

1. Bemerkung zur vorstehenden Reklamation D. Vorländers.

Von Paul Mayer.

Leider hat es Vorländer verabsäumt, die Originalarbeiten nachzulesen, auf die sich mein Referat bezieht. Er hätte sich überzeugen können, daß die Formelbilder wie die Auffindung des Reagenzes einzig und allein ihm zugeschrieben sind. Offenbar unklar ist sich Vorländer über die Unterschiede, die zwischen der Brauchbarkeit eines Reagenzes zum rein chemischen Nachweis von Aldehyden in vitro bestehen und seiner Eignung für die biologische Abfangung von Durchgangsgliedern im Stoffwechsel tierischer und pflanzlicher Zellen. Über den letzten Punkt ist in Vorländers Arbeiten nicht das geringste enthalten. So eindeutig die Sachlage ist, erscheint ihre Beleuchtung durch einige Beispiele nützlich.

Nach Lapworth und Franzen kann man Aldehyde durch die Doppelverbindungen mit Alkali- und Erdalkalicyaniden nachweisen und isolieren. Niemand wird die Cyanide für taugliche Abfangmittel bei physiologischen Vorgängen halten. Abderhalden hat gefunden, daß Tierkohle zur biologischen Fixierung im Zellstoffwechsel intermediär auftretenden Acetaldehyds dienen kann; niemand wird Tierkohle als Reagens auf Aldehyde betrachten. Kein Chemiker hat zum Nachweis von Acetaldehyd Acetaldehyd benutzt; denn die Acyloinkondensation zum charakteristischen Acetyl-methylcarbinol vollzieht sich eben nicht im Reagensglase. Dagegen ist Acetaldehyd eines der wirksamsten Abfangmittel für Acetaldehyd, indem er, gärenden Zuckerlösungen zugesetzt, ein der zugefügten Menge Acetaldehyd gleiches Quantum Acetaldehyd als Acetoin abfängt!

So unbestritten es ist, daß Vorländer im Dimethylhydroresorcin ein neues Reagens zum rein chemischen Nachweis einfacher Aldehyde in vitro gefunden hat, so strittig ist es, ob ein Berichterstatter verpflichtet ist, in einem Referat über biologische Ergebnisse alle mit diesen nur noch locker zusammenhängende Literatur immer und immer wieder zu zitieren.

2. Bemerkung zur vorstehenden Reklamation D. Vorländers.

Von C. Neuberg.

In welcher bedauerlicher Weise Vorländer die Sachlage kennt, ergibt sich aus folgendem:

1. Bertagnini hat 1853 entdeckt, daß man mit Sulfiten Aldehyde abscheiden kann; er hat nicht entdeckt, daß man durch Zugabe von Sulfiten die alkoholische Gärung in andere

Bahnen lenken und bis 80% der theoretisch möglichen Menge des normalerweise nicht auftretenden Acetaldehyds abfangen kann. Dies ist erst in den Jahren 1916 bis 1920 von Neuberg, Färber, Reinfurth und Hirsch geschehen. 2. Thiele, Curtius und Freund sowie Mitarbeiter haben gefunden, daß Semicarbazid bzw. Thio-semicarbazid ausgezeichnete Aldehydreagenzien sind. Sie haben nicht gefunden, daß man mit diesen Substanzen das Gärungszwischenprodukt Acetaldehyd abfangen kann. Dies ist erst 1927 und 1928 von Neuberg, Kobel und Tychowski festgestellt. 3. Victor Meyer und Janny haben gefunden, daß sich Aceton mit Hydroxylamin verbindet. Sie haben nicht gefunden, daß man durch Zugabe von Aceton zu einer Kultur von Bodenbakterien das bei der biologischen Reduktion von Nitraten als Zwischenprodukt auftretende Hydroxylamin fixieren kann. Dies gelang erst Blohm 1928. 4. Vorländer hat gefunden, daß Dimethylhydroresorcin sich in einer Anzahl von Fällen zur Abscheidung einfacher Aldehyde vortrefflich eignet; er hat nicht gefunden, daß man es dazu benutzen kann, in gärenden Zuckerlösungen oder in Muskelbrei normalerweise nicht nachweisbaren Acetaldehyd anzusammeln. Dies haben erst 1920 Neuberg und Reinfurth bzw. Hirsch gezeigt.

Zwischen Eignung als Abfangmittel und Brauchbarkeit in vitro besteht keinerlei Abhängigkeit. Mit Sulfid, einem der schlechtesten Reagenzien auf Acetaldehyd in wässriger Lösung, werden 80% der Theorie abgefangen, mit Dimethylhydroresorcin, einem der besten Aldehydreagenzien, gelang es nur 5% abzufangen.

Ganz unzutreffend ist, was Vorländer hinsichtlich der Literatur bemerkt. Für die freundlich erteilte Auskunft über das auf Dimethylhydroresorcin bezügliche Schrifttum ist Herrn Vorländer privatim und öffentlich (Biochem. Ztschr. 106, 282 und 286) gedankt, und gleichzeitig sind seine Verdienste hervorgehoben. Dasselbe ist geschehen Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3633 [1922], Biochem. Ztschr. 134, 415 [1923], ferner Ergebn. d. Physiol. 21, 1, 422, ferner in Oppenheimer-Pincussen, Meth. d. Fermente, Seite 1177. Auch an der von ihm angeführten Stelle, Handb. d. biol. Arbeitsmeth. 4, 608, fehlt sein Name nicht. Dabei handelt es sich, wohl gemerkt, zum Teil um Zusammenfassungen, für die der Hinweis auf unsere Originalarbeiten genügt hätte! Während so Biochemiker verfahren, ist festzustellen, wie sich die gewiß einwandfreien Chemiker solchen Fragen gegenüber verhalten. Ich konstatiere, daß einer ihrer hervorragendsten Vertreter noch jüngst (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1761 [1928]) Dimethylhydroresorcin — sogar unter dem abkürzenden Namen Dimedon — angewendet hat, ohne Herrn Vorländers zu gedenken.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Faraday Society.

Cambridge, 28. und 29. September 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. C. H. Desch.

Hauptverhandlungsthema: Katalyse homogener Reaktionen.

Prof. T. M. Lowry, Cambridge: „Einige Probleme der homogenen Katalyse.“

Bei der Untersuchung der Reaktionen im Gaszustand betrachten wir meistens Zweierstöße, da Dreierstöße seltener vorkommen. Man ist gewohnt, Gasreaktionen in verschiedene Stufen zu zerlegen, welche jede den Stoß von nur zwei Körpern bedingen. Bei allen Katalysen handelt es sich darum, die Beziehung zwischen Katalysator und reagierenden Stoffen aufzustellen. Wenn ein Katalysator erforderlich ist, können wir ihn in das Schema einordnen und einen ternären Kontakt annehmen. Kendal hat bewiesen, daß binäre Verbindungen der drei wichtigsten Komponenten ständig sich bilden, daß aber der ternäre Komplex viel labiler ist. — Vortr. verweist dann auf einen Fall der homogenen Katalyse, der sich von den meisten bisher untersuchten sehr unterscheidet, nämlich die Mutarotation optisch aktiver Koordinationsverbindungen, wie z. B. der Beryllium- und Aluminiumderivate von Benzoylcampfer. Die Mutarotation dieser Verbindungen wird durch optische Inversion eines asymmetrischen Beryllium- oder

Aluminium-Atoms bewirkt, und zwar wird im Falle des Benzoylcampfers die Umwandlung durch Aceton oder Chloroform katalysiert. Diese neue Gruppe der Katalysatoren umfaßt wahrscheinlich alle Moleküle und Ionen, die in den inneren Kern des Koordinationskomplexes eindringen können. Bei dem am meisten erörterten Problem der Katalyse durch Säuren oder Basen muß man annehmen, daß eine Base nur in Gegenwart von Säure als Katalysator wirken kann, und umgekehrt eine Säure nur in Gegenwart einer Base. Diese Beobachtung gilt ganz allgemein, wenn man als Ausnahme das Auftreten der Autokatalyse annimmt, bei der eine Substanz selbst weder Säure noch Base ist. Dieser Schluß wird durch die Tatsache gestützt, daß weder Säure noch Basizität möglich ist, solange nicht ein Proton von einer Säure abgegeben und von einer Base aufgenommen wird. —

Dr. C. N. Hinshelwood, Cambridge: „Homogene Katalyse.“

Der logische Weg, den inneren Mechanismus der Katalyse zu erforschen, ist der, zunächst die nichtkatalytischen Reaktionen zu untersuchen und zu prüfen, wie die Erscheinungen sich ändern, wenn man katalytische Einflüsse einwirken läßt. Vortr. erörtert zunächst den homogenen Reaktionsmechanismus, und zwar Reaktionen, bei denen auf dem ersten Blick kein katalytischer Einfluß vorhanden ist. Die einfachste Art homogener Reaktionen sind wahrscheinlich die bimolekularen Gasreaktionen, wo für die chemische Reaktion nichts weiter erforderlich scheint als ein genügend heftiger Stoß zwischen zwei

Molekülen, von welchen dann das eine oder beide sich ändern. Dreimolekulare Reaktionen in Gasen sind besonders interessant; der Dreierstoß ist sehr selten, und damit eine dreimolekulare Reaktion bei der gleichen Temperatur die gleiche Geschwindigkeit besitzt wie eine bimolekulare Reaktion, muß die Aktivierungsenergie geringer sein. Dies ist in der Tat experimentell bestätigt. Die letzte Art der Gasreaktionen sind die monomolekularen Reaktionen, die, streng genommen, nicht Umwandlungen der isolierten Moleküle sind, wie der Name andeutet. Die befriedigendste Theorie des Reaktionsmechanismus besteht in der Annahme, daß das Molekül durch den Stoß mit einem anderen Molekül eine Aktivierungsenergie erhält. Wenn es vor dem nächsten Stoß durch eine geeignete Phase hindurchgeht, wird es reagieren, sonst wahrscheinlich seine Energie wieder verlieren. Bei den Reaktionen in Lösung spielt das Lösungsmittel eine große Rolle, und es kann die Geschwindigkeit der Reaktion sehr stark beeinflussen. Interessant ist aber, daß z. B. die Zersetzung des Stickstoffperoxyds in einer Kohlenstofftetrachloridlösung mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich geht wie im Gaszustand, und daß die Racemisierung von Pinen in Gasform, im flüssigen Zustand und in Lösung gleich rasch vor sich geht. Bimolekulare Reaktionen in Lösung gehen langsamer vor sich als in gasförmigem Zustand und deuten auf den desaktivierenden Einfluß der Moleküle des Lösungsmittels. Die Wirksamkeit der Zweierstöße zwischen Molekülen mit bestimmten Energieinhalten scheint in Gegenwart eines Lösungsmittels geringer zu sein. Homogene Reaktionen im festen Zustand sind nur wenig bekannt. — Vortr. erörtert dann die katalytische Wirkung geringer Mengen von Fremdstoffen. Die einzige Reaktion, bei der, mit Ausnahme der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt wurden und die als homogen anzusehen ist, ist die Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff, die durch Wasser katalysiert werden soll, aber nach neuen Untersuchungen auch in Abwesenheit von Wasser vor sich geht. Viele homogene Reaktionen, wie die Zersetzung des Stickstoffperoxyds, gehen bei konstanter Geschwindigkeit vor sich. Vortr. ist der Ansicht, daß viele Reaktionen, die wie homogene Katalyse sich verhalten, in der Tat keine homogenen Reaktionen sind. Vortäuschungen katalytischer Wirkungen findet man bei aktivem Stickstoff, bei welchem die Anwesenheit elektronegativer Verunreinigungen die Bildung zu katalysieren scheint, aber in Wirklichkeit das aktive Produkt indirekt stabilisiert. Damit eine Reaktion auftritt, muß die Aktivierungsenergie den reagierenden Molekülen übertragen werden, in der Regel durch Stoß. Eine auf den Stoßmechanismus beruhende Reaktion kann nur dann monomolekular sein, wenn die Geschwindigkeit, bei der das statische Gleichgewicht wieder erhalten wird, sehr groß ist im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Energieübertragungen zwischen Molekülen sind sehr spezifisch. Ein bekanntes Beispiel ist der spezifisch desaktivierende Einfluß des Sauerstoffs bei der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. Eine etwas andere Erscheinung tritt uns bei der photochemischen Zersetzung von durch Chlor sensibilisiertem Ozon entgegen, wo jedes ursprünglich vom Chlor absorbierte Lichtquant die Zersetzung eines Ozonmoleküls bewirkt, unabhängig von den Konzentrationen des Ozons und Chlors. Als Beispiel einer bimolekularen Reaktion verweist Vortr. auf die Zersetzung von Acetaldehyd im Gaszustand. — Zum Schluß verweist er auf die neueren Atomtheorien auf Grundlage der neuen Wellenmechanik unter Annahme von Resonanzerscheinungen, durch die zwei Atome sich miteinander vereinigen können, die weiter voneinander entfernt sind als dem Moleküldurchmesser entspricht. —

C. H. Gibson und C. N. Hinshelwood, Cambridge: „Der Einfluß von Stickstoffperoxyd auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff.“

Nach einer Beobachtung von H. B. Dixon hatten Spuren von Stickstoffperoxyd einen merklichen Einfluß auf die Verbrennung von Wasserstoff in Luft, und zwar erniedrigten sie die Zündtemperatur um etwa 200°. Es lag nahe, anzunehmen, daß das Stickstoffperoxyd die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff beschleunigt, als Sauerstoffüberträger wirkt und abwechselnd reduziert und oxydiert wird. Da nur wenige Beispiele dieser Art homogener Katalyse in Gassystemen quantitativ bisher untersucht waren, unternahm Vortr. diese Arbeit, die

sie dann zu allgemeinen Schlußfolgerungen über die Wirkung der Katalyse durch Spuren fremder Stoffe führte. Die Versuche zeigten, daß bei diesem Fall der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf die Sauerstoffvereinigung die Vorgänge nicht katalytischer, sondern thermischer Natur sind. —

Prof. Henri Moureu, Paris: „Katalytische Erscheinungen bei der Tautomerie einiger α -Diketone.“

α -Diketone können in manchen Fällen sehr deutliche Tautomerie zeigen, obwohl die Tautomerie dieser Verbindungen lange Zeit übersehen wurde. Methyl-benzyl-glyoxal und Phenyl-benzyl-glyoxal können deutlich in zwei tautomeren Formen auftreten. Bei der ersteren der genannten Verbindungen schmilzt die farblose Form bei etwa 70°, die zweite zitronengelbe Modifikation bei 17°, während das zweite der genannten Glyoxale eine bei 90° schmelzende gelblich-weiße und eine bei etwa 35° schmelzende zitronengelbe Modifikation aufweist. Die höher schmelzenden Formen scheinen eine der möglichen Stereoisomeren der Keto-Enol-Form zu sein, die niedriger schmelzenden Modifikationen scheinen das wahre Diketon darzustellen. Behandelt man eines der niedriger schmelzenden Isomeren im unterkühlten Zustand mit einer Spur eines alkalischen Katalysators, z. B. einem organischen Amin, so tritt Umwandlung der niedrig schmelzenden in die höher schmelzende Form ein. Bei einer unterhalb der Gleichgewichtstemperatur liegenden Temperatur kristallisiert aus der gesättigten Lösung des höher schmelzenden Isomeren im niedriger schmelzenden das höher schmelzende Isomere aus, und allmählich geht das niedriger schmelzende Isomere vollkommen in das höher schmelzende über. Dieser Übergang ist in erster Annäherung monomolekular. Bei der Siedetemperatur der niedriger schmelzenden Modifikation tritt Umwandlung der ganzen Lösung in die niedriger schmelzende Form ein. Vortr. verweist dann auf die meist vernachlässigte Wirkung des Glases als Katalysator. Glas ist besonders bei höheren Temperaturen ein sehr wirksamer Katalysator für diese Umwandlung. Läßt man z. B. die niedriger schmelzende Form des Methyl-benzyl-glyoxals in unterkühltem Zustand bei Zimmertemperatur in einem Glasrohr unter Luftabschluß stehen, so geht es in einigen Wochen vollständig in das höher schmelzende Isomere über, die Umwandlungsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur. Bei 100° sind in weniger als einer Stunde schon 40% umgewandelt. Noch deutlicher ausgeprägt zeigt sich die katalytische Wirkung des Glases beim Phenyl-benzyl-glyoxal. Die Umwandlungen treten nicht ein, wenn man statt gewöhnlichem Glas Quarzgefäße verwendet. Die Ergebnisse der Untersuchungen über das Gleichgewicht bei diesen α -Diketonen führten zu dem Schluß, daß Temperatursteigerung die Bildung der niedriger schmelzenden Ketoform begünstigt und daß die Umwandlung der niedriger schmelzenden Ketoform in die höher schmelzende Enolform unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Nach Ansicht des Vortr. muß man eine intermediäre Verbindung zwischen dem Katalysator und dem umzuwandelnden Produkt annehmen. —

E. K. Rideal, Cambridge: „Hemmungen chemischer Reaktionen.“

In neuerer Zeit ist die reaktionsverzögernde Wirkung durch gewisse Agenzien von großem Interesse für eine Reihe von Reaktionen, die unter bestimmten Verhältnissen sehr große Geschwindigkeiten erreichen, wie z. B. Oxydation, Halogenisierung oder Polymerisationsvorgänge. Semenoff teilt diese Reaktionen in zwei Gruppen ein. Bei der ersten Gruppe reicht die adiabatische exotherme Reaktion aus, um durch gewöhnliche kinetische Anregung die Reaktionsbeschleunigung hervorzurufen. Bei der zweiten Gruppe bilden sich Reaktionszentren, wie z. B. bei einer Reihe von Autoxydationsvorgängen. Für den Mechanismus dieser Reaktionen ist eine Reihe von Theorien aufgestellt worden, unter anderem die Theorie der Kettenreaktionen. Als Beispiel einer derartigen Kettenreaktion wird meist die Zersetzung von Stickstoffperoxyd angesehen. Nach Gurwisch ist Oberflächenzerstörung oft Ursache der Instabilität. Vortr. hat gemeinsam mit Wright gefunden, daß an verschiedenen Oberflächen die Zersetzungsgeschwindigkeit ihr Maximum hat bei dem isoelektrischen Punkt der Oberfläche, wenn die Adsorption der Nichtelektrolyte ein Maximum besitzt. Sicherlich vergiften die reaktionshemmenden Katalysatoren die Oberfläche bei diesen Reaktionen. Zu den anderen Reaktionen, für die man den Ketten-

reaktionsmechanismus nach Christiansen annimmt, gehört die Oxydation von Benzaldehyd und die Oxydation einer Reihe von Kohlenwasserstoffen. Bisher besteht noch keine einheitliche Ansicht über die Art, wie ein Ion eine chemische Reaktion begünstigen kann. Das Ion kann entweder als Energiereservoir auftreten, oder man kann sich vorstellen, daß um das Ion herum die reagierenden Stoffe durch elektrostatische Anziehung festgehalten werden und unter dem Einfluß des elektrischen Feldes reagieren ohne Neutralisation des Ions, das hier nur als Katalysenträger wirkt und dessen Rolle als Katalysator beendet ist, wenn die Neutralisation entweder in der Gasphase oder an der Oberfläche auftritt. —

N. R. Dhar, Allahabad: „*Ionisation bei chemischen Umwandlungen.*“

Nach Ansicht des Vortr. tritt die Ionisation ganz allgemein bei exothermen chemischen Umwandlungen auf, und man kann auf diese Weise eine Reihe von Reaktionen erklären, so z. B. die Bildung von Mercurchlorid aus kochendem, siedendem Mercurichlorid und Oxalsäure auf Zusatz von einem Tropfen Permanganat. Auch bei der Chemilumineszenz und dem Nachglühen von Gasen spielen die frei werdenden Ionen eine Rolle. Die bei der Explosion von Sauerstoff und Wasserstoff, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff, Acetylen und Sauerstoff, Methan und Sauerstoff beobachtete Ionisation scheint hauptsächlich chemischer Art zu sein. —

N. R. Dhar, Allahabad: „*Negative Katalyse bei langsamen und induzierten Oxydationen.*“

Eine Lösung von Natriumarsenit wird unter normalen Verhältnissen durch Luftsauerstoff nicht oxydiert, während eine Lösung von Natriumsulfit leicht durch Luft zu Natriumsulfat oxydiert wird. Setzt man eine Mischung von Natriumarsenit- und Natriumsulfitlösungen der Luft aus, so tritt sofort Oxydation ein, und zwar wird die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits in Gegenwart von Natriumarsenit sehr klein, d. h. Natriumarsenit, welches selbst eine langsame Oxydation erfährt, wirkt als kräftiger negativer Katalysator für die Oxydation des Natriumsulfits. Manganosalze sind wirksame negative Katalysatoren bei der Oxydation von Ameisensäure und phosphoriger Säure durch Chromsäure, wobei die Manganosalze in Manganisalze übergehen. Vortr. und seine Mitarbeiter haben feststellen können, daß viele organische Substanzen, wie Hydrochinon, Brucin usw., als negative Katalysatoren bei der Luftoxydation von Natriumsulfit wirken und daß diese organischen Stoffe selbst leicht oxydiert werden. Die Mehrzahl der untersuchten Stoffe, die als negative Katalysatoren wirken, sind gute Reduktionsmittel. Vortr. hat feststellen können, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von Ferrohydroxyd, Cereohydroxyd und Natriumsulfit an der Luft durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, Fetten und Stickstoffsubstanzen stark verzögert wird. Weiter konnte gezeigt werden, daß die Oxydation des Zuckers durch Fette und die Oxydation von Fetten durch Kohlehydrate merklich verzögert wird. Die Oxydation der stickstoffhaltigen Substanzen wird sowohl durch Fett als durch Kohlehydrat merklich verzögert. Diese Untersuchungen bringen Licht in den Stoffwechsel bei Diabetikern. Als praktische Anwendung der negativen Katalyse war es möglich, große Mengen von Öl, Terpentin, Natriumsulfit usw. durch Zusatz von Spuren Hydrochinon vor der Oxydation durch Luft zu schützen. Kautschuk kann, ohne zu erhärten, aufbewahrt werden, wenn er an der Oberfläche mit einer dünnen Schicht von Terpentin oder einer alkoholischen Lösung von Hydrochinon überzogen wird. Papier und Holz kann in den Tropen vor dem Sprödewerden durch einen Überzug mit diesen reduzierenden Stoffen geschützt werden. Schon früher hat Vortr. eine Erklärung dieser Vorgänge gegeben unter Annahme der Ionenbildung bei exothermen Reaktionen. Vortr. hat auch als erster die Erscheinung der negativen Katalyse bei den induzierten Reaktionen beobachtet. Er kam hierbei zu dem Schluß, daß die negativen Katalysatoren, die die Oxydation von Benzaldehyd, Natriumsulfit usw. verzögern, selbst oxydiert werden. In vielen Fällen bildet der negative Katalysator mit einem der Reaktionsstoffe, besonders mit den Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Benzaldehyd, Acrolein, Terpentin, eine Additions- oder Adsorptionsverbindung, und dieser Komplex wird dann oxydiert. Vortr. kommt auf Grund seiner Arbeiten zu dem Schluß, daß die bei exothermen photochemischen Reaktionen gefundene abnormale

Quantenausbeute in befriedigender Weise vom Standpunkt der Ionenbildung ohne Annahme der Kettenreaktionen erklärt werden kann. Auch bei den thermischen Oxydationen ist die Annahme von Kettenreaktionen unnötig. —

F. Gill, E. W. J. Mardles und H. C. Tett, London: „*Phosphoreszenz und Autokatalyse bei langsamer Verbrennung.*“

Nach neueren Untersuchungen über das Problem der Detonation in Verbrennungskraftmaschinen sind die klopfenden Eigenschaften eines Brennstoffs auf Bildung von instabilen aber sehr reaktionsfähigen organischen Peroxyden während der langsamen Verbrennung zurückzuführen, und die Wirkung des Bleitetraäthyls als Antiklopfmittel scheint in der Hemmung der Bildung dieser primär gebildeten Additionsprodukte von Brennstoff und Sauerstoff, primären Peroxyden, zu bestehen. Benzol erleidet eine Autoxydation zu Phenol, wenn Benzoldämpfe einem Hexanluftgemisch, das sich in langsamer Verbrennung befindet, zugesetzt wird. Benzol- und Alkoholdämpfe, Methan usw., die die Phosphoreszenz hemmen, werden bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oxydiert. Das primäre Oxydationsprodukt von Schwefelkohlenstoff ist ein aktives Peroxyd, das dann wieder reduziert wird. Vortr. berichten über eine Reihe von Untersuchungen mit Schwefelkohlenstoff, Äthyläther, Acetaldehyd und Amylen sowie mit normalem Hexan. Die Untersuchungen zeigen, daß für die Phosphoreszenz, die Autokatalyse und die Detonation in Verbrennungskraftmaschinen Peroxyde verantwortlich zu machen sind. Die als Antiklopfmittel verwandten Stoffe reagieren mit den primär gebildeten Peroxyden, entfernen deren aktiven Sauerstoff und zerstören die positiven Katalysatoren der Verbrennung und hindern die Phosphoreszenz und Detonation. Benzol, Kohlendampf, Alkohol, Äthylen usw., die die Phosphoreszenz hemmen und die Detonation verzögern können, werden in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, Hexan usw. autoxydiert und erleiden eine Verbrennung, dies ist ein Beweis für die intermediäre Existenz organischer Peroxyde oder der Verbindung CS_2O_2 im Fall des Schwefelkohlenstoffs. Die Phosphoreszenz von Schwefelkohlenstoff, die Selbstentzündung und langsame Verbrennung wird durch einen Überschuß von Schwefelkohlenstoff gehemmt. Wichtig beim Mechanismus der Verbrennung von Hexan ist die deutliche Wirkung von Bleitetraäthyl und Äthylalkohol auf die chemischen Änderungen, während Acetaldehyd nur geringen Einfluß hat. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß das Leuchten von Hexan nicht auf die intermediäre Bildung von Aldehyden zurückzuführen ist, sondern auf die Bildung von primär auftretenden Hexanperoxyden. Versuche, bei denen verschiedene Metalle in die Verbrennungsröhre eingetaucht wurden, zeigten, daß das in der Regel auftretende Leuchten auf die Metalloberfläche beschränkt zu sein scheint, die unverändert blieb, während die chemische Reaktion selbst beeinflußt wird und eine beträchtliche Abnahme an den intermediären Verbrennungsprodukten und eine Verzögerung der Selbstentzündung beobachtet wurde. —

H. L. J. Bäckström, Princeton: „*Der Mechanismus bei der Verzögerung der Autoxydationsvorgänge.*“

Vortr. konnte zeigen, daß in allen Fällen die photochemische Reaktion eine Kettenreaktion ist. Auch die thermische Reaktion ist eine Kettenreaktion, und die negativen Katalysatoren wirken sowohl bei der thermischen wie der photochemischen Oxydation in der Weise, daß sie die Reaktionsketten sprengen. Die gemeinsam mit H. N. Aleya durchgeführten Untersuchungen über die Oxydation von Sulfitlösungen in Gegenwart von Alkoholen sollten nach Vortr. einen neuen und direkten Beweis für die Existenz thermischer Kettenreaktionen geben. —

J. Kendall und L. E. Harrison, New York: „*Verbindungsabildung im System Ester—Wasser.*“

Im allgemeinen nimmt man an, daß die Bildung von Additionsverbindungen im ternären System Ester—Säure—Wasser in einer oder mehreren Stufen der Hydrolyse vor sich geht. Es können binäre Verbindungen auftreten, Ester—Säure, Säure—Wasser, Ester—Wasser oder ternäre Verbindungen Ester—Säure—Wasser. Griffith und Lewis hatten angenommen, die Bildung einer Ester—Wasser-Additionsverbindung stelle die erste Stufe der Hydrolyse dar, aber die Gefrierpunktserniedrigung von Äthylacetat in Wasser zeigte, daß derartige Additionsverbindungen nicht in merklicher Menge vorhanden sein

können. Kendall und King kamen zur entgegengesetzten Ansicht. Um festzustellen, wie innere Druckdifferenzen und Verbindungsbildung mit der Art der Radikale zusammenhängen, wurden die Gefrierpunktniedrigungen und Mischungskurven von wässrigen Lösungen folgender Ester untersucht: Methyl-Propionat, n-Propyl-Formiat, Äthyl-Formiat, Methyl-Acetat und Dimethyl-oxalat. Die Ergebnisse zeigen, daß der Verlauf der Mischungskurven vom inneren Druck des Esters abhängt. In allen Systemen tritt Verbindungsbildung auf, und zwar nimmt sie zu mit der Stärke des Säureradikals des Esters. Die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse in sauren Lösungen hängt von dem gleichen Faktor ab. —

J. A. Christiansen, Kopenhagen: „Über die Theorie der Kettenreaktionen.“

Die chemischen Reaktionen setzen sich oft aus verschiedenen Stufen zusammen, die als Elementarreaktionen angesehen werden müssen. Die Geschwindigkeit der Elementarreaktion wird vollständig bestimmt durch die Konzentration der reagierenden Moleküle und eine Temperaturfunktion, welche ein Ausdruck für die Verteilung der Moleküle oder Molekülpaaire in den verschiedenen möglichen Zuständen darstellt. Die Geschwindigkeit einer Elementarreaktion ist unabhängig von geringen Mengen Fremdstoffen in der Lösung, dies schließt jedoch die Katalyse nicht aus. Wenn geringe Mengen Fremdstoffe die Geschwindigkeit einer stöchiometrischen Reaktion beeinflussen, dann muß eine andere Elementarreaktion eingetreten sein. Entweder die Geschwindigkeit ist konstant und in irgendeiner Weise meßbar. Oder die Reaktionsgeschwindigkeiten werden sehr gering, dann tritt entsprechend der Zusammensetzung des Gases und der Temperatur keine Verbrennung ein. Wird endlich in einem dritten Fall die Geschwindigkeit instabil und nimmt die Reaktion mit steigender Geschwindigkeit zu, dann haben wir eine schnelle Explosionswelle; die Reaktion macht dann halt, selbst wenn die reagierenden Substanzen nicht ganz aufgebraucht sind. —

M. Polanyi, Berlin: „Die Hemmung von Kettenreaktionen durch Brom.“

Bringt man ein Natrium- oder Kaliumatom in ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff, so bildet sich Chlorwasserstoff, und aus jedem Alkaliatom entstehen tausende Chlorwasserstoffmoleküle. Diese Kettenreaktion kann zu einem frühzeitigen Ende kommen, indem die Kettenlänge durch Erniedrigung des Partialdruckes des Wasserstoffs verringert wird. Zusatz von Stickstoff erhöht die Kettenlänge. Durch Zusatz von Brom wird die Reaktion gehemmt, ebenso üben Jod, Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid einen hemmenden Einfluß aus. Die Untersuchungen, ob das Alkalimetall in seiner induzierenden Wirkung durch andere Metalle oder Metalloide ersetzt werden kann, zeigten, daß einige zweiwertige Metalle, wie Cadmium, Zink, Magnesium, und einige Metalloide, wie Arsen und Phosphor, die gleiche Wirkung ausüben. Eingehender untersucht wurden Zink und Cadmium. Hierbei wurde festgestellt, daß durch Erniedrigung des Wasserstoffdrucks auf die Hälfte der induzierende Teil merklich kleiner als eins und durch Zusatz von Stickstoff wieder auf eins erhöht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion wurden näher untersucht und die Bildungswärme des Metallmonochlorids ermittelt. Die Untersuchungen führten den Vortr. zu dem Schluß, daß Cadmium und Zink im allgemeinen sich mit Chlor nicht zum normalen Dichlorid verbinden, sondern daß sich Monochlorid und ein freies Chloratom ergeben. —

J. Böeseken: „Die Anwendung der Theorie der Molekülverdrängung auf die homogene Katalyse.“

Vortr. zeigt am Beispiel der Keto-Synthese unter Einwirkung von Aluminiumchlorid, daß man die katalytische Wirkung nicht durch die bloße Bildung eines Additionsprodukts erklären kann. Am Beispiel der Friedel-Craftschen Umlagerung an Nitrobenzylchlorid zeigt Vortr., daß man hier keinen genauen Aufschluß über die Art, wie der Katalysator die C-Cl-Bindung aktiviert, bekommen kann. Vortr. untersucht die allotropen Umwandlungen eines Elementes unter dem katalytischen Einfluß eines anderen. Er verfolgte die Umwandlung von weißem Phosphor in roten Phosphor unter der Einwirkung von Jod und nimmt an, daß die Umwandlung in zweierlei Weise bewirkt werden könnte, 1. durch Pseudokatalyse, d. h. zunächst Bildung des Phosphorjodids und dann Zersetzung desselben,

und 2. auf rein katalytischem Weg, indem der weiße Phosphor in Berührung mit Jod in einen labilen Zustand übergeht, aus dem er sich dann in den stabilen roten Phosphor verwandelt. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt er zu dem Schluß, daß bei der Umwandlung des weißen Phosphors in die rote Modifikation die Reaktion nach der zweiten Art vor sich geht. Nach Ansicht des Vortr. hat man zwei Arten von Katalyse zu unterscheiden, die physikalische Katalyse und die chemische Katalyse, die über Zwischenprodukte vor sich geht. Ein merklicher Unterschied zwischen der chemischen und physikalischen Katalyse wird durch die verschiedenen Adhäsionszeiten bedingt, d. h. durch die Zeit, während welcher das Molekül, das aktiviert werden soll, und der Katalysator zusammenkommen. Bei der physikalischen Katalyse hat das Zusammentreffen mehr den Charakter eines elastischen Stoßes, infolgedessen sind die kinetischen und thermodynamischen Beziehungen bei beiden Katalysearten verschieden. Der wichtigste Teil der Reaktion geht während des Stoßes oder während der Adhäsion vor sich. —

J. N. Brønsted, Kopenhagen: „Die Theorie der sauren und basischen Katalyse.“

Vortr. verweist zunächst auf die ersten Theorien der Katalyse, auf die Theorie von Arrhenius über die elektrolytische Dissoziation und den katalytischen Einfluß von Säuren und Basen infolge der kinetischen Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen, um dann auf eine erweiterte Theorie der sauren und basischen Katalyse einzugehen, die sich auf eine neue Definition der Säuren und Basen stützt und auf die Annahme, daß das Wasserstoffion oder Proton in der Lösung nicht in freiem Zustand existiert. Daraus folgt, daß die basischen Eigenschaften nicht allein dem Hydroxylion zukommen, wie man bisher angenommen hat. Der vom Wasserstoff- und den Hydroxylionen ausgeübte Einfluß ist allen Säuren und Basen gemeinsam. —

H. M. Dawson, Leeds: „Über den katalytischen Einfluß von Säuren und Basen und die Wirkung inerte Salze.“

Die Ansicht, daß Wasserstoff- und Hydroxylionen von anderen positiven oder negativen Ionen sich in ihrer Fähigkeit, als Katalysatoren zu wirken, unterscheiden, führten zu der Anschauung, daß die katalytische Wirkung nur proportional der Konzentration des Wasserstoffions in sauren Lösungen und des Hydroxylions in alkalischen Lösungen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Reihe von Reaktionen ändert sich nicht mit der Konzentration der Wasserstoffionen, und man mußte daher annehmen, daß die Geschwindigkeit der nicht katalytischen Reaktion sehr beträchtlich ist, oder daß nicht dissoziiertes Wasser als Katalysator wirken kann. Die Untersuchungen des Vortr. scheinen darauf hinzuweisen, daß die katalytische Wirkung des Wasserstoffions direkt proportional seiner Volumkonzentration ist. —

H. von Euler, Stockholm: „Verbindungen zwischen Katalysatoren und Substraten und ihre Reaktionsfähigkeit.“

Vortr. beschäftigt sich mit der Hydrolyse durch Säure und Basen in verdünnten wässrigen Lösungen. Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts hat man für die Erklärung der katalytischen Vorgänge intermediäre Verbindungen zwischen Substrat und Katalysator angenommen. Die vom Vortr. entwickelte Theorie führt zu Gleichungen, die zwei Konstanten enthalten, die Dissoziationskonstante und die spezifische Reaktionsfähigkeit. Die Dissoziationskonstante konnte für eine Reihe von Reaktionen gemessen werden, und daraus ließen sich die Werte für die spezifische Reaktionsfähigkeit errechnen. Der quantitative Beweis für diese Theorie ist in vielen Fällen sehr schwierig, da die Dissoziationskonstanten oft sehr klein sind. —

H. S. Harned und G. Åkerlöf, New Haven: „Untersuchungen über die Salzwirkung bei der homogenen Katalyse.“

Es wurde versucht, das Problem der homogenen Katalyse durch Einführung der individuellen Ionenwirkungskoeffizienten zu lösen. In den Fällen, in denen der Katalysator ein schwacher Elektrolyt mit einer bekannten Dissoziationskonstante ist, können die primären und sekundären Wirkungen des Salzes leicht auseinandergehalten werden. Bei der Untersuchung der Wirkung von Neutralsalzen konnte keine Einheitlichkeit festgestellt werden, die zu einem einfachen und allgemeinen Gesetz führt. Die Wirkungen der Salze sind bei jeder Reaktion verschieden: Zusatz von Salz bei saurer Katalyse führt in der Regel zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, während bei

der Hydroxydkatalyse eine Verzögerung eintritt. Diese Erscheinungen treten aber nicht immer auf. —

F. O. Rice und J. J. Sullivan, Baltimore: „Keto-, Enol-Isomerie und der Mechanismus homogener Reaktionen.“

Auf Grund der Untersuchungen über die Keto-Enol-Umlagerung wird der Schluß gezogen, daß die Enolform in die Ketoform nach einem monomolekularen Mechanismus übergeht. Die Enolform oder ihre Komplexverbindung mit dem Katalysator erleidet eine Umwandlung, die von der Konzentration abhängig ist, aber völlig unabhängig von der Zeit zwischen den Zusammenstößen. Die Geschwindigkeit wird bestimmt durch eine Reaktion innerhalb des Moleküls oder des Molekülkomplexes, und diese wieder ist abhängig von der Zahl der inneren Freiheitsgrade. —

H. Goldschmidt, Oslo: „Die katalytische Wirkung von Wasserstoffionen in Äthylalkohol.“

Die Versuche führten zu dem Schluß, daß die Konzentration der Wasserstoffionen nicht das allein Entscheidende für die katalytische Wirkung der Säuren in Äthylalkohollösung ist.

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem, 5. November 1928.

Vorsitzender: Prof. Dr. Herbert Freundlich.

Prof. Dr. H. Mark, Ludwigshafen: „Neuere Arbeiten über Cellulose.“ (Gemeinsam mit Prof. K. H. Meyer.)

Auf Grund der von Herzog und Jancke hergestellten Röntgenogramme zahlreicher Cellulosepräparate hat im Jahre 1921 M. Polanyi eine quadratische Form für das Cellulosegitter aufgestellt. Diese rhombische Bauzelle kann als die erste Näherung bei der Aufklärung der Gitterstruktur der Cellulose angesehen werden, welcher neben der wichtigen Erkenntnis, daß ein kleiner Elementarbereich vorliegt, noch gewisse Fehler anhafteten. Es gab einige intensive Punkte des Cellulosediagramms, welche nicht innerhalb der Fehlergrenzen erklärt werden konnten. Durch eine in der Natur der Sache gelegene Verallgemeinerung der quadratischen Form — monokline Symmetrie und etwas veränderte Achsen — lassen sich sämtliche intensiven Punkte des Diagramms nativer Cellulose innerhalb der Fehlergrenzen wiedergeben. Einige schwache, nur bei sehr langer Expositionszeit auftretende Interferenzen am Äquator auf der ersten und zweiten Schichtlinie sind noch nicht völlig aufgeklärt. Das erste Ergebnis der röntgenographischen Analyse läßt sich also heute in eine übersichtliche Form bringen. Der Elementarkörper besitzt die Abmessungen $a = 8,35$; $b = 10,3$; $c = 7,96$; $\beta = 83^\circ$, und die Raumgruppe ist C_2^2 , d. h. es liegen digonale Schraubenachsen parallel der Faserachse vor. Kombiniert man diese Befunde mit der von Haworth aufgestellten Cellobioseformel, so fällt auf, daß einerseits kristallographisch die digonale Schraubenachse als Bauprinzip im Weißenbergischen Sinne aufgefunden wurde, daß andererseits der Cellobioserest ebenfalls die Symmetrie einer digonalen Schraubung besitzt. Die bekannten Schwierigkeiten bei der Erklärung der hochmolekularen Eigenschaften der Cellulose legen es nahe, zu versuchen, diese beiden Tatsachen miteinander zu verknüpfen und anzunehmen, daß das in der Cellobiose präformierte chemische Bauprinzip über den Elementarkörper hinausgreift und den Kristallit entlang der Faserachse ganz durchzieht. Es handelt sich nun darum, diese Annahme zu prüfen. Konstruiert man sich ein in C_2^2 mögliches Modell der Cellulose auf Grund der gemachten Annahme, so findet man, daß die Raumerfüllung in der Richtung der Faserachse gerade $10,3 \text{ \AA}$ beträgt, wenn man für die Raumerfüllung der Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatome die besten, heute zur Verfügung stehenden Werte annimmt. Diese Tatsache stützt die Annahme des Hauptvalenzverbandes parallel der Faserachse. Auch in den Richtungen senkrecht zur Faserachse erweist sich das Modell in Übereinstimmung mit den Elementarkörperdimensionen. Die Berechnung der relativen Intensitäten mit Hilfe des ihr zugrunde gelegten Modells ergab gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die sehr charakteristischen Intensitätsverhältnisse des Cellulosediagramms lassen sich auf diese Weise wiedergeben. Insbesondere verlangt die übertragende Intensität des Äquatorpunktes (002) eine starke An-

häufung der Beugungszentren in der Ebene, die durch andere in der Literatur vorgeschlagene Modelle nicht erklärt wird. Auch die merkwürdige Bevorzugung der diatropen Ebene gegenüber den paratropen wird durch Annahme von Hauptvalenzketten verständlich. Die große Persistenz der Cellulosestruktur in der Faserrichtung, die aus zahlreichen Aufnahmen von Cellulosederivaten hervorgeht, ist ebenfalls ein Beweis für den starken Zusammenhalt der Micelle in der einen und den wesentlich schwächeren in den beiden anderen Richtungen. Auch die chemischen Eigenschaften, die Einwirkung von Alkalien, der Abbau durch Säuren, die Quellung der Cellulose in konzentrierten Salzlösungen sind mit dem Modell in bestem Einklang. Die leichte Verschieblichkeit der Interferenzen entlang der Schichtlinien und die Konstanz des Schichtlinienabstandes selbst stützt die Annahme in sich starrer „linearer Gitter“, die durch relativ geringe Kräfte zusammengehalten werden und bei den verschiedensten Beeinflussungen unter Umständen verschiedene Lagen zueinander annehmen. Demgemäß gibt es alle Übergänge zwischen dem Diagramm der nativen und der mercerisierten Cellulose, es gibt mehrere Diagramme des Celluloseacetates und des Cellulosenitrates. In diesem Sinne kommt der Identitätsperiode in der Faserrichtung eine besondere Bedeutung zu, während die beiden anderen Identitäten nicht so streng eingehalten sind. Das von K. Heß beschriebene Biosan bietet prinzipiell für die vorgeschlagene Struktur keine Schwierigkeit. Wegen der von Heß sehr in den Vordergrund gerückten Ähnlichkeit der Diagramme dieses Biosans und der Hydratcellulose wurde die Heßsche Vorschrift von Dr. Hopff nachgearbeitet. Bisher konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden; vielmehr gewinnt man den Eindruck, als ob ein langsamer, stufenweiser Abbau der Cellulose bis zur Cellubiose bzw. Glukose unter gleichzeitiger Acetylierung der entstehenden Bruchstücke eintritt. Die zur Charakterisierung der Produkte zur Verfügung stehenden Größen: die Kupferzahl, das Molekulargewicht, die Löslichkeit, die Viskosität, ändern sich durchaus kontinuierlich, wenn man in gleichen Zeitabständen Proben entnimmt und untersucht. Es wurden endlich Versuche zur Bestimmung der Micellgröße angestellt und gefunden, daß die Micellen der nativen Cellulose etwa 500 \AA lang und etwa 50 \AA dick sind. Zum Schluß wurde kurz auf in Gang befindliche Arbeiten hingewiesen, welche einerseits die Gitter niedriger Zucker mit Hilfe von Einkristalldiagrammen aufklären und andererseits in physikalisch-chemischer Richtung unsere Kenntnisse über das Modell der Cellulose dadurch vertiefen sollen, daß die Vorgänge der micellaren Adsorption und des permutoiden Durchreagierens der Micelle näher studiert werden.

An den Vortrag schloß sich eine sehr lebhafte Erörterung, an der besonders die Herren Bergmann, Herzog, Heß, Mark und K. H. Meyer teilnahmen. Auf Wunsch der Beteiligten werden nicht die einzelnen Diskussionsbemerkungen, sondern nur folgende Ausführungen wiedergegeben, mit denen Prof. Haber die Besprechung abschloß:

Wenn wir die Spekulationen über den Aufbau der Cellulose nachlesen, die bis zum Ende des vorigen Jahrzehnts veröffentlicht worden sind¹⁾, so erscheint der Fortschritt, den die Röntgenanalyse gebracht hat, ganz außerordentlich. Dabei sind zwei Stadien zu unterscheiden. Das erste Stadium beginnt mit der Feststellung, daß die Cellulose überhaupt ein Röntgendiagramm liefert. In das Verdienst dieser Erkenntnis teilen sich bekanntlich Scherrer und Herzog, die die Beobachtungen praktisch gleichzeitig und jedenfalls unabhängig gemacht haben. Für Scherrer war sie ein Fall der Anwendbarkeit jener höchst wichtigen Methode, die Debye und er geschaffen haben; für Herzog der Ausgang einer unablässigen Bemühung, den Aufbau der Cellulose mit diesem neuen Hilfsmittel aufzuklären. Herzog hat H. Mark, M. Polanyi und K. Weißenberg in seinem Institute zur Förderung dieser Frage vereinigt. Es war ein fundamentaler Fortschritt, als Polanyi auf Grund der von ihm verstandenen Röntgenfaserdiagramme²⁾ dazu gelangte, den Elementarkörper der natürlichen Cellulose mit einer genügenden Annäherung zu ermitteln, um daraus herzuleiten, daß er vier Zuckerreste, also

¹⁾ Vgl. z. B. die Zusammenstellung von Heß, Ztschr. Elektrochem. 26, 232 [1920].

²⁾ Ztschr. Physik 7, 149 [1921].