

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Rheinland-Westfalen, Ortsgruppe Münster i. W.

1. Prof. Dr. A. Kratzer, Münster i. W., am Freitag, den 3. Februar 1928, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität: „*Neue Wege der Atomphysik*.“

Am Beispiele der Ausstrahlung des anharmonischen Oszillators weist der Ref. auf die Zusammenhänge und Verschiedenheiten hin, die sich bei einer Darstellung nach der klassischen Physik, nach der Bohrschen Quantentheorie und nach der Erfahrung (Systematik der Bandenspektren) ergeben. Der Umstand, daß die Strahlungsamplituden sich bequem in einem zweifach unendlichen Schema anordnen lassen, legt die Vermutung nahe, daß die einzige sichere Aussage, die sich über den Oszillator und schließlich über jedes strahlungsfähige System machen läßt, die Angabe dieses Matrix-Schemas mit den zugehörigen Schwingungszahlen ist. Tatsächlich zeigt die Durchrechnung, daß sich in allen Fällen Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung erzielen läßt, wenn man die Gleichungen der Atommechanik als Matrizegleichungen auffaßt. Das Nichterfülltsein des kommutativen Gesetzes für die Matrizenmultiplikation gibt eine einfache Formulierung der Quantenbedingung (Heisenbergsche Vertauschungsregel). Wesentlich ist, daß die Gesetze der Atommechanik nicht Beziehungen zwischen den einzelnen meßbaren Größen sind, sondern solche zwischen der Gesamtheit der möglichen Messungsergebnisse. An die Stelle der Matrizegleichungen, die ein System von unendlich vielen gewöhnlichen Differentialgleichungen darstellen, kann mathematisch eine partielle Differentialgleichung treten, die Schrödinger'sche Wellengleichung, deren Eigenlösungen die Quantenzustände liefern. Die Quantelung erscheint hier — abgesehen von der Einführung der Dimensionsgröße h in die Gleichung — nicht mehr künstlich aufgefropft, sondern ebenso natürlich wie die Festlegung der Eigenschwingungen einer Saite. Schrödinger faßt dabei den Massenpunkt (Elektron) in Fortbildung der de Broglie'schen Hypothese als Schwebungsmaximum eines Wellenpaketes auf; er verteilt also den Massenpunkt auf den ganzen Raum, wobei das Quadrat der Wellenfunktion $|4|^2$ die Dichte mißt. Demgegenüber läßt Born die Korpuskel als solche bestehen und deutet $|4|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte für die Existenz der Korpuskel in der betreffenden Volumeneinheit. Unabhängig von der Deutung bietet die Schrödinger'sche Differentialgleichung den Vorteil, daß sie die weitgehende mathematische Voraarbeit über das Aufsuchen der Eigenlösungen partieller Differentialgleichungen zu verwenden gestattet, so daß Heisenbergsche und Schrödinger'sche Atommechanik zwar äquivalent sind, die Schrödinger'sche Formulierung aber rechnerisch den Vorzug verdient. —

2. Geheimrat Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. R. Schenck, Münster i. W., am Freitag, den 15. Juni 1928, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes: „*Der Einfluß von Zuschlügen auf die Eisengleichgewichte und seine Beziehung zu den gemischten Katalysatoren*.“ Der Inhalt des Vortrages deckte sich im wesentlichen mit der inzwischen erschienenen Publikation von Rudolf Schenck: „*Die Eigenschaften der metallischen Mischkatalysatoren und ihre Abhängigkeit von den chemischen Gleichgewichten*“ in Heft 3 der im Verlag der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erscheinenden Publikationsreihe „Deutsche Forschung“. Aus der Arbeit der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Zu dem allseitig mit lebhaftestem Interesse aufgenommenen Vortrag waren auch eine Reihe Vertreter der auswärtigen chemischen und Metallindustrie erschienen.

Diskussion: Dr. Kuß, Ludwigshafen, Prof. Fricke, Dr. Langenbeck und der Redner. Nachsitzung im Civilklub.

3. Privatdozent für Physiologie, Dr. H. H. Weber, Münster in Westf., am Donnerstag, den 5. Juli 1928, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes: „*Die Unabhängigkeit der Eiweißhydratation von der Eiweißionisation*.“

Vorgänge, die biologische Arbeitsleistung erklären sollen, müssen je nach der Art dieser Arbeitsleistung bestimmte spezielle energetische Vorbedingungen erfüllen. Allgemein aber müssen sie einen hohen Nutzeffekt (50—100%) mit großer

Kraft des Arbeit liefernden Vorganges (5—12 Atm.) verbinden. Nach Untersuchungen an wasserarmen Gelen ist die Hydratation lyophiler Kolloide ein Vorgang, der diesen Bedingungen genügt (Katz u. a.). Man hat deshalb vielfach Hydratationsarbeit von Eiweißkörpern als die Quelle vitaler Arbeitsleistungen angesehen. Dies setzt voraus, daß die Hydratation der Proteine sehr starker und rascher Änderungen fähig ist, etwa bei Übergang eines Organs von Ruhe zur Arbeit und umgekehrt. Derartige Veränderlichkeit glaubt man gefunden zu haben in der Zunahme und Abnahme der Eiweißhydratation mit der Ionisierung und Entionisierung des Proteins (Wo. Pauli). Die Abhängigkeit der Hydratation von der Ionisation ist erschlossen aus der Abhängigkeit der Wasseraufnahme durch Eiweiß vom Ionisationsgrad des Proteins. Diese Wasseraufnahme ist aber auch recht ungezwungen erklärbar rein osmotisch entsprechend den Donnan-Gesetzen (z. B. Jaques Loeb). Eine rein osmotisch bedingte Quellung von Eiweißkörpern genügt aber auf keinen Fall den energetischen Vorbedingungen, die bei Erklärung vitaler Arbeit zu berücksichtigen sind. Es muß also entschieden werden, ob die gesteigerte Wasseraufnahme ionisierter Eiweißphasen tatsächlich auf einer gesteigerten Hydratation der Eiweißionen gegenüber dem elektroneutralen Eiweiß beruht. Hierfür sind Methoden anzuwenden, die eine osmotische Wasseraufnahme nicht anzeigen — und zwar:

1. Die Messung des nichtlösenden Raumes von Eiweißmolekülen einerseits — Eiweißionen andererseits.
2. Die Messung der Volumänderung des Gesamtsystems (Eiweiß + Wasser) bei der Ionisierung und Entionisierung.
3. Die Messung der Ionisierungs- und Entionisierungswärme.

Der nichtlösende Raum für ein indifferentes Kristalloid ist in der Lösung eines hydratisierten Kolloids größer als das Eigenvolumen des Kolloids, und zwar — etwas roh ausgedrückt — um das Volumen des Hydratationswassers. Es wurde nun der nichtlösende Raum in Serumalbuminlösung (lyophiles Protein) und Serumglobulinlösung (lyophobes Protein) nach der Methode der Gleichgewichtsdialyse gemessen. Hierbei wurde als indifferentes Kristalloid Glucose in einer so hohen Konzentration (15—30%) verwandt, daß, wie näher belegt wird, der sehr geringe Betrag durch Eiweiß adsorbierte Glucose die Bestimmung des nichtlösenden Raumes praktisch nicht mehr fälscht. Es ergibt sich nun, daß dieser nichtlösende Raum vom Ionisationsgrad des Proteins (zwischen pH 7,2 und 1,5) vollkommen unabhängig ist und für das Gramm Albumin 1 ccm, für das Gramm Globulin 1,3 ccm beträgt. Da das Kolloideigenvolumen für das Gramm etwa 0,7 ccm beträgt, hält sich die Größe des so bestimmten Hydratationsmantels auf 50% (Albumin) — 90% (Globulin) des Eigenvolumens. Dagegen zeigen die demonstrierten Kurven des osmotischen Drucks und der Viscosität — in denselben Versuchen gleichzeitig gemessen — die bekannte pH-Abhängigkeit. Eine in geeigneter Anordnung (bei variiertem Druck niedriger Albuminkonzentration) bestimmte und darum nach Einstein auf das Volumen der dispersen Phase umrechenbare Viscositätskurve ergibt ein Micellarvolumen für das Gramm Serumalbumin von 1,5 ccm am isoelektrischen Punkt und z. B. von 10,7 ccm am Viscositätsmaximum bei pH 2,5. Die Menge des Micellarwassers ist also offenbar aus osmotischen Gründen (Donnengleichgewicht) vom Ionisationsgrad des Proteins sehr abhängig und zum wenigsten bei stark ionisiertem Eiweiß außerordentlich viel größer als die des Hydratationswassers.

Nach der heute üblichen wissenschaftlichen Anschauung sollte man eine Volumkontraktion des Gesamtsystems (Eiweiß + Wasser) bei der Ionisierung erwarten, falls dieser Vorgang mit einer Hydratationssteigerung verbunden ist. Dieser Erwartung liegt die Auffassung zugrunde, daß Volumenkontraktion bzw. Dilatation ausschließlich durch Hydratation bzw. Dehydratation veranlaßt wird. Es wird an reichem Kurvenmaterial gezeigt, daß auch andere Faktoren (Beeinflussung der Kohäsion der Wasserteilchen?) nicht unerhebliche Änderungen des Gesamtvolumens der Lösung bewirken können. Doch gilt dies nur für hochkonzentrierte Lösungen starker Elektrolyte. Dagegen spielen, wie belegt wird, bei Eiweiß- und Aminosäurelösungen (ebenso Glycerin-, Glucose-, Äthylalkohollösungen) hervor bis zu 1 normaler Konzentration diese Faktoren keine Rolle. Man kann also infolgedessen in den benutzten Eiweiß- und Aminosäurelösungen ($1/5$ —1 n) die bei der Ionisierung

auftrtende Volumenänderung als einwandfreies Maß der Hydratationsänderung ansehen, die mit der Ionisierung verbunden sind. Es ergibt sich, daß die Ionisierung von isoelektrischem Albumin, Globulin, α -Alanin und Glykokoll durch Mischung mit Säure oder Lauge in einem geeigneten Dilatometer das Gesamtvolumen nicht verkleinert, sondern vergrößert. Die Volumzunahme bei Ionisierung einer Valenz ist für alle vier Stoffe fast gleich. Sie beträgt bei der Alkalinierung eines Millinormaläquivalents 18 bis 23 cmm, bei der Säureionisierung 7 bis 9 cmm. Falls man die untersuchten Stoffe wieder isoelektrisch macht, tritt eine neue Volumänderung ein. Ihr Betrag ist gerade so groß, daß die Summe der Volumänderung bei der Ionisierung und der nachfolgenden Entionisierung genau 21 cmm ausmacht. Dies aber ist die Volumerweiterung, die bei der Vereinigung eines Millimols H^- mit einem Millimol OH^- auftritt. Nun bildet sich bei der Ionisierung und nachfolgenden Entionisierung eines Millinormaläquivalents der genannten Elektrolyten tatsächlich ein Millimol Wasser entsprechend den Formulierungen

- A) 1. Ampholyt + H^- = Ampholyt'
- 2. Ampholyt' + OH^- = Ampholyt + H_2O
- B) 1. Ampholyt + OH^- = Ampholyt' + H_2O
- 2. Ampholyt' + H_2O + H^- = Ampholyt + H_2O .

Da die in diesem Ionisierungskreisprozeß auftretende Volumänderung von 21 cmm durch die Wasserbildung quantitativ erklärt ist, müssen sich die Ampholyten am Schluß in demselben Hydratationszustand befinden wie am Anfang, die bei der Ionisierung aufgetretenen Hydratationsänderungen also bei der Entionisierung rückgängig gemacht sein. Das ist bei Aminosäuren selbstverständlich, bei den Eiweißkörpern insofern bemerkenswert, als sie vielfach (Globulin) nach solchem Ionisierungskreisprozeß andere Löslichkeitsverhältnisse zeigen als vorher. Die geänderte Löslichkeit scheint demnach nicht auf einer Änderung der Globulinaffinität zum Wasser zu beruhen, sondern der einzelnen Globulinteilchen zueinander. Die Hydratationsänderungen bei der Ionisierung sind offenbar gering und darum schwer in ihrer Richtung zu beurteilen. Die Volumerweiterung bei der Ionisierung zeigt, daß das System bei diesem Vorgang dehydratisiert wird. Dieser Schluß ist nicht auf die einzelnen Ampholytteilchen zu übertragen. Bei der Ionisierung durch Säure verschwinden nämlich (entsprechend den oben gegebenen Formulierungen) H^- , bei der Ionisierung durch Alkali OH^- . Ihr Hydratwasser wird also frei. Dies genügt qualitativ und, wie näher ausgeführt wird, wahrscheinlich auch annähernd quantitativ zur Erklärung der mit der Ionisierung verbundenen Volumdilatation. Der Hydratationsgrad der Ampholytteilchen dürfte sich demnach auch bei der Ionisation nicht wesentlich ändern. Die etwaigen geringfügigen Änderungen müssen für 1 g Eiweiß ungefähr 10mal kleiner sein als für 1 g Aminosäure, da sie — beurteilt nach der Volumdilatation — gleich sind für das Normaläquivalent Eiweiß und Aminosäure, während das Äquivalentgewicht der Eiweißkörper ungefähr 10mal so groß ist wie das der Aminosäuren.

Für die thermodynamische Beurteilung liegen bereits die Daten von O. Meyerhof vor. Nach den Untersuchungen von Katz dürfte die Hydratationswärme ein annähernd quantitatives Maß für die Hydratation von Eiweißkörpern sein. Die Wärme bei der Ionisierung von Aminosäuren und Eiweißkörpern ist nun sehr gering, häufig Null. Dies spricht gegen das Auftreten irgendwie nennenswerten Hydratationsenergie bei diesem Vorgang, sogar wenn man diese Wärme ganz als Hydratationswärme auffassen will. Sie wird in Wirklichkeit aber allgemein als die Wärme der Reaktionen angesehen, die bei der Ionisierung zwischen den Amino- und Carboxylgruppen des Ampholyten und den zugeführten H^- und OH^- stattfinden. Genau wie die Volumänderung ist auch die Wärmetönung auf das ionisierte Normaläquivalent für Aminosäuren und Eiweißkörper gleich bzw. fast gleich. Thermochemie, Messung des nichtlösenden Raums und der Volumänderung zeigen in gleicher Weise auf das bestimmtste die Unabhängigkeit der Eiweißhydratation von der Ionisation und entziehen damit allen Hydratationserklärungen biologischer Arbeit den Boden. Die Gleichheit der Hydratationsverhältnisse bei hochmolekularen Proteinen und einfachen Aminosäuren weist den Eiweißkörpern genau wie in ihrem Dissoziationsmechanismus,

so auch in ihren Beziehungen zum Lösungsmittel eine Stelle unmittelbar neben den Aminosäuren zu. Eiweißionen verhalten sich dem Wasser gegenüber wie Riesenionen vom Typus der Aminosäuren.

Diskussion: Geh.-Rat Schenck, Prof. Rosemann, Prof. Krummacher, Prof. Ley, Prof. Fricke und der Redner.

4. Priv.-Doz. Dr. Langenbeck, Münster i. W., am Mittwoch, dem 30. Januar 1929, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes: „Über neue organische Katalysatoren.“

Als organische Katalysatoren werden Kohlenstoffverbindungen bezeichnet, die katalytisch wirksam sind und deren Konstitution, im Gegensatz zu denjenigen der Enzyme, verhältnismäßig einfach und bekannt ist. Vortr. bespricht die Untersuchungen von Willstätter, Warburg, Wieland, Kuhn u. a. über metallhaltige organische Katalysatoren, dann eigene Arbeiten über metallfreie Katalysen. Liebig fand im Jahre 1859, daß aliphatische Aldehyde in wäßriger Lösung das Dicyan glatt in Oxamid verwandeln, und entdeckte damit den ersten organischen Katalysator. Als Zwischenverbindung bei dieser Reaktion konnte jetzt ein kristalliner Stoff isoliert werden, der nach Analyse und Verhalten ein Oxalimino-mono-vinyläther ist. Damit stimmt überein, daß die Umsetzung nur mit solchen Aldehyden gelingt, die Enole zu bilden vermögen.

Diskussion: Geh.-Rat Schenck, Prof. Groß, Prof. Krummacher, Prof. Ott, Prof. Fricke, Dr. H. H. Weber und der Redner.

5. Prof. Dr. Ernst, Münster i. W., am Donnerstag, den 21. Februar 1929, abends 8.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes: „Über die Struktur des Pentaerythrits. Ein Beitrag zur Raumchemie des vierwertigen Kohlenstoffes.“

Durch Darlegung der von H. Mark und K. Weissenberg durchgeführten Strukturbestimmung der Pentaerythritkristalle¹⁾ wurde gezeigt, wie bei Kenntnis der Raumgruppe auf die Gestaltung des Pentaerythritmoleküls und dessen Kohlenstoffatome geschlossen werden kann. Die Entscheidung darüber, ob dem Molekül des Pentaerythrits bzw. einzelner seiner Kohlenstoffatome die pyramidale oder quadratisch-bisphenoidische Gestaltung zukommt, hängt wesentlich davon ab, welcher Kristallklasse die Pentaerythritkristalle zuzuordnen sind. Es sind im Verlauf der Entwicklung der Pentaerythritfrage auf Grund von morphologischen, pyroelektrischen, piezoelektrischen und röntgenographischen Untersuchungen die Klassen C_{4v} , C_4 und S_4 den Pentaerythritkristallen zugeschrieben worden, von welchen die beiden ersten eine pyramidale, die letzte eine quadratisch-bisphenoidische Gestaltung des Pentaerythritmoleküls bzw. einzelner seiner C-Atome bedingen.

Unter Heranziehung noch im Gange befindlicher, z. T. auch schon veröffentlichter morphologischer, optischer und röntgenographischer Untersuchungen an Pentaerythritkristallen durch H. Mark, G. v. Susich und E. Ernst¹⁾ wurde dargelegt, daß auch die zuletzt den Pentaerythritkristallen zugewiesene Kristallklasse S_4 nicht sicher feststeht. Es sind von den genannten Beobachtern an Pentaerythritkristallen, die auf verschiedene Weise gezüchtet worden sind, manche Erscheinungen angetroffen worden, die zwar teils für die Klasse S_4 , z. T. aber auch für C_4 sprechen. Andere Erscheinungen wieder lassen erkennen, daß man es bei den seither untersuchten Wachstumskörpern des Pentaerythrits nicht nur mit zwei, sondern, wie schon Schleede und Hettich vermutet haben, mit einer größeren Zahl von gesetzmäßig verwachsenen Individuen zu tun hat, die zusammen einen quadratischen Körper vortäuschen. Analoges morphologisches, optisches und röntgenographisches Verhalten der pseudoquadratischen, monoklinen, meist stark verzwilligt auftretenden Ferrocyanalkalum-kristalle machen es wahrscheinlich, daß auch die Einkristalle des Pentaerythrits einer niedrigsymmetrischen, einer rhombischen oder monoklinen Klasse zuzuordnen sind. Ein Entscheid über die Gestaltung des Moleküls des Pentaerythrits und seiner Kohlenstoffatome wird nur dann zu treffen sein, wenn es gelingt, Einkristalle dieser Substanz zu züchten und deren Kristallklasse einwandfrei festzustellen.

Diskussion: Geh.-Rat Schenck, Prof. Kratzer, Prof. Ott, Prof. Fricke und der Redner.

¹⁾ Zusammenfassende Literatur s. H. Mark u. G. v. Susich, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 69, 105—117 [1928].