

2. Es handelt sich bei der Analyse linolensäurehaltiger Fette um die Auswertung einer Gleichung mit vier unbekannten Größen, von denen nur drei auf titrimetrischem Wege ermittelt werden können.

Bestimmung der gesättigten Anteile.

Die jetztgenannte Schwierigkeit sei zuerst behandelt. Wenn wir soeben von einer Gleichung mit vier Unbekannten sprachen, so sind damit neben der Summe der gesättigten Säuren Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure gemeint. Es ist abgesehen von je zwei Isomeren der Linolensäure und Linolsäure. Für die Linolsäure ist diese Annahme berechtigt, da das Verhalten von linolensäurehaltigen Fetten gegenüber Rhodan auf Grund zahlreicher früherer Versuche Werte gab, die der Summe der durch Bromierung gefundenen α - und β -Säure entsprechen. Hier ist also eine Differenz auf Grund der titrimetrisch festgelegten Rhodananlagerung nicht zu erkennen. Bei der Linolensäure ist diese Feststellung noch nicht erbracht, und wenn wir auch bei den späteren Versuchen ein verschiedenes Verhalten der Linolensäure und Isolinolensäure gegenüber Rhodan in Betracht gezogen haben, so gingen wir doch von der Annahme aus, daß bei Linolensäure die Verhältnisse analog wie bei der Linolsäure liegen; denn auch bei der bromometrischen Bestimmung zeigten sich in der Größe des Bromverbrauches keine Unterschiede.

Jodzahl, Rhodanzahl und Einwage liefern drei Gleichungen. Es mußte also einer der vier Bestandteile auf andere Weise ermittelt werden. Eine dazu geeignete Titrationsmethode stand bisher nicht zur Verfügung. Wir mußten uns daher wohl oder übel entschließen, das titrimetrische Verfahren mit einer präparativen Methode zu vereinigen. Wir wählten die Bestimmung der gesättigten Säuren im Gemisch der von

dem Unverseifbaren befreiten Gesätsäuren des Leinöls. Die dafür zur Verfügung stehenden Methoden sind verhältnismäßig genau und einfach durchzuführen. Wir verweisen auf eine frühere Veröffentlichung des einen von uns²⁰). Anfangs benutzten wir die Bleisalz-Alkohol-Methode von Twitchell, die von verschiedenen Seiten als genügend genau bezeichnet wurde (siehe beispielsweise Amberg²¹), und die auch wir bei der Kontrolle mit Hilfe der Rhodanzahl (bei Fetten, die keine Linolensäure enthielten) als brauchbar fanden. Nachdem inzwischen jedoch Bertram²²) eine neue Bestimmung auf anderem Wege angegeben hatte, zogen wir diese heran. Nach Bertram wird das Gemisch der gesättigten und ungesättigten Säuren vorsichtig oxydiert. Dann werden die gebildeten Oxysäuren von den unverändert gebliebenen gesättigten Säuren durch Behandlung mit Petroläther abgetrennt und über die Magnesiumseifen gereinigt. Nach Bertrams Angaben erhält man so völlig reine gesättigte Säuren. Bei der vergleichsweisen Anwendung der Bleisalz-Alkohol-Methode und der Bertram'schen Methode beobachteten wir Differenzen in Höhe von etwa 2%. Während wir unter Benutzung der Bleisalz-Alkohol-Methode bei normalen Leinölen einen Prozentgehalt von 7–9% gesättigter Säuren fanden, ergaben die Werte der Bertram'schen Methode 9–11%. Bertram selbst hat im Mittel bei Leinöl 11% gesättigte Säuren gefunden. Der Einfluß der Linolensäure auf die Bleisalztrennung muß noch genauer untersucht werden.

²⁰) H. P. Kaufmann, Ztschr. angew. Chem. 41, 1046 [1928].

²¹) Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 431 [1927].

²²) Ebenda 55, 179 [1928].

(Fortsetzung folgt.) [A. 195.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Internationale Tagung für physikalische Chemie.

Paris, 8. bis 12. Oktober 1928.

Die französische Gesellschaft für physikalische Chemie (Société de Chimie physique) hat auf Initiative von Prof. Damianovich eine Internationale Tagung für physikalische Chemie nach Paris einberufen. In den schönen Räumen des neuen Laboratoriums für physikalische Chemie eröffnete Prof. Jean Perrin die Tagung mit einer herzlichen Begrüßung aller Teilnehmer, besonders der aus dem Auslande. Der Vorsitz der ersten Sitzung wurde Prof. Bodenstein, Berlin, übertragen.

Prof. Horacio Damianovich, Buenos Aires: „Betrachtungen über die physikalisch-chemische Dynamik und die chemische Inaktivität.“

Vortr. versucht als Ergänzung zum rein statistischen Vergleich allgemeine Richtlinien für einen dynamischen Vergleich physikalisch-chemischer Systeme aufzustellen, die es gestatten, eine Einteilung der Reaktionen vorzunehmen, und die ein Mittel geben, um die chemische Inaktivität zu ermitteln, vielleicht zu messen und zu einer zahlenmäßigen Festlegung der Aktivität der Katalysatoren und ihrer Änderung mit der Zeit zu kommen. Für den dynamischen Vergleich ist es zweckmäßig, Temperaturen zu wählen, die den Werten der Geschwindigkeitskonstanten entsprechen. Vortr. betrachtet die beiden Fälle, in denen die Inaktivität oder Widerstandsfähigkeit in Frage kommt oder nicht, und führt den Begriff der variablen oder Parameter der Evolution an. Er stellt Diagramme auf, als deren Achsen er Affinität, Zeit und Temperatur wählt. Für die systematische Untersuchung hat Vortr. die Thermochemie einiger langsam verlaufender Reaktionen und die chemische Kinetik einiger rasch verlaufender Reaktionen gewählt; die Inaktivität der Edelgase, die Aktivitätsabnahme mikro-heterogener Katalysatoren, Aktivierung passiver Metalle und die

spektroskopische Untersuchung der Zwischenstufen. Vortr. berichtet insbesondere über Versuche über die Einwirkung von Helium auf Platin. Er setzte Platin in Entladungsrohrchen bei tiefen Drucken der Einwirkung von Helium aus und erhielt ein Produkt mit ganz anderen Eigenschaften, als Platin sie aufweist, das Produkt enthielt ziemlich viel Helium in ziemlich stabilem Zustand, wahrscheinlich den Hauptteil als Adsorptionsverbindung oder Gemisch dieser mit definierten Verbindungen. —

Dr. Nicola, Buenos Aires: „Versuche über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrokolloide.“

Vortr. berichtet über Versuche über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd, um die Änderungen der Aktivität der elektrokolloidalen Metalle festzustellen und diese Änderungen in Einklang mit den Schlüssefolgerungen aus der chemischen Kinetik zu berechnen. Bei den verschiedenen Versuchen über die Kinetik katalytischer Reaktionen, besonders der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Katalyse z. B. metallische Kolloide, wurden bei Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der logarithmischen Formel beträchtliche Abweichungen festgestellt, und dies gab Anlaß zu einem näheren Studium dieser physikalisch-chemischen Systeme. Bei fast allen Versuchen wurden wachsende Mengen von Elektrokolloiden (Aerosol, Platinosol, ein bestimmtes Volumen von 2%igem Perhydrol) zugesetzt. Sobald die ganze Wasserstoffsuperoxydmenge zersetzt war, wurden die Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und Elektrokolloid berechnet, die verschwunden waren, dann wurde stärker konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd (20 ccm einer 10%igen Lösung) zugesetzt und so viel destilliertes Wasser, um das ursprüngliche physikalisch-chemische System wiederherzustellen. Zugleich wurde eine Menge Elektrokolloid zugesetzt, entsprechend der Menge, die bei den verschiedenen Bestimmungen verschwunden war. Jedesmal, wenn das ursprüngliche System wiederhergestellt war, wurde die kinetische Untersuchung fortgesetzt. Die Abnahme der Werte der Geschwindigkeitskonstanten beim Übergang vom ersten

zum zweiten Versuch, vom zweiten zum dritten Versuch usw. gibt ein Mittel, um den Verlust der Aktivität der Katalysatoren im untersuchten System festzustellen. Die Abweichungen der Aktivitäts- oder Katalysatorenergie zeigen sich deutlich, wenn man die Kurven als Funktion der Zeit untersucht. Die Zahlenwerte der Konstanten führen zu der Annahme, daß diese Reaktionen nicht monomolekular und exponentiell verlaufen; das gestattet die Annahme, daß die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds nicht die einzige Konzentration ist, die sich während der Zersetzung ändert, sondern daß auch gleichzeitig der Katalysator oder seine Aktivierungsenergie sich ändert unter der Annahme, daß das Elektrokolloid sich mit der Entwicklung der Reaktion ändert. Die verschiedenen untersuchten Systeme zeigten keine Bildung von metallischen Niederschlägen, sondern es wurde beobachtet, daß die Flüssigkeiten ihre Farbe ändern oder verlieren, so bei Elektroplatinosol, Elektroaurosol, chemisch-kolloidalem Silber. Das Verhalten der Kurven der Geschwindigkeitskonstanten in Funktion der Zeit führt zu der Annahme, daß diese Änderung von einer logarithmischen Funktion abhängt, infolgedessen wurde versucht, die Konstanten unter Annahme einer logarithmischen Formel zu berechnen. Die so gefundenen Werte gestatten zwar noch nicht eine definitive Bestätigung der Annahmen, sind aber in einigen Fällen sehr befriedigend.

Prof. E. Darmois, Paris: „Ionen oder Moleküle in konzentrierten Lösungen.“

Die Theorie von Debye und Hückel erklärt die Eigenschaften verdünnter Lösungen starker Elektrolyte. Die Untersuchung konzentrierter Lösungen ist noch nicht so weit fortgeschritten, man nimmt nach Bjerrum an, daß die Ionisierung vollständig ist, aber eine genaue Bestätigung dieser Annahme ist nicht möglich. Neben den freien Ionen findet man in den konzentrierten Lösungen intermediäre Assoziationen zwischen dem freien Ion und dem nichtdissozierten Molekül. Die Untersuchung der Änderung des Drehungsvermögens einiger Ionen gibt einen Aufschluß über die wahrscheinliche Natur der in den konzentrierten Lösungen vorhandenen Teilchen. Die ersten derartigen Untersuchungen, die gleichzeitig eine Erklärung der Änderungen des Drehungsvermögens einiger Verbindungen in Gegenwart von Neutralsalzen geben, sind die von Mallmann über die Weinsäure, die in reinem Wasser rechtsdrehend ist und stark linksdrehend werden kann in Lösungen von Salzen. Ein Vergleich der Drehungen führt Vortr. zu dem Schluß, daß in den konzentrierten Lösungen der Neutralsalze die Weinsäure wahrscheinlich in zwei Formen vorhanden ist. Es handelt sich um einen schwachen Elektrolyten, der in Lösung verschieden dissoziiert. Für die neutralen Tarrate ist die Erklärung viel einfacher, da die Dissoziation nach der allgemeinen Anschauung praktisch bei jeder Verdünnung vollständig sein sollte. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß in konzentrierter Lösung eine neue Art von Molekülen auftritt. Die großen Änderungen des Drehungsvermögens sprechen für eine chemische Änderung (Dehydratation).

Prof. H. von Halban, Frankfurt (Main): „Die Lichtabsorption der starken Elektrolyte.“ (Vorgelesen von Dr. Günther.)

Die Lichtabsorption starker Elektrolyte gehorcht bei hoher Verdünnung streng dem Beerschen Gesetz. Oberhalb einer gewissen Konzentration treten Abweichungen auf, wobei sich das ganze Absorptionsspektrum mehr oder weniger ändert. Das gleiche wird durch den Zusatz nichtabsorbierender Elektrolyte bewirkt. Die Gesetzmäßigkeiten, die bei diesen Erscheinungen festgestellt werden konnten, sprechen dafür, daß die spektralen Änderungen in erster Linie auf diskontinuierliche Änderungen der absorbierenden Teilchen, also auf das Auftreten neuer Molekül- bzw. Ionengattungen zurückzuführen sind. Es wird angenommen, daß durch teilweise Verdrängung des Hydratationswassers der Ionen nichtdissozierte Ionenmoleküle entstehen. Bei starken Säuren bildet sich so zunächst das Hydroxoniumsalz, bei weiterer Erhöhung der Konzentration allmählich das nichtdissozierte Molekül der Säure. Wahrscheinlich werden aber durch die mit der Steigerung der Elektrolytkonzentration verbundene Änderung des Spektrums auch kontinuierliche Änderungen der absorbierenden Teilchen bewirkt, die sich über die diskontinuierlichen Änderungen lagern. —

Prof. Robertson und Dr. J. J. Fox: „Das infrarote Spektrum von NH_3 , PH_3 und AsH_3 .“ (Vorgelesen von Fox.)

Die Untersuchung der infraroten Spektren von Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff kann einen wertvollen Hinweis geben, inwieweit man diese Moleküle als ähnlich aufgebaut ansehen kann und ob die Schwingungen innerhalb dieser Moleküle gleicher Art sind. Vortr. betrachtet auf Grund der für diese Wasserstoffverbindungen erhaltenen Bandensysteme die Moleküllmodelle. Und kam aus Betrachtungen über die Polarisation und die Gesetze der Kräfte zwischen den Ionen zu einer tetraedrischen Struktur des NH_3 . Für dieses Modell spricht auch der große Temperatureffekt der Dielektrizitätskonstante von gasförmigem NH_3 , der von Watson gefunden wurde. Auch die infraroten Absorptionsspektren können mit der tetraedrischen Struktur des NH_3 in Einklang gebracht werden, und diese Überlegungen sind auch für das PH_3 und AsH_3 anwendbar. Das infrarote Spektrum des AsH_3 spricht auch für eine ähnliche Struktur, doch hat Watson für dieses Gas ein sehr kleines elektrisches Moment und einen kleinen Temperaturkoeffizienten gefunden. —

Prof. Viktor Henri, Zürich: „Beziehungen zwischen Bandenspektrum und Molekularstruktur.“ (In Abwesenheit des Autors verlesen.)

Untersucht man die Banden eines Elektronengebiets, so findet man, daß von einer bestimmten Vibrationsanregung an die Banden zerstreut werden und die Quantelung der Rotation verschwindet. Die Moleküle sind in einen Zustand übergeführt, in dem die Vibratoren noch quantenhaft sind, die Rotationen nicht mehr. Gleichzeitig wird die Fluoreszenz des Dampfes sehr schwach oder Null, und die Moleküle sind photochemisch aktiv. Für diesen Zustand hat Vortr. den Begriff Prädissoziation eingeführt. Diese wird um so größer, je schwächer die Elektronenanregung ist. Für ein Molekül bestehen so viele Prädissoziationsgrade, als es Elektronenanregungszustände gibt. Dreiatomige Moleküle geben durch primäre Dissoziation ein aktivierte zweiatomiges Molekül plus einem Atom. Die von Rosen bei einigen zweiatomigen Molekülen gefundene Beziehung zwischen der Vibrationsfrequenz und den Atomzahlen der vibrierenden Atome ist ganz allgemein und gestattet, die Vibrationsfrequenz jedes zweiatomigen Moleküls vorauszuberechnen. —

Prof. G. Wentzel, Leipzig: „Über die Prädissoziation.“

Vortr. erörtert die Bedeutung der Wellenmechanik für die Chemie an einem speziellen Beispiel und zeigt, wie man dazu gelangen kann, die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen. Er bespricht zunächst die Verfolgung der Lebensdauer der prädissozierten Moleküle durch die Quantenmechanik beim Heliumatom. Man kann nach den Regeln der Wellenmechanik unter Zuhilfenahme der Heisenberg'schen Matrix-Elemente und der Schrödinger'schen Wellenmechanik den Übergang des diskontinuierlichen Zustands in den kontinuierlichen, d. h. die Wahrscheinlichkeit der spontanen Ionisation berechnen. Diese Berechnungen zeigten, daß die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von der Größenordnung der Linienverbreiterung in dem von Henri beobachteten Spektrum ist. Die Untersuchungen am Schwefel zeigen, daß man in der Wellenmechanik ein Mittel hat, die Einzelheiten photochemischer Reaktionen zu verfolgen und ihren Mechanismus durch die Quantenmechanik zu erklären. —

Dr. H. Kallmann, Berlin: „Über die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Elektronen.“

Vortr. gibt eine Übersicht über die theoretisch möglichen Elementarprozesse, die bei der Wechselwirkung von langsaamen Elektronen und Molekülen auftreten, und berechnet die direkte Anregung von Kernschwingungen durch Elektronenstoß wellenmechanisch. Für die Dissoziationsprozesse ergibt sich, daß Auger-Prozesse besonders wichtig sind. Eine direkte Anregung der Kernschwingungen durch Elektronenstoß ist nur mit geringer Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Dissoziation von Molekülen durch Elektronenstoß als Folge lediglich der Anregung von Kernschwingungen tritt verhältnismäßig selten ein.

Dr. R. G. W. Norrish: „Über die Aktivierung des Stickstoffperoxyds.“

Vortr. berichtet über Versuche, die im Jahre 1927 über die photochemische Zersetzung von Stickstoffperoxyd durch Quecksilberdampf begonnen wurden. Zwei Moleküle NO_2 zersetzten

sich durch Licht in $2 \text{NO} + \text{O}_2$, und dieser Vorgang ist mit Druckzunahme verbunden. Vortr. hat untersucht, wie die Wellen verschiedener Länge absorbiert werden. Die Untersuchung ergab, daß die photochemische Ausbeute mit Abnahme der Wellenlänge des Lichts zunimmt und unabhängig vom Gasdruck ist. Die Ausbeute wird konstant und ist unabhängig vom Druck des Peroxyds.

Dr. Paul Günther, Berlin: „Über die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen.“

Die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen werden durch die von ihnen ausgelösten Elektronen verursacht. Unter dieser Voraussetzung ist die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Platte verständlich. Vortr. hat gemeinsam mit Georg Cronheim und von der Horst den Zerfall des Jodoforms unter der Einwirkung der Röntgenstrahlen verfolgt. Daß aus verdünnten Jodoformlösungen in Chloroform Jod abgeschieden wird, ist eine der am längsten bekannten chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen. Die Jodausbeute im Chloroform übersteigt die im Ligroin etwa um das Zwanzigfache, und man erhielt auch eine Jodabscheidung, wenn man das Jodoform nicht selbst bestrahlte, sondern in Chloroform löste, welches vorher mit Röntgenstrahlen bestrahlt worden war. Bestrahltes Ligroin und Hexahydrobenzol zeigen diesen Effekt nicht, es entstehen also offenbar im Chloroform selbst unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen Produkte, die mit Jodoform unter Jodabscheidung reagieren können. Es zeigte sich, daß bei der Bestrahlung von Chloroform mit Röntgenstrahlen Salzsäure entsteht. Bei harten Strahlen ist die Ausbeute innerhalb gewisser Grenzen größer als bei weichen, es steht dies im Einklang mit der theoretischen Auffassung, daß die Verminderung der Zahl der Elektronen infolge der geringeren Absorption durch den größeren Energiebetrag, der auf das einzelne Elektron entfällt, überkompensiert wird. Es lag die Vermutung nahe, daß der Jodoformzerfall unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen entsprechend dem Chloroformzerfall über Jodwasserstoff verläuft, und daß der im Lösungsmittel gelöste Sauerstoff dann zur Jodabscheidung führt. Beim Zerfall des Jodoforms in Ligroin konnte tatsächlich bewiesen werden, daß Jodwasserstoff als primäres Produkt entsteht. Die Jodausbeute kann in Chloroformlösung dadurch gesteigert werden, daß die in dem nicht ganz trockenen Chloroform gebildete unterchlorige Säure das Jodoform direkt zu oxydieren vermag. Offenbar geht die Reaktion so vor sich, daß nicht direkt Jod abgeschieden wird, sondern eine besonders leicht oxydable Verbindung entsteht. Ein Hinweis für diese unbekannte Reaktion wurde durch Beobachtungen an bestrahltem Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Es lag der Gedanke nahe, zwischen Chloroform und Jodoform eine Reaktion unter Austausch der Halogenatome anzunehmen, wobei man voraussagen kann, daß solche Körper, die mehr als ein Kohlenstoffatom fast nur an Chlor und Jod gebunden enthalten, durch gelösten Sauerstoff leicht unter Jodabscheidung oxydierbar sein müssen. Bei der Röntgenreaktion war es schwierig, diese Körper direkt zu erfassen, aber der Beweis für ihre Entstehung konnte in anderer Weise erbracht werden. In Gemischen von Chloroform- und Ligroinlösungen sind die Jodausbeuten bei der Bestrahlung des Jodoforms immer gleich den Ausbeuten, die man in reinem Ligroin erhält, und zwar ist die Verteilung dann immer so, daß 117 Moleküle Oktan auf ein Molekül Jodoform kommen. Damit ist dem Jodoform die Reaktionsmöglichkeit mit dem Chloroform genommen, die es in reinem Chloroform haben muß und die offenbar die Ursache der Jodabscheidung unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen bei Anwesenheit von Luftsauerstoff ist. —

Dr. Gertrud Kornfeld, Berlin: „Der Energieaustausch zwischen angeregten Atomen und Molekülen und seine Bedeutung in der chemischen Kinetik.“

Vortr. gibt eine Übersicht über die Elektronenstoßversuche, die zuerst die Möglichkeit boten, die Erfolgshäufigkeit bei Stößen erster Art zu ermitteln. Sie behandelt dann die Frage des spezifisch vergrößerten Wirkungsquerschnittes und seine Bedeutung für die Erklärung des katalytischen Einflusses sehr kleiner Spuren von Zusatzgasen. Der vergrößerte Wirkungsquerschnitt ist auch zur Deutung von anderen Reaktionen, und zwar monomolekularen Gasreaktionen herangezogen worden. Neuere Arbeiten zeigten, daß bei den monomolekularen Re-

aktionen es sich um sehr kompliziert gebaute Moleküle mit vielen Freiheitsgraden handelt. Die Berechnung der Versuche über den Zerfall von Methyläther, Äthyläther und Propionaldehyd zeigten, daß der Verlauf des Übergangs der Reaktionen bei niederen Drucken aus der monomolekularen Ordnung in die bimolekulare bei Annahme einer entsprechenden Zahl von Freiheitsgraden mit der der Maxwell'schen Verteilung entsprechenden Zahl von Aktivierungsstößen gut übereinstimmt. Es gibt dagegen aber einen entscheidenden Einwand: für die kritische Grenze ist nur der Partialdruck der reagierenden Gase, aber nicht der Totaldruck maßgebend, und auch große Mengen von verschiedenen Zusatzgasen üben mit Ausnahme von Wasserstoff keinen Einfluß aus. Dies führt zu der Annahme der Energiekette, d. h. einer ständigen direkten Weitergabe der bei der Reaktion frei werdenden Energie zur Aktivierung neuer Moleküle, aber erst die Annahme, daß diese Energieabgabe als Resonanzwirkung wirksam ist, führt zu einer quantitativen Übereinstimmung mit der absoluten Größe der Reaktionsgeschwindigkeit. —

Prof. L. Brillouin: „Ein Vergleich der neuen Statistiken und ihre Anwendung auf photochemische Reaktionen.“

Vortr. vergleicht die verschiedenen Statistiken von Pauli, Fermi und Dirac, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, bei denen stets das gleiche Grundproblem angewandt ist. Man nimmt eine Anzahl von Teilchen, Elektronen und Protonen und untersucht, welche Verteilung dieser Teilchen bei den verschiedenen Temperaturen vorhanden sein wird. Während man nach den klassischen Methoden die Teilchen verschieden annimmt, nehmen die neuen Statistiken an, daß diese Teilchen identisch sind. Vortr. stellt eine neue Statistik auf unter der Hypothese, daß jedes Teilchen im Atom einen Platz einnimmt. Unter dieser Annahme kann er die photochemischen Gesetze einfach berechnen. —

Prof. E. Bauer, Zürich: „Über die Beziehungen zwischen dem chemischen Gleichgewicht und der chemischen Kinetik.“

Im allgemeinen nimmt man an, daß die chemische Gleichgewichtskonstante durch den Quotienten der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten in den beiden Reaktionsrichtungen gegeben ist. Vortr. zeigt, daß dieses Guldberg'sche Gesetz in manchen Fällen nicht erfüllt ist. Es gibt eine Reihe von Beobachtungen, die im Widerspruch mit dem Guldberg-Gesetz stehen, wonach das chemische Gleichgewicht als stationärer Zustand anzusehen ist. Erhitzt man Natriumphenolat in Gegenwart von Kohlensäure bei ausreichendem Druck, so bildet sich Natriumsalicylat. Diese Synthese verläuft in drei Stufen. Es bildet sich zuerst ein instabiles Phenolnatriumcarbonat $C_6H_5O \cdot CO \cdot ONa$, hierauf eine zweite Form dieses Salzes, das dann in das Salicylat übergeführt wird. Die beiden Estersalze zeigen verschiedene Dissoziationsspannungen, aber die Überführung in das Salicylat ist nicht, wie man erwarten sollte, von einer Druckerniedrigung begleitet. Erhitzt man andererseits das Salicylat, so zerstört es sich unter Kohlensäurespaltung. Man sieht, daß die Salicylatesynthese nicht direkt erfolgt, sondern nur über einen Umweg, während die Dissoziation in einer Stufe vor sich geht. Es besteht also ein Unterschied zwischen Aufbau und Abbau, der nach der üblichen Theorie, die die Kinetik zu eng mit dem Gleichgewichtszustand verbindet, nicht erklärt werden kann. —

Prof. T. M. Lowry, Cambridge: „Eine elektrolytische Theorie der Katalyse durch Säuren und Basen.“

Isomere Umwandlungen, die Vortr. „protopische Umwandlungen“ nennt, treten nicht spontan auf, sondern werden durch die Anwesenheit eines amphoteren Katalysators bedingt. Die basische Komponente des Lösungsmittels nimmt ein Proton vom organischen Molekül, und dieses wird durch die saure Komponente an einer anderen Stelle ersetzt. Im allgemeinen kann eine Säure nur in Gegenwart einer Base als Katalysator wirken und umgekehrt eine Base nur in Gegenwart einer Säure. Säure und Base wirken wie der negative und positive Pol einer Batterie, zwischen welchen das organische Molekül elektrolysiert wird. Die Umlagerung der Valenzelektronen, die die Wanderung des Protons begleitet, ist äquivalent der Wanderung eines Elektrons durch das Molekül vom negativen zum positiven Pol. Eine ähnliche Art der Leitfähigkeit ist für

alle ungesättigten und konjugierten Systeme charakteristisch. Diese elektrolytische Theorie der Katalyse kann auch auf andere Umwandlungen angewandt werden. —

Prof. J. Errera, Brüssel: „Elektrische Polarität und Molekülstruktur.“

Man kann experimentell die Existenz und Größe des elektrischen Moments eines Moleküls, sowie die Abwesenheit dieses Moments in anderen Molekülen feststellen. Das elektrische Moment ist eine Funktion des Vorzeichens der elektrischen Ladung der das Molekül aufbauenden Atome sowie des Orts, den die Atome im Molekül einnehmen. Kennt man das Vorzeichen der elektrischen Ladung der Atome, so kann man aus der Größe des elektrischen Moments die von den Atomen im Molekül eingenommene Stellung ableiten. Umgekehrt kann man, wenn man die Stellung der Atome im Molekül genau kennt, aus der Größe des elektrischen Moments das Vorzeichen der elektrischen Ladung der Atome ermitteln. Durch den Vergleich der Polarisation eines Körpers im flüssigen Zustand sowie in einer nichtpolaren flüssigen Lösung kann man den Grad der Assoziation der Moleküle im flüssigen Zustand berechnen. —

Prof. B. Carrera, Madrid: „Paramagnetismus und Struktur der Atome in Verbindungen.“

Geht man von einfachen Systemen, die aus freien Atomen bestehen, zu komplizierten Systemen über, die aus Molekülen bestehen, so muß man neue Grundlagen der Atommechanik zugrunde legen. Nach den bisherigen Erfahrungen ist der Paramagnetismus auf im Innern des Atoms vorhandene unvollkommene gesättigte Elektronen-Konfigurationen zurückzuführen. Nach der Quantenmechanik haben diese Konfigurationen nach Bohr ein bestimmtes magnetisches Moment, aber nach der Formel von Langevin kommt man zu experimentellen Werten, die dieser Theorie widersprechen. Vergleicht man die experimentell gefundenen magnetischen Momente mit den theoretischen Werten, so kann man abschätzen, inwieweit die Orientierung der Atome durch die chemischen Bindungen geändert wird. So geben die einander sehr nahen Werte der theoretischen und experimentell gefundenen Momente bei den seltenen Erden an, daß nur eine geringe Deformation auftritt, wenn sie auch auf der Oberfläche groß erscheinen mag. Die anorganischen Komplexe sind von besonderem Interesse. Die von Sidgwick aufgestellte Theorie, die die Bildung neuer Lagen oder Elektronenschalen im Atomkern des Komplexes annimmt, ist vom magnetischen Standpunkt schwer verständlich. Der Einfluß der Umgebung eines Atoms auf dasselbe drückt sich durch die Curie-Weissche Konstante aus. In dieser erscheinen aber nicht die Änderungen der Werte des magnetischen Moments, sondern nur die Wahrscheinlichkeit, die jeder möglichen Lage der Achse des Moments entspricht. Diese Änderungen können vom paramagnetischen Atom und vom Molekül herrühren. —

G. Antonoff, Paris: „Die Bestimmung der Molekularstruktur im flüssigen Zustand.“

Auf Grund der vom Vortr. aufgestellten Theorie kann man das Molekulargewicht einer Flüssigkeit bestimmen, indem man die Analogie zwischen den sich in zwei Schichten trennenden Flüssigkeiten und den Körpern, die sich oberhalb ihres kritischen Punktes kondensieren, zugrunde legt. Die Kondensation ist in beiden Fällen die gleiche, im ersten Fall kondensiert sich der gelöste Körper in einem Lösungsmittel, im zweiten Fall ist kein Lösungsmittel vorhanden, und der reine Körper kondensiert sich im Vakuum. Im ersten Fall enthalten die beiden Phasen eine gleiche Anzahl von Molekülen in der Volumeneinheit, da die beiden übereinander geschichteten Lösungen iso-osmotisch sind. Die reinen Körper, die sich oberhalb des kritischen Punktes kondensieren, gehorchen genau den gleichen Gesetzen. Sie bilden zwei Phasen, die in der Volumeneinheit die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Man kann so die Avogadro'sche Zahl für die Flüssigkeit berechnen und daraus die Molekulkomplexität bei jeder Temperatur berechnen. Der diskontinuierliche Charakter der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, daß die Kondensation in verschiedenen Stufen erfolgt und dem Gesetz der multiplen Proportionen folgt. —

Prof. Max Bodenstein, Berlin: „Der Zerfall von Stickstoffpentoxyd.“

Lange Zeit war die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds die einzige bekannte monomolekulare Gasreaktion. Erst in den letzten Jahren sind weitere Umsetzungen gefunden worden, die monomolekular verlaufen, so der Zerfall von Aceton, von Propionaldehyd und Diäthyl und Dimethyläther, der Zerfall von Azomethan und von Azoisopropan. Für den Zerfall des Stickstoffpentoxyds nimmt Vortr. eine Kettenreaktion an. Bei normalen Drucken reagiert Stickstoffpentoxyd mit Monoxyd bzw. Trioxyd praktisch momentan. Daraus wurde zunächst geschlossen, daß der Zerfall des Pentoxyds primär nach dem Vorgang $N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$ erfolgt und daß dann durch die Sekundär-Reaktionen $N_2O_3 + N_2O_5 \rightleftharpoons 4NO_2 \rightleftharpoons 2N_2O_4$ oder $NO + N_2O_5 \rightleftharpoons 3NO_2 \rightleftharpoons 1,5N_2O_4$ der bekannte Bruttozerfallsvorgang $2N_2O_5 + O_2 \rightleftharpoons 4NO_2 \rightleftharpoons 2N_2O_4$ bewirkt wird. Bei Drucken zwischen hundertstel und fünfhundertstel Millimeter verläuft die Reaktion nicht mehr normal. Die Reaktion beginnt, wenn Pentoxyd aus einem kleinen Vorratsgefäß mit etwa 15 mm Druck in ein größeres überströmt mit undefinierter der normalen monomolekularen Reaktion noch ähnlichen Geschwindigkeit, schlafft aber dann ein. Die Versuchsergebnisse weichen von den Ergebnissen der Arbeiten von Hirst und Rideal einerseits und Hibben andererseits ab, lassen aber deren Ergebnisse erklären.

Prof. A. Berthoud, Neufchâtel: „Über die Existenz triatomarer Halogenmoleküle und ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen.“

Es ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß man für die Erklärung der Kinetik mancher Reaktionen der Halogene aktive, triatomare Moleküle annehmen müsse, Cl_3 , Br_3 und auch I_3 . Diese Anschauung wird vom Vortr. nicht geteilt, der insbesondere die Synthese des Phosgens und die Bromierung von Athylenverbindungen untersucht hat, bei welchen die Hypothese der „Halogenozone“ erfolgreicher erscheint. Die Phosgenbildung erklärt sich gut unter Annahme der Bildung der intermediären Verbindung $COCl$. Die Bromierung der Athylenverbindung kann man erklären durch die Annahme eines monobromierten Additionsproduktes. Bei lang andauernder Einwirkung von Licht auf eine Lösung von Brom- und α -Nitril der Phenylzinsäure erhält man schwach bromierte Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{30}H_{21}N_2Br$. Die Annahme der intermediären Zwischenverbindung XBr schließt die Existenz von Br_3 -Molekülen nicht absolut aus, die bei der Bromierung neben den XBr -Molekülen eine Rolle spielen könnten. Doch erscheint eine derartige Hypothese überflüssig, und es bietet keinen Vorteil, zwei Erscheinungen anzunehmen, wenn man die beobachteten Tatsachen durch einen Vorgang erklären kann. —

Prof. Farrington-Daniels, Wisconsin (U.S.A.): „Der Einfluß der Strahlung auf die Zersetzung von Stickstoffpentoxyd.“

Vortr. hat die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds nach drei verschiedenen Methoden verfolgt, durch die Druckänderungen, die mit einem besonderen Glasmanometer gemessen wurden, durch die chemische Analyse des Stickstoffoxyds und durch die Bestimmung des entwickelten Sauerstoffvolumens. Wenn die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds streng monomolekular verläuft und Lösungsmittel ohne Einfluß sind, dann muß man erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Vorgang der Lösung nicht beeinflußt wird. Vortr. dehnte seine Untersuchungen auf eine Reihe von Lösungsmitteln aus. In allen organischen Chloriden war die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls die gleiche wie in der Gasphase, nur in Schwefelkohlenstoff war sie größer, in Nitromethan etwas kleiner. Von den verschiedenen Hypothesen zur Klärung der Photokatalyse von Stickstoffpentoxyd kann keine bisher die Erscheinungen vollständig erklären. —

Dr. Katz, Amsterdam: „Über die Struktur der Moleküle im flüssigen Zustand nach den Röntgenogrammen der Flüssigkeit.“

Um die Frage zu beantworten, ob in den Flüssigkeiten eine regelmäßige Anordnung der Moleküle besteht, wenn deren Form von der Kugelform abweicht, hat Vortr. seit dem Jahre 1926 eine Reihe von Versuchen unternommen. Vortr. geht von der Ansicht aus, daß eine gerichtete Anordnung

weniger Platz einnimmt als der unorientierte Zustand und kommt zu dem Ergebnis, daß die alte Theorie, nach der in jedem Fall die Moleküle als Kugeln anzusehen sind, verlassen werden muß. Nach Scherrer hat man in den Flüssigkeiten einen amorphen Ring angenommen. Es gibt aber eine Reihe von Flüssigkeiten, die zwei, ja, sogar drei und sogar vier amorphe Ringe besitzen. Wenn man annimmt, daß die Flüssigkeiten ganz amorph, ganz regellos gelagert sind, dann kann man nicht verstehen, wie diese zwei, drei oder vier Ringe auftreten, die ganz regelmäßig gelagert sind. Dies führt zu dem Schluß, daß man im flüssigen Zustand eine Orientierung der Moleküle ähnlich wie bei den Kristallen annehmen muß. Aus den Untersuchungen folgt mit Wahrscheinlichkeit, daß die Moleküle im flüssigen Zustand starr sind und eine konstante Form haben, denn wenn sie in Form stets wechseln, könnte man nicht die charakteristischen Interferenzen finden. Es muß auch im flüssigen Zustand eine bestimmte Orientierung der Moleküle vorhanden sein. Das Bild, das sich Vortr. von den flüssigen Körpern macht, gleicht sehr der Annahme von Lehmann und Friedel für amorphe Körper. Zum Schluß streift Vortr. noch den Unterschied zwischen flüssigen und mesomorphen Körpern. Im letzten Fall sind die Gruppen stabiler. Röntgenogramme von mesomorphen Körpern haben identische Spektren gezeigt. —

Prof. Grimm, Würzburg: „Struktur der Moleküle und Reaktionsgeschwindigkeit.“

Vortr. berichtet über Versuche, die gemeinsam mit Dr. Schwamberger und Ruf durchgeführt wurden, um einen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und einer Fundamentalgröße der Atome zu finden. Vortr. verweist auf den von Berthelot zuerst gegebenen Hinweis, daß die Esterbildung vom Medium beeinflußt wird. Ruf hat versucht, in einer Reihe von Lösungsmitteln den Einfluß der Molekulargröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Die Versuche wurden mit Halogenbenzolen, dem Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodbenzol, durchgeführt, dann an Benzol selbst, seinem Methyl- und Cyan-Substitutionsprodukt. Dabei wurde festgestellt, daß bei Halogenbenzolen und Cyanbenzol die Kurven, die die Beziehung ausdrücken, die gleiche Neigung besitzen. In all diesen Lösungsmitteln wird die gleiche Aktivierungs-wärme gefunden. In Cyclohexan ist die Aktivierungs-wärme größer, die Werte steigen vom Fluor zum Jod. Die Molekulargröße nimmt von Fluor zu Jod zu. Der Abstand vom Fluor zum Chlor müßte viel größer sein, wenn sich der Einfluß der Molekulargröße auf die Geschwindigkeitskonstante klar bemerkbar machen sollte. Außer der Atomgröße macht sich noch die Symmetrie der Moleküle bemerkbar. Durch asymmetrischen Bau tritt eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante ein. Schwamberger untersuchte bei heterogenen Reaktionen, ob der Bau und die Art der chemischen Zusammensetzung des Katalysators von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist. Die von Sabatier und Mailhe angegebene HCl-Abspaltung des C_6H_5Cl zu $C_2H_4 + HCl$ wurde näher untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Aktivität des Katalysators verschieden war, aber die Aktivierungs-wärme gut reproduzierbar. Als Katalysatoren wurden die Erdalkalichloride und Fluoride untersucht sowie die Magnesium-Verbindungen. Die Zahlen zeigen, daß ein eindeutiger Gang von den Chloriden des Magnesiums zu Calcium, Strontium und Barium ist. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion an den Alkalihalogeniden sehr langsam verläuft. —

Jean Thibaud, Paris: „Röntgenographische Untersuchungen über den Polymorphismus der Fettsäuren.“

Vortr. untersuchte den Einfluß der physikalischen Bedingungen auf die Orientierung der Fettsäuren auf ebenen Unterlagen. Die Untersuchung erstreckte sich auf gerade gesättigte Säuren von C_{12} bis C_{24} , die einmal durch Schmelzen und einmal durch Druck orientiert wurden, auf gesättigte und ungesättigte Säuren von C_{14} bis C_{32} , die durch Schmelzen oder Verdampfen der Lösung in Äther oder Schwefelkohlenstoff orientiert wurden. Man erhält für die Distanz der gebildeten Schichten zwei verschiedene Werte, der der geschmolzenen Säure entsprechende Wert ist um etwa 10% geringer wie der Wert, der der durch Druck und Verdampfung erhaltenen Säure entspricht. Das Gesetz, daß die Zunahme des Abstands in Abhängigkeit von der Zahl der Kohlenstoffatome der Säuren

angibt, ist linear. Man kann jedoch vier verschiedene Neigungswinkel je nach der Reinheit und Kristallform der Säure unterscheiden. Die Temperatur beeinflußt den Polymorphismus, bei einer bestimmten Temperatur geht die Form mit dem größten Molekulabstand in die mit dem kleineren über. Die erhaltenen Zahlenwerte führen zu dem Schluß, daß der Polymorphismus eine allgemeine Eigenschaft der gesättigten Säuren von hohem Molekulargewicht ist. Die Untersuchungen sprechen zugunsten der Annahme einer einzigen langen Kette, gleichgültig wie die Kristallform und welches die Säure ist. —

Jean J. Trillat, Paris: „Röntgenographische Untersuchungen über die Orientierung der Moleküle.“

Vortr. hat röntgenographische Untersuchungen über die Orientierung der Moleküle mit langen Ketten durchgeführt, die zu dem Schluß führten, daß sich eine Reihe geschichteter mono- oder bimolekularer Lagen ausbilden. Man kann die Länge der Moleküle berechnen, die sich linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome ändert. Man kann auch die Querschnitte der Moleküle berechnen, und die so gefundenen Ergebnisse stehen im guten Einklang mit den Messungen von Langmuir. Man kann auf diese Weise chemische Analysen von Fettgemischen, Wachsen usw. durchführen, die Zersetzung einer Verbindung ermitteln, die Lage einer Ketobindung. Man kann die auf Oxydation von Doppelbindungen zurückzuführenden Umwandlungen verfolgen. Eine neue, vom Vortr. ausgearbeitete Methode gestattet die Untersuchung der Trennungsflächen zwischen Luft und einer Flüssigkeit oder einem festen Körper, wie auch die Trennungsflächen zweier Phasen flüssig-flüssig oder flüssig-fest. Die Trennungsfläche Luft-Flüssigkeit zeigt eine allgemeine Orientierung der Moleküle, die allmählich verschwindet, je mehr man ins Innere der Flüssigkeit vordringt. Die Oberflächenorientierung scheint eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein, die für die Adsorption, die Kontaktreaktion, die Oberflächenspannung und die Biologie von großer Bedeutung sind. Die Untersuchung einiger Verbindungen mit langen Ketten im festen oder geschmolzenen Zustand zeigte, daß die äußere Oberfläche vollkommen geschichtet sein kann und intensive Spektren liefert, die um so deutlicher sind, je höher die Temperatur ist. Das kristalline Spektrum im flüssigen Zustand ist verschieden von dem im festen Zustand. Dieses Verfahren kann auf die Untersuchung einer großen Reihe von Oberflächenerscheinungen angewandt werden. Vortr. verweist auf das Problem der Schmierung. Die vegetabilischen und tierischen Öle zeigen eine bessere Schmierfähigkeit als die Mineralöle. —

Prof. Dr. Reichenstein, Frankfurt a. Main: „Selektivität der Adsorption vom Standpunkt des Parallelismus zwischen der chemischen Affinität und den Adsorptionskräften.“

Vortr. nimmt an, daß ein Parallelismus zwischen den Adsorptionsvorgängen und den chemischen Verbindungen besteht, ohne daß man die ersten mit den letzteren identifizieren muß, oder daß sie kausal zu verknüpfen sind. Man kann dann die Adsorption formal wie die chemische Verbindung behandeln und das Werner'sche Problem der Selektivität der chemischen Affinität mit der nichtselektiven elektropolaren chemischen Affinität versöhnen. Vortr. geht auf die Nichtselektivität näher ein; das, was der Mediziner als eine Erhöhung der Parasitotropie und Verminderung der Organotropie bezeichnet, ist nichts anders als eine Änderung der Verhältnisbedingungen der Selektivität. Man sucht die chemische Natur eines Ausgangsstoffes so zu verändern, daß seine Heildosis möglichst klein wird und die höchst zulässige Dosis sehr groß wird. Leitendes Prinzip der Chemotherapie der bakteriellen Erkrankungen ist die Erhöhung der Selektivität des Adsorptionsvorgangs. Vortr. bespricht dies an Hand einiger Beispiele, so des Arsenophenylglycins, des Salvarsans, des „Bayer 205.“ Besonders eingehend behandelt er das Hydrocuprein und weist darauf hin, daß die Versuche von Morganroth zu dem Ergebnis führten, daß die höheren Homologen des Hydrocupreins für alle von ihm untersuchten Bakterienarten in ihrer Giftwirkung stark abnehmen. Vortr. geht dann auf die Schilderung des Werner'schen Problems von der Selektivität der chemischen Affinität ein. Der Parallelismus zwischen chemischen Vorgängen und Adsorptionsvorgängen führt zur chemischen Theorie der Adsorption, die die

Traubeschen Regel mit der selektiven Adsorption versöhnt. Die Adsorptionsisotherme dieser Theorie beschreibt den Adsorptionsvorgang mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes. Die Massenwirkungskonstante stellt die selektive Konstante des Abdsorptionsvorgangs dar. Sie entspricht in der statischen Lösungstheorie der Adsorption mit spezifischen Verteilungskoeffizienten, während in der dynamischen Verdrängungstheorie dieselbe dem spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten entspricht. —

Z. Bay und W. Steiner, Berlin: „Über das Viellinienspektrum und Kontinuum des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen.“ (Vorgetragen von W. Steiner)

Vortr. beschreibt eine Schwingungsentladung im Wasserstoff, die im Viellinienspektrum eine ganz ungewöhnliche Intensitätsverteilung zeigt. Besonders tritt eine gelbe Gruppe zwischen 5836 und 5761 Å hervor. Es wurde der Einfluß von Elektronenanregungsenergie, Elektronendichte und des Verhältnisses von Atomen zu Molekülen in der Entladung durch Beobachtung von H-Entladungen in der Paschen'schen Hohl-Kathode und in aktiviertem Wasserstoff untersucht, und es ergab sich, daß die Eigenart der Entladung im wesentlichen durch die Elektronendichte bestimmt wird. Als Träger dieser gelben Gruppe kommen nur instabile Zwischenprodukte, möglicherweise ionisierter Natur, in Frage. Vortr. geht dann auf das kontinuierliche Wasserstoffspektrum ein. In der Schwingungsentladung, in der wegen der hohen Elektronendichte sicherlich starke elektrische Felder zwischen den verschiedenen Gebilden vorhanden sind, tritt das Kontinuum mit steigender Atomkonzentration mehr und mehr zurück. Das Verschwinden des Kontinuums bei steigender Atomkonzentration auch in Gegenwart elektrischer Felder, zusammen mit der alten Erfahrung in gewöhnlichen Entladungen, wonach hohe Molekülkonzentration das Auftreten des Kontinuums begünstigt, ist ein indirektes Argument zugunsten der Franci-Blackettschen Deutung des Spektrums. —

V. Kourbatoff, Leningrad: „Die Natur der Assoziation der flüssigen Körper.“

Man unterscheidet gewöhnlich die assoziierten Flüssigkeiten durch die Unterschiede der verschiedenen Konstanten von den entsprechenden Werten der normalen Flüssigkeiten. Man kann aber für die normalen Flüssigkeiten nicht die idealen Werte ermitteln. Man weiß z. B., daß die sogenannten Konstanten von Trouton, Kistiakovsky usw. bei den normalen Flüssigkeiten stark schwanken, so daß diese Unterscheidung zwischen normalen und assoziierten Flüssigkeiten hinfällig wurde. Um diese Frage zu entscheiden, hat Vortr. die Beziehung zwischen dem gesättigten Dampfdruck und der Temperatur für 200 Flüssigkeiten nach der vereinfachten Methode von Regnault zwischen 25 mm und 900 mm untersucht, ferner die Beziehung zwischen spezifischer Wärme und Temperatur vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt bei 135 Flüssigkeiten. Die Untersuchungen zeigen, daß, wenn man die für die assoziierten Flüssigkeiten charakteristischen Eigenschaften vergleicht, man keine ausgeprägten Unterschiede zwischen normalen und assoziierten Flüssigkeiten findet. Man kann eine Reihe annehmen, die von den wenigst assoziierten Flüssigkeiten (flüssiges Helium) beginnend bis zu den höchst assoziierten (geschmolzenes SiO₂, oder geschmolzener Kohlenstoff) führt. Man kann die Parallelität zwischen Zunahme der Assoziation der Flüssigkeiten und Zunahme der Reaktionsfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante durch Zunahme des inneren Drucks oder durch intramolekulare Anziehung erklären. Nach den experimentellen Ergebnissen ist der innere Druck für aliphatische Kohlenwasserstoffe 2000 bis 3000 Atmosphären, für aromatische Kohlenwasserstoffe 4000 bis 6000 Atmosphären, für Halogenkohlenwasserstoffe 3000 bis 8000 Atmosphären usw. Für Wasser kann man bei tiefen Temperaturen die Assoziationskonstante nicht berechnen. Der Ausdehnungskoeffizient ist negativ oberhalb 42°, aber man kann zeigen, daß im Maximum der Druck bei 35° nicht 75 000 Atmosphären übersteigt. Bei geschmolzenem Metall findet man für den inneren Druck Werte von 20 000 Atmosphären (für Kalium) bis 80 000 Atmosphären (für Cadmium). Der innere Druck und der Assoziationsgrad nehmen zu, wenn man zu Flüssigkeiten mit viel Ionen im Molekül übergeht. —

A. Eggerton, Cambridge: „Der Mechanismus der Verbrennung.“

Auf Grund einiger Untersuchungen über das Verhalten der sogenannten Antiklopfmittel konnte Vortr. die Wichtigkeit der langsam Verbrennungsvorgänge zeigen, die vor der Entzündung eintreten. Um zu erklären, wieso so überaus kleine Mengen dieser Stoffe wirksam sein können, muß man die langsam Verbrennungsvorgänge als Kettenreaktion annehmen. Vortr. hat gemeinsam mit seinen Mitarbeitern die Zündtemperaturen verfolgt. Die Versuche zeigten, daß die Antiklopfmittel die gleiche Wirkung hinsichtlich der Erhöhung der Zündtemperatur besitzen, wenn sie in Dampfform oder als Lösung in die zu verbrennende Flüssigkeit eingeführt werden. Da die Metalldämpfe die gleiche Wirksamkeit besitzen wie ihre organischen Metallverbindungen, so muß das Metallatom der wirksame Bestandteil sein. Nur diejenigen Stoffe können als Antiklopfmittel wirken, die in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeführt werden können. Zu dem Beginn der Verbrennung übergehend weist Vortr. auf die Beobachtungen von Callender, Mardles und Lewis hin, wonach die Verbrennung bei einer ziemlich genau bestimmbarer Temperatur merklich wird. Die Beobachtungen des Vortr. führen ihn zu der Ansicht, daß im Gas Reaktionszentren hoher Energie gebildet werden, von welchen aus Kettenreaktionen ausgehen. Diese Reaktionszentren sind für die Einleitung der Verbrennung notwendig. Vortr. weist zum Schluß darauf hin, daß viele Verbrennungsreaktionen im ersten Stadium der Verbrennung von Luminescenzerscheinungen begleitet sind. Im späteren Stadium können die Moleküle ihre Energie hauptsächlich aus der Wärme nehmen. In dem ersten Stadium handelt es sich aber um chemische Luminescenz, die mit dem Mechanismus der Kettenreaktion zusammenhängt. —

Dr. E. W. J. Mardles, London: „Aktive Kerne bei der Verbrennung.“

Vortr. berichtet über Untersuchungsergebnisse bei der Verbrennung von Hexan in Luft. Diese führen zu der Ansicht, daß die Verbrennung, Phosphorescenz oder Autoxydation in Gasgemischen an der Oberfläche von Teilchen beginnt, die während der Erwärmung in einer Induktionsperiode gebildet werden und wahrscheinlich ionisiert sind. Diese Kerne wirken als Zentren der Oxydation und daher der Phosphorescenz und Selbstdetonation. Die Oxydationsveränderungen, die an den Oberflächen dieser Kerne auftreten, führen zur Bildung stark aktiver kurzebiger organischer Peroxyde, die die Autoxydation, Phosphorescenz, Selbstdetonation und Detonation einleiten. Die weitgehende Wirkung sehr geringer Mengen negativer Katalysatoren wird erklärlich durch die Annahme, daß deren Moleküle zuerst von der Kernoberfläche Besitz ergreifen und sie gegen Oxydation widerstandsfähig machen. —

Prof. L. Rolla, Florenz: „Temperaturionisation.“

Vortr. konnte gemeinsam mit Piccardi die Ionisationskonstante in einfacher Weise unter Zugrundelegung der elektrischen Eigenschaften der Flammen von Salzen bestimmen. Zwischen den zwei Platinelktroden, die parallel in die Flamme eines Salzes von konstanter Zusammensetzung gebracht werden, bildet sich eine elektromotorische Kraft aus, und infolgedessen ein Strom, der von der Zahl der Elektronen und der freien Ionen in der Flamme abhängt. Man kann das Verhältnis der Ionen und Elektronen zu den neutralen Atomen bestimmen. Diese Messungen sind an einer Reihe von Salzen durchgeführt worden, so konnte unter anderem das Ionisationspotential der Elemente der seltenen Erden festgestellt werden. Das Ionisationspotential kann als Maß des elektro-positiven Charakters eines Metallatoms angenommen werden. Aus den Bestimmungen an den Oxyden von Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium schließt Vortr., daß neben den Sesquioxiden auch höhere Oxyde anzunehmen sind. Jedenfalls zeigt sich aber deutlich die basische Natur dieser Oxyde. —

J. H. Quastel: „Über die Aktivierungstheorie zur Erklärung des Mechanismus einiger biologischer Vorgänge.“

Für das Studium der in der lebenden Zelle auftretenden Reaktionen ist die Kenntnis des Mechanismus, durch den die vielen Aktivierungen durch heterogene Katalysatoren der Zelle eingeleitet werden, sehr wichtig. Von diesen Reaktionen sind die biologischen Oxydations- und Reduktionsvorgänge für die Erklärung der Zellvorgänge von besonderer Bedeutung. Für

die Untersuchung der biologischen Oxydation hat die Wielandsche Theorie der Aktivierung von Wasserstoff wertvolle Dienste geleistet. Thunberg fand eine große Anzahl von Substanzen, die in Gegenwart von Geweben, nicht aber in Abwesenheit von Geweben, zu Reduktionen führen können. Vortr. konnte zeigen, daß nicht nur Muskelgewebe derartige Aktivierungen herbeiführen kann, sondern daß Bakterien ebenso wirksam sind, wie eine systematische Untersuchung von unter genauen Bedingungen verwendeten Bakterien zeigte. Zur Klärung dieser Erscheinungen nimmt Vortr. an, daß die aktiven Zentren enzymatischer Natur sind. —

Dr. R. Wurmser und Shou: „Über eine wahrscheinlich aktive Form der Glucose.“

Die labile Glucose soll sich leicht mit Phosphorsäure verbinden. Zu den Neubergschen Estern und den Lactonen von Embden, Lundsgaard und seine Mitarbeiter suchten aktive Glucoseform in Gegenwart von Insulin oder in zerkleinerten Muskelgeweben nachzuweisen. Sie verglichen auf optischem Wege das Reduktionsvermögen. Man kann auf ganz anderem Wege auf die Existenz einer aktiven Glucoseform schließen. Die Lösungen der reduzierenden Zucker in Lösungen von PH gleich oder höher als sieben nehmen in Beziehung mit einer inertnen Elektrode (Quecksilber oder Platin) ein genau definiertes Potential ein, daß sich um so rascher einstellt, je höher die OH-Ionenkonzentration ist. Auf Grund der zahlreich durchgeföhrten Messungen kommt Vortr. zu dem Schluß, daß das aktive Glucosomoleköl das Potential der Lösungen bestimmt, und daß diese aktive Glucose Enol-Charakter besitzt. —

Dr. W. Frankenburger, Ludwigshafen: „Über die Reaktion zwischen Stickstoff und atomarem Wolfram sowie atomarem Eisen; ein Beitrag zur Frage nach der Natur der ‚aktiven Stellen‘ metallischer Katalysatoren.“

Metallisches Wolfram und Eisen erweisen sich als gute Katalysatoren für die Bildung von Ammoniak aus den Elementen. Alle bisherigen Versuche, molekularen Stickstoff mit diesen Metallen zur chemischen Vereinigung zu bringen, sind bisher negativ ausgefallen und sprechen anscheinend gegen die Annahme einer intermediären chemischen Bindung des Stickstoffs an diesen Metallen als Zwischenreaktion des katalytischen Prozesses. Kinetische Untersuchungen über den Zerfall des Ammoniaks an Wolfram und Eisen sprechen dafür, daß nur an einem sehr kleinen Bruchteil der Katalysator-Grenzfläche, nämlich an Stellen, die einen beträchtlichen Überschuß von freier Energie gegenüber dem Hauptteil der Oberfläche besitzen, sich die für die Katalyse wichtigen Vorgänge abspielen. Infolge der verhältnismäßig geringen Zahl solcher „aktiven Stellen“ ist eine etwa auftretende Nitridbildung nicht messbar. Es müßte aber möglich sein, sie eindeutig nachzuweisen, wenn es gelingt, das betreffende Katalysatormetall weitgehend in einen Zustand erhöhter freier Energie zu bringen, die dem der aktiven Stellen entspricht.

Vortr. berichtet nun über Versuche, die von diesem Gesichtspunkt aus im Laboratorium Mittasch in Oppau durchgeföhr wurden, um die Reaktionsfähigkeit von Eisen und Wolfram in einatomigem Zustand gegenüber molekularem Stickstoff zu ermitteln, da möglicherweise die aktiven Stellen dieser Metallkatalysatoren aus einzelnen Atomen bestehen, die je nach der Herstellungsart des Katalysators in mehr oder minder großer Zahl über dem normalen Kristallgitter der Oberfläche in exponierten Stellen sitzen. Es wurden die Druckänderungen in einer Stickstoffatmosphäre von geringem Druck (etwa 0,1 mm Quecksilber) verfolgt, in welche Einzelatome von Wolfram bzw. Eisen aus elektrisch erhitzen Drähten dieser Metalle hinein verdampften. Aus diesen Versuchen ging hervor, daß atomares Wolfram sich glatt mit molekularem Stickstoff nach der Gleichung $W + N_2 = WN_2$ verbindet, wie schon J. Langmuir gezeigt hatte. Eine Reaktion zwischen atomarem Eisen und molekularem Stickstoff findet innerhalb der Genauigkeitsgrenze der angewandten Meßmethode nicht statt. Dieses Ergebnis sowie die quantitativen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen atomarem Wolfram und molekularem Stickstoff zeigen, daß prinzipiell die Vereinigung freier Atome mit Molekülen durch Zweierstöße in der Gasphase möglich ist, und sprechen auch dafür, daß als aktive zur intermediären Nitridbildung befähigte Stellen eines Wolfram-

Katalysators isoliert sitzende Wolframatome in Betracht kommen, während beim Eisen zur Bindung von molekularem Stickstoff das Zusammenwirken von mindestens zwei Eisenatomen notwendig ist. Dies entspricht auch den chemischen Erfahrungen insofern, als die sechs Wertigkeiten des Stickstoffmoleküls vom sechswertigen Wolfram, nicht aber vom dreiwertigen Eisenatom völlig abgesättigt werden, d. h. also, daß mindestens zwei Eisenatome sich mit einem Stickstoffmoleköl verbinden müssen. Da somit längere „Lebensdauer“ einer durch Zweierstöße im Gasraum primär ermöglichten Verbindung FeN_2 sehr unwahrscheinlich ist, können nur Dreierstöße zwischen Eisenatomen und einem Stickstoffmoleköl zur Bildung von Fe_2N_2 führen. Bekanntlich erfolgen diese Dreierstöße aber sehr selten, so daß das Ausbleiben einer Reaktion zwischen Eisendämpfen und Stickstoffmolekülen erklärlich erscheint. In den aktiven Stellen eines Eisenkatalysators muß, falls eine intermediäre Stickstoffbindung eintritt, neben der Wirkung eines einzelnen Eisenatoms diejenige eines oder mehrerer weiterer Eisen- bzw. anderer Atome zur Geltung kommen. —

Dr. Georg Maria Schwab, Würzburg: „Bemerkungen zur Kontaktkatalyse.“

Vortr. berichtet über Versuche, die er gemeinsam mit Erich Pietsch durchgeföhr hat, um eine Erklärung für die Kontaktkatalyse zu finden. Die allgemein anwendbare Theorie der Kinetik kontaktkatalytischer Reaktionen ist die Langmuirsche von der einmolekularen Adsorptionsschicht, die dann von H. S. Taylor und seinen Mitarbeitern wesentlich durch die Einführung der Inhomogenitäten der adsorbierenden Oberflächen erweitert wurde. Die so entstandene Vorstellung einer festen Adsorption einer bestimmten Moleköl in einem bestimmten Gitterpunkt der festen Oberfläche unter Verminderung der Spaltungsarbeit bestimmter Bindungen in dieser Moleköl oder auch einer gemeinsamen Adsorption zweier Moleköl in einem gleichen Katalysatoratom ist vom kinetischen Standpunkt unbefriedigend. Vortr. verweist auf Versuche von Felman und Adhikari, auf Versuche, die im Laboratorium von Volmer durchgeföhr wurden, über zweidimensionale Gase und die Theorie der Kontaktkatalyse sowie auf die Anschauung von Gassel über den Katalysatoreffekt von Mischkatalysatoren, die nach Ansicht des Vortr. auch bei Einstoffkatalysatoren gilt. Die von Langmuir auf kinetischem Weg abgeleitete Adsorptions-Isotherme, auf der die ganze katalytische Kinetik fußt, läßt sich in ganz gleicher Form auch thermodynamisch aus der Volmerschen Zustandsgleichung des zweidimensionalen Gases und dem zweiten Hauptsatz ableiten. Dies ermöglicht eine Vorstellung von der Katalyse, die genau wie die von der homogenen Reaktion auf einer Auswahl von aktiven Zusammenstößen der reagierenden Moleköl basiert. Die „aktiven Punkte“, die durch die gefundene Inhomogenität in die Betrachtung gekommen sind, werden sinnfällig dargestellt durch irgendwelche eindimensionalen Phasengrenzlinien im Oberflächengefüge, auf die die Moleköl des adsorbierten zweidimensionalen Gases aufstoßen müssen, so daß man von einem Katalysator im Katalysator sprechen kann. Dieser Auffassung kommen kinetische Beobachtungen wie auch unsere heutigen Anschauungen über Realkristalle nach Smekal entgegen. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, ein System von Gleichungen aufzustellen, daß außer Konstanten direkt die Ausdehnung dieser aktiven Linien enthält und wahrscheinlich auch über die Überschußenergie Aussagen gestatten wird, sobald mehr Untersuchungen vorliegen. Diese neuen Annahmen gestatten eine bessere Definition und Übersichtlichkeit, die bisher fehlte. Man kann die experimentell gefundenen Zahlen scharf definierten Begriffen zuordnen. —

Prof. Jean Perrin, Paris: „Über Aktivierung von Molekülen.“

Vortr. verweist zunächst auf die Arrheniusche Annahme von aktivierten Moleköl. Über die aktiven Zustände werden keine Hypothesen gegeben. Für die Aktivierung eines Moleköl muß Energie geliefert werden, die man aus dem Licht entnehmen kann. Die Desaktivierung kann unter dieser Annahme Lichtemissionen hervorrufen, und es können Fluoreszenzerscheinungen auftreten. Mit Zunahme der Konzentration spielt die Molekularinduktion eine größere Rolle. Vortr. erörterte dann die verschiedenen Theorien der Molekularinduktion.

Francis Perrin, Paris: „Über die Desaktivierung von Molekülen.“

Vortr. zeigt einige Erscheinungen der Desaktivierung von Molekülen, so die Verminderung der Fluorescenz durch Zusatz nicht gefärbter Substanzen. Es handelt sich um eine rein physikalische Erscheinung. Verdünnt man die nicht mehr fluoreszierende Lösung sehr stark, so tritt wieder Fluorescenz auf. Die Verminderung des Fluorescenzvermögens ohne chemische Reaktion zeigt, daß zwischen den fluoreszierenden Molekülen und den Molekülen des zugesetzten Sulfats eine Umwandlung in kinetische Energie stattgefunden haben muß. Man kann die Erscheinung der Desaktivierung durch freie Elektronen direkt hervorrufen und kann dies zeigen durch Untersuchung der Lichtluminescenz. Die Verringerung der Fluorescenz hängt mit der Abnahme der Lebensdauer des aktiven Zustands zusammen. Wenn die Fluorescenz abnimmt, nimmt die Polarisation des Fluorescenzlichts zu, die mittlere Lebensdauer der aktivierte Moleküle ab. Diese Abnahme der Lebensdauer ist auf das Zusammenwirken der Moleküle mit den freien Elektronen zurückzuführen. In viscosen Flüssigkeiten ist der Einfluß der die Fluorescenz herabsetzenden Stoffe viel geringer, d. h. die Fluorescenz wird z. B. bei Fluorescein nicht beeinflußt, wenn man Glycerin zugefügt. Wenn die Viscosität sehr groß ist, kann keine kinetische Energie entstehen, die Annäherung der aktiven und desaktivierten Moleküle wird durch die Viscosität verhindert.

Prof. S. Pienkowski, Warschau: „Verzögerung der Fluorescenz von Quecksilberdampf.“

Die verschiedenen Verfahren zur Messung der mittleren Lebensdauer von Atomen oder Molekülen in den verschiedenen Erregungszuständen zeigten, daß diese Lebensdauer von der Größenordnung 10^{-8} Sek. ist, andererseits konnte man in einigen Fällen feststellen, daß Atome im erregten Zustand selbst 10^{-3} Sek. nach der Erregung noch Persistenz besaßen. Die Annahme der metastabilen Zustände der Atome gestattet, einen Teil der Erscheinungen zu erklären, bei welchem sich so große Verzögerungen zeigen. Zweifellos bestehen aber zahlreiche Fälle, in denen gleichfalls beträchtliche Verzögerung auftritt. Ein derartiger Fall liegt beim Quecksilberdampf vor. Die bekannte grüne Luminescenz zeigt eine sehr lange Lebensdauer über 10^{-3} Sek. Außerdem kann man beobachten, daß diese Luminescenz nur mit einer bestimmten Verzögerung im Verhältnis zur Erregung auftritt. Diese zuerst von Wood beobachtete Verzögerung der Fluorescenz wurde von Vortr. untersucht. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß die erste Stufe der Erregung eine Absorption durch die Quecksilbermoleküle ist. Die Verzögerung der Fluorescenz durch atomares Quecksilber ist viel geringer als bei molekularem. Die beobachtete Verzögerung der grünen Fluorescenz des Quecksilberdampfes deutet darauf hin, daß die Erscheinung durch die Bildung einer besonderen Modifikation des Moleküls hervorgerufen wird, das imstande ist, durch direkte optische Erregung zu fluorescieren.

Rheinische Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin und Technik.

Vorsitzender Paul Diergert, Bonn.

115. Sitzung im Vortragssaal der I. G. Farbenindustrie zu Leverkusen, 26. November 1928.

Julius Ruska, Berlin: „Aufgaben der Chemiegeschichte.“

Vortr. ging von Erinnerungen seiner Heidelberger Studentenzeit aus und berichtete, daß ihn nicht der Ruhm von Moritz Cantor und Hermann Kopp zur Geschichte der Mathematik und der Naturwissenschaften geführt habe, sondern der Gegensatz zwischen der kirchlichen und der philosophisch-naturwissenschaftlichen Weltanschauung. Der Einblick in die Gedankenwelt des Nik. Copernicus, vermittelt durch das zweibändige Werk von L. Prowe (Berlin 1883 und 1884), wurde zum aufrüttelnden Erlebnis, die Beschäftigung mit Johs. Kepler führte zur ersten geschichtlichen Arbeit. — Gewiß ist nicht zu erwarten, daß jeder sich forschend auf dem Gebiete der Geschichte seiner Fachwissenschaft betätigt, wohl aber, daß er den Wert und die Notwendigkeit geschichtlicher Forschung anerkennt, daß er den Naturwissenschaften dasselbe

Recht auf ihre Geschichte zugesteht wie jeder anderen Schöpfung der Kultur. Wie die Wissenschaften selbst eine unendliche Aufgabe darstellen, so auch ihre Geschichte. Keine Darstellung der Chemiegeschichte kann sich unabhängig machen von den jeweils zugänglichen Quellen und von dem allgemeinen Geist der Zeit. Dies zeigte der Vortr., indem er die seit 1779 erschienenen zusammenfassenden Werke über die Geschichte der Chemie einer kritischen Durchsicht unterzog: zunächst die Abhandlungen Torbern Bergmans, dann Joh. Friedr. Gmelins Geschichte der Chemie und K. Chr. Schmiedlers Geschichte der Alchemie, weiterhin I. Ch. Ferdinand Hoefers Geschichtswerk und Hermann Kopps umfassende Arbeiten. Gerade am Lebenswerk Kopps kann man beobachten, wie groß die Fortschritte in den 40 Jahren zwischen 1846, dem Erscheinungsjahr des letzten Bandes seiner Chemiegeschichte, und 1886, dem Jahr seiner Geschichte der Alchemie, auf allen Gebieten der geschichtlichen und philologischen Wissenschaften gewesen sind, und wie diese auf die vertiefte Erkenntnis der Zusammenhänge und auf die Beseitigung von falschen Vorstellungen eingewirkt haben.

Nach Kopps Tode ging die Führung in der Chemiegeschichte durch Marcellin Berthelot auf Frankreich über. Er war der erste, der griechische, syrische, arabische und lateinische Quellenschriften herausgab und dadurch die Geschichte der älteren Chemie auf festen Boden zu stellen versucht hat. Nur sind die Ausgaben wenig zuverlässig, und gegenüber dem ungeheuren Umfang der arabischen und lateinischen Literatur ist das Geleistete lediglich ein erster Anfang. Auch in E. O. v. Lippmanns großem und gelehrttem Werk über „Entstehung und Ausbreitung der Alchemie“ (Berlin 1919, 742 Seiten) tritt das noch deutlich zutage. Es bedarf weit umfassenderer Herausgeber- und Forscherarbeit, um die Chemiegeschichte auf eine Höhe zu heben, welche die Geschichte der Kunst, der Philosophie usw. längst einnimmt. Besonders ist jetzt Zusammenarbeit von Chemikern und Philologen im weitesten Sinne notwendig, eine alte Forderung, wenn die großen noch zu lösenden Aufgaben bewältigt werden sollen. Diese sind einmal eine allgemeine Geschichte der chemischen Technik von der ältesten vorgeschichtlichen Zeit bis zur Gegenwart, mindestens bis zum Ausgang des Mittelalters. Zum anderen eine quellenmäßige Geschichte der chemischen Theorien, von den Anfängen der Alchemie bis zu ihrer Überwindung durch die neuere Chemie. Und endlich eine Geschichte der neuesten Entwicklung der Chemie, von der Zeit an, wo Kopp seine Darstellung abgeschlossen hat. Für die quellenmäßige Geschichte der chemischen Theorien sind Sonderarbeiten im Staatlichen Forschungsinstitut für Geschichte der Naturwissenschaften in Berlin, aber noch umfassendere Vorarbeiten im Auslande im Gange. Es wäre dringend nötig, daß man ihnen auch in Deutschland mehr Teilnahme entgegenbrächte als bisher. Auch die beiden anderen Aufgaben müssen bewältigt werden können, wenn man die Opfer nicht scheut, die nun einmal jeder wissenschaftlichen Unternehmung gebracht werden müssen, die sich aber hernach in mehrfacher Hinsicht meist recht lohnen. —

116. Sitzung in Düsseldorf, 28. November 1928.

Paul Diergert, Bonn: „Das aes caldarium in Plinius' N. H. Lib. 34, 94 (20), Edidit Maghoff.“

Das aes regulare der im Lichtbild vorgeführten Stelle ist ein schmied- und hämmerbaren Stabkupfer, das aes coronarium ein dünnes Kupferblech für die Schauspielerkränze, daher sein Name. Und das aes caldarium ist ein nicht hämmerbares Kupfer, das nur gegossen wird und viele störende Fremdstoffe noch enthält. Es dürfte wohl die erste Rohkupferschmelze der Erze gewesen sein, das mehrfach geschmolzen schließlich die Masse ergab, aus der das schmiedbare Stabkupfer bereitet wurde. Die Namengebung „Eßgeräte aus caldarischem Erz“ um 1812 hat also auf einer gänzlichen technischen Verkennung der Stelle bei Plinius beruht, die grammatisch und inhaltlich lückenhaft und nicht in allen Punkten unbedenklich ist. —

Heinrich Fincke, Köln: „Der Begriff „Nahrungs- und Genussmittel“ in der Literatur des 19. und 20. Jahrhunderts.“

Die Anforderungen an den wesentlichen Arbeitsstoff des Nahrungsmittelchemikers, bisher durch das „Gesetz betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln“