden in 3-Oxythionaphthen-



2-aldehyde III übergeführt. Ferner werden Thiochromane, α -Thiochromene und Thiochromanone spektrochemisch untersucht. — F. Arndt u. Mitarb.¹⁴⁰⁾ berichten über die Bromierung von Thiochromanonen,

¹³⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1819; 58, 1654, 1677.

¹⁴⁰⁾ Ebenda 57, 1910; 58, 1612, 1633, 1644, 1646, 1648.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zusammenkunft der mittel- und ostdeutschen Chemiedozenten am 18. Oktober 1930 in Prag.

Vorsitzender: H. Meyer, Prag.

M. Le Blanc, Leipzig: „Über die Leitfähigkeit von Nickel- und Uranoxiden.“

Die Versuche sind in Gemeinschaft mit H. Sachse ausgeführt worden und haben Beziehungen erkennen lassen, die zwischen der Elektronenleitfähigkeit in festem Zustande und der Anordnung bzw. Bindung der Elektronen bestehen. Die ausführliche Veröffentlichung erfolgt in den Berichten der Sächsischen Akademie der Wissenschaften.

Aussprache:

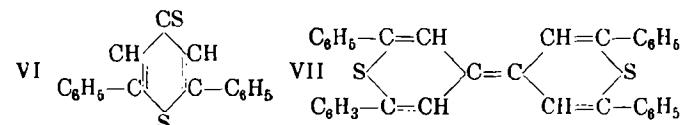
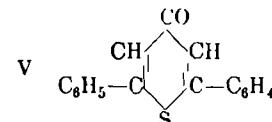
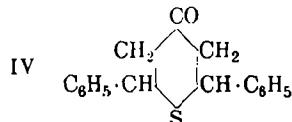
G. F. Hüttig, Prag. — A. Simon, Stuttgart: Auch Sb_2O_4 vermag Sauerstoff bei gleichzeitiger Farbvertiefung aufzunehmen, ohne daß röntgenspektroskopisch eine Gitteränderung feststellbar wäre. — R. Suhmann, Breslau: Man könnte sich die Erhöhung der Leitfähigkeit der Oxyde infolge weiterer Sauerstoffaufnahme so erklären, daß sich der Sauerstoff atomar löst und durch seine Elektronenaffinität die Abtrennung des Leitfähigkeitselektrons bewirkt. —

Vorsitzender: M. Le Blanc, Leipzig.

E. Müller, Dresden: „Über Passivität des Chroms.“

Das Chrom zeigt die Eigentümlichkeit, daß es sich nicht in jeder Säure löst, sondern bei gewöhnlicher Temperatur nur in Salzsäure. Mit steigender Temperatur wird es auch in anderen Säuren löslich — „aktiv“ — und es zeigt sich, daß jede Säure ihre eigne Aktivierungstemperatur besitzt, die um so tiefer liegt, je kleiner der Anionenradius der Säure ist. Im Zusammenhang mit analogen Erscheinungen wird das darauf zurückgeführt, daß die Gitterbausteine an der Oberfläche des Chromkristalls aus oxydierten Chromatomen bestehen, die als durch Gitterkräfte gebundenes Netz das Metall überziehen. Die Maschen dieses Netzes lassen keine Chromatome in eine Säurelösung dringen, so daß diese latent, von ihrer Reaktion mit derselben abgeschnitten sind. Nur an lädierten Stellen tritt Chrom als Ion in Lösung und polarisiert das nicht lädierte Metall mehr und mehr kathodisch, bis durch elektrostatische Kräfte mit den Wasserstoffionen auch das Anion durch die Maschen hindurchgezogen und damit das Netz gelöst, das Metall aktiv wird.

Thiochromonen und Thioflavonen. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf α,α' -Diolefinketone entstehen Pyranone, zum Beispiel IV, und zwar in zwei cis-trans-



isomeren Formen. Sie lassen sich nach Löwenstein zu den Thiopyronen V dehydrieren. Der Ringschwefel in V hebt die Diolefinketoneigenschaften genau so auf wie der Ringsauerstoff in den einfachen Pyronen. Durch Umsetzung von V mit P_2S_5 entsteht das Dithiopyron VI. Dieses verwandelt sich durch einfaches Erhitzen in Tetraphenyldithiopyrulen VII, ähnlich wie das Xanthion in Dixanthylen nach A. Schönberg¹⁴¹⁾ übergeht. Außerdem werden die Halochromieerscheinungen der Thienobenzopyranone und Thiopyranone studiert¹⁴²⁾.

(Fortsetzung folgt.)

¹⁴¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 2133.

¹⁴²⁾ Ebenda 62, 36.

Aussprache:

Helferich, Leipzig. — M. Le Blanc, Leipzig: Das kathodische Verhalten von niedrig konzentrierter Salpetersäure ist dem Verhalten der Chromsäure analog. In dem Element Zink-Zinksulfat-Salpetersäure-Platin verhält sich die Salpetersäure wie jede andere Säure, z. B. Schwefelsäure. Setzt man eine geringe Menge salpetriger Säure hinzu, so schnellt die EK des Elementes um etwa 1 V empor, die Wasserstoffentwicklung hört auf und die Salpetersäure wirkt als Oxydationsmittel. Man sieht hier die Wirkung der salpetrigen Säure als katalytisch an. Eine direkte Mitwirkung der Elektrode nimmt man nicht an. — Ruff, Breslau: Die Sauerstoffbeladung der Chromoberfläche findet eine Parallele in der des aktiven Kohlenstoffs. Im letzteren Fall ist aber die Unordnung der C-Atome maßgebend für die Festigkeit der Bindung. Liegen ähnliche Beobachtungen auch hinsichtlich des Einflusses des Ordnungsgrades der Cr-Atome vor? — Suhmann, Breslau: Die Erklärungen Müllers für die Nicht-Passivierbarkeit einer Metallocberfläche durch eine schützende Wasserstoffhaut kann durch Messung der Elektronenaustrittsarbeit gestützt werden. —

C. Wagner, Jena: „Über Methoden zur quantitativen Beurteilung des Ordnungszustandes intermetallischer Verbindungen.“

Aus Röntgenstrukturuntersuchungen ist bekannt, daß in den sog. intermetallischen Verbindungen vielfach jede der Komponenten ihr besonderes Teilstück hat, so daß die Verteilung der verschiedenen Atome auf die Plätze des Gesamtgitters einem bestimmten Ordnungsgesetz gehorcht. Vielfach kann ein Überschuß der einen oder anderen Komponente über das stöchiometrische Verhältnis hinaus von der Verbindung homogen gelöst werden. Hierbei treten Gitterstörungen auf. Die zusammen mit W. Schottky durchgeführte statistisch-thermodynamische Untersuchung ergibt, daß auch bei genau stöchiometrischer Zusammensetzung noch einzelne „Fehlordnungsstellen“ im Gleichgewicht mit dem Kristallgittern vorhanden sein müssen. Die Zahl der Fehlordnungsstellen relativ zur Gesamtzahl aller Atome bei genau stöchiometrischer Zusammensetzung wird als Fehlordnungsgrad bezeichnet.

Auf Grund der Theorie können Formeln für die chemischen Potentiale, Aktivitäten, Partialdrucke der Komponenten usw. als Funktion der Zusammensetzung angegeben werden. Bei geringen Änderungen der Zusammensetzung (Überschuß der einen Komponente) erfolgt eine erhebliche Änderung der erwähnten thermodynamischen Größen. Die Zahl der Fehl-

ordnungsstellen bestimmt ferner die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Zusammensetzung.

Der oben eingeführte Fehlordnungsgrad tritt in allen Formeln als bestimmender Parameter auf und kann somit aus Messungen des Sättigkeitsdrucks, von elektromotorischen Kräften, des elektrischen Widerstandes usw. bei variablem Überschuß der Komponenten der Verbindung berechnet werden.

Auf Grund der Messungen verschiedener Autoren werden folgende Systeme besprochen: 3-Uran-8-oxyd (Sauerstoffdruck bei isothermen Abbau); γ -Phase des Systems Eisen/Stickstoff Fe₄N (Gleichgewichtsdrucke der Gasphase an Ammoniak und Wasserstoff); intermediäre Kristallart im System Quecksilber/Zink (elektromotorische Kräfte; ungeordnete Atomverteilung); Phase AuCu (elektrischer Widerstand).

Aussprache:

Suhrmann, Breslau: Daß die Größe des Fehlordnungsgrades bei der Erhöhung des Widerstandes von Misch-Kristallen eine große Rolle spielt, zeigt sich sehr schön darin, daß die Widerstandserhöhung durch verunreinigende Metalle derselben Gruppe des periodischen Systems bei weitem nicht so groß ist, als wenn diese Metalle fremden Gruppen angehören.

Kröger, Leipzig, weist auf die Beeinflussung durch die Zusammensetzung in den Grenzflächen hin. —

Julius Meyer, Breslau: „Zur Kenntnis der Vanadosalze.“

Es wird auf die Widersprüche eingegangen, die in den Vorschriften für die Darstellung des Vanadosulfats bestehen. Es wird gezeigt, daß das Elektrodenmaterial bei der elektrolytischen Reduktion der höherwertigen Vanadinverbindungen in Gegenwart von Schwefelsäure insofern von unwesentlicher Bedeutung ist, als glattes Platin, Blei und Quecksilber fast gleichmäßig wirken. Von ausschlaggebender Bedeutung ist aber die Schwefelsäurekonzentration, die in mehr als der theoretischen Menge angewendet werden muß. Wahrscheinlich werden die Vanadosulfatlösungen durch überschüssige Schwefelsäure stabilisiert, während verdünnte und säurearme Vanadosalzlösungen das anwesende Wasser rasch unter Wasserstoffentwicklung zersetzen. In Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure lassen sich Vanadinverbindungen nicht nur leicht zu Vanadosalze reduzieren, sondern auch bei Anschluß von Luft über Phosphorpentoxid zur Kristallisation bringen. Ganz entsprechend lassen sich auch Doppelsalze mit Vanadosulfat im festen Zustand gewinnen.

Aussprache:

F. Foerster, Dresden: Auf Grund der Versuche von Piccini wurden in Dresden schon vor zwei Jahrzehnten Vanadosalze in größeren Mengen hergestellt, die heute noch gut erhalten sind. Die Anwendung von Platin-Kathoden hat sich auch bei uns bewährt, sie sind von der Theorie als richtig erkannt und günstiger als Bleikathoden, die leicht die Lösungen verunreinigen. —

O. Ruff, Breslau: „Plastische Massen, insbesonders Zahngummiente.“ (Dieser Vortrag erscheint demnächst in der Ztschr. angew. Chem.)

Aussprache:

J. Meyer, Breslau.

Vorsitzender: **W. Schneider**, Jena.

H. Hartmann, Breslau: „Über die elektrolytische Gewinnung von Wolfram aus Phosphatschmelzen“ und **F. Ebert**, Breslau: „Röntgenographischer Nachweis einer neuen Modifikation des Wolframs.“

Es wird die leichte Schmelzbarkeit und das hohe Lösungsvermögen von Alkaliphosphaten für Wolframsäure zur elektrolytischen Abscheidung des Wolframs nutzbar gemacht. Die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung derartiger Schmelzen von der Temperatur und der Zusammensetzung des Elektrolyten sowie der Verlauf der Stromdichte-Potentialkurven werden mittels einer Bezugselektrode im Schmelzfluß bestimmt. Einseitig aus dem Verlauf dieser Kurven, andererseits aus der Untersuchung der bei bestimmten und konstanten Kathodenpotentialen abgeschiedenen Elektrolysenprodukten ergibt sich zwar, daß aus reinen Meta-Phosphat-Wolframsäureschmelzen reines Wolfram nicht abgeschieden werden kann, dagegen aber aus Schmelzen von Natrium-metaphosphat + Natrium-pyro-Phosphat.

Die günstigsten Ergebnisse erbringen Schmelzen von 7Na₄P₂O₇; 3NaPO₃; 4WO₃; 6—13 NaCl, die zwischen 650 und 700° zu reinem Wolfram führen.

Röntgenogramme zeigen in diesem analysenreinen Wolfram neben dem bereits bekannten kubisch-raumzentriert kristallisierenden Wolfram einen neuen Körper, der strukturell als β -Modifikation des Wolframs sichergestellt wird.

β -Wolfram kristallisiert kubisch nach eigenem Typus mit 8 Atomen im Elementarkörper, Länge der Würfelkante $a = 5,04 \text{ \AA}$, Dichte $D = 19,0$. Der Strukturfaktor ergibt vollständige Übereinstimmung von berechneter und beobachteter Intensität der einzelnen Netzebenen, wenn die 8 Wolframatome in den Punkten 0 0 0, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ untergebracht sind.

Durch chemische Analyse und durch Gewichtskonstanz bei thermischer Behandlung im Hochvakuum bis 900° wird die neue β -Form des Wolframs bestätigt. Bei 650 bis 700° erfolgt hierbei eine irreversible Umwandlung in die kubisch-raumzentrierte α -Modifikation.

Die Dichten beider Modifikationen zeigen eine gleich große Abhängigkeit von der Korngröße.

J. Fischer, Breslau: „Die Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid.“

Zur gravimetrischen Bestimmung des Fluors ist die von J. Stark angegebene Fällung als Bleichlorofluorid sehr geeignet. Wegen ihrer bequemeren und schnelleren Ausführbarkeit und ihrer größeren Genauigkeit ist sie der Bestimmung als Calciumfluorid vorzuziehen. Um bei wechselnden Mengen Fluor einwandfreie Ergebnisse zu erhalten, bedarf die Vorschrift Starks einer gewissen Modifikation und Ergänzung. Sie liefert jedoch dann Werte, die auf $\frac{1}{2}\%$ genau sind. Als bestimmender Faktor bei der Fällung wurde die Wasserstoffionenkonzentration erkannt. Bei zu geringer Konzentration fallen die Werte zu hoch, bei zu großer zu klein aus. Da die Wasserstoffionenkonzentration während der Fällung steigt, und zwar um so stärker, je mehr Fluor vorhanden ist, sind bestimmte Arbeitsvorschriften genau einzuhalten.

Aussprache:

Böttger, Leipzig: Durch Temperaturänderungen können erhebliche Störungen herbeigeführt werden. —

Heferich, Leipzig; **F. Feigl**, Wien; **Hüttig**, Prag.

E. Abderhalden, Halle/Saale: „Studien über das Verhalten von Halogenacyl-aminoäuren und -polypeptiden gegen verdünntes Alkali.“

Zunächst sollte versucht werden, dem Wesen der Fermentwirkung näherzukommen. Fermente wirken bekanntlich in Spuren. Ihr Einfluß ist an bestimmte Bedingungen gebunden, unter diesen interessiert besonders der optimale pH-Bereich. Wahrscheinlich werden die Fermente dadurch wirksam, daß sie mit dem zu verändernden Substrat Beziehungen aufnehmen. Es entsteht dadurch ein Substrat-Ferment-Komplex mit ganz neuen Eigenschaften, d. h. es wird die innere Struktur des Substrates weitgehend verändert. Diese Vorstellung gründet sich auf folgende Beobachtungen: Unter den Polypeptiden gibt es solche, die durch n-Alkali bei 37° innerhalb einer gewissen Zeit gar nicht oder nur ganz geringfügig aufgespalten werden. Besetzt man die freie Aminogruppe der genannten Verbindungen mit bestimmten Gruppen, wie Benzoyl-, Phenylisocyanat- usw. Gruppen, dann erfolgt beim gleichen pH, bei dem zuvor keine Hydrolyse erfolgte, Lösung von OC-NH-Bindungen. Polypeptide, die von n-Alkali bei 37° rasch aufgespalten werden, werden weitgehend widerstandsfähig, wenn in NH₂-Gruppe z. B. der β -Naphthalinsulfrest eingeführt wird. In neuerer Zeit hat Max Bergmann gezeigt, daß die Besetzung der Imino-Gruppe in Polypeptiden auch zu einer weitgehenden Lockerung des Moleküls führen kann.

Weiterhin erschien es von Interesse, ein größeres Material darüber zu sammeln, inwiefern der einzelne Anteil in der zusammengesetzten Verbindung von deren sonstigen Komponenten beeinflußt wird. So wurde z. B. die Gruppe Bromacetyl mit verschiedenen Aminosäuren kombiniert. Wir stellten Bromacetyl-glycin, -alanin, - α -aminobuttersäure usw. dar. Alle Bromkörper wurden unter genau den gleichen Bedingungen der Einwirkung von n-Alkali ausgesetzt, und zwar bei 37°. Die Halogenabspaltung verlief bei den verschiedenen

Bromacetyl-aminosäuren zeitlich verschieden rasch. Am raschesten aus Bromacetyl-*l*-prolin, am langsamsten aus Bromacetyl-*l*-asparaginsäure. Bei Halogenacyl-polypeptiden gegenüber verdünntem Alkali zeigte es sich, daß mit der Länge der Aminosäurekette die Geschwindigkeit der Bromabspaltung zunahm. Wir stellten ferner isomere Halogenacyl-polypeptide dar, und verglichen die Raschheit der Halogenabspaltung durch *n*-Alkali bei 37°; z. B. Bromacetyl-dl-valylglycin gibt das Brom viel langsamer ab als Bromacetyl-glycyl-dl-valin. Jeder einzelne Baustein, der an einer zusammengesetzten Verbindung beteiligt ist, wirkt sich aber in spezifischer Weise auf das gesamte Molekül aus.

Besonders überraschend sind Beobachtungen des Verhaltens von raumisomeren Halogenacyl-aminosäuren gegenüber verdünntem Alkali; z. B. bei der Synthese von dl-*α*-Brompropionyl-dl-norvalin wurden die zwei zu erwartenden Razemkörper in reinem Zustand erhalten. Der eine (A genannt) enthält die Kombination d-*α*-Brompropionyl-d-norvalin + 1-*α*-Brompropionyl-1-norvalin. Der zweite Razemkörper (B) besteht aus 1-*α*-Brompropionyl-d-norvalin + d-*α*-Brompropionyl-1-norvalin. Beim Razenkörper A verlief die Halogenabspaltung bedeutend rascher als beim Razenkörper B. Dieser Befund, den ich gemeinsam mit Schweitzer erhoben habe, war so überraschend, daß wir an eine Fehlerquelle dachten. Um eindeutige Resultate zu erhalten, stellten wir die einzelnen Komponenten der erwähnten Razemkörper dar. Es zeigte sich, daß die l-l- und die d-d-Verbindung sich bei der Einwirkung von *n*-Alkali unter sich gleich verhielten. Das gleiche gilt von der dl- und ld-Kombination, und zwar wurde das Halogen aus den beiden zuerst genannten optisch-aktiven Verbindungen viel rascher abgespalten als aus den zuletzt genannten. Es müssen somit in dem Razenkörper A die l-l- + d-d-Verbindungen enthalten sein. Der Razenkörper B besteht aus der dl- + ld-Kombination. Es sind weitere Untersuchungen an anderen razemischen Halogenacyl-aminosäuren bzw. -polypeptiden im Gange.

Entsprechende Beobachtungen sind in großem Umfang bei der Aminierung von Halogenacyl-aminosäuren bzw. -polypeptiden mittels Ammoniaks gemacht worden. Es zeigten sich sehr große Unterschiede in der Aminierungsgeschwindigkeit. Z. B. tauscht Bromisovaleryl-leucin das Halogen bei Einwirkung von wäßrigem Ammoniak außerordentlich langsamer aus. Es vergehen Tage, bis die Aminierung einen höheren Prozentsatz erreicht hat. *α*-Bromisovaleryl-prolin ist nach wenigen Stunden in Valyl-prolin übergeführt.

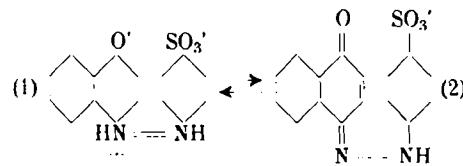
Die Beobachtung, daß *α*-Brom-*n*-valeriansäure sich außerordentlich viel schneller aminieren läßt als *α*-Bromisovaleriansäure, benützten wir, um unter den Produkten einer vollständigen Hydrolyse von Proteinen nach dem Vorkommen von *α*-Amino-*n*-valeriansäure zu fahnden. Diese Aminosäure war bislang nicht als Baustein von Proteinen erkannt. Zunächst fraktionierten wir ein Aminosäuregemisch, in dem Valin (*α*-Aniinoisovaleriansäure) enthalten war, so lange, bis Kristallfraktionen erhalten wurden, die in allen Eigenschaften mit denen von d-*α*-Amino-*n*-valeriansäure übereinstimmten. Zur Identifizierung verwandelten wir das Norvalin in *α*-Brom-*n*-valeriansäure und verfolgten dann den zeitlichen Verlauf der Aminierung. Zur Kontrolle ließen wir auf *α*-Bromisovaleriansäure und auf synthetisch dargestellte *α*-Brom-norvaleriansäure eine wässrige Lösung von Ammoniak einwirken. Die Aminierungsgeschwindigkeit der aus Globin und Casein gewonnenen und in die *α*-Bromsäure verwandelten Verbindung war identisch mit der bei *α*-Brom-*n*-valeriansäure beobachteten. Es ist somit eindeutig erwiesen, daß in Eiweißstoffen d-*α*-Amino-*n*-valeriansäure (Norvalin) vorkommt. Damit ist ein neuer Eiweißbaustein sichergestellt. —

Vorsitzender: E. Abderhalden, Halle.

K. H. Slotta, Breslau: „Zur Konstitution der Azo-Indikatoren“ (nach Versuchen mit W. Franke).

Die Messungen des Umschlagintervalls und der Halbwertsstufe der höheren Homologen des Helianthins und Methylrots ergaben, daß die „saure“ Form dieser Indikatoren so zu formulieren ist, daß der Wasserstoffkern, dessen Addition den Umschlag bewirkt, an einen Azo-stickstoff addiert wird. Präparative Methoden zeigten, daß das *α*-Naphtholorange in seiner

„sauren“, gelben Form bei einem pH-Wert von ungefähr 7 ein doppeltes Zwitterion (1) darstellt, das bei einer Säurestufe von ungefähr 9 in die „alkalische“, rote Chinonform (2) übergeht.



Aussprache:

Bergmann, Dresden, fragt, ob bei dem an beiden Stickstoffatomen alkylierten Stoff Cis-trans-Isomerie beobachtet wurde. Es liegt bei Annahme der vom Vortr. gegebenen Formel eine beachtenswerte theoretische Möglichkeit vor.

A. Weißberger, Leipzig: Cis-trans-Isomerie an *N*-*N*-Bindungen ist von A. Hantzsch bei Diazotaten angenommen worden. In dieser Hinsicht verdächtige Isomere sind ferner die beiden Azophenole von R. Willstätter. Sonst ist diese Isomerie m. W. in der Literatur nicht beschrieben. Wahrscheinlich ist im allgemeinen nur die eine Form beständig.

Franke, Breslau: Der dimethylierte Stoff hat beim Umlösen aus verschiedenen Lösungsmitteln stets den gleichen Schmelzpunkt. *α*-Naphtholorange wurde durch Kupplung in 80%igem Alkohol bei Gehalt von 15% Salzsäure dargestellt, wodurch noch¹⁾ besondere Reinheit gewährleistet ist. —

F. Ehrlich, Breslau: „Über den fermentativen Abbau des Pektins.“

Das Pektin bildet neben der Cellulose regelmäßig einen wesentlichen Bestandteil der Gerüstsubstanz des frischen Nährgewebes der Pflanzenzellen und findet sich dementsprechend in der Pflanzenwelt weit verbreitet. In besonders großen Mengen kommt es in fleischigen Wurzeln und Obstfrüchten vor, dagegen nicht in verholzten Pflanzenteilen, wo es durch das Lignin ersetzt erscheint. Die Chemie des Pektins ist in den letzten Jahren durch Untersuchungen des Vortr. und seiner Mitarbeiter aufgeklärt worden²⁾, die vor allem gezeigt haben, daß das Kernstück dieser kompliziert zusammengesetzten Naturstoffe eine komplexe gebundene d-Galakturonsäure darstellt. Auf Grund dieser Arbeiten ist es jetzt auch möglich geworden, tiefere Einblicke in die eigentümlichen Verhältnisse des natürlichen Abbaus dieser Verbindungen zu erhalten.

Das in den Pflanzen vorkommende Pektin ist stets ein Gemisch einer ursprünglichen Substanz mit verschiedenen Abbaustufen, die infolge von Fermentwirkungen sich aus ersterer gebildet haben. Pektinabbauende Fermente finden sich außer in vielen Pflanzensaften besonders in manchen Mikroorganismen, Schimmelpilzen und Bakterien, von denen pflanzliche Produkte häufig befallen werden. Auf ihre Wirkung ist z. B. die Weichfäule von Wurzeln und Obstfrüchten zurückzuführen, und sie spielen auch bei manchen technischen Vorgängen, wie der Flachs- und Hanfröste, der Tabakfermentierung u. a., eine große Rolle. Auch für manche Fragen der menschlichen und tierischen Ernährung sind die Pektinfermente von Interesse. Bisher sind im wesentlichen drei in ihrem Verhalten voneinander verschiedene Fermente bekannt geworden. Die Protopektinase löst scheinbar das Pektin der Mittellamelle von Pflanzengeweben auf und bewirkt dadurch ihren Zerfall. Die Pektinase baut lösliches Pektin zu einfacheren reduzierenden Substanzen ab, während die Pektase lösliche Pektinstoffe in unlösliche Verbindungen überführt, die sich in Gelform abscheiden. Über die Chemie dieser Fermentvorgänge und der dabei entstehenden Verbindungen war aber bislang nichts Sichereres festgestellt worden.

Es gelang jetzt einige bis dahin nicht bekannte Pektinfermente aufzufinden und durch Isolierung von Zwischen- und Endprodukten der Spaltung ihre chemische Wirkungsweise aufzuklären, die in vieler Hinsicht derjenigen chemischer Agentien gleicht.

¹⁾ O. Witt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 2664 [1897].

²⁾ Vgl. dazu Ehrlich „Neuere Untersuchungen über Pektinstoffe“, diese Ztschr. 40, 1305 [1927].

In Malzsausügen ließ sich neben der Amylase ein Propektinase genanntes Ferment nachweisen, das analog der Heißwasserhydrolyse das unlösliche wandständige Pektin der Pflanzengewebe in lösliches Hydrato-Pektin, d. h. in das Gemisch von Araban und Calcium-Magnesium-Salz der Pektinsäure überführt. Noch stärkere Wirkung in dieser Hinsicht zeigte die aus Schimmelpilzen technisch gewonnene Takadiastase, deren Propektinase das unlösliche Pektin des Rübenmarks und des Albados der Orangeschalen in Toluolwasser bei Zimmertemperatur nach längerer Zeit fast vollständig zu Hydrato-Pektin auflöst und zum Teil noch weiter abbaut. In der Takadiastase ist auch ein Enzym, die Arabanase, vorhanden, das analog der Säurehydrolyse das stark linksdrehende komplexe Araban in spezifischer Weise in rechtsdrehende L-Arabinose aufspaltet, die auf diesem Wege kristallisiert zu gewinnen war, während Xylan nicht angegriffen wird.

Die in den grünen Blättern junger Pflanzen und in Obstsaften reichlich vorkommende Pektase spaltet aus Pektinsäure und ihren Salzen Methylalkohol ab. Hierbei entsteht als Zwischenprodukt eine demethoxylierte Pektinsäure, die sich mit löslichen Kalksalzen umsetzt und als Calciumverbindung zusammen mit anderen Kolloiden gelartig niederschlägt. In Lösungen von Obstpektinen, die reich an Methyl-estern der komplexen Galakturonsäure sind, tritt die Pektase-wirkung besonders schnell ein. Das ausgeschiedene kompakte Gel besteht hier im wesentlichen aus dem Kalksalz der Tetragalakturonsäure.

Von besonderem Interesse war die Auffindung eines Fermentes, das den Kern des Pektinmoleküls, die ringförmig gebaute Tetragalakturonsäure a oder c, in die aus einer offenen Kette bestehende Tetragalakturonsäure b und unter günstigen Bedingungen diese vollkommen in 4 Moleküle d-Galakturonsäure spaltet. Maltase vermag die saccharidartigen Sauerstoffbrücken der komplexen Galakturonsäuren nicht zu sprengen, dagegen sind Diastase und Emulsin in geringem Maße, Takadiastase in besonderer Weise dazu befähigt. Das hier wirksame, Pektolase genannte Ferment zerlegt in neutraler Lösung die a- und c-Säure bei Anwendung der Takadiastase auch nach wochenlanger Einwirkung nur bis zur Tetragalakturonsäure b, die aus den Lösungen in fast theoretischer Ausbeute zu gewinnen ist. Bei einem pH von 4–6 geht aber diese Bildung schon in einem Tage vor sich, und es findet dann sehr bald ein tieferer Abbau statt, der im Verlaufe von Monaten fast vollständig bis zur d-Galakturonsäure verläuft, die auf diese Weise leicht in Form der α-Verbindung kristallisiert zu erhalten war.

Als eine äußerst ergiebige Quelle sehr intensiv wirkender Pektinfermente hat sich nach Versuchen mit Ida Bender ein besonderer Schimmelpilz erwiesen, der aus Rübenbrei abgezüchtet wurde. Nach Bestimmungen von Prof. Kleibahn, Hamburg, handelt es sich hier um eine bisher nicht bekannte Art, der er den Namen *Penicillium Ehrlichii* belegte. Dieser Pilz, dessen Reichtum an Pektinfermenten durch Züchtung auf Pektinlösungen noch beträchtlich gesteigert werden kann, enthält außer einer Arabanase noch Fermente, die Methoxyl- und Acetyl-Gruppen und wahrscheinlich auch Arabinose und Galaktose aus dem Pektinsäure-Molekül abspalten. Er sezerniert bei der Autolyse besonders wirksame Propektinase und Pektolase, die mittels Alkohols in Form von sehr aktiven Niederschlägen erhalten wurden. Sehr verdünnte Lösungen dieser Fermentpräparate brachten das Pektin der Mittellamelle des Rübenmarks schon innerhalb 24 Stunden bis zu mehr als 60% in Lösung und vermochten auch die intensivste bisher beobachtete Spaltung auf Tetragalakturonsäuren auszuüben. Bei pH 4–6 wurden hiermit die Tetragalakturonsäure a und c in einer Stunde glatt zu Tetragalakturonsäure b aufgesprengt, worauf dann in 2–3 Tagen ein totaler Abbau zur d-Galakturonsäure erfolgt. Damit ist auch ein sehr bequemes und ergiebiges Verfahren für die Gewinnung von größeren Mengen kristallisierter d-Galakturonsäure gegeben.

Daß in den grünen Pflanzen auch decarboxylierende Fermente tätig sind, die komplexe Galakturonsäuren zu Arabanen abbauen, geht indirekt aus dem Nachweis eines Tetra-Arabans hervor, das auf diesem Wege sich aus der

Tetragalakturonsäure des Pektinsäure-Moleküls gebildet haben kann.

Versuche, die gefundenen Pektinfermente weiter anzureichern und näher zu differenzieren, sind im Gange.

Stoffwechseluntersuchungen zeigten, daß Orangenpektin im menschlichen Organismus zu 90% total abgebaut wird. Ob hier die Fermente des Verdauungskanals oder der Darmbakterien tätig sind, muß noch weiterhin an isolierten Fermenten geprüft werden.

Aussprache:

Abderhalden, Halle: Ich beglückwünsche Herrn Kollegen Ehrlich zu seinen prachtvollen Forschungen. Ihre Ergebnisse sind nicht nur für den Chemiker von allergrößtem Interesse, sondern vor allem auch für den Physiologen. Wir wissen jetzt, daß Pektinstoffe auch für uns verwertbar sind. Es dürfte sehr wahrscheinlich die Darmflora mit ihren Fermenten den Abbau des Pektins durchführen. Die Verhältnisse liegen offenbar ähnlich wie bei der Cellulose. Es ist im ganz allgemeinen Interesse, daß in der Natur vorgesorgt ist, daß schließlich jeder zusammengesetzte Stoff fermentativ in Bausteine übergeführt werden kann. Diese selbst werden dann weiter in Produkte übergeführt, von denen auch die Pflanze wieder aufbauen kann. So wird der Kreislauf der Stoffe immer wieder geschlossen. —

Waldschmidt-Leitz, Prag: Es wird auf die Übereinstimmung der verschiedenen vom Vortr. geprüften Enzymlösungen hinsichtlich des Grades ihrer Wirksamkeit bei der Spaltung des Pektins in „Hydrato-Pektin“ mit den Erfahrungen bei der enzymatischen Phosphorsäureabspaltung aus Amylopektin nach Samec hingewiesen; dies spricht für eine esterartige Verknüpfung von Araban und Pektinsäure. —

W. Schoeller, Berlin: „Männliches Sexualhormon und seine Wirkung.“

Die Geschichte der Entdeckung des männlichen Sexualhormons beginnt 1849 mit den Versuchen Bertholds, Göttingen, an Kapaunen und führt über Brown Séquards Selbstversuchen aus dem Jahre 1889 zu Steinachs berühmten Umformungsversuchen der Geschlechtscharaktere (1910), zu Koch, Moore und Gallagher (Chicago 1928), denen dann die Darstellung des Hormons als Rohöl unter Beutzung des Wachstums von Kapaunenkämmen als Test gelang. Erleichtert wurden diese Forschungen durch die Erfahrungen am weiblichen Sexualhormon, dessen Reindarstellung erstmalig Doisy (1925–1929) und gleichzeitig Butenandt³⁾ gelang.

Eigene Erfahrungen auf dem Gebiete des weiblichen Sexualhormons (Progynon) gestatteten in Gemeinschaft mit Privatdozent Dr. Gehrke die Nachprüfung der Ergebnisse der Chicagoer Forscher.

Die Kastration der Junghähne ist schwierig (10% Sterblichkeit) und liefert nur zu 50% brauchbare Kastraten, welche mindestens 3 bis 4 Monate auf mangelndes Kammwachstum kontrolliert sein müssen. Die Isolierung des Hormons ist aus Männerharn viel leichter als aus Stierhoden, gerade so wie das weibliche Hormon aus Gravidenharn leichter zu gewinnen ist als aus Placenta.

Die Auswertung der gewonnenen Hormonpräparate geschieht durch Messen des Kammwachstums. Während aus Stierhoden gewonnene Präparate eine tägliche Wachstumssteigerung von 3 bis 7% ergaben, leistete ein aus Männerharn gewonnenes Produkt eine 19%ige tägliche Wachstumssteigerung in den ersten Versuchstagen. Ferner konnte gezeigt werden, daß das Hormon auch bei peroraler Verabreichung, allerdings in größeren Dosen, ebenfalls das Kammwachstum hervorruft.

100 kg Hoden liefern bis 2 g Rohextrakt, von denen 10 bis 25 mg täglich subcutan gegeben wurden, während 1 l Männerharn 10 mg Rohhormonöl lieferte. — Es wurde ein mit Harnproviron behandelter Kapaun nebst Kontrolle demonstriert. Ferner wurde die Wirkung des männlichen Hormons an der Samenblase kastrierter infantiler Rattenmännchen, sowie der Einfluß auf die Struktur der Hypophyse jungkastrierter Rattenmännchen gezeigt.

³⁾ Vgl. Butenandt, diese Ztschr. 43, 95 u. 565 [1930].

Das männliche Sexualhormon zeigt in seinem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln große Analogie zum weiblichen; vielleicht bestehen zwischen beiden konstitutionelle Beziehungen.

Aussprache:

E. Abderhalden, Halle: Ich muß Herrn Brown Séquard insofern in Schutz nehmen, als er die Versuche an sich in hohem Alter vorgenommen hat und gewiß günstige Wirkungen erhoffte. Es ist sehr richtig, die großen Verdienste des von Schöller genannten deutschen Arztes hervorzuheben. Er hat mit seinen exakten Forschungen das ganze Hormongebiet erschlossen. — Wie wichtig die Gewinnung der Sexualhormone in reiner Form ist, mag folgender Fall beleuchten: In Halle erschien eine Frau, normal entwickelt, im Klimakterium, Bartwuchs, Ausfallen der Haupthaare, Schwinden der Brustdrüse — kurz weitgehende Vermännlichung. Bei der Operation fand man an Stelle des Eierstocks ein eigenartiges Gewebe. Es wurde extirpiert. Der Bartwuchs verschwand, das Haupthaar wuchs wieder. Die Brustdrüsen kamen wieder zur vollen Ausbildung. —

F. Straus, Breslau: „Einige Beobachtungen über Hydroxylamine als Blutgifte.“

Für die Frage nach der Ursache der perniciösen Anämie spielt eine Rolle, daß die Veränderung des Blutbilds auf fallend dem die chronische Vergiftung mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin begleitenden ähnelt, und daß nach Untersuchungen verschiedener Autoren ausgesprochene Blutgifte, wie m-Dinitrobenzol und Anilin, ihre blutgiftige Wirkung erst nach Umwandlung in die Hydroxylaminstufe im lebenden Gewebe ausüben. Bei der Rolle, welche der Leber neuerdings bei dieser Erkrankung zugeschrieben wird und der allgemeinen Bedeutung der Lebertätigkeit für den Eiweißabbau, ist in Gemeinschaft mit dem Kliniker Prof. Felix Rosenthal geprüft worden, inwieweit Hydroxylamine, die Abbauprodukte des Eiweißes entsprechen, Blutgiftwirkung zeigen. α -Hydroxylaminsäuren sind ungiftig. Bei n-Alkyl-Hydroxylaminen ist das substituierende Radikal von wesentlichem Einfluß; nur Benzylhydroxylamin ist noch ein starkes Blutgift; Methyl-, Butyl-, Phenäthyl- und p-Oxy-phenäthyl-hydroxylamin sind wirkungslos. Die auffallendsten Ergebnisse lieferten die beiden isomeren Oxyharnstoffe $H_2N \cdot CO \cdot NH(OH)$ (sog. Isooxy-Harnstoff) und $H_2N \cdot C(OH) : NOH$, die sich wechselseitig ineinander überführen lassen und das Beispiel zweier Isomeren darstellen, die durch eine auch qualitativ weitgehend verschiedene Blutgiftwirkung ausgezeichnet sind. Ersterer wirkt bereits in Dosen von 20 bis 30 mg/kg auf das Kaninchen mit rapider Verminderung der Erythrocyten, Ansteigen der Leukocyten und starker Bildung von Heinzkörpern; der histologische Befund zeigt ein rotes, hyperaktives und zellreiches Knochenmark. Der isomere Oxyharnstoff ist zunächst weit ungiftiger (Dosen von 1 g/kg), bewirkt im Gegensatz neben einem viel langsameren Absinken der Erythrocytenzahl rapiden Leukocytenanstieg und bei Fehlen von Heinzkörpern; dieses Blutbild ist mit einem blassen, hochgradig zellarmen Fettmark verknüpft. Von drei untersuchten Methyl- bzw. Dimethyl-derivaten ist nur $H_2N \cdot C : O \cdot NCH_3(OH)$ ein Blutgift, das eine gewisse Mittelstellung zwischen den beiden Isomeren einnimmt. Phenylhydroxylamin und Benzyl-hydroxylamin werden in ihren Harnstoffderivaten $H_2N \cdot C : O \cdot N(R) \cdot OH$ entgiftet. Die Versuche zeigen, daß durch Abwandlung der $NHOH$ -Gruppe als blutgiftiges Prinzip eine Reihe Blutbilder erzeugt werden können, die mit klinischen Beobachtungen bei verschiedenenartigen Blutkrankheiten starke Ähnlichkeit haben. Da eine Oxydation von Aminen zu Hydroxylaminen sowohl im Reagensglas als auch im lebenden Gewebe unter gewissen konstitutiven Voraussetzungen vielfach festgestellt wurde, scheinen die bisherigen Versuche eine Arbeitshypothese zu stützen, wonach krankhafte Blutveränderungen, insbesondere die perniciöse Anämie, mit der oxydativen Bildung von Hydroxylaminen durch abnormalen Abbau von Eiweißspaltstücken verknüpft seien, also zu einem Problem des intermediären Eiweiß-Stoffwechsels werden könnten. —

W. Schneider, Jena: „Die Natur des Zuckers im Sinigrin.“ (Nach Versuchen von H. Fischer.)

(Diese Arbeit ist ausführlich veröffentlicht in den Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2787 [1930].)

Vorsitzender: H. Biltz, Breslau.

C. Weygand, Leipzig: „Tautomerie und Polymorphismus beim Acetyl-dibenzoylmethan.“

Vortr. teilt mit, daß er vom Acetyl-dibenzoylmethan außer der bekannten Enolform vom Schmelzpunkt 80° noch drei weniger stabile mit den Schmelzpunkten 61°, 59° und 57° aufgefunden hat. Die sechs polymorphen Metamorphosen innerhalb der Enolvierergruppe wurden sämtlich realisiert, ebenso die vier Tautomerisationen der vier Enolformen zur Triketoform. Zwischen diesen beiden Gruppen von Vorgängen ist keinerlei Unterschied zu finden. Damit ist gezeigt, daß die bisher von vielen Forschern noch festgehaltene Ansicht, die Impfung polymorpher Formen auf die Schmelze, die Keimwirkung fester Formen auf weniger stabile sei ein Charakteristikum des rein physikalischen Polymorphismus, nicht zu treffen kann. Es besteht keinerlei Unterschied zwischen einer polymorphen Metamorphose und einer chemischen Umlagerung, der Tautomerisation. Die scharfe Grenze zwischen chemischer Isomerie und physikalischem Polymorphismus läßt sich aus der Erfahrung nicht konstruieren.

Aussprache:

J. Meyer, Breslau. —

K. Rehorst, Breslau: „Zur Stereochemie der Zuckercarbonäsuren.“

(Die Arbeit ist ausführlich veröffentlicht in den Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2279 [1930].)

Aussprache:

J. Meyer, Breslau, weist auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Lehre vom Gleichgewicht und der Reaktionsgeschwindigkeit hin. —

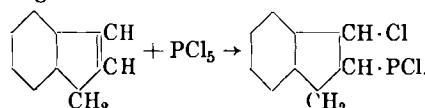
L. Anschütz, Brünn: „Zum Valenzproblem des fünfwertigen elektronegativen Phosphoratoms.“

Anknüpfend an die soeben erschienene Mitteilung über Spaltungsversuche an Di-(4-methyl-1,2-phenylen)-menthyl-orthophosphat (LIEBIGS Ann. 482, 25—35 [1930]) wird über Beobachtungen berichtet, deren Gegenstand das Verhalten des Salicoyl-chlorides gegenüber Phenoxy-phosphor-tetrachlorid, Diphenoxyl-phosphor-trichlorid und Triphenoxyl-phosphor-dichlorid war. Auf Grund von Vorstellungen, deren Wiedergabe wegen Raumangst unterbleiben muß, werden die erhaltenen Versuchsergebnisse dahin gedeutet, daß aus ihnen eine Verschiedenartigkeit der fünf Valenzen des Phosphoratoms im Phosphor-pentachlorid nicht gefolgt werden muß.

Aussprache:

Ziegler, Heidelberg, weist auf das (Amino-benzyl)-naphthol als Hilfsstoff für Spaltungen an optischen Antipoden hin.

A. Bondi, Berlin: Bergmann und Bondi haben im Schlenk'schen Institut in Berlin eine Arbeit ausgeführt, in der sie Phosphor-pentachlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Inden, einwirken ließen; es addiert sich hierbei als $PCl_4 + Cl$ gemäß



Aus dieser Reaktion schließen wir auf die Sonderstellung eines einzigen Chloratoms und die Gleichartigkeit der übrigen vier Chloratome*). —

A. Lottermoser, Dresden: „Über eigenartliche Quellungserscheinungen.“

Bekannt sind die sogenannten Viewegschen Kurven, die die Aufnahme von Alkali, z. B. NaOH, durch Cellulose darstellen. Sie setzen voraus, daß nur der gelöste Stoff, also NaOH, von Cellulose aufgenommen wird, nicht aber auch Lösungsmittel. Das ist aber nicht richtig, da Vortr. mit Radestock die Quellung an Zellstoffpappen messen und Quellungskurven aufstellen konnte. Alle diese Kurven sind so gewonnen worden, daß für jeden Punkt der Kurven eine neue Menge Cellulose mit Lauge ins Gleichgewicht gesetzt wurde. Diese Kurven sollen als Konzentrationskurven bezeichnet werden.

*). Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1158 [1930].

Es war nun von Interesse, festzustellen, ob die Kurven reversiblen Gleichgewichten entsprachen, d. h. ob sie z. B. auch rückwärts durchlaufen werden können. Zu dem Zwecke nahm Vortr. mit Hoensch und Schwarz Verdünnungskurven auf, indem eine bestimmte Menge Cellulose mit Natronlauge bestimmter Konzentration ins Gleichgewicht gebracht, dann die Lösung verdünnt und abermals Gleichgewicht zwischen Lösung und Cellulose hergestellt wurde, und so fort. Es zeigte sich, daß diese Verdünnungskurven ganz anders als die Konzentrationskurven verlaufen, und daß stets wieder andere Werte erhalten werden, wenn die Verdünnungsschritte verschieden groß gewählt werden.

Auch die Konzentrierungskurven, die durch Einbringen derselben Celluloseprobe in immer konzentriertere Lauge erhalten werden, haben einen sowohl von dem der Konzentrationskurve als der Verdünnungskurve abweichenden Verlauf.

Alle diese Kurven geben nur die Aufnahme des gelösten Stoffes durch Cellulose an. Es ist aber bisher noch nicht gelungen, unter dem Einflusse von Verdünnung bzw. Konzentrierung die Quellung der Cellulose messend zu verfolgen.

Diese Quellungsmessung konnte dagegen an Hautstücken, die mit Salzsäure abnehmender bzw. steigender Konzentration ins Gleichgewicht gesetzt wurden, durch Wägung ausgeführt werden.

Nimmt man nun an, daß das Hautstück eine Menge des gelösten Stoffes, also HCl, aufgenommen hat, die dem Konzentrationsunterschied der Lösung vor und nach der Adsorption entspricht, und rechnet man die Gewichtsmenge an Lösung in der Gleichgewichtskonzentration hinzu, als dem Mehrgewicht des Hautstückes entspricht, so erhält man die tatsächlich vom Substrat aufgenommene HCl und Lösung und hat nun eine Möglichkeit, bei Konzentrierung und Verdünnung der Lösung die wirklich aufgenommene bzw. abgegebene Menge adsorbiert er Substanz zu berechnen.

Bei dieser Art der Berechnung bekommt man eine Kurve, welche einer normalen Adsorptionskurve zum mindesten sehr nahe kommt, ein Anhalt dafür, daß die Berechnung der Wahrheit ebenfalls sich nähert.

Die Quellungskurven zeigen, daß bei Verdünnung der Lösung die Quellung zunimmt, bei Konzentrierung aber abnimmt. Dies wird durch osmotische Wirkungen und dadurch bedingte irreversible Quellung des Substrates erklärt.

Aussprache:

B. Helferich, Leipzig: Was bleibt von den Versuchen übrig, stöchiometrische Berechnungen zwischen der aufgenommenen Natronlauge und der Cellulose aufzufinden und als Beweis für die Existenz definierter Alkoholate zu verwenden?

Antwort A. Lottermoser, Dresden: Zunächst sind natürlich diese Konzentrierungs- und Verdünnungskurven mit den Viehwegschen Kurven nicht in Einklang zu bringen, aber einmal könnten diese Kurven noch nicht durch Quellungsmessungen korrigiert werden, andererseits ist von von S usich und Mitarbeiter festgestellt worden, daß Natroncellulose ein anderes Debye-Scherrer-Diagramm besitzt als Cellulose, und das Diagramm der Natroncellulose durch Auswaschen vollkommen in das der Cellulose übergeht. Ferner bekommt man für alle möglichen Alkalien, auch Tetramethylammoniumhydroxyd, zum mindesten die stöchiometrischen Verhältnisse 2 Cellulose zu 1 Alkali.

Brass, Prag, weist hin auf die Heuserischen Kurven der Aufnahme von NaOH durch Cellulose und auf die Rassow'sche Formel der Alkalicellulose. Weiter stellt er an den Vortr. die Frage, wieso es kommt, daß die Kurven der Aufnahme von HCl durch Hautstücke nicht übereinstimmen mit den bekannten Kurven der Aufnahme von HCl und anderen Säuren durch Schafwolle? —

W. Böttger, Leipzig: „Über die gegenseitige Beeinflussung von Chrom(3)- und Eisen(3)-hydroxyd, sowie von einigen anderen Metallhydroxyden, in ihrem Verhalten gegen Alkalilauge.“ (Nach Versuchen von Fr. cand. chem. H. Knoche.)

Eisen(3)- und Chrom(3)-hydroxyd beeinflussen sich in ihrem Verhalten gegen Alkalilauge in der Weise, daß Eisen(3)-hydroxyd durch Alkalilauge mit gelöst wird, wenn gleichzeitig hinreichend große Mengen von Chrom(3)-hydroxyd vorhanden sind. Umgekehrt entgeht Chrom(3)-hydroxyd bei über-

wiegendem Gehalt an Eisen(3)-salz der Auflösung durch Lauge. Diese bereits seit 1854 (Northcote und Church) bekannte Erscheinung ist in dieser Arbeit eingehend verfolgt, und es sind die Bedingungen hinsichtlich des Grenzverhältnisses von Chrom zu Eisen ermittelt worden, bei welchem für eine bestimmte Konzentration an Lauge und bei einer bestimmten Arbeitsweise entweder vollständige Mitauflösung von Eisen(3)-hydroxyd oder vollständiges Nichtinlösungengehen von Chrom(3)-hydroxyd stattfindet.

Es ist dabei, wie auch bei der Auflösung von Chrom(3)-hydroxyd in Abwesenheit von Eisen, ein auffälliger Unterschied in der Wirkung von Kali- und Natronlauge bemerkt worden in dem Sinne, daß NaOH schwächer lösend wirkt als KOH. Dies hängt, wie ganz eindeutig festgestellt worden ist, damit zusammen, daß Chromhydroxyd bereits in wenigen Minuten unter Lauge eine Alterung erfährt. Und zwar ist diese Alterung unter NaOH stärker als unter KOH gleicher Konzentration. Auch die Chloride wirken alternd, und zwar NaCl stärker als KCl.

Zur Aufklärung des Mechanismus des der gegenseitigen Beeinflussung zugrunde liegenden Vorgangs sind auch Versuche über die Auflösung von Eisenoxyhydrat durch Chromitlauge ($\text{Cr}(\text{OH})_3$, gelöst in 10- und 12-norm.-KOH) sowie durch Chromhydroxydsol ausgeführt worden. Es hat sich dabei ergeben, daß offenbar kolloidchemische Vorgänge im Spiele sind. Wahrscheinlich geht der Peptisation des Eisen(3)-hydroxyds durch Chromitlauge bzw. Chromhydroxydsol (das nicht völlig frei von Chromoxychlorid war) Adsorption von Chromition bzw. Chromhydroxyd (des letzteren aber in viel schwächerem Maße) voraus. Die Peptisation des Eisenhydroxyds verläuft der Adsorption des Chroms symbiotisch.

Die Ausdehnung der Versuche auch auf andere Kombinationen von Kationen (Tl^{III}, Ni, Co, Cu, Cd, Mn, Mg an Stelle von Fe^{II} und von Al, bzw. Zn an Stelle von Cr) hat ergeben, daß Aluminium- und Zinkhydroxyd nicht dasselbe Verhalten zeigen wie Chromhydroxyd. Es kommen offenbar besondere Eigenschaften des Chromatons zur Geltung, die mit der vielseitigen Valenzbetätigung des Chroms in Beziehung stehen dürften. Dagegen werden auch die Hydroxyde der anderen Kationen, die an Stelle von Eisen- in Verbindung mit Chrom(3)-salz verwendet wurden, zwar nicht in gleichem Maße, aber doch in nicht unbeträchtlicher Menge mit Chromhydroxyd gelöst. Und zwar scheint die gegenseitige Umhüllung der Hydroxyde bei der Fällung eine Rolle zu spielen. Denn es zeigt sich, daß die Erscheinung des Mitgelöstwerdens bei den weniger schwer löslichen Hydroxyden in schwächerem Maße oder nur bei einem größeren Chromgehalt auftritt als bei den Hydroxyden, die ebenso wenig oder weniger löslich sind als Chrom(3)-hydroxyd. Dieser Zusammenhang besteht nur in qualitativer Beziehung. Es kommen für die Deutung der Erscheinung noch andere Verhältnisse, wie die Bildung von Mischfällungen (wie feste Lösungen), in Betracht.

Aussprache:

Ruff, Breslau: In Anbetracht der Bildungsmöglichkeit zahlreicher basischer Salze und der Möglichkeit eines besonderen „spezifisch“-chemischen Verhaltens dieser Salze gegen NaOH, KOH u. a. ist eine diesen Möglichkeiten Rechnung tragende Sonderuntersuchung erwünscht. —

H. Brintzinger, Jena: „Eine einfache Methode des isothermen bzw. isobaren Abbaues von Oxyhydraten.“

Vortr. beschreibt eine Abbauapparatur, die durch eine eingebaute sehr empfindliche Quarzspiralfederwaage, deren Vertikalverschiebung durch ein Kathetometer abzulesen ist, das Gewicht der abzubauenden Substanz während der ganzen Dauer des Abbaues ununterbrochen festzustellen gestattet. Mit dieser Apparatur wurde die Art der Wasserbindung im abgebundenen Zement sowie in einigen Oxyhydraten bestimmt. Der isotherme Abbau des hellblauen Kupferoxyhydrates $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zeigt die Existenz der Verbindungen $\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $2\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Durch den isothermen Abbau von Zinndioxydhydrat, das durch Verseifen des Zinnsäuretetraäthylesters mit Wasser völlig elektrolytfrei gewonnen wurde, war die Existenz definierter Hydrate des Zinnioxyds nicht festzustellen, in Übereinstimmung mit den

Untersuchungsergebnissen von W. Mecklenburg⁵⁾, sowie A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling⁶⁾ an auf anderem Wege gewonnenen Zinndioxydhydratpräparaten.

Aussprache:

Ruff, Breslau; Hüttig, Prag; Meyer, Breslau; Simon, Stuttgart. —

Vorsitzender: F. Foerster, Dresden.

R. Lang, Brünn: „Über eine Methode zur selektiven Bestimmung des Molybdäns auf oxydometrischem Wege.“ (Nach Versuchen von St. Gottlieb.)

Zu einer selektiven Bestimmung des Molybdäns kann die Tatsache benutzt werden, daß Mo(5)-Salzlösungen von Bromwasser praktisch nicht oxydiert werden. Reduziert man daher salzsaure Molybdatlösungen mit Sn(2)-chlorid zu Mo(5)-chlorid und fügt Bromwasser hinzu, so bleibt das Mo(5)-salz unverändert, während mitreduzierte Lösungen von Begleitmetallen reoxydiert werden. Nach der Beseitigung des Bromüberschusses durch arsenige Säure kann das Mo(5)-salz mit Vanadinsäure-Ferrosoulfat unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator titriert werden. Genaue Arbeitsvorschriften werden an anderer Stelle gegeben.

Aussprache:

F. Foerster, Dresden; F. Hein, Leipzig. —

A. Lissner, Brünn: „Über die thermische Zersetzung des Eisencarbides.“

Über die thermische Zersetzung des reinen Triferrocobides herrscht noch keine einheitliche Auffassung. Während einzelne Forscher angeben, daß sich Fe₃C bei Rotglut nicht verändert, stellen andere fest, daß es beim längeren Erhitzen bei 400 bis 500° fast vollständig zerfällt. Tammann hält es aber für sehr leicht möglich, daß im Eisencarbid gelöste Gase seinen Zerfall bei der niedrigen Temperatur beschleunigen. Schließlich meinen Honda und Murakami, daß eine Zersetzung nur in Berührung mit CO₂ eintritt.

Zur Klärung der Frage hat Vortr. unter Mitarbeit von R. Horny möglichst reines Eisencarbid hergestellt und daran unter verschiedenen Bedingungen den Zersetzungsvorgang experimentell verfolgt.

Die Gewinnung des reinen Fe₃C geschah a) durch Isolierung aus einem sehr reinen, schwedischen Weißeisen und b) durch Zusammenschmelzen von reinem Eisen mit Zuckerkohle in einer CO-Atmosphäre und nachherigem Abschrecken der Schmelze. Nach a) wurde das Weißeisen unter Luftabschluß mit $\frac{1}{2}$ HCl in einem eigenen, kontinuierlich arbeitenden Apparate behandelt und darin auch gereinigt und abgekühlt. Das vollständig trockene Carbid ist silberweiß, hat nahezu die von Wever angegebene Dichte und etwa die Härte 6. Bringt man das isolierte Fe₃C feucht an die Luft, so nimmt es dunkelgraue Farbe an infolge teilweiser Zersetzung. Darauf ist es wohl zurückzuführen, daß das von Ruff und Gersten dargestellte Triferrocobid dunkelgrau bis bronzefarben war und nur eine Härte von 3,2—3,3 besaß. Das selbst erschmolzene Carbid war besonders leicht rein zu erhalten. Nach beiden Verfahren resultierte schließlich ein Fe₃C mit 6,66—6,67% C. Beim längeren Liegen an der Luft und noch leichter im Vakuum zersetzt es sich.

Auf Grund theoretischer Überlegungen wurde angenommen, daß sich zwischen Fe₃C, Fe und C bei den verschiedenen Glühtemperaturen heterogene Gleichgewichte einstellen. Das konnte durch unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Glühversuche wahrscheinlich gemacht werden. Die Hauptergebnisse der Untersuchungen wurden an Hand von Kurvenbildern besprochen und lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die thermische Zersetzung des Triferrocobides beginnt gemäß seiner endothermen Natur bei niedrigen Temperaturen und sollte schon unterhalb 500° vollständig sein. Bei Ausschaltung katalytischer Einflüsse ist jedoch die Zerfalls geschwindigkeit in diesem Temperaturbereiche sehr gering. Mit steigender Temperatur nimmt zwar die Zerfalls geschwindig-

⁵⁾ W. Mecklenburg, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 64, 368 [1909]; 74, 207 [1912].

⁶⁾ A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1232 [1926].

keit zu, dagegen die Zerfallstendenz immer mehr ab, bis das Carbid bei 906° neuerlich wieder stärker zu zerfallen beginnt. Es wird ein Maximum des Zerfalles bei 960° erreicht. Darüber hinaus nimmt die Carbidbeständigkeit bis zum Schmelzen der Gammaeisenmischkristalle wieder zu, im Schmelzbereiche sogar sprunghaft, um sich dann asymptotisch der Temperatur von 1830° zu nähern, bei welcher Temperatur Fe₃C nach Ruff vollkommen stabil ist. Es bestehen demnach 3 Gleichgewichtsbereiche mit verschiedenen Zerfallstendenzen: 1. Bis 906°, bis wohin die Carbidbeständigkeit zunimmt, 2. zwischen 906° und 1145°, in welchem die Gebiete ein Maximum des Zerfalles bei rund 960° erreicht wird, und 3. in der Schmelze, in welcher die Beständigkeit immer mehr zunimmt. Dieses Verhalten wird auf die verschiedene Löslichkeit des Fe₃C und eventuell des C im Alpha- und Gammaeisens und in der Schmelze zurückgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchung erklären die bisherigen, sich zum Teil widersprechenden Angaben über die Zersetzung des Eisencarbides. Ebenso machen sie verständlich, daß beim praktischen Temperprozesse Glühtemperaturen zwischen 900° und 1000° eingehalten werden und daß rasch abgekühltes Weißeisen von geeigneter chemischer Zusammensetzung sich leichter tempern läßt. Vortr. behält sich vor, die Untersuchungen auf ganz reine Fe-C-Legierungen auszudehnen und den Verlauf der Eisencarbidzersetzung im ganzen System Eisen-Kohlenstoff zu verfolgen.

Aussprache:

Ruff, Breslau, hat Fe₃C in evakuierten Glasröhrchen mindestens 15 Jahre lang ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt; es scheint nicht berechtigt, aus der von ihm angegebenen Farbe des Carbids auf eine besondere Zersetzunglichkeit des von ihm analytisch einwandfrei sichergestellten Carbids zu schließen.

Hüttig, Prag: Man sieht hier neuerdings, daß die heterogenen thermischen Dissoziationen keine definierten thermischen Fixpunkte haben, wie es etwa die Schmelzpunkte reiner Stoffe sind. Es wäre erwünscht, die Zerfallstemperatur der des Fe₃C mit Hilfe des Nernst'schen Wärmethorems aus dem neuen Roth'schen Wert für die Bildungswärme des Carbids zu berechnen und mit den Lissner'schen Ergebnissen zu vergleichen. Die bereits vorhandenen Daten müßten lediglich durch experimentelle Bestimmungen der spezifischen Wärmes des Carbids in der Abhängigkeit von der Temperatur ergänzt werden. — H. Tropsch, Prag. —

M. Kröger, Leipzig: „Die Geschwindigkeit elastischer Wellen in Flüssigkeiten.“

Die optischen Brechungsexponenten, also die Lichtgeschwindigkeiten, werden in allen Teilen der Chemie nutzbringend verwendet. Über das mechanische Analogon — von dem voraussichtlich bald das gleiche gelten wird — soll hier berichtet werden. Drei Methoden stehen in althergebrachter Weise zur Messung der Wellengeschwindigkeit zur Verfügung: 1. Messung der Zeit zur Überwindung bestimmter Strecken, 2. Methode der stehenden Wellen und 3. Berechnung auf Grund der hydrodynamischen Gleichung

$$c = \sqrt{\frac{dp}{dp}} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{1}{\rho K_i}}$$

worin c die Dichte, K_i die isotherme Kompressibilität, c_p und c_v die spezifischen Wärmes sind.

Mit der Methode 2 haben wir uns⁷⁾ beschäftigt. Sie ist in neuerer Zeit für kurze Wellen vervollkommen worden. Wood⁸⁾ zeigte, wie man solche Wellen mittels piezoelektrischen Quarzes herstellt. Die meßtechnische Verwendung dieser kurzen mechanischen Wellen bearbeiteten Loomis und Hubbard⁹⁾ und Freyer, Hubbard, Andrews¹⁰⁾. Das prinzipiell Neue an diesen Messungen ist, daß sie auf elektrische zurückgeführt werden, wodurch, wie immer, die Genauigkeit bedeutend gesteigert wird. Der piezoelektrische Quarz ist ein Teil eines elektrischen Schwingungskreises und

⁷⁾ Herr Dr. E. Möbius hat auf Grund eines Liebig-Stipendiums mit mir zusammen gearbeitet.

⁸⁾ Wood, Philos. Magazine.

⁹⁾ Journ. opt. Soc. America 17, 300 [1928].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 759 [1929].

überträgt seine mechanische Schwingung (entsprechend der seinen Dimensionen zugepaßten elektrischen Frequenz) durch eine Membran hindurch auf die Flüssigkeit, in der sich ein beweglicher Stempel (parallel der Membran) befindet, an dem die Wellen reflektiert werden. Änderungen in der Entfernung Membran—Stempel ergeben kapazitive Änderungen im elektrischen Schwingungskreis. Ist die Flüssigkeit in Resonanz, also bei den Distanzen $\frac{\lambda}{4}$, $\frac{3\lambda}{4}$, $\frac{5}{4}\lambda$ usw., so ist die Beeinflussung in bekannter Weise null. Diese ausgezeichneten Punkte sind zu bestimmen. Der eigentliche Resonanzpunkt wird nicht direkt bestimmt, sondern aus Messungen in der Nachbarschaft interpoliert. Die Meßergebnisse sind in der Arbeit von Loomis und Hubbard vorzügliche — es ergeben sich Genauigkeiten von Bruchteilen von Metern bei den normalen Geschwindigkeiten von über 1000 m/sec. Die spätere Abhandlung läßt jedoch nicht geklärte Abweichungen erkennen: die Verfasser können nicht oberhalb 50°C messen; sie finden auch in der Mitte der Flüssigkeitssäule einen Sprung. Schließlich haben sie die eigentliche Meßapparatur umgebaut; im Hinblick auf die Güte der früher mitgeteilten Resultate eine überraschende Maßnahme. Dadurch ist eine gewisse Unsicherheit in die Angelegenheit gekommen; auch wenn die mitgeteilten Zahlenwerte noch sehr gute sind.

Loomis und Hubbard geben noch eine zweite, einfachere Meßmethode an (sie entspricht der Anordnung bei Wood), ohne allerdings Zahlenmaterial mitzuteilen. Mit dieser haben wir uns aus anderen Gründen beschäftigt. Danach wird das mechanische Schwingungsgefüge (Quarz und Flüssigkeit) parallel dem Kondensator eines elektrischen Schwingungskreises gelegt, der seine Energie von einem Sender bei loser Kopplung erhält. Sobald nun bei Bewegung des Stempels die Flüssigkeit in die Nähe der Resonanz gelangt, wird dem elektrischen Schwingungskreis Energie entzogen. Dieser Energieentzug wird gemessen. Im Resonanzfall wird ein Extremwert erreicht. Man stellt auf diesen Punkt ein. Wir haben die elektrische Anordnung vereinfacht und auch das eigentliche Meßgefäß abgeändert, wortüber in einer ausführlicheren Publikation zu berichten sein wird. Wir finden in der Regel bis zu einer Flüssigkeitshöhe von etwa 10 mm an den Resonanzstellen zwei dicht nebeneinander liegende Minima; zum Teil gleicher, zum Teil ungleicher Tiefe. Die Verteilung der Tiefen hängt von der Schärfe der Abstimmung des elektrischen Schwingungskreises ab; sie kehren sich um, wenn man von einer Seite der Resonanzkurve über das Maximum zur anderen hinübergibt, verändern aber die Lage nicht. Es kann daraus auf sehr nahe Kopplungsfrequenzen geschlossen werden, die auch der Theorie nach vorhanden sein müssen¹¹⁾. Es liegt in der Natur der Sache, daß sie nicht ausgeschaltet werden können. Wird die schwingende Flüssigkeit größer — also dort, wo bei Freyer-Hubbard-Andrews der Sprung auftritt und die Messungen „freak“ werden —, so treten bei uns größere Unterschiede in den gekoppelten Frequenzen auf. Die Messungen sind auch dann noch sehr gut, werden jedoch in diesem Gebiet sehr zeitraubend. Wir haben bis 100°C gemessen, ohne auf Störungen zu stoßen.

Um einige Angaben zu machen und damit die Möglichkeiten der Verwendung zu illustrieren, möchte ich einiges mitteilen über Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Substanzen (abgerundete Zahlen, 20°C), die sich in anderen physikalischen Eigenschaften nahestehen:

Benzol — Hexahydrobenzol	50 m
m- und o-Nitrotoluol	4 m
Pulegon — Piperiton ¹²⁾	50 m
Anilin — o-Cl-Anilin	200 m

Allerdings erscheint es mir fraglich, ob der Unterschied zwischen Pulegon und Piperiton reell ist, ob nicht doch Verunreinigungen beim Pulegon als Mittelfaktion des Polai-Öls verantwortlich für die Differenzen zu machen sind.

Zum Schluß möchte ich die Apparatur als Unterrichtsinstrument für die Begriffe Resonanz und Kopplung empfehlen,

¹¹⁾ A. Kalähne, Grundzüge der math.-physik. Akustik (Teubner, 1910), insbes. S. 114/15.

¹²⁾ Von Herrn Prof. Wienhaus freundlichst zur Verfügung gestellt.

Begriffe, die auch in der Molekulartheorie von Bedeutung sind und damit auch dem Chemiker vertraut sein müssen.

Aussprache:

O. Ruff, Breslau, weist auf technische Verwendungsmöglichkeiten hin. — Fr. Hein, Leipzig, fragt, ob eine quantitative Bestimmung von Flüssigkeitsgemischen und Salzlösungen möglich ist. — Kröger: Jawohl. — Wienhaus, Leipzig, weist darauf hin, daß in dem Beispiel Pulegon und Piperiton der Unterschied darin besteht, daß das eine Keton eine semicyclische, das andere eine ganz im Ring liegende Äthylenbindung aufweist. Im allgemeinen ist festgestellt worden, daß die Verbindungen mit semicyclischer Äthylenbindung eine größere Verbrennungswärme und eine Exaltation in der Molekularrefraktion haben. Es scheint danach doch möglich, daß die vom Vortr. gefundenen Zahlenunterschiede die Verschiedenheit in der Konstitution widerspiegeln; denn das verwendete Pulegon (Mittelfaktion aus Polai-Öl) war wohl kaum weniger einheitlich als das chemisch gereinigte Piperiton. Für die organische Chemie wäre es wichtig, solchen konstitutiven Einflüssen weiter nachzugehen. — Suhrmann, Breslau, fragt, ob ein linearer Zusammenhang zwischen Wellengeschwindigkeit und Zusammensetzung bei binären Systemen vorhanden ist. — Kröger: Wir sind gerade dabei, solche Systeme zu untersuchen; nur in Ausnahmefällen dürfte der Zusammenhang ein linearer sein. — Fischer, Breslau. —

R. Suhrmann, Breslau: „Die Änderung der Ultraviolett- und Ultrarotdurchlässigkeit von U-V-Gläsern bei Sonnenbestrahlung.“

Die spektrale Durchlässigkeit von U-V-Gläsern im Ultravioletten, die der Einwirkung der Sonnen- und Himmelsstrahlen ausgesetzt sind, nimmt bis zu einem Grenzwert ab, der nach etwa fünf Wochen erreicht wird, und zwar für die Durchlässigkeit für langwelliges Licht eher als für die von kurzwelligem¹³⁾. Nach Ansicht von Dorno¹⁴⁾ ist diese Änderung durch die Einwirkung von Atmosphärlinien bedingt. Es wird nun gezeigt, daß sie rein photochemischer Natur ist, und daß nicht nur kurzwellige, sondern alle von U-V-Glas absorbierte ultraviolette Sonnen- und Himmelsstrahlung dieses Glas photochemisch verändert. Beim Lagern im Dunkeln geht die Änderung langsam zurück.

Auch im Ultraroten bewirkt die Ultraviolettbestrahlung eine Abnahme der Durchlässigkeit, die ebenso wie die im Ultravioletten beobachtete auf eine Oxydation des im Glas als Verunreinigung vorhandenen Eisenoxyduls zurückzuführen ist, denn kürzlich veröffentlichte Messungen der Durchlässigkeit verschiedener Gläser im Ultrarot¹⁵⁾ zeigen, daß Gläser mit sehr geringem Zusatz von Eisenoxydul eine größere Ultrarotdurchlässigkeit besitzen als solche mit Eisenoxyd.

U-V-Gläser lassen nicht nur die sichtbare und ultraviolette, sondern auch die gesamte ultrarote Sonnenstrahlung weitgehend hindurch. Dagegen sind sie für langwellige Wärmestrahlung undurchlässig; sie stellen also einen ausgezeichneten Schutz gegen Ausstrahlung dar.

Aussprache:

E. Abderhalden, Breslau: Die praktische Bedeutung des U-V-Glases ist überschätzt worden. Man hat Schulen damit ausgestattet, ohne daß geprüft wurde, ob direkte Sonnenstrahlen zur Verfügung stehen. Billiger ist das Öffnen der Fenster und der Aufenthalt im Freien!

R. Suhrmann und F. Breyer: „Quantitative Absorptionsmessungen im Ultraspektrum des Blutes.“ (Vorgetragen von F. Breyer.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Suhrmann und Kollath über die quantitative spektrale Lichtabsorption der Blutkörperchen (B.K.) und des Plasmas im Ultravioletten¹⁶⁾ werden die Absorptionskurven dieser beiden Blutbestandteile quantitativ im Ultrarot ermittelt. Die Hämolysen der Blut-

¹³⁾ R. Suhrmann, Strahlentherapie 31, 389 [1928].

¹⁴⁾ Ebenda 33, 389 [1929].

¹⁵⁾ Fritz-Schmidt, Gehlhoff u. Thomas, Ztschr. techn. Physik 11, 315, 316 [1930].

¹⁶⁾ Zusammenfassende Darstellung in Physikal. Ztschr. 30, 959 [1929].

körperchen erfolgt durch Abkühlen und Wiedererwärmung und die Absorptionsmessungen werden an unverdünntem B. K.-Brei und Plasma vorgenommen.

Die an B. K. gewonnenen Kurven lassen erkennen, daß im Sichtbaren die größte Durchlässigkeit bei $700 \text{ m}\mu$, also im ausgesprochenen Rot liegt. Im Ultraroten wird ein neues flaches Maximum bei $935 \text{ m}\mu$ gefunden. Von 1μ ab macht sich der Einfluß des in den B. K. enthaltenen Wassers von etwa 68% bemerkbar, wie man aus Vergleich der dem Wasser allein zukommenden ebenfalls aufgenommenen Kurve mit der B. K.-Kurve erkennt. Die Absorption der Trockenbestandteile der B. K. überwiegt jedoch noch bis $1,8 \mu$. Dagegen tritt bei der starken Wasserbande von $1,93 \mu$ der eigenartige Fall auf, daß das Wasser der B. K. durch deren Trockenbestandteile verdünnt erscheint. Die Extinktionskoeffizienten sind im Ultraroten um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als im Ultravioletten. Hieraus geht deutlich hervor, warum die ultrarote Strahlung so tief in den Organismus eindringen kann.

Das Plasma zeigt vom Sichtbaren an nur bis $850 \text{ m}\mu$ eine vom Wasser abweichende Extinktion. Während der Extinktionskoeffizient des Plasmas im Ultravioletten nur den zehnten Teil von dem der B. K. beträgt, ist die Absorption der beiden Blutbestandteile im Ultraroten von dem Wassermaximum bei $1,4 \mu$ an nach langen Wellen hin nahezu gleich.

Aussprache:

Suhrmann, Breslau: Ich möchte noch auf die biologische Bedeutung der Blutasorptionskurve aufmerksam machen. Das Blut vermag die ultravioletten Sonnenstrahlen sehr intensiv in sich aufzunehmen, während es die Ultrarotstrahlung weitgehend hindurchläßt, maßgebend für die Absorption im Ultrarot ist nur das Wasser. —

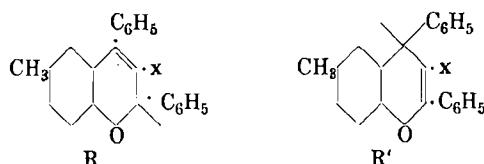
P. H. Prausnitz, Jena: „Über die Größe von Gasblasen und Flüssigkeitströpfchen in Flüssigkeiten“¹⁷⁾. —

Aussprache:

Straus, Breslau; Simon, Stuttgart; Hein, Leipzig. —

K. Ziegler, Heidelberg: „Über eine neuartige Tautomerieerscheinung.“

Für Chromenylradikale kann man die beiden folgenden tautomeren Formeln R und R' schreiben:



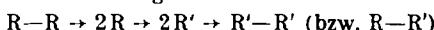
Ihre Assoziationsprodukte, die Bis-chromenyle, sind dann prinzipiell in den 3 Formen R—R, R'—R', R—R' denkbar. Aus chemischen Gründen wurden bisher für die Radikale und ihre Assoziationsprodukte die Formeln R— bzw. R—R bevorzugt¹⁸⁾. Tatsächlich lassen sich aber in den Lösungen der Bis-chromenyle zwei Substanzen nachweisen, die sich scharf in ihrer Dissoziationsgeschwindigkeit unterscheiden. Man kann diese in der Weise messen, wie es Ziegler und Orth¹⁹⁾ erstmalig am Hexaphenyläthan durchgeführt haben. Die eine der beiden Substanzen zerfällt in Chloroform bei 0° im Falle des Chromenyls mit $X = -CH_2-C_6H_5$ mit einer Halbwertszeit von 0,9 min, die andere mit einer solchen von 20 min. Die Gesamtreaktion läßt sich gut als Übereinanderlagerung zweier derartiger Reaktionen darstellen, die Mengen der rasch und der langsam zerfallenden Substanz verhalten sich in den Lösungen ziemlich genau wie 3:1. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß man es hier mit zwei der drei möglichen Bis-chromenyle zu tun hat. Das dritte wird vermutlich mengenmäßig so stark zurücktreten, daß es nicht mehr nachweisbar ist.

Versetzt man die Bis-chromenyl-Lösungen mit $\frac{1}{2}$ der zur völligen Sättigung notwendigen Menge Jod, so wird praktisch nur das unbeständige Isomere zerstört, und es läßt sich sofort nach dieser Operation kinetisch nur noch das beständige nachweisen. Läßt man aber eine so vorbehandelte Lösung 24 Stunden stehen, so sind beide Isomere wieder im alten Mengenverhältnis vorhanden. Es handelt sich also um eine echte Tautomerie zwischen zwei Bis-chromenyle. Das Gleichgewicht

¹⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 43, 970 [1930].

¹⁸⁾ LIEBIGS Ann. 479, 292 [1930].

stellt sich nach einer Störung über das Dissoziationsprodukt hinweg im Sinne des folgenden Schemas wieder ein:



Infolge vorgeschrittener Zeit müssen die noch auf der Tagesordnung stehenden Vorträge der Herren K. Brass, Prag, H. Tropsch, Prag, E. Birk, Prag, W. Eisenhimmel, Prag, Ch. Slonim, Prag, Bernhauer, Prag, H. Raudnitz, Prag, E. Starkenstein, Prag, E. Waldschmidt-Leitz, Prag, und G. F. Hüttig, Prag, entfallen. Diese Vorträge werden in den nächsten Sitzungen der „Chemischen Gesellschaft der Deutschen Hochschulen in Prag“ abgehalten werden.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Hauptversammlung

zur Feier des 25jährigen Bestehens am 5. und 6. Dezember 1930 im Hause des Vereins Deutscher Ingenieure, Berlin.

Prof. Dr. E. Häggland, Stockholm: „Über die Reaktion des Sulfits mit Zucker und Lignin bei dem Sulfatkochprozeß.“ — Dipl.-Ing. M. Wintermeyer, Heidenheim: „Neuere Maschinen und Einrichtungen für die Papierfabrikation.“ — Prof. Dr. J. R. Katz, Amsterdam: „Quellung und Mercerisation.“ — Dr. H. Wenzl, Haus Gretesch: „Über Zellstoffbleiche.“ — Dr.-Ing. O. F. Günther, Greiz: „Betrachtungen über die Wirkung eines Stahlwalzenpaars auf verschiedenartige Papiere.“

I. Diskussionsvorträge: „Trocknung von Zellstoff und Papier.“ Redner: Prof. Dr.-Ing. von Lassberg, München, und E. Lütschen, München. „Fabrikationswasser in Zellstoff- und Papierfabriken.“ Redner: Prof. Dr. Haupt, Bautzen, und Dr. Spittgerber, Wolfen. — Weiterhin Sitzung der Festigkeitskommission, Sitzung des Fachausschusses und der Faserstoff-Analysen-Kommission (des Vereins deutscher Chemiker und des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure). II. Allgemeiner Teil: Prof. Dr. C. G. Schwabe, Eberswalde: „Ergebnisse der Prüfung der Bestimmung der Kupferzahl und der Harz-Fett-Bestimmungsmethoden.“ — Dr. H. Wenzl, Haus Gretesch: „Über Weißgehaltsprüfung.“ — Prof. Dr. K. G. Jonas, Darmstadt: „Über die neue Darmstädter Mahlmaschine zur Bestimmung des Festigkeitsgehaltes von Zellstoffen.“ — Obering. K. Hock, Berlin (Bergmann Elektrizitäts-Werke): „Über Neuerungen im Mehrmotorenantrieb von Papiermaschinen.“

PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Donnerstags, für „Chem. Fabrik“ Montags.)

Dr. K. Schwabe, langjähriger Direktor des Städtischen Untersuchungsamtes in Krefeld, stellvertretender Vorsitzender des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker, feierte am 22. November seinen 60. Geburtstag.

Dr.-Ing. e. h. F. Springer, Seniorchef der Verlagsbuchhandlung J. Springer, Berlin, feierte am 3. Dezember seinen 80. Geburtstag.

Gestorben sind: G. A. Schütz, Begründer und Seniorchef der Maschinenfabrik G. A. Schütz, Wurzen/Sa., am 21. November im Alter von 46 Jahren. — F. Sondheimer, von der Firma Beer, Sondheimer & Co., langjähriger Vorstand der Tellus Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenindustrie, Frankfurt/Main, am 20. November im Alter von 50 Jahren.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 8.)

Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. Herausgegeben von Studienrat Dr. Th. Loep, Köln, Studienrat A. Henk, Elberfeld, und Studienrat Dr. P. Trummel, Elberfeld. Aschendorffsche Verlagsbuchhandlung, Münster 1928. Geb. RM. 5,90.

Das Charakteristikum des vorliegenden Lehrbuchs ist, daß Versuche des Schülers und des Lehrers die Grundlage für alle