

Untertitel „ein Lehrheft für den Unterricht und für die Praxis“ zur Selbstbelehrung dienen soll, gehört das Heft jedoch wegen der Unzulänglichkeit seines chemischen Teils nicht.

Gonell. [BB. 348.]

Otto Wenzels Adreßbuch und Warenverzeichnis der Chemischen Industrie des Deutschen Reichs. XVII. Ausgabe. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1930/31. RM. 50.—.

Der neue Verlag hat es sich angelegen sein lassen, den „Wenzel“, das seit mehr als 42 Jahren bestehende umfangreiche Adreßbuch, mit Aufwand von offenbar nicht unerheblichen Mitteln und Mühen zu verbessern und die zahlreichen Veränderungen, die sowohl im Firmenbestand wie im Warenverzeichnis seit der vorhergehenden Auflage eingetreten sind, zu berücksichtigen. Auch die Gruppeneinteilung sowie der fremdsprachliche Teil im Warenverzeichnis wurden verbessert. Die Einteilung des Stoffes ist, im ganzen genommen, beibehalten worden. Er gliedert sich in folgende vier Abschnitte: I. Firmenverzeichnis, alphabetisch, mit anschließendem Ortsregister; II. Warenverzeichnis (chemische Erzeugnisse und Rohstoffe) mit Sachregister, deutsch, englisch, französisch, spanisch und italienisch; III. Agenturen, Großhandlungen, Ex- und Importfirmen; IV. Anzeiger für Bedarfsartikel.

Bei dem Tempo, mit dem sich in dieser Zeit die Änderungen in unserer Wirtschaft mit Stärkung, Zusammenlegung usw. vollziehen, ist es kaum vermeidbar, daß sich in einem derartigen Buch, dessen Drucklegung langere Zeit in Anspruch nimmt, überholte Angaben in größerer Zahl finden, wie dies leider auch im neuesten „Wenzel“ der Fall ist. Der Verlag sollte daher den Käufern des Werkes etwa in Form des Abonnements in bestimmten Zeiträumen Nachtragsblätter mit den jeweils eintretenden Änderungen liefern. Scharf. [BB. 3].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

HAUPTVERSAMMLUNG WIEN 1931

Antrag des Vorstandes auf Satzungsänderung.

Der Vorstand hat beschlossen, dem Vorstandsrat auf der Hauptversammlung in Wien folgende Satzungsänderung vorzuschlagen.

In Satz 16, Abst. 2, der Satzung ist hinter dem Satz:

„Jedes Mitglied kann nur einem Bezirksverein angehören, und zwar in der Regel dem Bezirksverein, in dessen Bereich sein Wohnsitz liegt.“

einzufügen:

„Mitglieder, die außerhalb des Bereichs wohnen, können nur dann dem Bezirksverein zugerechnet werden, wenn sie ein besonderes Interesse hieran nachweisen. Die Entscheidung darüber, ob diese Voraussetzung vorliegt, obliegt dem Vorsitzenden des Hauptvereins auf Grund der Feststellungen der Geschäftsstelle.“

Begründung: Es wurde von einem Bezirksverein bei Mitgliedern des Hauptvereins, die außerhalb seines Bereichs ihren Wohnsitz haben, eine Mitgliederwerbung veranstaltet, die eine Erhöhung seines Mitgliederbestandes auf etwa das Dreifache zur Folge hatte.

Vorstand und Geschäftsführung sind der Ansicht, daß eine solche Werbung unzulässig ist, besitzen aber keine Handhabe in den Satzungen, diese zu untersagen. Es ist daher eine Satzungsänderung erforderlich, um diese Lücke in der Satzung zu beseitigen.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Braunschweig. In Erwiderung eines Besuches zahlreicher Clausthaler Herren bei einer Sitzung des Bezirksvereins Braunschweig wurde am 6. Februar im chemischen Institut der Bergakademie Clausthal eine Sitzung des Braunschweiger Bezirksvereins veranstaltet, an der etwa 30 Mitglieder und viele Clausthaler Professoren und Studierende teilnahmen.

Prof. Roth, Braunschweig: „Neuere thermochemische Untersuchungen von hüttenmännischem Interesse.“

Da fast alle Metalle durch thermische Prozesse gewonnen werden, sind exakte thermochemische Daten für die Metalle und viele Nichtmetalle zur Erkenntnis und Beeinflussung der metallurgischen Vorgänge notwendig. Meist handelt es sich dabei um Gleichgewichte, deren Temperaturabhängigkeit durch

Vorzeichen und Größe der Wärmetönungen regiert wird. In manchen Fällen war nach den bisherigen Messungen sogar das Vorzeichen unsicher; in sehr vielen anderen Fällen war die Größe der Wärmetönung nur ungenau bekannt. Vortr. führte aus, warum die anorganische Thermochemie lange vernachlässigt worden ist, und daß sie mit den uns jetzt zur Verfügung stehenden Methoden und Präparaten von Grund auf neu bearbeitet werden müßte. Für die Thermochemie der Metalle kommen hauptsächlich zwei Methoden in Frage: 1. Oxydation und thermische Dissoziation in der calorimetrischen Bombe, 2. Lösen von Metall und Metallverbindungen in Säuren. Die erste Methode gibt häufig mehrere Oxydstufen nebeneinander, was zu unüberwindlichen analytischen Schwierigkeiten führen kann, die zweite Methode bedingt, wenn es sich um Lösen von Erzen und Silikaten handelt, eine Calorimetrie bei hohen Temperaturen unter Benutzung sehr konzentrierter Säuren, was namentlich beim Auftreten von Gasentwicklung schwere Komplikationen mit sich bringt, so daß auf diesem Wege nur langsam Erfolge erzielt werden können. In einigen Fällen sind die Resultate der beiden Methoden vollkommen übereinstimmend, während die bisherigen Angaben stark schwanken. Die metallurgische Praxis kann mit den neuen Braunschweiger Zahlen die bei hüttenmännischen Vorgängen auftretenden Gleichgewichte besser erklären als mit den älteren Daten.

Das periodische System ist auch in der anorganischen Thermochemie ein sicherer Wegweiser.

An der lebhaften Diskussion nahmen Hüttenmänner und Mineralogen teil.

Bezirksverein Österreich. Sitzung am 11. Dezember 1930. Priv.-Doz. Dr. A. Dadié, Graz: „Der Ramaneffekt und seine Anwendung auf chemische Probleme.“

Außer den schon in dieser Zeitschrift (43, 800 [1930]) mitgeteilten Ergebnissen wird über eine „Kleinanordnung“ zur Aufnahme von Ramanpektronen an geringen Flüssigkeitsmengen ($2,5 \text{ cm}^3$) berichtet. Es werden Messungen an Methyl- und Äthylisonitril sowie an Blausäure zur Konstitutionsaufklärung dieser Körper ausgewertet. Der Ramanbefund zeigt, daß die nach der klassischen Strukturlehre möglichen Formeln $\text{RN}\equiv\text{C}$ bzw. $\text{RN}=\text{C}$ nicht zutreffend sein können, sondern daß eine dreifache Bindung zwischen N und C vorhanden ist; ein Ergebnis, das im Sinne der Oktettregel durch die Formel $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ wiedergegeben werden kann. Im Falle der Blausäure spricht das Ramanpektron für ein Gleichgewicht zwischen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ und $\text{H}-\text{N}=\text{C}$ mit einem geschätzten Anteil von etwa $\frac{1}{2}\%$ HNC .

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Brucki, Feigl, Redlich, Clemenc, Dadié.

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am Donnerstag, dem 15. Januar 1931, im „Haus der Technik“. Vorsitzender: Dr. E. B. Auerbach; Schriftführer: Dr. A. Busch. — Teilnehmerzahl: etwa 260.

Prof. Dr. M. Pirani, Berlin: „Einige physikalische und chemische Probleme der Lichterzeugung“ (mit Experimentalvortrag). Der Vortrag wird demnächst im Aufsatzteil dieser Zeitschrift erscheinen.

An der Aussprache beteiligten sich Dr. Auerbach, Dr. Busch und Dr. Kretzschmar sowie Vortr.

CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

Sitzung vom 3. Dezember 1930.

Prof. Dr. Ernst Berlin, Darmstadt: „Über die Verbrennung und Bildung von Brennstoffen.“

Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe vollzieht sich über eine Folge von Teilreaktionen, bei denen Zersetzung- und Spaltungsvorgänge mit Oxydationsprozessen abwechseln. Die Produkte dieser Reaktionen sind Kohlenoxyd und Wasserstoff, deren Verbrennung zu CO_2 bzw. H_2O die letzte Stufe eines jeden Verbrennungsvorganges darstellt. Die Spaltung des Moleküls beginnt mit Loslösung von Wasserstoff. Es entstehen radikalartige Bruchstücke, deren einfachste Glieder von Bonhoeffer und Haber, sowie Henry spektrographisch nachgewiesen worden sind. Die Oxydationsfähigkeit eines Kohlenwasserstoffes richtet sich nach dem Energiebedarf, der zur Abspaltung von Wasserstoff erforderlich ist. Die große

¹⁾ Über Ramaneffekt vgl. Dadié, diese Ztschr. 43, 800 [1930], und Kornfeld, ebenda 43, 393 [1930].

Verschiedenheit der Kohlenwasserstoffe von unterschiedlicher Struktur kommt zum Ausdruck in der Lage der Verbrennungsgrenzen. Der Verbrennungsbereich von Brennstoff-Luftgemischen erfährt durch Druckerhöhung eine bedeutende Erweiterung, zumal an der oberen Grenze. Mit abnehmendem Druck verengt sich der brennbare Bereich bis zu einem kritischen Zündungsdruck, der für die Stoffe verschiedener Konstitution mit zunehmender Oxydationsfähigkeit herabgedrückt wird. Dieses Verhalten der Kohlenwasserstoffe kommt in der Verbrennungskraftmaschine zum Ausdruck. Die Klopffestigkeit nimmt in folgender Reihenfolge ab: Aliphaten, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Hydroaromaten, Aromaten, Alkohole.

Die oxydationshemmende Wirkung der metallorganischen Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ wird auf den Einfluß des durch thermische Spaltung frei werdenden hochdisper sen Metalls zurückgeführt. Die Metalleilchen bewirken das Abreißen von Reaktionsketten, indem sie die Bildung von Peroxyden verhindern oder einmal gebildete Peroxyde zerstören. Oxyde der Metalle vermögen diese Oxydationshemmung nicht zu bewirken. Der gleiche hemmende Einfluß der metallorganischen Verbindungen wie auch der dispergierten Metalle ist an der Autoxydation des Benzaldehyds beobachtet worden. Die Autoxydation von Benzaldehyd wird durch kolloides Eisen gehemmt, durch gleichzeitige Anwesenheit von FeCl_2 wird der hemmende Einfluß aufgehoben.

Bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe, sei es durch Reduktion von Kohlenoxyd oder durch Kondensation von Acetylen und Äthylen, spielen sich ähnliche Spaltungsvorgänge ab wie bei den Verbrennungsprozessen. Die Tatsache, daß bei der Äthylenkondensation Cyclopentadien aufgefunden wird, ist ein Beweis dafür, daß diese Bildungsvorgänge sich aus Spaltungs- und Kondensationsreaktionen zusammensetzen. Bei der Kondensation des Acetylen und Äthylen entstehen Produkte, welche dem Steinkohlenteer sehr ähnlich sehen.

Zur Frage der Kohlebildung sind Versuche unternommen worden, welche sich mit der Inkohlung von Cellulose und Lignin befassen¹⁾.

Aussprache. Tropsch: Das Vorkommen von Kohlen mit Braunkohlencharakter in der Steinkohlenformation wird von den Anhängern der Theorie, daß Braunkohle und Steinkohle genetisch zusammenhängen, als eine der Hauptstützen betrachtet. Nimmt die vom Vortr. geäußerte Theorie bei der Steinkohle als Zwischenprodukte ebenfalls Huminsäuren an? (Wird vom Vortr. bejaht.)

Ferner wird darauf hingewiesen, daß die natürlichen Huminsäuren nach dem Erhitzen mit Alkali so verändert werden, daß sie im Gegensatz zu den nichtbehandelten Huminsäuren große Mengen Teer geben. —

Prof. Dr. E. Starkenstein, Prag: „Beziehungen der Eisenchemie zur Eisenbiologie.“

Die vom Vortr. geschaffene Einteilung der Eisenpräparate folgt chemischen Gesichtspunkten, läßt aber gleichzeitig ein vollkommenes Parallelgehen mit den biologischen Wirkungen nachweisen. Diese Einteilung trennt zunächst die anorganischen Eisenverbindungen von den organischen, wobei es nicht darauf ankommt, ob das Eisen einer Kohlenstoffverbindung angehört oder nicht, sondern ob das Eisen in anorganischer oder organischer Bindung, d. h. an C oder durch Vermittlung von N an C gebunden ist. Innerhalb der Eisenverbindungen mit anorganisch gebundenem Eisen werden die einfachen von den komplexen geschieden und auch der Begriff der komplexen Eisenverbindung nach den gewonnenen Erfahrungen schärfer definiert, als es bisher möglich war. Schließlich wird auf die Scheidung der Ferroverbindungen von den Ferriverbindungen in allen Gruppen Gewicht gelegt.

Eine pharmakologische Wirkung konnte nur mit den einfachen anorganischen Ferroverbindungen und den komplexen Verbindungen mit anorganisch gebundenem Eisen erzielt werden, während sich die einfachen Ferriverbindungen ebenso wie alle Verbindungen mit organisch gebundenem Eisen als wirkungslos erwiesen haben, daß also die Eisenwirkung keineswegs durch die Menge des zugeführten Fe bestimmt wird, sondern durch die Konstitution der betreffenden Eisen-

verbindung. Bei den Untersuchungen über das Schicksal des Eisens im Organismus ergab sich ein Kreislauf, wobei zunächst die Oxydation der Ferroverbindungen im Blute in eine Ferri-verbindung nachgewiesen werden konnte, die, voraussichtlich unter Zuhilfenahme der Aminosäuren der Eiweißkörper, in eine komplexe Eisenverbindung mit anorganisch gebundenem Eisen überführt wird. Diese Form ist jedoch nicht die wirksame, sondern dient dem Transporte des Eisens in die Zelle, wo es dann wieder zur Bildung freier Ferriionen kommt, die erst ihre pharmakologische Wirkung, in der Hauptsache wohl eine katalytische, entfalten. Zwischen den einfachen anorganischen Verbindungen und den komplexen organischen Eisenverbindungen bestehen in der hier skizzierten Richtung grund-sätzliche Unterschiede.

Um somit Eisen in wirksamer Form in den Kreislauf bringen zu können, muß es in Ferroform ins Blut gelangen, weil die Ferriverbindungen entweder wegen ihres kolloiden Charakters (sie sind im wesentlichen kolloidgeschütztes $\text{Fe}[\text{OH}]_3$) oder wegen ihres Eiweißfüllungsvermögens keine Transportform des Eisens in die Zelle darstellen. Die Ferroverbindungen, die jedoch nicht eiweißfällend wirken, sind der Umwandlung in die komplexe Ferrieiweißverbindung fähig.

Wege der großen Bedeutung, die somit der Bildung von Ferroverbindungen im Magen und Darm zukommt, wurden gesondert die Bedingungen der Lösungsmöglichkeit des metallischen Eisens zu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_{12}$ im salzauren Magensaft studiert, wobei sich für die Lösungskurven ein Überschuß von inetallichem Eisen als wichtig erwies. Weiter wurden die Bedingungen, unter denen im Organismus, im Magen und im Darm, sowie in den einzelnen Organen eine Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem erfolgt, genauer studiert. Diese Ergebnisse beruhen auf Untersuchungen des Vortr. und seiner Mitarbeiter Weden, Bauer, Klimesch, Johnne, Hendrych und Flögel.

Sitzung vom 13. Januar 1931.

Prof. Dr. Hüttig, Prag: „Das System Eisen(II)oxyd/Wasser und seine Übergänge zu dem System Eisen(III)oxyd/Wasser“ (nach Versuchen von H. Möldner, Prag).

Es werden zwei Reihen von Präparaten hergestellt. Die Reihe B entsteht durch Fällen von Ferrosalzlösungen mit Ammoniumhydroxyd und nachherige mehr oder minder weitgehende Oxydation mit dem Sauerstoff der Luft. Die Reihe C entsteht durch Fällen von wäßrigen Lösungen, welche Ferro- und Ferrisalz in verschiedenen Mischungsverhältnissen enthalten, mit Ammoniumhydroxyd. Diese Präparate werden im frischen und gealterten Zustande in bezug auf ihre isobaren Entwässerungskurven und ihr Debyeogramm untersucht, wobei sich das folgende Bild ergibt: Ferrohydroxyd ($= \text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\approx \text{Fe}[\text{OH}]_2$) ist eine streng stöchiometrisch konstituierte Verbindung von eigenem Kristallgittertypus und hat weiße Farbe. Bei einem Wasserdampfdruck von 10 mm gibt sie einen großen Teil ihres Wassers irreversibel zwischen 261 und 277° ab. Ein stabiles Existenzgebiet besitzt diese Verbindung nicht, das Gleichgewicht liegt vielmehr in der Richtung einer Oxydation des FeO unter gleichzeitiger Reduktion des H_2O .

Aus den Salzlösungen, bei welchen das Mengenverhältnis der Ionen $\text{Fe}^{++} : \text{Fe}^{+++} = 1 : 2$ ist, entsteht ein schwarzer Niederschlag, der aus Fe_3O_4 besteht und nur wenig (etwa 0,2 mol H_2O auf 1 mol Fe) H_2O festhält, welch letzteres bei der Entwässerung kontinuierlich abgegeben wird. Auch das Kristallgitter ist das des wasserfreien Minerals Magnetit. Die Alterung dieses Niederschlages besteht in einer immer weiter gehenden Lockerung und Ausstoßung des Wassers.

Die Niederschläge, deren Oxydationsstufe zwischen FeO und Fe_3O_4 liegen, sind Gemenge von kristallisierten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und kristallisierten Fe_3O_4 . In dieser Beziehung verhalten sich die Präparate der Reihen B und C untereinander gleich. Anders ist es bei den Niederschlägen, deren Oxydationsstufe zwischen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 liegt. Die Präparate der B-Reihe sind Gemische des kristallisierten Oxydes Fe_3O_4 und des kristallisierten Hydrates $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Goethit). Hingegen verhalten sich hier die Präparate der Reihe C wie Gemenge von kristallisierten Fe_3O_4 und amorphen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. —

Dangl, Wien (Firma Reichert): „Das Mikroskop im Dienste der Technik.“

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 43, 1018 [1930].