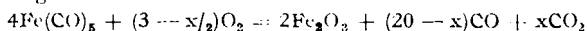
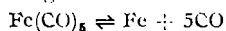


der einzelnen Phasen der Reaktion zwischen Pentacarbonyl und Sauerstoff ist also Voraussetzung für die Klärung der Zusammenhänge zwischen Kondensationsablauf und Art der entstehenden Eisenoxyside. Es wurde daher zunächst die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl-Dampf mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur untersucht. Es wurde einmal die Reaktion, die entsprechend der Bruttogleichung



unter Druckzunahme verläuft, manometrisch verfolgt. Weiter wurden die entstandenen Eisenoxyd-Präparate übermikroskopisch⁷⁾, röntgenographisch und auf ihre katalytische Wirksamkeit hin untersucht. Es zeigte sich, daß zur Einleitung der Umsetzung eine Aktivierung des Pentacarbonyls erfolgen muß, die nicht nur durch Belichtung, sondern auch im Dunkeln durch Adsorption an den Gefäßwandungen hervorgerufen werden kann. Es ist anzunehmen, daß die durch Aufnahme von Lichtquanten aktivierten Eisenpentacarbonyl-Moleküle sich teils direkt mit Sauerstoff zu Eisenoxyd umsetzen, teils mit weiterem Pentacarbonyl unter Abspaltung von Kohlenoxyd Eisenneopentacarbonyl bilden, das dann sofort mit Sauerstoff ebenfalls Eisenoxyd bildet. Bei der Umsetzung im Dunkeln ist es wahrscheinlicher, daß durch die Adsorption die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes



so beschleunigt wird, daß geringe Mengen Eisen entstehen, die dann von Sauerstoff oxydiert werden. Der weitere Reaktionsverlauf wird hingegen sowohl bei der photochemischen Zersetzung als auch bei der Dunkelreaktion bestimmt durch den autokatalytisch beschleunigten Zerfall weiteren Pentacarbonyls an den erst einmal gebildeten Eisenoxyd-Keimen. Die Wirkung des Eisenoxysids ist dabei keine eigentlich katalytische, sondern eine thermische. Durch die bei der Bildung des Eisenoxysids frei werdende Energie werden mit diesem zusammenstoßende Pentacarbonyl-Moleküle

⁷⁾ Die übermikroskopischen Aufnahmen wurden im Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.-G. angefertigt.

RUNDSCHAU

Eine weitere neue Synthese des β -Alanins. Nach den Untersuchungen von P. Ruggli u. A. Businger führt die Hydrierung des Kaliumsalzes der Cyanessigsäure mit Raney-Nickel bei 80° und 130 atü in Gegenwart von methylalkoholischem Ammoniak zum kristallisierten β -Alanin in einer Ausbeute von 75% d. Th.; der Zusatz von Ammoniak ist unerlässlich, um die Bildung von sek. Aminen einzuschränken. Die wesentlichen Vorzüge dieses Verfahrens sind: 1. Die Verwendung des billigen Nickelkatalysators; 2. das Arbeiten ohne Säure in methylalkoholischer oder wässriger Lösung (Stahlbombe ohne Edelmetallüberzug genügt); 3. die Anwendung der Cyanessigsäure bzw. ihrer Salze an Stelle des Esters. — (Helv. chim. Acta 25, 35 [1942].) (72)

Der Vitamin-C-Gehalt der Pflanzen steht nach Fr. Weber, Graz, offenbar in Beziehung zur Photosynthese. So weisen farblose Keimlinge gegenüber den normalen grünen einen äußerst geringen Gehalt an Ascorbinsäure auf. Werden grüne Pflanzen am Licht in CO₂-freier Atmosphäre gezogen und dadurch an der Photosynthese gehindert, so enthalten sie weniger Vitamin C. Es kommen aber auch Ausnahmen vor, z. B. enthalten Keimlinge, die unter dem Einfluß niedriger Temperatur am Ergrünen verhindert sind, einen höheren Ascorbinsäuregehalt, wahrscheinlich weil der hohe Carotingehalt die Ascorbinsäure gegen Oxydation schützt. Der Vitamin-C-Gehalt ist ein sehr empfindlicher Indicator für den Gesundheitszustand der Zelle; eine noch Schädigungen durch irgendwelche äußeren Einflüsse sich bemerkbar machen, sinkt bereits der Ascorbinsäuregehalt. — (Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 300.) (79)

Die Verteilung von Vitamin C in der Pflanze. Bei der Kartoffel ist nach H. Paech, Leipzig, der Gehalt an Vitamin C in der äußeren Schicht gering, im Inneren herrscht gleichmäßige Verteilung. Die Behauptung, daß der Vitamin-C-Gehalt der deutschen Äpfel sehr gering sei, trifft nicht zu. Die Vitamin-C-Konzentration, auf Frischgewicht bezogen, ist in den Schalen der Äpfel höher als im eigentlichen Fleisch. Rotbäckige Äpfel haben auf der kräftiger gefärbten Seite einen höheren Vitamin-C-Gehalt als auf der blasseren. Zwischen dem Vitamingehalt verschiedener Sorten und ihrer Färbung bestehen aber keine Beziehungen. Nach gewöhnlicher Kellerlagerung sind die Äpfel im späten Frühjahr in bezug auf Vitamin-C-Gehalt nur halb so wertvoll wie kalt gelagerte Äpfel. Bei der Lagerung von grünem Gemüse und Beerenobst zeigte sich, daß in gewissen Phasen der Fruchtreifung Ascorbinsäure nicht nur abgebaut, sondern gleichzeitig als Produkt eines anderen Vorganges angehäuft wird. Bei der Gefrierkonservierung von Obst und Gemüse können Vitaminverluste nur bei der Vorbereitung und beim Auftauen eintreten. — (Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 283.) (86)

Der Carotingehalt der Möhre steigt fast regelmäßig mit dem pH-Wert des Bodens an. Ebenso konnte ein eindeutiger günstiger Einfluß des Kaliumgehalts des Bodens auf die Höhe des Carotingehalts festgestellt werden. Ein Einfluß der Phosphorsäure kam nicht zum Ausdruck. Je höher die Niederschläge lagen, um so mehr sank der Gehalt an Carotin ab, wahrscheinlich weil die

thermisch in Eisen und Kohlenoxyd gespalten, wobei das so entstehende Eisen von Sauerstoff sofort oxydiert wird. Infolgedessen haben die entstehenden Eisenoxyd-Präparate nach Beendigung der Reaktion auch keine katalytische Wirkung auf weiteres, mit ihnen in Berührung kommendes Pentacarbonyl mehr. In Gegenwart von Fremdgasen, vor allem Lösungsmitteldämpfen, die auch die Einleitung der Dunkelreaktion ganz unterbinden, wird die frei werdende Reaktionswärme rascher abgeführt, die Reaktionsbeschleunigung wird dadurch stark herabgesetzt, man erhält röntgenamorphes Eisenoxyd. Bestellt dagegen das Gasgemisch nur aus Pentacarbonyl-Dampf und der zur vollständigen Oxydation notwendigen Menge Sauerstoff, so kann die frei werdende Reaktionsenergie nur viel langsamer abgeführt werden. Die Teilchen kommen also auf hohe Temperatur, die einerseits die Reaktionsbeschleunigung bis zu explosionsartigem Verlauf steigert, andererseits die Kristallisation der Teilchen begünstigt. Es entstehen dann regelmäßig ausgebildete Kristallite von ferromagnetischem γ -Eisenoxyd bis zu 3·10⁻³ cm Dmr. Die Röntgeninterferenzen zeigen dementsprechend praktisch keine Verbreiterung. γ -Eisenoxyd wurde bisher aus Eisenpentacarbonyl und Sauerstoff nur bei der thermischen Zersetzung, jedoch auch dann nicht in so großen regelmäßigen Kristalliten erhalten. Die Prüfung der katalytischen Wirksamkeit der dargestellten Präparate auf Wasserstoffperoxyd zeigte, daß das gut kristallisierte γ -Eisenoxyd fast unwirksam ist. Die röntgenamorphen Oxyde waren wesentlich wirksamer, am meisten das in Gegenwart von Äther erhaltene, obgleich im Übermikroskop keine Unterschiede gegenüber den ohne Fremdgaszusatz erhaltenen Präparaten festzustellen waren. Es ist also hier nicht nur die Größe der Oberfläche von Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit.

Zum Schluß wurde der sich aus den angestellten Versuchen ergebende Verlauf der Kondensation besprochen und in Zusammenhang mit diesem die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen bei der photochemischen Zersetzung von Eisenpentacarbonyl mit Sauerstoff Eisenoxyd-Präparate bestimmter Eigenschaften darzustellen.

Erträge so stark stiegen, daß die Bildung von Carotin damit nicht Schritt halten konnte. — (Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 459.) (83)

Geschlechtshormone der Pflanze und physiologische Resistenz. Bei Reben erwiesen sich nach Th. Roemer, Halle, männliche und zwittrige Pflanzen gegen Schädlingsbefall resistenter als rein weibliche, wahrscheinlich beeinflussen also auch Eigenschaften, die mit der Geschlechtsbildung in Beziehung stehen, die physiologische Resistenz. — (Forsch. f. Volk u. Nahrungsfreiheit 1942, 351.) (77)

Über Ausblühungen keramischer Massen berichten Simon u. Meier. Ursache sind insbes. die aus Erdalkalicarbonaten und dem SO₂ der Brenngase gebildeten Sulfate. Eine untere Grenze des Sulfatgehaltes, bei dem Tone überhaupt noch ausblühen, läßt sich nicht festsetzen, denn bei dichtbrennenden Tonen rufen schon kleinste Salzengen Ausblühungen hervor, während poröse Ziegel mit zehnfach größerem Sulfatgehalt nicht ausblühen. Gleichmäßige Porengröße ist aber im Großbetrieb nicht zu erhalten. Auch ist CaSO₄ bezüglich der Treibarbeit wesentlich ungefährlicher als MgSO₄. Aus MgCO₃ entsteht beim Brennen über MgO das Sulfat, zersetzt sich dann und gibt sein SO₃ an aus CaCO₃ entstandenes CaO ab. CaSO₄ bildet sich aus CaCO₃ nur über CaO, wobei das Temperaturintervall sehr wichtig ist, in dem das CaO entsteht. CaO ergibt mit dem SO₂ des Brenngases zunächst CaSO₃, aus dem sich durch Luftoxydation das Sulfat bildet. Reduzierendes Brennen kann Ausblühungen nicht verhindern. — (Ber. Dtsch. keram. Ges. 23, 3 [1942].) (78)

Oxydation von Schmieröl. Nach dem Verfahren von Moureu und Dufraisie (Volumetrische O-Aufnahmebestimmung) untersucht, ergaben sich für Schmieröle charakteristische Unterschiede. Die insgesamt autokatalytisch verlaufende Oxydation wird zu Beginn durch die unmittelbare Reaktion des Sauerstoffes mit den Kohlenwasserstoffen, später auch durch katalytische O-Übertragung durch Metallsalze der gebildeten Säuren bestimmt. Die gebildeten Oxydationsprodukte fallen aus dem Öl aus und bilden Schlamm. Inhibitoren können dementsprechend 1. die reine Oxydation, 2. die Katalyse durch Metalle, 3. die Entstehung von Metallsalzen infolge Korrosionsangriffes verhindern. Sie wirken, indem sie 1. die Induktionszeit erhöhen, 2. mit chemisch aktivem Metall Komplexsalze bilden, und 3. Metall, das chemisch angegriffen werden kann, mit einer passiven Schutzhaut überziehen. Die praktische Brauchbarkeit kann nur durch den Motorversuch nachgewiesen werden, wobei nicht allein die chemische Veränderung des Schmieröles, sondern auch seine Auswirkung auf den Motor herangezogen werden muß. — (L. L. Davis, Bert. H. Lincoln, G. D. Byrkit, W. A. Jones, Ind. Engng. Chem. 33, 339 [1941].) (87)

Filmbildende Wirkung von Höchstdruckschmiermitteln. Die Untersuchung der Filmbildung bei Verwendung von Höchstdruckschmiermitteln mittels Elektronenbeugung ergab, daß auf Eisenoberflächen Öle mit Schwefelzusatz einen Film von Eisen-

oxyd bildeten, während Öle mit Bleinaphthenat einen von Bleinaphthenat oder von einem Oxydationsprodukt davon ergaben. Öle, die freien Schwefel und Bleinaphthenat enthielten, bildeten bei milden Bedingungen Bleisulfat, bei strengeren Bleisulfid. Teile von Hypoidgetrieben aus der Praxis wiesen nur Oberflächen von Eisenoxyd und einer Schicht, die bleireiches Bleisulfid sein dürfte, auf. Das Auftreten von Eisenoxyd und Bleisulfat zeigt, daß bei der Erklärung der Schmierwirkung von Höchstdruckschmiermitteln der Einfluß des Sauerstoffes mitberücksichtigt werden muß. — (G. L. Simard, H. W. Russell, H. R. Nelson, Ind. Engng. Chem. 33, 1352 [1941].) (68)

Physikalisch-chemische Preisaufgabe der Paray-Stiftung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle. Es ist festzustellen, inwieweit sich die Gestalt der Moleküle, insbesondere deren Symmetrie, in den makroskopischen Erscheinungsformen der Stoffe äußert. Es ist hinreichend, wenn das Thema an einer speziellen Gruppe von stofflichen Eigenschaften, z. B. an den Eigenschaften von Grenzflächen, an der Mischbarkeit, an den thermischen Eigenschaften oder dergleichen erläutert wird. Der Preis beträgt 200 RM. (76)

„Robert-Koch-Institut, Reichsanstalt zur Bekämpfung übertragbarer Krankheiten“, ist der neue Name für das bisherige „Preußische Institut für Infektionskrankheiten Robert

Koch“ (Leiter: Prof. Dr. Gildemeister), nachdem es am 1. April in einem Festakt im Hörsaal des Instituts vom Reich übernommen wurde. Durch den Krieg ist dem Institut eine Fülle neuer Aufgaben erwachsen, die mit modernsten Hilfsmitteln — z. B. stellte die A. E. G. ein Elektronenmikroskop zur Verfügung — in Angriff genommen werden; so werden in der Virus-Abteilung Impfstoffe gegen Fleckfieber aus Hühnereikulturen hergestellt, in der Tropenabteilung die Malaria unter natürlichen Bedingungen studiert. Besonders wichtig sind heute auch die Wutschutz- und die Pockenabteilung. (74)

In **Reichsanstalt für Wasser- und Luftgüte** ist mit dem 1. April die bisherige Preußische Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem umbenannt worden; sie ist damit in die Obhut des Reiches übergegangen. Die Reichsanstalt ist berufen, die Grundlagen für einwandfreie Trink- und Industrie-wasserversorgung zu liefern, die Reinigungsverfahren der Abwässer zu prüfen, den Flußverunreinigungen nachzugehen und Vorschläge für die Gesundung verschmutzter Wasserläufe, den Schutz noch reiner Gewässer und den Schutz gegen Luftschädigungen zu machen. Aus den Arbeiten sollen sich allmählich Gütekarten des deutschen Wasserschutzes entwickeln, denen die Wassergüte der deutschen Ströme zu entnehmen ist. (66)

NEUE BÜCHER

Lehrbuch der physiologischen Chemie. In Vorlesungen. Von F. Abderhalden. 9. und 10., völlig überarb. Auflage. 331 S., 51 Abb. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1941. Pr. kart. RM. 12, —.

Nach dem Erscheinen der völlig umgearbeiteten 7. Auflage im Jahre 1940 konnte schon 1941 die 9. und 10. Auflage herausgegeben werden. Nach der früheren grundsätzlichen Umarbeitung wurden jetzt nur wenige Änderungen vorgenommen, die einigen neuen Erkenntnissen auf dem Gebiete der Physiologischen Chemie gerecht werden. Der Charakter des Buches ist also unverändert geblieben, indem nicht, wie es sonst üblich ist, erst die Chemie der einzelnen Naturstoffe insgesamt und dann ihre Bedeutung im und für den Stoffwechsel abgehandelt wird, sondern wo von Anfang an Chemie und Physiologische Chemie jedes Naturstoffes ein Ganzes ist. So sieht der lernende Student der Medizin, warum die Beschäftigung mit der für ihn so häufig trocknen Chemie unbedingt notwendig ist.

Auf Grund dieser Anordnung kann das Buch natürlich auch besonders dem biologisch interessierten Chemiker empfohlen werden. Lohmann. [BB. 23.]

Stöchiometrische Aufgabensammlung. Von W. Bahrdt. (Sammlung Götschen, Bd. 452.) 4., verb. Aufl. 112 S. W. de Gruyter u. Co. Berlin 1941. Pr. geb. RM. 1,62.

Das seit etwa drei Jahrzehnten bekannte und bewährte Bändchen bringt in 19 Kapiteln, nach Sachgebieten geordnet, 442 abwechslungsreiche stöchiometrische Rechenaufgaben aus der allgemeinen und der analytischen Chemie, dazu im 20. Kapitel 5 Aufgaben über Sprengstoffe. Im zweiten Teil folgen die Ergebnisse, und zwar, soweit notwendig, unter Angabe des Weges, auf dem die Ausrechnung erfolgt. Dies Büchlein ist bestens geeignet für die Verwendung im Unterricht an Oberschulen und Fachschulen und auch bei den für die meisten jungen Chemiestudenten so bitter notwendigen Rechenübungen. Auch für den Selbstunterricht kann es unseren Anfängern nur empfohlen werden. Hier und da bleibt für die nächste Auflage Übergang zur modernen Nomenklatur zu wünschen. H. Stamm. [BB. 24.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Arbeitsgruppe für Fettchemie im VDCh.

Vortragsveranstaltung am 14. November 1941 im Hofmannhaus, Berlin.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster.

Prof. Dr. Nicolaisen, Kiel: *Über deutsche Ölsaaten, mit besonderer Berücksichtigung des Rapsanbaus.*

Für die einheimische Ölgewinnung für Speisezwecke sind Raps und Rübsen die beiden wichtigsten Ölpflanzen, da sie den höchsten Hektarertrag liefern. Der Anbau, in den vergangenen Jahrzehnten auf ein Nichts zurückgegangen, wurde deshalb in den letzten Jahren auf rd. 200 000 ha ausgedehnt und soll in Zukunft auf 300 000 ha gesteigert werden, ein schwieriges Unternehmen, da nicht alle Gebiete Deutschlands geeignet sind. An die Stelle der verlorengegangenen Erfahrungen treten in Zusammenarbeit mit den Landesbauernschaften Unterweisung und Versuchsreihen im Forschungsdienst und den Außenstellen des Reichsnährstandes. Diese betreffen die verschiedenen Unsicherheitsfaktoren: 1. Raps ist nicht winterhart, d. h. die Sicherheit geringer als z. B. bei Winterweizen; 2. Schädlingsbefall; 3. Verluste bei der Ernte. Wesentlich

für die Winterhärte ist die Aussaatzeit; sie darf je nach Gegend kaum nach dem 1. September liegen. Läßt dies die Witterung nicht zu, kann man auf Rübsen ausweichen (14 Tage bis 3 Wochen) und auf leichte Böden, auf denen Raps versagt. Trotz dieser günstigeren Bedingungen bei Rübsen ist die Anbaufläche für Raps die größere, da Raps eine um 3–4% höhere Fettausbeute liefert. Die Bestellung muß sorgfältig erfolgen. Starke Saat bedeutet starke Auswinterung. Nach Getreide sind Stallmistgaben nicht möglich, da die Zeit zu kurz ist; deshalb wird Kalkung empfohlen, u. zw. auch bei ausreichender p_H-Zahl. P ist gut für die Kornausbildung, N bestimmt die Winterhärte, doch sind die Hauptgaben ins Frühjahr zu verlegen, wo die jungen Pflanzen am meisten beansprucht werden. Auch durch Züchtung läßt sich noch manches erreichen. Während holländischer Raps z. B. nicht in Frage kommt, gibt es im Osten (Generalgouvernement) Sorten, die fürs erste für das Reichsgebiet wegen ihrer geringeren Leistungsfähigkeit keine Bedeutung haben, nach Kreuzung aber aussichtsreich scheinen. Die Prüfung auf Winterhärte darf sich nicht nur auf die Blätter erstrecken, sondern vor allem auf die Wurzel. Wesentlich ist die Funktionstüchtigkeit. Auch beim Schädlingsbefall spielt die größte Rolle der Gesundheitszustand der Pflanzen; daneben ist für ausreichende Hackkultur zu sorgen, damit der Boden gut durchlüftet. Die Ausfallverluste bei der Ernte durch Platzen sind größer als bei Getreide; diese Gefahr wird noch erhöht durch die nicht zu umgehenden Geräte. Das Züchtungsziel sind Hülsen, die nicht platzen, sondern das Ausreifen auf dem Halm gestatten; dadurch würde die Ertragssicherheit erhöht, die Ernte erleichtert und die gewünschte Ölqualität gewährleistet. Zurzeit wird die Mähmaschine schon vor der Vollreife (10 Tage vor dem höchsten Fettgehalt) angesetzt, da dann die Ausfallverluste geringer sind. Auch der Wassergehalt darf im Hinblick auf den Transport nicht vernachlässigt werden. Trocknung, Drusch und Einlagerung müssen dem plötzlichen starken Anfall gerecht werden; u. U. sind neue Methoden zu entwickeln. — Von weiteren Ölpflanzen werden kurz gestreift der Mohn: Anbaufläche etwa 50 000 ha; er gedeiht in Gebieten, in denen Raps und Rübsen nicht angebaut werden können; Hektarertrag 4,5–6 Doppelzentner Öl. Soja wird bei uns vor allem als eiweißliefernde Pflanze geschätzt; Saflor sowie Ölkürbis besitzen ein sehr beschränktes Anbaugesbiet.

Aussprache. Auf Anfrage äußert sich Vortr. über die diesjährige und vorjährige Ernte und gibt bereitwillig Auskunft über die mögliche Ölgewinnung aus Sonnenblumen, Obstkernen, weißer Lupine und Flachs.

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster: *Zur Ölsaaten-Analyse.*

Um brauchbare Analysenergebnisse zu erzielen, sind verschiedene Umstände zu beachten, wie Trocknung der Proben, ihre Zerkleinerung, die Auswahl des Lösungsmittels für die Extraktion, ihre Dauer usw. Vortr. gibt zunächst die Ergebnisse einer internationalen Gemeinschaftsuntersuchung zahlreicher Ölsaaten, Kuchen und Schrote bekannt, deren Hauptzweck die Festsetzung einheitlicher Untersuchungsverfahren war. Da z. T. erhebliche Abweichungen festgestellt wurden, wurden die Untersuchungen im Rahmen der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung unter Mitwirkung des Verbandes der öffentlichen Chemiker Deutschlands und der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen fortgesetzt. Sie beschränken sich zunächst auf Raps. Entsprechend der technischen Handhabung wird das Glycerid mit Petroläther extrahiert. Der Hauptanteil wird in kurzer Zeit durch Lösung gewonnen, weitere geringe Anteile durch Diffusion, die sehr zeitraubend ist, was mit der Einlagerung des Öls in der Zelle zusammenhängt, der Endpunkt der Extraktion ist nicht einwandfrei zu bestimmen. Gesteigerte Ölausbeute erhielt man daher nach dem Vorschlag von Schwarze (KWI. f. Züchtungsforschung) durch Pepsin-Verdauung der Eiweißsubstanz. Die Kernfrage des Problems ist demnach die Zerkleinerung. Vortr. behandelt eingehend die verschiedenen Verfahren; am