

Man sieht hieraus, daß die Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen immer zur Gipsbildung führt, wobei eine Zerstörung des Zementgefüges eintritt. Daß Reaktionen in obigem Sinne tatsächlich stattfinden müssen, geht aus der Tatsache hervor, daß bei der Einlagerung von Zementkörpern in Ammoniumsulfatlösungen nach kurzer Zeit ein deutlicher Geruch von Ammoniak auftritt. Bei der Einlagerung von Zementkörpern in Magnesiumsulfat- und Magnesiumchloridlösungen konnten die auftretenden weißen Ausblühungen als Magnesiumhydroxyd identifiziert werden.

Betrachtet man nun Reaktion 3, so ist das Auftreten einer starken Lauge ( $\text{NaOH}$ ) zu erkennen, die sich mit den Calciumaluminaten umzusetzen vermag. Die theoretisch zu erwartende stärkere Zerstörung der Tonerdezemente durch Natriumsulfatlösungen entspricht auch den gemachten Beobachtungen.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Würzburg, vom 24. bis 26. April 1931.

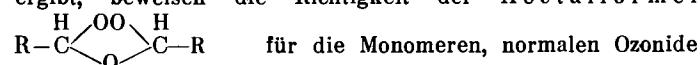
F. Seidel, Tübingen: „Über den Triacetylgeschigester.“ — R. Kuhn, Heidelberg: „Zur Kenntnis des Carotins“.

E. Lederer hat Carotinpräparate verschiedenen Ursprungs durch fraktionierte Adsorption sowie durch fraktionierte Fällung mit Jod in zwei Komponenten zerlegt<sup>1)</sup>. Die Reindarstellung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin, die Schmelzpunkte, die krystallographischen Eigenschaften, die lichtelektrisch photometrierten Absorptionsspektren, das Drehungsvermögen ( $\alpha$ -Carotin  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +380^\circ$  in Benzol;  $\beta$ -Carotin  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \pm 0^\circ$ ) und Farbreaktionen wurden beschrieben. — H. Brockmann hat seit Anfang Januar die Wachstumswirkung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin an A-vitaminfrei ernährten Ratten untersucht. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß  $\alpha$ -Carotin starke Wachstumswirkungen besitzt, daß aber keine Proportionalität zwischen optischer Aktivität und Wachstumswirkung der Präparate besteht. Die Untersuchung der Lebern mit Antimontrichlorid auf A-Vitamin ergab bei den mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carotin gefütterten Ratten bedeutende Unterschiede, deren Erklärung noch aussteht.

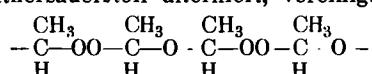
St. Goldschmidt, Karlsruhe: „Über reaktionsfähige Formen freier Radikale.“ —

A. Riecke, Erlangen: „Die Konstitution und Spaltung der Ozonide.“

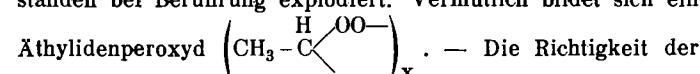
Vergleichende Untersuchungen an Ozoniden und Oxydalkylperoxyden, insbesondere refraktometrische Messungen, Aufnahme der Ultraviolettabsoption und Bestimmung des Parachorwertes, welcher das Vorhandensein eines 5-Ringes ergibt, beweisen die Richtigkeit der Acetalformel



einfacher Olefine. Das neben dem monomeren bei der Ozonisierung von Butylen entstehende zähflüssige, hochsiedende Ozonid ist nicht, wie Harries annahm, ein dimeres, sondern es sind, wie Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan, Benzol und Cineol ergaben, 6—8 Moleküle Butylenozonid in einem großen Ring, in welchem Peroxydgruppe mit Äthersauerstoff alterniert, vereinigt:



Eine bestimmte, einzige Molekülgröße wird nicht vorhanden sein, vielmehr ist es wahrscheinlich, daß eine Mischung verschiedener großer Moleküle vorliegt. — Die Spaltung der Ozonide ist ein stufenweiser hydrolytischer Abbau. Eine besondere Art von Spaltung erleidet das mehrfachmolekulare Butylenozonid beim längeren Erwärmen und Behandeln im Vakuum, indem es allmählich Acetaldehyd abspaltet und so reibungsempfindlich wird, daß es unter Umständen bei Berührung explodiert. Vermutlich bildet sich ein



<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 44, 465 [1931].

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. E. Lederer, Naturwiss. 19, 306 [17. Februar 1931]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 64 [17. März 1931].

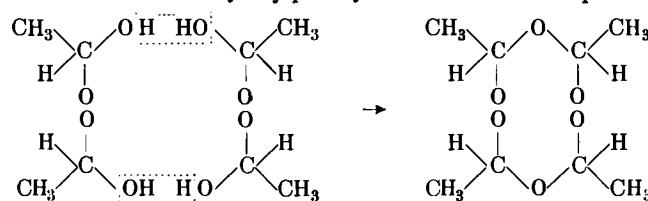
Es steht zu erwarten, daß die weitere Verfolgung der Korrosionsvorgänge auch zur Aufklärung des Abbindens und Erhärtens der Zemente beitragen wird.

#### Berichtigung.

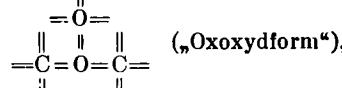
H. H. Franck und H. Heimann: „Die Darstellung des reinen Calcium- und Magnesiumcyanamids und das Gleichgewicht der Reaktionen  $\text{CaO}(\text{MgO}) + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CaCN}_2(\text{MgCN}_2) + \text{CO} + \text{H}_2$ .“ (44, 372 [1931].) Zu unserem Artikel ist nachzutragen, daß Versuche, aus Calciumcyanid und gasförmiger Blausäure reines Calciumcyanid darzustellen, von Herrn Dr. Heinrich Pineass ausgeführt worden sind (Cheni.-Ztg. 1922, 347), worauf uns der Verfasser aufmerksam macht.

H. H. Franck u. H. Heimann.

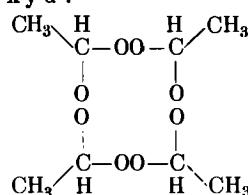
Anschauungen über Konstitution und Spaltung der Ozonide konnte schließlich durch Synthese eines dimeren Butylenozonids bewiesen werden. Diese Verbindung bildet sich aus Di-oxyäthylperoxyd durch Wasserabspaltung:



Es steht in allen seinen Eigenschaften zwischen dem monomeren und mehrfachmolekularen Butylenozonid, die man aus Butylen erhält. — Die Untersuchung des sogenannten Butylenoxozonids ergab, daß der Sauerstoff nicht in „Oxoxydform“ gebunden ist:



sondern als normaler, peroxydischer Sauerstoff wie im Acetonperoxyd oder anderen Alkylperoxyden. Das nach dem Harrieschen Verfahren gewonnene sogenannte Butylenoxozonid ist mit großer Wahrscheinlichkeit Tetraäthylidenperoxyd:



Diese Verbindung ist übrigens dem mehrfachmolekularen Butylenozonid recht ähnlich und ist wohl immer, wie aus der Analyse und dem Gehalt an aktivem Sauerstoff hervorgeht, als Beimengung in diesem enthalten. Wenn man aus dem synthetischen, dimeren Butylenozonid durch längeres Erwärmen Acetaldehyd abspaltet, geht es in eine Verbindung über, die in allen ihren Eigenschaften mit dem sogenannten Butylenoxozonid identisch ist, so daß also auch dieses synthetisch zugänglich ist. Die Struktur von Äthylidenperoxyden dürfte auch anderen in der Literatur beschriebenen Oxozoniden zukommen.

L. Reichel, Karlsruhe: „Über carboxylhaltige vegetabilische Gerbstoffe<sup>2)</sup>.“

Vegetabilische Gerbstoffe mit freien Carboxylgruppen zeichnen sich durch große Kondensationsfähigkeit aus. Von wesentlichem Einfluß auf die Kondensation (Phlobaphenbildung) ist die Wasserstoffionenkonzentration. Für die Gewinnung der Gerbstoffe ist deshalb die Ermittlung der pH-Werte von ganz besonderer Bedeutung. Aus wässrigen Blattauszügen mit pH-Werten, die sich im schwach sauren Gebiete bewegen, erhält man Produkte, die praktisch frei von Phlobaphenen sind. In den Blättern finden sich die Gerbstoffe nicht mit freien Säuregruppen vor, sondern diese werden im pflanzlichen Organismus unter Salzbildung neutralisiert. Als Salze wurden aus Blättern einstweilen der Eichengerbstoff, der Hundsrosengerbstoff und die Lindengerbstoffe isoliert. Von den Salzen ausgehend, gelang sodann bei den verschiedenen Gerbstoffen die Herstellung kristallisierter Acetyl-, Methyl- und

<sup>2)</sup> Naturwiss. 46, 952 [1930].

Carbäthoxyprodukte. Von diesen Produkten ist bis jetzt nur das kristallisierte Acetylprodukt des Eichengerbstoffes etwas näher untersucht. Demselben kommt auf Grund der Analyse die vorläufige Formel  $C_{48}H_{54}O_{30}$  zu. Aus Acetylbestimmungen geht hervor, daß sich im Gerbstoffmolekül 10–12 Hydroxylgruppen befinden werden. Demnach würde dem Eichengerbstoff selbst entweder die Formel  $C_{24}H_{28}O_{18}$  (M. G. = 604) oder  $C_{28}H_{34}O_{20}$  (M. G. = 690) zukommen. Die saure Spaltung des Acetylproduktes lieferte Ellagsäure und Phlobaphen.

L. Reichen, Karlsruhe: „Demonstration der neuen vereinfachten Halbmikroelementaranalyse“<sup>2a)</sup>. —

R. E. Schmidt, Elberfeld: „Aus dem Gebiete der Anthracinonchemie.“ — C. Schöpf, Darmstadt: „Die Säureumlagerungen der Morphinumalkaloide.“ —

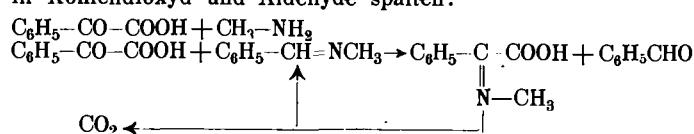
W. Hieber, Heidelberg: „Über Eisencarbonyl-Wasserstoff.“

Das koordinativ an Metall gebundene Kohlenoxyd, wie es in Metallcarbonylen homogenen oder heterogenen Bautyps vorliegt, unterscheidet sich durch seine Reaktionsfähigkeit prinzipiell vom gewöhnlichen, freien Kohlenoxyd. So ist es insbesondere durch auffallend leichte Oxydierbarkeit ausgezeichnet, die oft schon bei Ausschluß oxydierender Substanzen eintritt, sofern nur das entstehende  $CO_2$  gebunden wird. Sehr charakteristisch in dieser Hinsicht ist die Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls, die unter Carbonatbildung und ohne Wasserstoffentwicklung verläuft:  $Fe(CO)_5 + 2OH^- \rightarrow Fe(CO)_4H_2 + CO_3^{2-}$ . Die Abhängigkeit der Menge des so entstehenden „Eisencarbonylwasserstoffs“ von der Konzentration des Alkalies wird an Hand von Kurven näher dargelegt. Schließlich gelingt die Isolierung des äußerst zersetzbaren Hydrids durch Hochvakuumdestillation bei tiefen Temperaturen und damit seine Charakterisierung als definierte, flüchtige Schwermetall-Wasserstoff-Verbindung, die man nach ihren Eigenschaften (schwachgelbe Flüssigkeit, Schm. —68°) auch als „Pseudonickelcarbonyl“ bezeichnen kann, indem die Gruppe  $FeH_2$  sich als ein dem Ni ähnliches Pseudoatom verhält<sup>3)</sup>. Die Durchführung der Analyse der reinen Wasserstoffverbindung ist auf Grund ihrer Selbstzersetzung möglich:  $2Fe(CO)_4H_2 \rightarrow Fe(CO)_5 + Fe(CO)_3 + 2H_2$ , sowie mit Hilfe von Oxydationsreaktionen, wie der Dehydrierung zum (trimeren) Eisenteetracarbonyl. — Der Bildung des Eisencarbonylwasserstoffs kommt allgemein bei den Reaktionen der Eisencarbonyle eine entscheidende Rolle zu. So tritt er stets bei den Säurereaktionen der substituierten Eisencarbonyle auf, z. B.  $Fe_2(CO)_4A_x + 2H^+ \rightarrow Fe(CO)_4H_2 + Fe^{++} + xA$  ( $A$  = neutrales Molekül) oder  $2Fe(CO)_3A + 2H^+ \rightarrow Fe(CO)_4H_2 + Fe^{++} + 2CO + 2A$ . Die früher<sup>4)</sup> erwähnte Reduktion des CO bei derartigen Reaktionen erfolgt nur unter gewissen Bedingungen und erst sekundär bei weiterer Zersetzung des Hydrids, sofern dieselbe nicht quantitativ im genannten Sinne eintritt. —

K. Fischbeck, Tübingen: „Zur Deutung der Aktivierungswärme bei der Reduktion anorganischer Verbindungen.“ — W. Madelung, Freiburg i. Br.: „Neue Verbindungsklassen in der Reihe des Oxido-äthans und -äthylens.“ —

W. Langenbeck, Münster i. W.: „Organische Katalyse.“

$\alpha$ -Ketosäuren lassen sich mit primären Aminen katalytisch in Kohlendioxyd und Aldehyde spalten:



An diesem Beispiel ist es zum erstenmal gelungen, eine schrittweise Aktivierung zu erzielen, derart, daß aktivierende Gruppen in das Molekül des Katalysators eingeführt wurden und jeweils die aktivste Stufe als Ausgangspunkt für eine neue Aktivierung genommen wurde. Der bisher aktivste Katalysator ist das 5-Brom-3-amino-oxindol. Ein Molekül dieses Katalysators spaltet in den ersten 5 min bei 100° etwa 100 Moleküle Phenylglyoxylsäure. Auch die Gesamtleistung steigt um so

<sup>2a)</sup> Siehe L. Orthner und L. Reichen: Organisch-chemisches Praktikum, Verlag Chemie, Berlin 1929; Sonderprospekt der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein, München 1931.

<sup>3)</sup> Naturwiss. 19, 360 [1931].

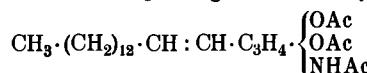
<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 560 [1928]; 63, 976 [1930].

mehr an, je aktiver der Katalysator ist. So spaltet 1 Mol Bromamino-oxindol insgesamt 220 Mol Ketosäure. Theoretisch ist diese Erscheinung als spezifische Aktivierung der Katalyse zu deuten, die Nebenreaktionen treten zurück. Die aktivierenden Gruppen brauchen nicht in unmittelbarer Nähe der aktiven Gruppe zu stehen, man kann daher zahlreiche aktivierende Gruppen im Molekül unterbringen. Bis jetzt spricht nichts gegen die Arbeitshypothese, daß die Wirkung der metallfreien Fermente auf dem Zusammenspiel von aktiven und aktivierenden Gruppen beruht. —

L. Orthner, Leverkusen: „Der Mechanismus der Kondensation von Formaldehyd zu Zuckern.“ —

E. Klein, Tübingen: „Über Sphingosin.“

Aus dem durch Ozonspaltung des Triacetylsphingosins



anfallenden, stickstoffhaltigen Spaltprodukt kann man durch Entacytylieren und Oxydieren mit Brom in schwach saurer wässriger Lösung eine bisher noch unbekannte, gut kristallisierte Dioxy-amino-buttersäure in einer Ausbeute von 40 bis 45% der Theorie erhalten. Die Säure gibt bei der Reduktion mit HJ im Bombenrohr  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure, so daß es sich um die  $\alpha$ -Amino- $\beta$ - $\gamma$ -dioxy-n-buttersäure,  $HOOC \cdot CHNH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ , handelt. Das Sphingosin besitzt demnach die Konstitution  $CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CH : CH \cdot CHNH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ . Es wird angenommen, daß das Sphingosin ein bei der Umwandlung von Zucker in Fett auftretendes, stabilisiertes Zwischenprodukt ist.

W. Schoeller, Berlin: „Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Hormonforschung“<sup>a)</sup>. — F. Knopf, Tübingen: „Oxydationen im Organismus.“ — E. Waldschmidt-Leitz, Prag: „Hydrolysen im Organismus“ (vgl. S. 573). —

K. E. Dorsch, Karlsruhe: „Über die elektrische Leitfähigkeit abbindender Zemente.“

Bekanntlich verhalten sich die verschiedenen Zemente gegenüber dem Angriff von Salzlösungen verschiedenartig. So nimmt die Widerstandsfähigkeit der Zemente z. B. gegen Sulfatsalzlösungen in folgender Reihe zu: Hochwertiger Portlandzement, gewöhnlicher Portlandzement, Eisenportlandzement, Hochofenzement, Tonerdezement. Vortr. zeigte an Hand von reichem Kurvenmaterial, daß eine analoge Reihe gefunden wird, wenn man die elektrische Leitfähigkeit dieser Zemente beim Abbinden und Erhärten untersucht. Es wurde mit einer verfeinerten Meßeinrichtung die Leitfähigkeit verschiedener Zemente in Abhängigkeit von der Temperatur und der Anmachwassermenge gemessen. Hierbei ergab sich eine Reihe von technisch wichtigen Folgerungen für die Verwendung und Verarbeitung von Zementen in Mörtel und Beton. Das Abbinden und Erhärten der Zemente ist nach diesen Untersuchungen ein unstetiger Vorgang, wie dies vom Vortr. schon früher durch viscosimetrische Messungen und von Nacken durch Dampfdruckmessungen bewiesen werden konnte.

H. W. Kohlschütter, Freiburg i. Br.: „Beitrag zur chemischen Morphologie.“

Bei der Erforschung solcher Stoffe, die nur als feste (kristallinische oder amorphe) Aggregate zugänglich sind, begrenzen sich heute vielfach konstitutionschemische und morphologische Methoden; es besteht jeweils die Frage, wie weit beide sich ergänzen und ineinander übergehen können. — Am Beispiel spontan gewachsener Polyoxymethylenfasern<sup>b)</sup> läßt sich anschaulich machen, daß die Verbindung von Erfahrungen im Gebiet molekulärer mit solchen im Gebiet sichtbarer Dimensionen besondere Untersuchungs- und Formulierungsweisen verlangt, weil der Stoff, aus dem sich das Aggregat (hier die Faser) aufbaut, während des Aggregationsprozesses Veränderungen durchmacht, deren Fortschritt Form und chemische Eigenschaften des Endproduktes regeln. Interessant ist im speziellen Zusammenhang die Umwandlung von festem Trioxymethylen zu festem hochpolymerem Polyoxymethylen; sie geschieht im Wirkungsbereich des Kristalls, in einer ihm unmittelbar anliegenden Schicht der Gasphase und gehört in die Klasse derjenigen Kristallreaktionen, die nicht ganz so

<sup>a)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

<sup>b)</sup> Vgl. LIEBIGS Ann. 482, 75 [1930].

streng örtlich gebunden sind, wie etwa eine polymorphe Umwandlung, wo das Gitter umklappt. — Analog zur Bildung der Polyoxymethylenfasern erscheint auch der Chemismus der Metallfaserbildung bei der Reduktion von Silbersulfid („Haarsilber“) als ein empfindlich abgestimmtes System von Einzelprozessen (Passivierungs-Keimbildungsvorgängen usw.).

R. Signer, Freiburg i. Br.: „Über polymere Kieselsäureester und polymere Kieseläuren.“ — K. Ziegler, Heidelberg: „Alkalimetalladditionen an Butylenderivate.“ —

A. Stock, Karlsruhe: „Zur Bestimmung kleinsten Quecksilbermengen.“

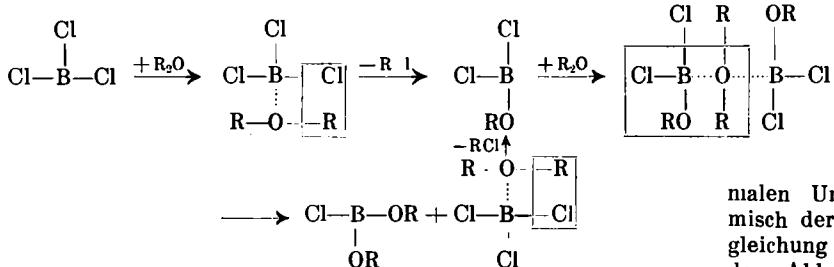
Vortr. berichtet über die in seinem Institut neuerdings mit den Herren Lux, Cucuel und Gerstner ausgeführten Untersuchungen auf dem Gebiete kleinsten Quecksilbermengen, über die aus einem von Bodnár und Szép angegebenen Verfahren entwickelte mikrometrische quantitative Bestimmung des Quecksilbers bis hinab zu Mengen von 0,01 γ, über die überraschende Verbreitung des Quecksilbers in vielen Reagenzien und über den Quecksilbergehalt von Lebensmitteln und Bodenproben, auf den kürzlich Borinski hingewiesen hat. Der Inhalt des Vortrages ist teilweise in dieser Zeitschrift<sup>a)</sup> veröffentlicht, teilweise in den „Naturwissenschaften“ erschienen<sup>sa)</sup>.

E. Pohl and, Gießen: „Bestimmung physikalischer Konstanten des Borbromids.“

Der Vortrag gibt einen Ausschnitt aus einer begonnenen Arbeitsreihe zur Kenntnis der Nichtmetallhalogenverbindungen. Die Struktur- und Bindungsverhältnisse der Borhalogenide sollen am Beispiel des Borbromids aufgeklärt werden. Die Messung physikalischer Konstanten ist bei der großen Reaktionsfähigkeit des Borbromids nur unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit möglich; es werden für die Bestimmung der Dichte, des Brechungsindex und der Kristallklasse Apparate vorgeführt, die im Anschluß an eine Stock'sche Hochvakuum-Apparatur ein einwandfreies Messen bzw. Beobachten gestatten. In bezug auf apparative Einzelheiten wird auf die in der Zeitschrift für anorg. u. allgem. Chemie erscheinende Originalarbeit verwiesen. — Aus den Dichtebestimmungen der flüssigen und der verfestigten Substanz werden die entsprechenden Molekularvolumina ermittelt, nach einer von Walden angegebenen Beziehung wird die Oberflächenspannung berechnet und daraus nach Sugden der Parachor des Borbromids und der Atom-Parachor des Bors bestimmt. Die Messung des Brechungsindex wird in bezug auf molekulare Refraktion und Dispersion ausgewertet, sie gestattet außerdem Rückschlüsse auf die Polarisierbarkeit des Moleküls und auf die Dielektrizitätskonstante. Aus der Beobachtung des Kristallwachstums, das photographisch festgelegt wurde, und aus der Doppelbrechung wird das hexagonale System für das Borbromid wahrscheinlich gemacht. Die Bestimmungen der Kristallstruktur und der Dichte der verfestigten Substanz sind als Vorarbeiten für die röntgenographische Untersuchung erfolgt, über die Untersuchung selbst wird in der Zeitschrift für Kristallographie berichtet werden.

E. Wiberg, Karlsruhe: „Über den Reaktionsverlauf von Substitutionen am Borchlorid.“

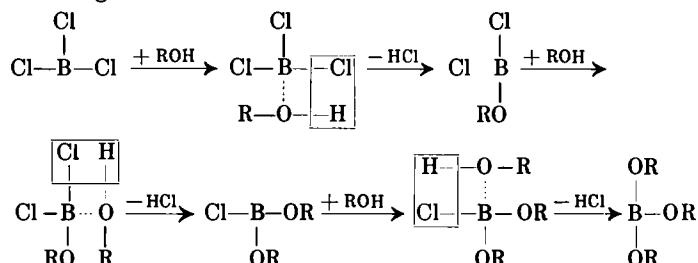
Alkohole und Äther wirken auf Borchlorid unter Chlorsubstitution ein. Die experimentelle Verfolgung des Reaktionsverlaufes zeigte, daß die Substitution in Stufen erfolgt und über die Zwischenstufe von Additionsverbindungen hinweg vor sich geht. — Die Einwirkung von Äther, die zur Substitution von zwei Chloratomen des Borchlorids führt, verläuft nach folgendem Reaktionsschema:



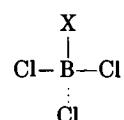
<sup>a)</sup> 44, 200 [1931].

<sup>sa)</sup> Naturwiss. 19, 499 [1931].

Alle Zwischenprodukte konnten isoliert und charakterisiert werden. — Die Einwirkung von Alkohol, deren Endergebnis die Bildung von Borsäuretrialkylestern ist, vollzieht sich gemäß folgendem Reaktionsschema:



Hier konnten nur die Substitutionsprodukte, nicht jedoch die Additionsverbindungen gefaßt werden. Daß aber auch hier die Substitution der Chloratome durch Alkoxygruppen über Additionsverbindungen hinweg erfolgt, geht daraus hervor, daß diese Substitution unverbleibt, sobald man vor der Einwirkung des Alkohols die vierte Koordinationsstelle des Bors durch eine Verbindung X besetzt:



und damit die Möglichkeit zur Bildung einer Additionsverbindung aus Borchlorid unterbindet. — Nähere Einzelheiten folgen an anderer Stelle. —

G. M. Schwab (gemeinsam mit W. Brennecke), München: „Zur Messung von Adsorptionswärmen.“

Außer dem normalen Abfall der Adsorptionswärme von Gasen an Katalysatoren bei steigender Belegungsdichte, der durch das Vorhandensein aktiver Zentren in der Oberfläche erklärbar ist, haben mehrere Autoren bei sehr kleiner Belegungsdichte einen Anstieg der Adsorptionswärme bis zu einem Maximum beobachtet. Die Taylor'sche Deutung dieses Befundes dahin, daß an den aktiven Zentren die an sich große Adsorptionswärme nicht ganz frei wird, sondern zur Aktivierung (Dissoziation) des Adsorbats dient, hat eine große Rolle in der Theorie der heterogenen Katalyse gespielt. Sie ist aber, wie Herzfeld zeigte, dem thermodynamischen Bedenken ausgesetzt, daß dann der Aktivierungsvorgang keinen Beitrag zur freien Energie des Gesamtverganges stellt. Wir haben daher in analoger Versuchsanordnung (Vakuumcalorimeter mit Widerstandsthermometer) die Adsorption von Wasserstoff an aktivem Kupfer untersucht. Es zeigt sich, daß die überraschend geringe Wärmeleitfähigkeit des aktivierten Metalls (Smoluchowski) zu zwei Fehlerquellen führt: Erstens besitzt das stromdurchflossene Widerstandsthermometer eine gewisse Übertemperatur über das Calorimeter, die bei kleinen Drucken wegen der Druckabhängigkeit des Wärmeübergangs bei Gaszutritt zurückgeht und so einen negativen Anteil der Adsorptionswärme vortäuscht. Dies konnte durch Messungen mit Helium und durch Variation der räumlichen Anordnung direkt gezeigt werden. Zweitens gelangen sehr kleine Energiezuflüsse (wie sie bei der Adsorption der geringen ersten Gasmengen auftreten) bei geringen Gasdrücken überhaupt nicht in meßbarem Umfang ans Thermometer, wie durch elektrische Inneneichung nachgewiesen wurde. Beide Effekte erklären die mit unserer Anordnung gemessenen Maxima der Adsorptionswärme. Es bleibt von Fall zu Fall zu diskutieren, inwieweit solche Fehlerquellen überhaupt derartige Messungen verfälscht haben können. —

A. Koenig, Karlsruhe: „Der Abbau des Ammoniaks als Stufenreaktion.“

Die Zersetzung des Ammoniaks durch Elektronenstoß im Glimmstrom oder durch Absorption ultravioletter Strahlung liefert zwar unter normalen Umständen praktisch nur das stöchiometrische Gemisch der Elementargase gemäß der summarischen Reaktionsgleichung  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ , doch geht in beiden Fällen der Abbau des Ammoniakmoleküls stufenweise vor sich, wodurch es möglich ist, daß sich als Zwischenprodukt des NH<sub>3</sub>-Zerfalls Hydrazin bildet, das entweder durch Ver-

einigung zweier NH<sub>2</sub>-Reste oder wahrscheinlicher durch Anlagerung eines NH an unzersetzes NH<sub>3</sub> entsteht. Die Elektrisierung von unter Rückfluß siedendem reinen Ammoniak im Siemensrohr lieferte besonders bei kleiner elektrischer Leistung (etwa 0,1 W pro Kubikzentimeter Entladungsraum) recht hohe „Stoffausbeuten“; es wurden 61—94% des zersetzen Ammoniaks als Hydrazin erhalten, d. h. von den beiden Reaktionen  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  und  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$  überwog die zweite. Die Ausbeuten, bezogen auf die aufgewandte elektrische Energie (Leistungsmessung am Siemensrohr calorimetrisch), waren dagegen sehr klein, nur etwa 1 g N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/kWh. Bei der photochemischen Ammoniakzersetzung durch die ultraviolette Strahlung eines kondensierten Zinkfunkens wurde unter Benutzung verschiedener Bestrahlungsapparaturen die Bildung von Hydrazin durch jodometrische Titration nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Im allgemeinen bleibt die Stoffausbeute klein, weil auch das Hydrazin photochemisch zerstört wird, doch gelang es, bei wiederholter Destillation einer kleinen Menge flüssigen NH<sub>3</sub> unter mehrständiger Bestrahlung des strömenden Dampfes so viel N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> anzureichern, daß es durch Fällung mit CS<sub>2</sub> als Dithiocarbazid NH<sub>2</sub>NHCS<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> und Mikroschmelzpunktsbestimmung sicher identifiziert werden konnte. —

W. Kuhn, Karlsruhe: „Optisch aktives Verhalten von einfachen und zusammengesetzten (überlagerten) Absorptionsbanden.“ —

### Hauptversammlung der österreichischen Sektion des Internationalen Vereins der Leder-Industrie-Chemiker.

Wien, 3. Juni 1931.

Vorsitzender: Prof. Ing. Fasol.

Hofrat Univ.-Prof. Dr. I. Zellner, Wien: „Zur Kenntnis der Nichtgerbstoffe.“

Die Inhaltsstoffe der Rinden sind vom pflanzentechnischen Standpunkt aus noch wenig bekannt. Im Verlauf von sieben Jahren hat Vortr. 26 Rinden auf alle in ihnen vorhandenen Stoffe untersucht, wobei er sich hauptsächlich mit den Rinden der Waldbäume befaßte. An Fettsäuren finden sich Palmitinsäure, Stearinäure und Arachinsäure. Flüssige Fettsäuren finden sich nur in der Linde, die ja bekanntlich statt der Kohlehydrate Fett speichert. An Unverseifbarem finden sich die Stearine, Harzalkohole. Für den Praktiker von besonderem Interesse sind die Stoffe, die in das Extrakt übergehen. Hier findet sich Invertzucker, je nach dem Alter der Rinde, in schwankenden Mengen, im Durchschnitt etwa 3 bis 4% auf Trockenrindensubstanz berechnet. Doch kann der Gehalt an Invertzucker auch bis auf  $\frac{1}{10}\%$  sinken. Ferner kommen in Frage wasserlösliche Pentosane vom Pektintypus. Ob eine völlige Analogie mit dem Pektin vorliegt, kann Vortr. noch nicht feststellen. Das Studium der Gerbstoffe dürfte sich erfolgreich von den Phlobaphenen aus beginnen lassen, doch ist die Reindarstellung schwierig, immerhin ist Vortr. bereits die Methylierung gelungen. —

Prof. Dr. H. Reichel, Wien: „Zur Milzbrandfrage.“

Zweifellos ist der Transport von infizierten Häuten und Fellen die stärkste Quelle für die Infektion, und hier sind neben Belehrung vor allem Schutzkleider erforderlich. Die Desinfektion von Häuten und Fellen hat sich als zu kostspielig und zu schwierig erwiesen, man kann sich höchstens auf die Desinfektion der gefährdeten Teile beschränken. Müsse-meyer hat versucht, mit Hilfe einer Präzipitationsreaktion die gefährdeten Stücke festzustellen, und es schien damit die Frage der Massenuntersuchung gelöst. Nach Einführung dieser Untersuchungsmethode hat die Einschleppung von Milzbrand sehr abgenommen, da die Industrie Häute verdächtiger Provenienz nicht mehr annahm. —

Prof. Kubelka, Brünn: „Bestimmung der freien Säuren im Leder.“ — Prof. Ing. Th. Fasol, Wien: „Untersuchungen an Gerbstoffen und gerbstoffhaltigen Lösungen.“ —

Dozent Dr. L. Pollak, Aussig: „Einfluß der chemischen und physikalischen Beschaffenheit auf die gerbenden Eigenschaften synthetischer Gerbstoffe.“

Der leitende Gedanke bei der Herstellung brauchbarer synthetischer Gerbstoffe muß die Bildung eines möglichst

großen Moleküls bei gleichzeitiger guter Wasserlöslichkeit sein. Letztere wird meist durch salzbildende Gruppen, gewöhnlich die Sulfogruppe, erzielt. Für die gerbenden Eigenschaften ist es von Vorteil, wenn nicht nur vollkommen lösliche Körper vorliegen, sondern es sollen, ähnlich wie bei den pflanzlichen Gerbstoffen, neben den leichtlöslichen Anteilen auch schwerlösliche vorhanden sein, welche durch die löslichen Anteile peptisiert und in Lösung gehalten werden. Solche synthetischen Gerbstoffe werden nicht nur gerben, sondern auch das Leder füllen. Mit einem Hinweis auf die Untersuchungen Wolesenskys vom Bureau of Standards in Washington, welcher A-Synthane (direkte Kondensation zu löslichen Produkten nach Stiasny) und B-Synthane (Darstellung unlöslicher Harze und nachträgliche Sulfurierung) unterscheidet, wird entwickelt, daß letztere wohl ein größeres Molekül erwarten lassen, wenn es gelingen würde, den sulfurierenden Abbau gleichmäßig zu bewerkstelligen, was jedoch schwierig ist. Es wird auf die Arbeiten von Meunier und Gastellu hingewiesen und auf leicht- und auf schwerlösliche Verbindungen mit Gerbstoffcharakter, die nach dem D. R. P. 344 033 von J. R. Zink aus Polyoxybenzolen und Formaldehyd hergestellt werden können. Schließlich wurde an Hand der alten Versuche von Schiff und an Hand von Arbeiten Heinr. Bergmanns auf Zusammenhänge der gerbenden Eigenschaften mit der Anzahl der im Molekül enthaltenen Benzolkerne und Beeinflussung dieser Eigenschaften durch bestimmte Gruppen hingewiesen. —

Prof. Dr. Bergmann, Dresden: „Die Bildung der Phlobaphene.“

Die kristallisierten Katechine teilen mit einer ganzen Gruppe von pflanzlichen Gerbstoffen die Neigung, in höhermolekulare, schwerlösliche Stoffe, Phlobaphene, Gerbstoffrote, überzugehen. Über die Natur der Phlobaphene und ihren Bildungsvorgang weiß man so gut wie nichts Sichereres. Anderseits spielen sie in der Technik der Gerbstoffe eine sehr bedeutende Rolle. Deshalb untersuchte Vortr. gemeinsam mit Georgi Pojarlieff die Frage, welcher Strukturanteil der Katechine für die Bildung der Phlobaphene verantwortlich ist. Durch Vergleich der Säureempfindlichkeit des  $\gamma$ -Pyrans, ferner des Glucals und des Hydroglucals sowie des Traubenzuckers, der sich nach neueren Anschauungen auch von einem Pyran ableitet, wird der Schluß gezogen, daß die charakteristische Neigung der Katechine zur Phlobaphenbildung in saurem Medium auf die gleichzeitige Anwesenheit von Doppelbindung des Pyranringes und Hydroxylen zurückzuführen ist, also auf der gleichzeitigen Anwesenheit bestimmter Strukturelemente basiert. Zugleich sind durch diese Feststellungen die Katechin-gerbstoffe in enge strukturchemische Beziehung zu Gliedern einer anderen großen Gruppe von Naturstoffen, den Zuckern, gebracht. —

Ing. W. Vaskovich, Wien: „Die Gerbextrakte der letzten Jahre.“

Der Stand der Extraktindustrie bildet einen direkten Maßstab für die Rationalisierung. Vortr. hat auf Grund zahlreicher Untersuchungen den Gehalt an Gerbstoffen und Nichtgerbstoffen der wichtigsten Extrakte im Durchschnitt ermittelt. —

Ing. W. Schindler, Rannersdorf, Wien: „Über das Bodenkörpersgesetz.“

Die von Ostwald hervorgehobene Tatsache, daß nicht nur die Menge des dispergierten Stoffes, sondern auch die Eigenschaften der erhaltenen Dispersionen von der Bodenkörpermengen abhängig sind, verdienen vom gerbereichemischen Standpunkt besondere Beachtung. Die gerberische Wirkung eines Systems ist nämlich weitgehend von dessen Dispersität und Koagulierbarkeit abhängig, gleichgültig, ob es sich um den eigentlichen Gerbungsvorgang oder um Färbung und Fettung handelt. Die Erkenntnisse Ostwalds gelten nicht nur für kolloide Systeme, sondern auch für „grobe“ Emulsionen und Suspensionen, wie Vortr. an Beispielen zeigt, ebenso für die gerbereichemisch wichtigen Quellungsvorgänge. —

K. Klauner, Rannersdorf, Wien: „Mikromethoden in der Gerbereichemie.“

Bei der Analyse der Beizen und der Appreturen werden die Tüpfelreaktionen nach Feigl eine große Rolle spielen. Für die Lederindustrie werden noch besonders die Halbmikromethoden in Frage kommen, und es wird mit Hilfe der Mikro-