

Tabelle I.
 $RCH = N - C_6H_4 \dots C_6H_4 - N = CHR.$

Aldehyd	$-C_6-C_6-$	$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 \quad C_6 \\ / \quad \backslash \\ C_6 \quad CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} NH \\ / \quad \backslash \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} N \quad C_6 \\ / \quad \backslash \\ C_6 \quad N \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} S \\ / \quad \backslash \\ C_6 \quad C_6 \end{array}$
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Benz-	en. 1. 234° 2. 260°	nicht kr. fl. 128°	mo. a. kl. Tropfen 171°	nicht kr. fl. 182°	en. 1. 198° 2. > 340°	nicht kr. fl. 181°	nicht kr. fl. 178°
p-Methylbenz-	en. 1. 231° 2. > 350°	nicht kr. fl. 148°	en. 1. 195° 2. 293°	mo. a. kl. Tropfen 217°	en. 1. 178° 2. > 340°	nicht kr. fl. 206°	nicht kr. fi. 198°
Zimt-	en. (zers.) 1. 260° 2. > 290°	nicht kr. fl. 159°	en. 1. 226° 2. 231°	nicht kr. fl. 224°	en. 1. 219° 2. > 330°	nicht kr. fl. 210°	nicht kr. fl. 183°
Anis-	en. 1. 254° 2. > 350°	nicht kr. fl. 161°	en. 1. 177° 2. > 320°	mo. 239°	en. 1. 218° 2. > 300°	nicht kr. fl. 235°	nicht kr. fl. 207°
p-Äthoxybenz-	en. 1. 227° 2. > 350°	nicht kr. fl. 150°	en. 1. 167° 2. > 320°	en. 1. 223° 2. 225°	en. 1. 203° 2. > 300°	nicht kr. fl. 217°	nicht kr. fl. 196°
p-Nitrobenz-	en. (zers.) 1. 197° 2. > 280°	nicht kr. fl. 218°	en. (zers.) 1. 219° 2. > 280°	mo. 214°	en. 1. 249° 2. > 300°	mo. 193°	nicht kr. fl. 186°

Tabelle II.

$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ CH_2 \\ \\ C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ C_6 \end{array}$
schwach kr. fl.	sehr stark kr. fl.	nicht kr. fl.	stark kr. fl.	nicht oder schwach kr. fl.	mittelstark kr. fl.	nicht kr. fl.

Tabelle III.



RCH =	$-CH_2-CH_2-$ Existenzgebiet	$-CH=CH-$ Existenzgebiet	$-C \equiv C-$ Existenzgebiet
Benzal	mo.	en. 74°	en. 54°
Anisal	en. 145°	en. 125°	en. 142°
p-Äthoxybenzal	en. 148°	en. 116°	en. 135°
p-Methylbenzal	en. 98°	en. 100°	en. 105°
m-Nitrobenzal	nicht kr. fl.	en. 62°	en. 15°
p-Nitrobenzal	en. > 70°	en. > 70°	en. > 30°

Charakteristisch ist der Einfluß der m-Nitrogruppen an den Enden der Kette, welcher um so stärker hervortritt, je schwächer der Mittelteil des Moleküls kr. fl. wirkt. Die dreifache Bindung in Tolanalabkömmlingen äußert sich etwas schwächer als die doppelte Bindung und steht zwischen der einfachen und doppelten Bindung.

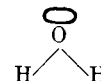
Aus der Tabelle I (4. Vertikalspalte) ist ferner zu ersehen, daß beim Stickstoff die gleichen Einflüsse sich bemerkbar machen wie beim Kohlenstoff: in Diphenylaminabkömmlingen verschwindet der kr. fl. Zustand oder er wird geschwächt, und in den Derivaten des Paradiaminoazobenzols tritt der kr. fl. Zustand wieder so stark wie beim Stilben hervor. Wenn man von den energetischen Einflüssen absehen dürfte, so könnte man folgern, daß der Winkel, den die Valenzen am Stickstoff bilden, etwas stumpfer ist als beim Kohlenstoff (Vergleich von Vertikalspalte 2 und 4); man erkennt dies an dem Auftreten der monotropen Formen und an der enantiotropen Äthoxybenzal-Verbindung, allerdings mit nur kleinem Existenzgebiet (2°), in der Diphenylaminreihe.

Schließlich bringe ich die Ergebnisse an den Sauerstoff- und Schwefelabkömmlingen. Hier zeigt sich, daß die Anordnung der Valenzen an den Wasser- und Schwefelwasserstoffabkömmlingen ähnlich winkelförmig ist wie beim Methan und Ammoniak (Vertikalreihe 6 u. 7, Tab. I). Bis auf eine monotrope Form beim Diphenyläther fehlen die kr. fl. Formen. Sauerstoff und Stickstoff können den Kohlenstoff räumlich vertreten, wie der analoge Verlauf der kr. fl. Eigenschaften in Tab. IV beim Vergleich mit Tab. II beweist.

Tabelle IV.

$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ C_6 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \quad C_6 \\ \quad \\ O \quad NH \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \quad C_6 \\ \quad \\ O \quad NH \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \quad C_6 \\ \quad \\ O \quad NH \end{array}$	$\begin{array}{c} C_6 \quad C_6 \\ \quad \\ O \quad NH \end{array}$
sehr stark kr. fl.	nicht oder schwach kr. fl.	stark kr. fl.	nicht oder schwach kr. fl.	mittelstark kr. fl.	schwach kr. fl.

Zweiwertiger Sauerstoff und Schwefel haben nicht lineare, sondern winkelförmig gerichtete Valenzen ähnlich wie Stickstoff und Kohlenstoff⁴⁾. Für das Wasser ist eine winkelförmige Gestalt die wahrscheinlichste. Sucht man nach Gründen für diese winkelförmige Gestalt, so könnte man folgendes sagen: Die Bahnen der beiden Wasserstoffatome an Sauerstoff werden gestört und abgelenkt durch die Valenzen, die neben den Wasserstoffatomen am Sauerstoff kreisen oder schwingen



und einen gewissen Raum für ihre Bewegungen beanspruchen; diese Valenzen machen sich bei chemischen Reaktionen bemerkbar, wenn der Sauerstoff mehr als zweiwertig auftritt. Schätzungsweise kann man ableiten, daß der Winkel am Sauerstoff und Schwefel annähernd ebenso groß oder spitzer ist als am Kohlenstoff (109°). Doch ändern sich diese Verhältnisse anscheinend etwas, je nach der Belastung der Elemente mit anhaftenden Radikalen. [A. 99.]

Neue Forschungen über die Ernährung der Pflanzen mit Phosphorsäure.

Von Geh. Reg.-Rat Dr. A. STUTZER.

(Eingeg. 6./4. 1922.)

Für die Ernährung des deutschen Volkes ist es von ungemeiner Wichtigkeit, die Ernteerträge zu steigern, und bei den hierzu nötigen Maßnahmen spielt die Ernährung der Pflanzen, also die Düngung, eine sehr wichtige Rolle. Von Pflanzennährstoffen kommen vorzugsweise in Betracht: stickstoffhaltige Verbindungen, Kali, Phosphorsäure und Kalk. Stickstoff, Kali und Kalk könnten der deutschen Landwirtschaft in genügender Menge zur Verfügung gestellt werden, falls die Düngerindustrie nicht fortwährend Mangel an Eisenbahntransportwagen und an Brennstoff hätte, dagegen fehlt es in Deutschland fast vollständig an Rohphosphaten, um Düngstoffe zu fabrizieren, die Phosphorsäure enthalten, nachdem wir Lothringen mit der reichen Produktion von Thomasschlacke verloren haben.

⁴⁾ Vgl. Friedr. H. Weber, Diss., Halle 1914.

Frl. Dr. von Wrangell, Privatdozentin an der landwirtschaftlichen Hochschule in Hohenheim (Württemberg) hat interessante Untersuchungen in einem soeben erschienenen Buche bekanntgegeben, aus dem ich einiges kurz referieren möchte. Der Titel des Buches lautet: „Gesetzmäßigkeiten bei der Phosphorsäureernährung der Pflanze“. (Verlag P. Parey, Berlin.)

Die Ernährung der Pflanzen durch die Wurzeln ist in gewisser Hinsicht ein elektrochemischer Vorgang durch abwechselnde Aufnahme saurer und alkalischer Ionen aus der Bodenlösung. Die Düngesalze wirken zum Teil als Elektrolyten, nicht nur als unmittelbare Nährstoffe. Bei der Stoffaufnahme durch die Wurzeln kommt außerdem das Massenwirkungsgesetz mit zum Ausdruck. Im allgemeinen ist die Aufnahme von Anionen durch saure Reaktion des Bodens oder der Bodenflüssigkeit erleichtert und diejenige der Kationen durch Alkalien oder durch Kalk.

Hieraus ergibt sich, daß die Kenntnis der Reaktion des Bodens von Wichtigkeit ist, diese kann von Natur sauer, neutral oder alkalisch sein. Außerdem beeinflusst die Beschaffenheit der gegebenen Düngesalze diese Reaktion. Düngt man beispielsweise mit schwefelsaurem Ammoniak, so nimmt die Pflanze das Ammoniak auf, die Schwefelsäure macht den Boden sauer. Hat man Natriumnitrat als Dünger genommen, so tritt die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung (unter allmählicher Reduktion zu Nitrit und Amid) in die Pflanze, das Natron bleibt als Natriumcarbonat im Boden.

Die moderne Agrikulturchemie weist mit Nachdruck darauf hin, daß es für den einzelnen Landwirt von großer Wichtigkeit ist, die Reaktion seiner verschiedenen Bodenarten zu kennen, und wenn er nicht selbst in der Lage ist, die Prüfung z. B. durch Azolithminpapier vorzunehmen, kann dies durch die landwirtschaftlichen Versuchstationen geschehen.

Für die Aufnahme der Phosphorsäure ist es wichtig, ob in der Umgebung der Wurzeln der Pflanzen nur wenig oder viel Kalk vorhanden ist. Außerdem kommt hierbei in Betracht, ob die betreffende Pflanzenart ein großes Kalkbedürfnis hat (wie z. B. die Hülsenfrüchte und Kleearten) oder ein nur geringes (wie die Getreidearten). Hat die Pflanze das Bedürfnis, viel Kalk aufzunehmen, so kann sie — da die Phosphorsäuredünger (Superphosphat, Thomasmehl, Knochenmehl usw.) als Calciumphosphate gegeben werden — auch größere Mengen von Phosphorsäure verwerten. Andererseits ist bei geringem Kalkbedürfnis die Ausnutzung der in der Düngung gegebenen Phosphorsäure schlecht. Hat der Boden einen größeren natürlichen Vorrat an Kalkverbindungen, z. B. an Calciumcarbonat, so ist dies nicht selten ein Hinderungsgrund zur Aufnahme der in Form von Handelsdüngern gegebenen Phosphorsäure. Wie schon bemerkt, nehmen die Pflanzen die Nährstoffe in Form freier Ionen auf. Bei kalkliebenden Pflanzen werden die Ca-Ionen sofort verbraucht, und nun kann die Dissoziation der Kalkphosphate weitergehen. Bei Pflanzen, die für ihr Leben nur wenig Kalk gebrauchen, häufen sich Calcium-Ionen in der Bodenflüssigkeit im Verhältnis zu den PO_4 -Ionen an, und die weitere Dissoziation der Kalkphosphate wird unterbrochen.

Unter diesen Umständen ist es erklärlich, daß die wirkliche Ausnutzung der in Düngung gegebenen Phosphorsäure für die Pflanzen bisweilen sehr gering ist. Man war in der Vorkriegszeit zufrieden, wenn bei einem Preise von 40–50 Pf. für 1 kg Phosphorsäure (in Form von Superphosphat) nur 10–20% der gegebenen Phosphorsäure in diejenigen Pflanzen übergingen, für die die Düngung bestimmt war. Jetzt ist der Preis der Phosphorsäure auf 20 M gestiegen, und der Landwirt wünscht eine wesentlich größere Ausnutzung der Phosphate. Dies ist durch irgendwelche Calciumphosphate nicht zu erreichen.

Der hohe Wert der Magnesia für die Assimilation der Phosphorsäure war nicht unbekannt. Beispielsweise hat Prof. Löw-München in dem 1916 erschienenen Buche „Zur chemischen Physiologie des Kalkes“ ausdrücklich darauf hingewiesen, ebenfalls der Schreiber dieser Zeilen A. Stutzer in dem 1917 erschienenen Buche „Ist Magnesia ein wichtiger Düngstoff?“ — Dr. von Wrangell hat in dem eingangs erwähnten Buche neue wissenschaftliche Untersuchungen (Vegetationsversuche) bekanntgegeben, aus denen hervorgeht, daß sogar geglühtes Magnesiumphosphat die Phosphorsäure bedeutend leichter an die Pflanzen abgibt als die entsprechende Calciumverbindung. Die Erklärung liegt darin, daß die Magnesiumphosphate hydrolytisch viel leichter spaltbar sind. Das primäre Phosphat kennt man nicht, es scheint nicht zu existieren. Das sekundäre Salz PO_4HMg ist in Wasser schwer löslich. Mischt man eine Lösung, die in 1 Liter ungefähr 2 g Magnesiumchlorid enthält mit soviel Natriumphosphat, als zur Bildung von sekundärem Magnesiumphosphat nötig ist, so bleibt die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur klar. Wird sie dann zum Kochen erhitzt, so scheidet sich tertiäres Magnesiumphosphat unter Abspaltung von freier Phosphorsäure aus.

Bei dem großen Mangel an Phosphorsäuredünger in Deutschland würde es die Aufgabe der Industrie sein, besser wirkende Dünger dadurch herzustellen, daß man, von den bisher gebräuchlichen Rohphosphaten ausgehend, deren Kalkgehalt durch Magnesia ganz oder teilweise ersetzt. Dies halte ich für ausführbar, wenn hierbei z. B. die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken Verwendung finden können, die durch ihren Gehalt an Chlormagnesium zu Klagen über die Versalzung der Elbe und Weser viel Anlaß gegeben haben. [A. 81.]

Neue Bücher.

Geheimnis und Erfindungsbesitz. Von Rechtsanwalt Dr. L. Julius Seligsohn. Berlin und Leipzig 1921. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger. Walter de Gruyter & Co. Preis M 30

Eine interessante und äußerst klare Darlegung. Der Verfasser des obengenannten Buches behandelt ein Thema, das nicht nur den speziell mit Patenten sich beschäftigenden Chemiker, sondern den Fachmann überhaupt interessieren muß; da, wie in der Einleitung sehr richtig bemerkt wird, im gewerblichen Leben, und besonders in der chemischen Industrie, technische Geheimnisse und Geheimverfahren eine erhebliche Rolle spielen. Es kommt hier der Gegensatz zum Ausdruck zwischen Betriebsgeheimnis oder nicht angemeldeter Erfindung und Patentschutz, zwischen denen eine Person oder ein Betrieb stets zu wählen hat. Verfasser gibt eine klare Definition des Begriffes Geheimnis im Gegensatz zur Offenkundigkeit, welche letztere ja in Patentstreitigkeiten eine große Rolle spielt. Interessant sind die Ausführungen über das Vorliegen der Offenkundigkeit von militärischen Geheimnissen im Weltkrieg, die Hunderttausende kannten. Besonders Wert legt Verfasser bei der Beurteilung darüber, ob Offenkundigkeit vorliegt, auf die Zugänglichkeit zu dem Geheimnis. Die Benutzung in einer Fabrik mache unmittelbar niemals etwas offenkundig. Man könne sagen, „die Fabrik verliert kein Geheimnis“, anlehnend an das alte Sprichwort „Das Haus verliert nichts“. Die Schädigungen, die das Bekanntwerden eines in einer Fabrik geübten Verfahrens im Gefolge hat, sind so offensichtlich, daß es, wie Verfasser sehr richtig annimmt, in der Regel eines besonderen Ausdrucks des Geheimhaltungswillens gar nicht bedarf. Demnach schließt der Geheimhaltungswille stets Offenkundigkeit aus. Erläutert wird dann ferner der Geheimnisbesitz, den Verfasser mit dem Sachbesitz vergleicht und der Schutz des Geheimnisses, der sich grundlegend von dem Sachbesitz unterscheidet, denn er ist nur dann gegeben, wenn seine Verletzung gegen besondere gesetzliche oder vertragliche Bindungen verstößt.

Im besonderen Teil bespricht Verfasser zunächst das Betriebsgeheimnis, ein technisches Geheimnis, das jemand als Inhaber eines gewerblichen Betriebes besitzt. Es ist durch U. W. G. besonders geschützt. Sodann die patentfähige Erfindung bis zu ihrer Anmeldung, die höchste Stufe des technischen Geheimnisses, wobei die Begriffe Offenkundigkeit und Neuheitsschädlichkeit und ihre Unterschiede genau definiert werden.

Vom Erfindungsbesitz leitet sich der Schutz der nicht angemeldeten Erfindung ab. Einspruchs- und Nichtigkeitsklage sind reine Besitzschutzmittel und setzen eine Verletzung des Erfindungsbesitzes voraus. Auch das Vorbenutzungsrecht hat den Erfindungsbesitz zur Grundlage. Ein durch Entnahme erlangter Erfindungsbesitz kann aber niemals die Grundlage des Vorbenutzungsrechts sein. Besondere Beachtung findet dann noch die Stellvertretung im Erfindungsbesitz.

Zum Schlusse wird die Übertragung des Betriebsgeheimnisses und des Erfindungsbesitzes besprochen sowie die Pfändung des Geheimnisbesitzes. Fertig. [BB. 60.]

Neue Preisverzeichnisse.

Die als älteste Spezialfabrik auf dem Gebiete der Laboratoriumsbrenner für flüssige Brennstoffe bekannte Firma **Gustav Barthel**, Dresden-A. 21, hat einen neuen Katalog (Nr. 31) herausgegeben, der Interessenten kostenlos zugestellt wird. Dieser Katalog bietet eine gute Übersicht der verschiedenen Koch- und Heizapparate, deren sich der Chemiker, Pharmazeute, Berg- und Hütteningenieur, Techniker usw. bei seinen Heiz- und Glühoperationen bedient, und zwar verwendet man sie nicht nur mangels Kohlengasanschlusses, sondern infolge ihrer leichten Beweglichkeit und uneingeschränkter Benutzbarkeit auch da, wo Gasanschluß vorhanden ist.

Die Firma **Paul Klees**, Fabrik chemischer Apparate, Düsseldorf, gibt eine besondere Liste über Wärmetechnik heraus, die die allerneuesten Apparate auf diesem Gebiete enthält, und auf Wunsch zugesandt wird.

Die Firma **Bopp & Reuther**, Mannheim-Waldhof, gibt Preisverzeichnisse ihrer Armaturenabteilung, desgleichen einen Wassermesserkatalog, Listen über Dampfkesselanlagen sowie zahlreiche Spezialverzeichnisse ihrer einzelnen Abteilungen heraus. on.

Verein deutscher Chemiker.

Hauptversammlung zu Hamburg, 7.–10. Juni 1922.

Nachtrag zur Tagesordnung (vgl. S. 225).

Zu Ziffer 6 der Besichtigungen am Mittwoch, dem 7. Juni, wird nachgetragen, daß die Firma Stern-Sonneborn sich vorbehält, etwa 60 Teilnehmer selbst zur Besichtigung ihrer Fabrik einzuladen. Ohne diese Einladung kann die Besichtigung der Fabrik nicht stattfinden.

Geschäftsstelle des Ortsausschusses der Chemikerversammlung Hamburg 1922.