

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Der 4. nordische Chemikerkongreß in Oslo.

Oslo, 27. bis 30. Juni 1932.

I. Sektion für anorganische, physikalische und Elektrochemie.

Aug. U p m a r k , Lund: „Der Zusammenhang zwischen dem Atombau und dem Atomgewicht.“

Vorfr. beschreibt die von ihm entwickelte, von der R u t h e r f o r d - B o h r s c h e n wesentlich abweichende Theorie des Atombaus. Der Kern der Atome besteht in der Hauptsache aus positiver Elektrizität und ist bei H und He einfach, bei den übrigen Atomen in der Regel aus H- und He-Kernen zusammengesetzt. Öfters sind im Kern auch Elektronen vorhanden. Im Zentrum des Kerns befindet sich entweder ein H- oder ein He-Atom oder ein Elektron. Um dieses Zentrum gruppieren sich dann die Kernteilchen in einfachen Schichten von abwechselnd 6 bzw. 8 (8 bzw. 6) oder, besonders wenn im Zentrum ein He-Kern vorhanden ist, von abwechselnd 12 bzw. 14 (14 bzw. 12) Teilchen. — Die Gesamtmasse der Elektronen ist der der Kernteilchen gleich. Die Elektronen rotieren nicht um den Kern, sondern nehmen im Gleichgewichtszustand stationäre Stellungen ein. Sie gruppieren sich um den Kern in Komplexen, welche beim H-Atom aus einer einfachen Schicht, bei den anderen Atomen aus zwei oder mehreren einfachen Schichten bestehen. Die Anzahl der Elektronen in jedem vollständigen Komplex wird nach der Formel $n = 6z + a$ berechnet, wo z die Atomnummer und a eine Konstante bedeutet, welche entweder 0 oder eine kleine gerade, negative oder positive Zahl ist. Der innere Komplex hat öfters mehr Elektronen als die übrigen. Der Überschuß, welcher gewöhnlich 12 oder 14 Elektronen ausmacht, kann zu den Kernelektronen gerechnet werden. Der äußerste Komplex ist meistens unvollständig. Deren äußere vollständige Schicht hat bei chemisch aktiven Elementen in den meisten Fällen sechs zu einem Oktaeder geordnete Elektronen. Um diesen Oktaeder sind die Valenzelektronen gruppiert, deren Anzahl höchstens acht ist. — Nach dem Gesetz der elektrischen Spitzenwirkung nehmen die Elektronen und der Kern elektrische Ladungen aus der Umgebung auf. Bei den sämtlichen Atomen, mit Ausnahme des Wasserstoffs, kann man zwei Teile der Elektronsphäre unterscheiden: den äußeren Teil, in welchem die Elektronen mit positiver Elektrizität geladen sind, und den inneren Teil — die Röntgensphäre — in welchem die Ladung der Elektronen wie bei dem Kern aus negativer Elektrizität besteht. Die beiden Ladungen sind einander gleich. Die Ladungen beeinflussen das Atomgewicht, welches nach der Formel

$$A = 0,006975 \cdot N + 0,0011 \cdot (n_0 + 0,64 n)$$

berechnet werden kann. N ist die Anzahl der Wasserstoffatome, aus welchen das Atom direkt oder indirekt aufgebaut ist. n_0 die Anzahl der Elektronen im äußersten Komplex und $n = 6z + a$. Der Ausdruck $0,0011 \cdot (n_0 + 0,64 n)$ ist der Teil des Atomgewichtes, welcher der Feldladung des Atoms entspricht. Für $n_0 = 1$ kann die Formel nicht ohne weiteres benutzt werden. Für Helium wurde nach der angegebenen Formel ein Atomgewicht von 4,00216 berechnet. A s t o n hat dafür spektrographisch $A = 4,00216 \pm 0,00040$ gefunden. —

Einar J. S a l m i , Abo: „Die Vorausberechnung der k_s -Werte bei der sauren Hydrolyse der aliphatischen Ester mit Hilfe der Estertypen und der Aktionskoeffizienten der Substituenten.“ —

Kai O. Petersen, Uppsala: „Der Einfluß der elektrischen Ladung auf die Sedimentierung in der Ultrazentrifuge.“

Vorfr. hat bei seinen Untersuchungen über das Stabilitätsgebiet der Proteinstoffe versucht, festzustellen, in welchem Maße die elektrische Ladung der Teilchen die Sedimentierung in der Ultrazentrifuge beeinflußt und unter welchen Bedingungen von diesem Einfluß abgesehen werden kann. Einstweilen konnte festgestellt werden, daß bei konstanter Proteinkonzentration der Lösung die spezifische Sedimentationskonstante der Proteinkationen mit dem steigenden Basenzusatz sinkt, um danach dem Erreichen eines bestimmten Minimums beim fortgesetzten Basen- oder Salzzusatz wieder anzuwachsen. — Die Theorie über den Einfluß der elektrischen Ladung auf die Sedimentierung ist von S m o l u c h o w s k i , The S v e d b e r g

und T i s e l i u s behandelt worden. Die Versuchsergebnisse des Verfassers stimmen im großen ganzen mit der von T i s e l i u s hergeleiteten Formel überein. —

Arne T i s e l i u s , Uppsala: „Messungen der Elektrophorese der Proteinstoffe.“

Es wurden quantitative Messungen der Elektrophorese bei einer Anzahl von Proteinstoffen in Pufferlösungen von variierender pH ausgeführt, wobei die Grenzflächenmethode zur Anwendung kam. Die Bewegungen der Grenzflächen wurden im durch Chlor und Brom filtrierten Quecksilberlampenlicht photographiert und die erhaltenen Photographien mikrophotometrisch gemessen. Die Fehlerquellen der Methode wurden eingehend studiert. Der Einfluß der Elektrolyse wurde durch Anwendung reversibler Elektroden eliminiert. Als die wichtigsten Fehlerquellen verbleiben dann die durch Konvektionsströme verursachte Erwärmung und die Deformation der Grenzflächen während der Wanderung infolge des Unterschiedes in dem Leitungsvermögen der Proteinlösung und der übergeschichteten Pufferlösung (Grenzflächenanomalien). — Durch Belastungsversuche mit verschieden starken Wechselströmen konnte der Erwärmungseffekt für sich studiert werden. Auf diese Weise konnte die obere Grenze für die Belastung des Apparates ermittelt und die höchste Spannung bestimmt werden, welche für jedes gegebene Leitungsvermögen der Lösungen zulässig ist. Es ist von Wichtigkeit, bei den Messungen der Elektrophorese möglichst hohe Spannung zu benutzen, da viele Proteine bedeutende Diffusion zeigen. — Die Grenzflächenanomalien wurden auf eine ähnliche Weise studiert und konnten durch genügenden Salzzusatz weggelimitiert werden. — Bei der Beachtung der beschriebenen Vorsichtsmaßregeln konnten einheitliche reine Proteine quantitativ bestimmt werden. Es wurden u. a. die Werte für deren iso-elektrische Punkte in den Pufferlösungen gemessen. Die Ergebnisse der Messungen der Elektrophorese von Proteingemischen gestatten Schlüsse auf die chemische Reinheit und Einheitlichkeit der Proteine. Die Methode wurde mit Erfolg bei der Fraktionierung der Eiweißstoffe benutzt. —

Leif T h r o n s t a d , Trondheim: „Die Anwendbarkeit der polarisationsoptischen Methode zur Untersuchung der dünnen Oberflächenschichten auf Metallen.“

Vorfr. weist auf die Bedeutung der Kenntnis der Eigenschaften der Oberflächenschicht von Metallen hin und gibt als eine geeignete Methode zur Untersuchung solcher Schichten die Untersuchung des von der Metalloberfläche reflektierten polarisierten Lichtes an. Die Bestimmung der relativen Phasenverschiebung Δ und der relativen Amplitudenschwankung Ψ wird beschrieben. Die Zusammenhänge zwischen den gemessenen Δ und Ψ und den Eigenschaften der Oberflächenschichten werden besprochen. —

Einar B i l l m a n n und Andreas K l i t , Kopenhagen: „Untersuchungen über die Kristallkernbildung.“

Vorfr. untersuchte die Verhältnisse bei der Kristallkernbildung der drei Modifikationen der Allozimtsäure und des Piperonals und schließt auf Grund der Ergebnisse auf eine Polymorphie bei den drei Modifikationen der Allozimtsäure. Die Annahme einer besonderen Art der Isomerie ist nicht notwendig. —

Kai Julius P e d e r s e n , Kopenhagen: „Einige Anmerkungen über die Dissoziation der Pseudosäuren.“

Vorfr. kommt zu dem Ergebnis, daß die Pseudosäuren nicht als „falsche“ Säuren zu betrachten sind, sondern nur unrichtige Stärkekonstanten aufweisen. Es besteht kein prinzipieller Unterschied im Säurecharakter zwischen den Pseudo- und den Aciformen. Die Pseudoform ist nur eine viel schwächere echte Säure als die Aciform. Im weiteren Sinne sind alle prototropen Systeme Pseudosäuren. —

E. Heikel V i n t h e r und M. L a s s o n , Kopenhagen: „Über die Korngrößemessungen bei Kaolinen und Tonarten.“

Vorfr. beschreiben eine Modifikation des von A n d r e a s e n konstruierten Sedimentationsapparates, mit welchem es gelingt, bei Kaolinen und Tonarten Korngrößemessungen bis $0,13 \mu$ auszuführen. Vorfr. haben die Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials standardisiert und weisen auf die Notwendigkeit hin, den Sedimentationsapparat in einen Thermostat einzustellen, da nicht nur Konvektionsströmungen, sondern auch die Ände-

rungen der Viskosität des Wassers die nach Stokes Formel berechnete Korngröße stark beeinflussen. Die Ausführung der Analyse in der beschriebenen Form liefert eine sehr gute Sicherheit bei der Beurteilung der Einheitlichkeit der Kaolin- bzw. Tonlieferungen. —

Svend Aage Schou, Kopenhagen: „Spektrographische Untersuchungen in Hexoselösungen.“

Bei der Untersuchung der wässrigen Lösungen von Glucose, Fructose und Mannose wurde festgestellt, daß die Glucose so weitgehend gereinigt werden kann, daß keine selektive Absorption im Ultraviolett auftritt, dagegen weisen die beiden anderen Hexosen stets ein schwaches Absorptionsband bei etwa 2800 Å auf. Bei Glucose tritt dieses Absorptionsband sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung auf, ebenso ist ein kräftiges Absorptionsband in diesem Spektrumabschnitt bei Invertzuckerlösungen zu beobachten, welche durch Säureinversion erhalten wurden. Vortr. weist nach, daß dieses Absorptionsband durch wenigstens zwei verschiedene Stoffe verursacht wird, je nachdem, ob saure oder alkalische Reaktion vorliegt. In saurer Lösung entsteht Oxymethylfurfurol, dessen Bildung bei den einzelnen Hexosen spektrographisch quantitativ verfolgt werden kann. In alkalischer Lösung liegt nach Ansicht des Vortr. eine Enolform der Hexosen vor. Als praktisches Ergebnis wird eine Methode zur Unterscheidung des Kunsthonigs von dem Bienenhonig sowie zum Nachweis eines Zusatzes von Kunsthonig zum Bienenhonig angegeben. —

Johs. Lindemann, Ås: „Untersuchungen über das kolloide Eisenhydroxyd.“

Die kolloidalen Eigenschaften der aus Eisenchloridlösungen abgeschiedenen Hydrolyseprodukte sind von den vorhandenen Keimen abhängig. Die Anzahl der umgesetzten Wassermoleküle pro 1 Fe ist von der Salzkonzentration abhängig. Erst bei niedrigen Konzentrationen wird mehr als 1 Molekül H_2O umgesetzt. —

O. Hassel, Oslo: „Über den räumlichen Aufbau des Cyclohexanringes.“

Zusammenfassende Übersicht der vom Vortr. ausgeführten röntgenkristallographischen und dielektrischen Messungen an dem Cyclohexanmolekül. —

Karl Sandved, Trondheim: „Löslichkeit von Jod in Salzlösungen.“

Ludwig Ramberg, Uppsala: „Einige Mängel bei der Mikrowaage vom Kuhlmanntypus und deren Beseitigung.“

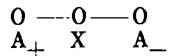
Bei der Kuhlmannschen Mikrowaage wurden sowohl das Gewicht als auch die geometrischen Dimensionen des Reiters beibehalten, was eine reproduzierbare Wägungsgenauigkeit von 0,001 mg unmöglich macht. Vortr. beschreibt einen „Stabreiter“ aus Quarz von einem Gewicht von 1 bis 2 mg, welchem diese Mängel nicht anhaften. Die Sartoriuswerke haben für diesen Reiter einen geeigneten Mechanismus konstruiert, welcher eine sichere Manövrierung des Reiters gestattet. Auch die Unsicherheiten, welche bisher durch unkontrollierbare Nullpunktänderungen bei Auflegen der Gegenstände entstanden, werden vom Vortr. durch eine relativ einfache Anordnung beseitigt, welche die Durchführung der Operationen ohne Öffnen des Schrankes gestattet. Durch eine geeignete Ablesungsvorrichtung reduziert Vortr. auch die Störungen durch Wärmestrahlung von der die Wägung ausführenden Person bis zu einer unschädlichen Größe. —

Johs. Lindemann, Ås: „Die elektrometrische Bestimmung der pH in Erdsuspensionen.“

Vortr. bespricht die während langer Zeit gesammelten Erfahrungen über die elektrometrische Bestimmung von pH in Erdsuspensionen mit Hilfe der Chinhydronelektrode. Es wird ein Apparat beschrieben, welcher eine Massenausführung der Bestimmungen gestattet. Die Arbeitskapazität des Apparates ist über 1000 Bestimmungen pro Tag. —

J. A. Christiansen, Kopenhagen: „Die Reaktionsgeschwindigkeit als ein Diffusionsphänomen aufgefaßt.“

Die Arrheniusche Auffassung über eine unimolekulare Reaktion kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



welches bedeutet, daß das Molekül A_+ über eine „aktive“

Form X in das Molekül A_- umgewandelt werden kann. Ausgehend von dieser Auffassung leitet Vortr. eine Formel der Reaktionsgeschwindigkeit ab, welche mit dem Ohmischen Gesetz eine Analogie aufweist. —

Svend H. Hartmann, Kopenhagen: „Eine dielektrische Wasserbestimmungsmethode.“

Vortr. demonstriert einen neuen Apparat zur elektrischen Wasserbestimmung in Malz. —

Gustaf Ljunggren, Lund: „Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd.“

Bei einer kritischen Behandlung der bekannten Methoden zum schnellen Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in der Luft kommt Vortr. zu dem Schluß, daß die Jodpentoxydmethode die geeignete ist. Eine Modifikation des Apparates von Schläpfer-Hoffmann wird beschrieben. Auch einen Apparat in Taschenformat hat Vortr. konstruiert, welcher es auch dem Laien ermöglicht, Kohlenoxyd in der Luft schnell nachzuweisen und die Konzentration angenähert zu bestimmen. —

Ernst Føyn, Oslo: „Aktiniumbestimmungen in Uranmineralien.“

Es wurden Aktiniumbestimmungen in Uranmineralien Bröggerit und Cleveit verschiedener Herkunft durch Aktivitätsmessungen der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Konzentrate ausgeführt. Die chemischen Trennungsmethoden sind so unsicher, daß Vortr. die Genauigkeit der erhaltenen Werte nicht größer als $\pm 10\%$ anzugeben wagt. Die bisher untersuchten Proben haben einen Aktiniumgehalt von im Durchschnitt 3%. —

H. Kringstad, Oslo: „Über die sauren Fluoride des Thalliums und Ammoniums.“

In der Literatur wird angegeben, daß bei der Auflösung von Thallocarbonat in Flußsäure und Einengen der erhaltenen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft reguläre Kristalle von $TlHF_2$ erhalten werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das Thallium in dieser Verbindung beim Zusatz variierender Mengen Ammonium in mehr oder weniger hohem Grade durch Ammonium ersetzt wird. Die so erhaltene Ammoniumverbindung liefert in allen Mengenverhältnissen mit der Thalliumverbindung Mischkristalle. Es gelang, die Ammoniumverbindung in reinem Zustande in wohlentwickelten regulären Kristallen zu erhalten. Sowohl die Röntgenanalyse als auch die chemische Analyse zeigten, daß die Formel $TlHF_2$ nicht stimmt, sondern daß es sich hier um ein Hydrat von H_2TlF_6 handelt. —

Jannik Bjerrum, Kopenhagen: „Untersuchungen über Kupferammoniakverbindungen.“

In den ammonikalischen Cuprisalzlösungen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen einer Anzahl verschiedener Amminkomplexe ein. Durch Ammoniaktensionsmessungen, Lichtabsorptionsmessungen und Löslichkeitsbestimmungen ist es Vortr. gelungen, die Anwesenheit von Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentamincupriionen festzustellen und die Gleichgewichtskonstanten und Absorptionsspektren zu messen. Es wurden auch Cuproammoniakkomplexe untersucht, wobei sowohl das Mono- als auch das Diammincupriion nachgewiesen wurden. Auch bei hohen Ammoniakkonzentrationen werden keine Komplexe mit mehr Ammonium als 2 Molekülen pro Cuproatom gebildet. Das Cupriion bindet Ammonium viel stärker als das Cupriion. —

Ellen Geditsch, Oslo: „Studien über die Mengenverhältnisse von radioaktiven Stoffen in den Uranmineralien Bröggerit und Cleveit.“

Vortr. hat nach der Methode von Boltwood die Desintegrationskonstante der beiden Mineralien ermittelt. Aus dem Verhältnis Uran : Radium : Radium G wurde das Alter des Minerals berechnet. —

L. N. Borgström: „Die Formel des Apatits.“

Gewöhnlich wird für Apatit die Formel $Ca_5P_3O_{10} \cdot Ca(ClF)_3$ angegeben. Es ist auch bekannt, daß in den Apatiten die Halogene durch CO_2 , SO_2 und wahrscheinlich auch durch OH ersetzt werden können. Bei der Analyse von Apatiten aus verschiedenen Fundstätten wurden sehr niedrige Werte für Halogenen erhalten, ohne daß diese durch eine entsprechende Steigerung

der Werte für CO_2 , SO_2 und OH kompensiert wurden. Hauseন hat den Gedanken geäußert, daß dieses Halogendefizit durch einen isomorphen Ersatz des CaCl_2 durch NaCl zustande kommt. Durch Synthese von Mischkristallen von Natriumchloridapatit mit dem Calciumchloridapatit, von Natriumchloridapatit mit dem Natriumfluoridapatit, sowie von Calciumfluoridapatit mit Natriumfluoridapatit hat Vortr. die Richtigkeit der Annahme von Hauseন bewiesen. Die optischen Eigenschaften der reinen Verbindungen liefern ein wertvolles Hilfsmittel beim Aufsuchen der NaCl -reichen natürlichen Apatite. —

V. Sih von en, Helsingfors: „Über den Reaktionsmechanismus bei der Graphitverbrennung bei niedrigem Druck.“

Die Ergebnisse der Verbrennung von Graphitdrähten bei variierenden Versuchsbedingungen zwischen 700 und 2300° werden besprochen und der Reaktionsmechanismus vom kinetischen Standpunkte aus behandelt. —

Gustav Junggren, Lund: „Automatische Abmessung der Flüssigkeitsvolumina.“

Es wird eine vom Vortr. konstruierte Spritze pipette beschrieben, welche eine automatische, schnelle und exakte Abmessung des gewünschten Flüssigkeitsvolumens bei Serienanalysen ermöglicht. —

II. Sektion für organische Chemie.

Endre Berner, Trondheim: „Experimentelle Untersuchungen über die Depolymerisation der Polysaccharide.“

Vortr. bespricht die von Pictet, Pringsheim und Bergmann durch Erhitzen in einem geeigneten Lösungsmittel ausgeführten Abbauversuche von Inulin, Glykogen, Stärke und Lichenin. Der Abbau soll nach Angaben der erwähnten Forcher unter Umständen bis zu monomolekularen Produkten, Hexosanen, geführt haben. Vortr. weist nach, daß in Wirklichkeit die Molekulargewichte der so erhaltenen, in Wasser in frisch dargestelltem Zustand kolloidal löslichen Reaktionsprodukte wesentlich höher sind, als von den betreffenden Forchern angegeben. Die irreführenden Ergebnisse haben ihre Ursache in der Adsorption und hartnäckiger Zurückhaltung der verwendeten Lösungsmittel Alkohol und Glycerin durch die Reaktionsprodukte. Diese adsorbierten Stoffe sind eben die Ursache der starken Gefrierpunktsniedrigung bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung. So lieferte das von Pictet durch Glycerinabbau erhaltene angebliche Trihexosan an Stelle von 500 ein mittleres Molekulargewicht von 4000—5000. Ebenso wurde für das von Pringsheim isolierte Lichosan das Molekulargewicht von 2500—3000 erhalten. Die angeblichen Assoziationserscheinungen der Hexosane unter allmählicher Molekülvergrößerung sind nicht vorhanden, es handelt sich um die Abgabe des adsorbierten Alkohols und eine Abnahme der Wasserlöslichkeit des Präparates. —

J. Minsaas, Trondheim: „Über die Mutarotation und zwei neue Methylverbindungen der Fucose.“

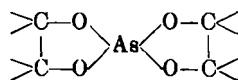
Die Veränderungen im Drehungsvermögen, in Lichtbrechung und im Volumen frisch bereiteter Fucoselösungen verläuft nicht, wie früher angenommen, als eine monomolekulare Reaktion. Im Polarimeter sinkt der negative Winkel, im Dilatometer tritt zuerst Dilatation und später Kontraktion ein. Die Lichtbrechung, gemessen in Löwes Interferometer, zeigt eine Steigerung. — Bei der Methylierung hat Vortr. zwei neue Monomethylderivate der Fucose mit verschiedenen physikalischen Konstanten erhalten, welche er als α -Methylfucosid bzw. β -Methylfucosid bezeichnet. —

O. Routala, Helsingfors: „Polymerisationsversuche mit finnischem Terpentinöl.“

Vortr. beschreibt das Verhalten des finnischen Terpentinöls gegenüber verschiedenen Kondensationsmitteln, wie Chlorzink, Aluminiumoxyd und Chlor, Aluminiumbromid und Aluminiumchlorid. Mit dem letzteren wurden die besten Ergebnisse erzielt. Bei einer Fraktion vom Kp. 160 — 167° wurden die Terpenkohlenwasserstoffe in ein Gemisch von Paraffin-, Olefin-, Polyolefin- und Naphthenkohlenwasserstoffen übergeführt, welches Gemisch in der Zusammensetzung dem gewöhnlichen Bergöl ähnlich ist. In den niederen Fraktionen des Öles waren Äthyl- und Methylchlorid vorhanden. Das unraffinierte oder nur teilweise gereinigte Terpentinöl lieferte bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid hauptsächlich halbfeste, pechartige Stoffe. —

Bertil Englund, Uppsala: „Cyclische Ester anorganischer Säuren.“

Gewisse anorganische Säuren reagieren leicht mit mehrwertigen Alkoholen unter Bildung von Esteren mit cyclischer Struktur. Vortr. studierte die Verhältnisse bei der Arsenäsäure und den Arsonsäuren vom Typus $\text{R}_2\text{AsO}(\text{OH})_2$. Besondere leicht entstehen Diglykolester der Arsenäsäure von der Struktur



Es wurden Ester der Arsenäsäure mit Äthylenglykol, Pinakon und den cis-Formen der Cyclopantan-, Cyclohexan-, Hydrinden- und Tetrahydronaphthalin-1,2-diolen dargestellt. Mit Arsonessigsäure wurden Diester des Äthylenglykols und des Pinakons erhalten. Bei längerer Einwirkung wird auch die Carboxylgruppe verestert. Mit d-Weinsäure wird eine Monodiolverbindung erhalten. —

Arne Fredga, Uppsala: „Einige Untersuchungen über die Reaktionen zwischen α -Rhodanpropionsäure und Wasser.“

Die α -rhodansubstituierten Carbonsäuren reagieren in saurer Lösung mit Wasser, indem die SCN -Gruppe zu SCONH_2 hydrolysiert wird. Bei optisch aktiver Rhodanpropionsäure konnte die Reaktion polarimetrisch verfolgt werden. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, daß die Wasserstoffionenkonzentration innerhalb der Grenzen, wo die Rhodanpropionsäure undissoziiert ist, keinen größeren Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat. —

Rudolf Junell, Uppsala: „Bromierung aliphatischer Nitroverbindungen.“

Bei dem kinetischen Studium des Bromierungsverlaufes bei Nitromethan, Nitroäthan und sek.-Nitropropan hat sich erwiesen, daß die Bromierungs geschwindigkeit direkt proportional der Konzentration der Nitroverbindung ist, dagegen unabhängig von der Bromkonzentration. Die Reaktion dürfte darum als eine Umlagerung der Nitroverbindung in eine aktive Form aufgefaßt werden, welche momentan bromiert wird. Die Untersuchungen über die Umlagerungsgeschwindigkeit der Nitroverbindung in die aci-Form lieferten keine Belege für die Annahme dieser Form als Zwischenprodukt bei der Bromierung aliphatischer Nitroverbindungen. —

Ossian Aschan, Helsingfors: „Wasserhumus und See-Erz-Bildung.“

Vortr. untersuchte die von ihm als Wasserhumus bezeichneten löslichen, gelb und braun gefärbten Stoffe, welche bei der Verminderung von Pflanzen unter Wasser bei Luftabschluß gebildet werden. Er weist auf die Bedeutung dieser Stoffe für den Angriff des granitischen Berggrundes in Fennoscandia hin. Aus seiner Beobachtung über die Löslichkeit der Ferriverbindungen der Humusstoffe schließt Vortr. auf eine gewisse Bedeutung dieser für den Transport von Eisen und die Entstehung der See-Erze. —

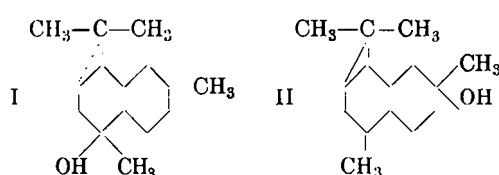
Andreas Klit, Kopenhagen: „Über Oxalessigsäure.“

Die verschieden hoch angegebenen Schmelzpunkte für Oxalessigsäure haben Vortr. zu einer Untersuchung der Verhältnisse veranlaßt. Die nach verschiedenen Methoden dargestellten Präparate von verschiedenen Schmelzpunkten haben weder bei der Bromtitration noch bei der Messung der Absorption des ultravioletten Lichtes durch wässrige Lösungen irgendwelche Unterschiede aufgewiesen. Vortr. nimmt an, daß es sich hier um verschiedene Gemische von beiden Enolformen — Oxaleinsäure und Oxyfumarsäure — handelt. —

Gust. Koppa, Helsingfors: „Über Ledumcampher.“

Ledumcampher (Ledol) $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$ ist ein tertiärer Sesquiterpenalkohol. Beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat spaltet Ledol Wasser ab und geht in den Sesquiterpenkohlenwasserstoff Leden über. Bei der Hydrierung des Ledols mit Palladium wird Dihydroleden erhalten. Bei Anwendung des Platinkolloids wird Ledol nicht verändert. Dieser Umstand beweist, daß Ledol eine gesättigte Verbindung ist. Bei der Hydrierung des Ledens mit Platinkolloid wird Dihydroleden erhalten. Bei der Dehydrierung mit Selen entstehen als greifbare Stoffe Kadalin (2,6-Methyl-9-isopropynaphthalin) und Azulen. Die Dehydrierung mit Schwefel führt nur zum Azulen als greifbarem Reaktionsprodukt. Bei der Ozonisierung des Ledens und Spaltung des Ozonids mit Wasser wurde als flüchtiger Bestandteil Formaldehyd nachgewiesen, was darauf hindeutet, daß die Hydroxyl-

gruppe im Ledol an denselben Kohlenstoffatom gebunden ist wie die eine Methylgruppe. Vortr. macht zwei Vorschläge zur Strukturformel



von welchen I am wahrscheinlichsten ist. —

Hakon Lund: „*Neue Anwendungen des Magnesiums zu organischen Synthesen.*“

Das mit Jod aktivierte metallische Magnesium reagiert mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Malonester, wobei je nach der Mg-Menge Verbindungen $Mg(CH[COOC_2H_5]_2)$ bzw. $MgC(COOC_2H_5)_2$ entstehen. Das Verhalten dieser Magnesiumverbindungen ist gegenüber Halogenverbindungen verschieden.

R_1

Die Haloide von dem Typus R_1-C-CH_2X lassen sich damit recht glatt umsetzen, Halogenparaffine dagegen verhalten sich vollkommen indifferent. Eine andere Anwendungsmöglichkeit für Mg wird von dem Vortr. erwähnt. Wird z. B. p,p-Dibromdiphenylamin in eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid gegeben, so entsteht Äthan und eine Verbindung $(BrC_6H_5)_2N MgBr$. In ätherischer Lösung reagiert dieser Stoff mit Jod, wobei ein tetrasubstituiertes Hydrazin in guter Ausbeute entsteht. —

Tor Smedslund, Helsingfors: „*Untersuchungen über die Diäthylselenidderivate.*“

Mit bi-(β -Chloräthyl)-Seleniddichlorid und der entsprechenden Bromverbindung als Ausgangsmaterial hat Vortr. eine Anzahl Derivate des Diäthylselenids dargestellt und charakterisiert. Alle Derivate addieren Chlor und Brom unter Bildung von Seleniddichloriden bzw. -dibromiden. Jod wird dagegen nicht addiert. Mit Ozon entstehen Selenoxyde. Die erwähnten Dihalogenide werden leicht hydrolysiert, die Reaktion ist jedoch reversibel. Die Dihalogenide zerfallen beim Erhitzen in Selen und entsprechende β -Derivate des Äthans mit dem Halogen in der α -Stellung. Sowohl die Dihalogenverbindungen als auch die Selenoxyde werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Jodwasserstoff reduziert und lassen sich dadurch quantitativ bestimmen. Die Dihalogenide werden weiterhin durch Ammoniak in nicht hydrolysierenden Lösungsmitteln reduziert und liefern beim Kochen mit Aceton Chlor bzw. Bromaceton. —

N. J. Toivonen, Helsingfors: „*Untersuchungen über die Autoxydation der cyclischen β -Diketone.*“

Als Untersuchungsobjekt benutzte Vortr. 2,5,5-Trimethylcyclohexandion-1,3. Beim Schütteln der Suspension der wasserfreien Verbindung in trockenem Benzol wurde Sauerstoff aufgenommen, und als Reaktionsprodukte wurden u. a. 2-Oxy-2,5,5-Trimethylcyclohexandion-1,3, eine gelbe flüssige Säure — wahrscheinlich β,β -Dimethyl- δ,ϵ -diketoönathylsäure — β,β -Dimethylglutarsäureanhydrid und Essigsäure nachgewiesen. —

III. Sektion für Biochemie, physiologische Chemie sowie Nahrungsmittel- und Agrikulturchemie.

Torbjørn Gaarder, Bergen: „*Chemisch-biologische Untersuchungen in den norwegischen Austernbänken.*“

Die norwegischen Austernbänke haben sehr eigentümliche und ganz extreme produktionsbiologische Verhältnisse. Vortr. weist die Faktoren nach, welche die wechselnde Ausbeute an Brut und die in den letzten Jahren mißlungene Brutproduktion beeinflussen. — Die Untersuchung zeigt eine Wechselwirkung zwischen den Variationen der meteorologischen, hydrographischen und biochemischen Bedingungen einerseits und dem biologischen Verhalten andererseits. Der Träger der Produktion der Bank ist eine ganz spezielle, etwa $2\ \mu$ große, blaugrüne Alge, deren Produktionsvermögen von der hohen Temperatur des Bankwassers (27—30°), von Lichtzufuhr und Zugang an Nitrat und Phosphat abhängig ist. Humus, Eisen und Mangan treten nicht als begrenzende Faktoren auf. Im Sommer ist der Sauerstoffverbrauch der Bank sehr groß. Ungünstige Bedingungen für Kohlensäureassimilation führen

leicht zu einer ungünstigen Bilanz im Verhältnis zwischen Nährmittelverbrauch und -zufuhr. In Jahren mit guten Lichtverhältnissen vermehren sich die Algen stark, Sauerstoffgehalt und pH des Wassers steigen, und das tierische Plankton und die Austern haben gute Zufuhr an Nahrung. Bei ungünstigen Lichtverhältnissen ist die Algenvermehrung schlecht, Bakterien und Peridinea entwickeln sich dagegen reichlich. Diese können nicht als Nährstoff die Algen ersetzen. Sowohl das Plankton als auch die Austern werden in der Entwicklung gehemmt oder verhungern. Der Sauerstoffgehalt und der pH-Wert des Wassers wird niedrig, Schwefelwasserstoff tritt früh in den tieferen Schichten auf, und die Übergangsschicht wird durch Purpurbakterien rosa gefärbt. Die Reaktion und der Kupfergehalt des Bankwassers können manches Jahr ebenfalls eine ausschlaggebende Rolle spielen. Sinkt pH unter 9,1, so wird die Mehrzahl der Austernlarven getötet oder geschädigt. Sinkt der Kupfergehalt unter 0,004 mg pro Liter, können die Larven sich nicht normal entwickeln. Eine „Düngung“ mit Kupfersalzen wird dann notwendig. —

Jakob Blom, Kopenhagen: „*Untersuchungen über die proteolytischen Enzyme der Mikroorganismen.*“

Die Aktivität der proteolytischen Enzyme der Mikroorganismen wird durch Verfolgen des Sinkens der Viscosität einer Gelatinelösung in einem Capillarviscosimeter besonderer Konstruktion gemessen. Es besteht Proportionalität zwischen der Enzymkonzentration und der Zeit, in welcher die Viscosität des Substrats um 75% des Ausgangswertes gesunken ist. Das pH-Optimum des untersuchten Bakterienenzymes liegt bei 6. Die Bakterienproteasen sind weniger aktiv als die tierischen Proteasen. —

Heinz Holter: „*Über die Labwirkung.*“

Es wird eine Methode zur kontinuierlichen Messung der Viscositätsveränderung von Caseinlösungen mit Hilfe des Torsionsviscosimeters nach Lecomte de Noüy beschrieben. Um die viscosimetrische Methode zu absoluten Bestimmungen der Labaktivität anwendbar zu machen, wurde eine Standardcaseinlösung mit einem geeigneten Gehalt an Ca- und PO_4 -Ionen hergestellt. Auf Grund eines reichlichen Zahlenmaterials stellt Vortr. Befrachtungen über den Mechanismus der Labkoagulation an. —

Erkki Leikola, Helsingfors: „*Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eiweißstoffen mit Hilfe der Xanthoproteinreaktion.*“

Die Farbe der alkalischen Lösung der Reaktionsprodukte der Xanthoproteinreaktion ist proportional der vorhandenen Eiweißmenge. Auf dieser Tatsache hat Vortr. eine neue colorimetrische Methode zu quantitativer Bestimmung von Eiweißstoffen begründet. Die Methode wurde bei der Bestimmung von Eiweiß in dem Blutplasma, im Urin, zur Bestimmung des Plasmavolumens von Blut, zur Messung der Digestionskraft der proteolytischen Fermente u. a. verwendet. —

K. E. Rasmussen, Kopenhagen: „*Die Fraktionierung des Clupeins.*“

Es wird eine Methode zur Konzentrierung des Clupeins bei möglichst gelindem Bedingungen beschrieben. Eine Reihe der die Löslichkeit des Clupeinsulfats beeinflussenden Faktoren wird bestimmt. —

E. Johnson, Odda: „*Konzentrierte Mischdüngerarten — ein technisch-ökonomisch-agrikulturelles Problem.*“

Es wird auf die Bedeutung der Mischdüngerarten hingewiesen, welche gleichzeitig Stickstoff, Phosphorsäure und eventuell auch Kalisalze enthalten. Vortr. beschreibt eine in Odda Smelteverk A/S ausgearbeitete Methode zum Aufschluß von Rohphosphat mit Salpetersäure von mittleren Konzentrationen. Die erhaltene Lösung liefert bei Abkühlung bis über 90% des Kalkgehaltes des Rohphosphates in Form von wohlgebildeten Kristallen von Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, welche von der Mutterlauge durch Abzentrifugieren getrennt werden. Die abfallende Mutterlauge kann ohne weiteres nach der Neutralisation und eventuellem Kalisalzzusatz auf einen Mischdünger verarbeitet werden. Der Kraftverbrauch für die Kühlung ist unbedeutend. Bei der Methode entstehen keine großen Mengen Abfallstoffe. —

IV. Sektion für technische Chemie.

Gulbrand Lunde, Stavanger: „Die chemische Forschung in der Konservenindustrie.“

Vortr. liefert einen Überblick über die neuesten Erfolge der chemischen Forschung in der Konservenindustrie. Die Beurteilung der Qualität des Olivenöls mit Hilfe der Messung der Fluoreszenz des Öles im monochromatischen ultravioletten Licht und der spektrographischen Messungen der Absorption des ultravioletten Lichtes ist vom Vortr. behandelt worden. Es ist ihm mit diesen Mitteln die Unterscheidung des gepreßten Olivenöls, des raffinierten gepreßten und raffinierten Extraktionsöles gelungen. — Die mit der Aluminiumverpackung gemachten Erfahrungen werden besprochen. Das beste Ergebnis ist mit Aluminium von größtmöglichem Reinheitsgrad (99,5 bis 99,7%) erzielt worden. Das Aluminium kommt jedoch nicht in Frage für stark saure Konserven, wie Früchte, Hering in Tomaten u. a. Es wird auf die öfter vorkommende „chemische Bombage“ hingewiesen, welche nicht mit der biologischen Bombage zu verwechseln ist. Die Ursache dieser Bombage ist die Entstehung von geringen Mengen flüchtiger Sulfide während der Sterilisation, welche das Zinn unter Zinnsulfidbildung angreifen

und dadurch Angriffspunkte für die Amine schaffen. Hierbei entsteht Wasserstoff, welcher zum Aufblähen der Büchsen führt. Die Mißfärbung der Konserven beruht oft auf der Ausfällung von Metallsulfiden. Hier schafft die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration Abhilfe. —

P. E. Raaschou, Kopenhagen: „Chemie und Wegebau.“

Vortr. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Untersuchung von aller Art Wegebaumaterialien. —

Ths. Svane, Bergen: „Moderner Gaskrieg gegen Schädlinge.“

Vortr. bespricht die modernen Schädlingsbekämpfungsmittel. Besonders eingehend wird das Athylenoxyd behandelt. —

Johs. Lindemann, As: „Eine Methode zur Untersuchung des Nutzeffektes von Waschmaschinen.“

Vortr. beschreibt eine Methode zur Beurteilung von Waschmaschinen. Gleichmäßig mit Farbstoffen angefärbte Tücher werden in den Maschinen gewaschen, wobei nach bestimmten Zeiten Proben der Waschlauge entnommen und im Pulfrichschen Photometer auf Lichtabsorptionsvermögen geprüft werden. Die Methode gestattet eine einwandfreie Beurteilung des Nutzeffektes der verschiedenen Waschmaschinen. —

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Der Einfluß praktischer Unvollkommenheiten eines Verfahrens auf seine Patentierung. Gegen ein Patent mit dem Anspruch:

„Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen, wobei ein geeignetes Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff kontinuierlich der Ammoniakbildung mittels erhitzter Katalysatoren und nachfolgender Ammoniakentziehung unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei unter dauerndem Drucke gearbeitet und dafür gesorgt wird, daß die Wärme der ammoniakhaltigen Reaktionsgase auf das von neuem der Reaktion zu unterwerfende ammoniakfreie Gasgemisch übertragen wird“

war Nichtigkeitsklage erhoben worden, die u. a. damit begründet wurde, daß das geschützte Verfahren für sich nicht geeignet gewesen sei, zu einer gewerblich verwertbaren Ammoniakdarstellung zu führen. Dazu hätte es erst der Herstellung von früher unbekannten Apparaten bedurft, auch hätte eine bestimmte Art, die Gase am Katalysator vorbeizuführen, hinzukommen müssen.

Das Patentamt und das Reichsgericht haben das Patent aufrechterhalten. Das Patent sei schon dann mit Recht erteilt worden, wenn es eine bestimmte technisch brauchbare Grundlage gab, auf der die fabrikmäßige Ammoniakdarstellung sicher fußen konnte. Der Ausbau des Verfahrens im einzelnen, namentlich im Anschluß an eine besondere Apparatur, durfte späterer Erfahrung vorbehalten bleiben. Aus etwaigen anfänglichen praktischen Unvollkommenheiten könne nichts gegen die gewerbliche Verwertbarkeit des Verfahrens hergeleitet werden.

Diese Entscheidung ist nicht ohne Bedeutung, denn es kommt bei Pioniererfindungen häufig vor, daß die ersten Patente noch unvollkommen sind. Die Wichtigkeit dieser Entscheidung hat wohl auch Anlaß dazu gegeben, sie noch jetzt, d. h. fünfzehn Jahre nach ihrem Ergehen, abzudrucken. (Reichsgericht vom 26. September 1917, Mitteilungen vom Verband deutscher Patentanwälte 1932, S. 183.) R. Cohn. [GVE. 59.]

Über Schadensersatzforderungen bei Wettbewerbsklagen. Die Holländische Cacao- und Chokoladenfabriken Bensdorp & Co. G. m. b. H. in Cleve hatte gegen die Holländische Cacaofabrik Delft G. m. b. H. Klage auf Unterlassung der Benutzung dieser Firmenbezeichnung und bestimmter Warenbezeichnungen, wie „Hollandia“ und „Neerlandia“, die irreführenderweise auf holländische Herkunft der Waren hinweisen, geklagt. Die Klage war auf die Bestimmungen der §§ 1 und 3 des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb gestützt. Die Aktivlegitimation zu dieser Klage ergab sich aus dem § 13 des gleichen Gesetzes, wonach in den Fällen der §§ 1 und 3 der Anspruch auf Unterlassung von jedem Gewerbetreibenden, der Waren oder Leistungen gleicher oder verwandter Art herstellt . . ., geltend gemacht werden kann.

In dem gleichen § 13 ist festgelegt, daß zum Ersatz des durch die Zu widerhandlung entstehenden Schadens verpflichtet ist, wer im Falle des § 3 die Unrichtigkeit der von ihm gemachten Angaben kannte oder kennen mußte.

Das Reichsgericht hat im vorliegenden Fall den Schadensersatzanspruch der Klägerin abgewiesen, obgleich ihr Unterlassungsanspruch für begründet erklärt wurde. Der Anspruch auf Schadensersatz wäre der Klägerin nur gegeben, wenn sie durch das Verhalten der Beklagten unmittelbar getroffen wäre und ihr dadurch ein Schaden entstanden wäre. Die allgemeine Klagberechtigung des § 13 UWG bedeutet also noch nicht, daß der Kläger auch schadensersatzberechtigt ist. (Reichsgericht vom 26. April 1932. Markenschutz und Wettbewerb 1932, S. 338.)

R. Cohn. [GVE. 61.]

Bedeutung des Stillschweigens. Eine größere Rolle, als man annehmen sollte, spielt im Rechtsverkehr das Stillschweigen (St); (RAG. 213/31 in Bensh. Samml., Bd. 13, Nr. 115). St gegenüber einem Angebot (z. B. auf Vertragsänderung) gilt im allgemeinen nur dann als Einverständnis (Annahme), wenn eine Rechtspflicht zur Erwiderung besteht. Eine solche Pflicht kann sich bei einem Arbeitsvertrag namentlich dann ergeben, wenn der Antragsgegner sich in tatsächlicher Hinsicht so verhält, wie der andere Teil es gewünscht hat; in diesem Falle ist sogar eine ausdrückliche Verwahrung ohne Rechtswirkung. So stellt z. B. bei einer Kündigung zwecks Änderung von Vertragsbedingungen die Fortsetzung des Dienstverhältnisses ein Einverständnis mit der vorgeschlagenen Änderung dar, vorausgesetzt, daß der Wille zur Kündigung klar zum Ausdruck gekommen ist.

Hat der Antragende erkennbar ein dringendes Interesse an einer alsbaldigen Antwort, so würde es gegen Treu und Glauben verstößen, wenn die andere Partei ihn über ihre Stellungnahme im ungewissen ließe und trotzdem ihr St als Ablehnung gedeutet wissen wollte; alsdann kann auch nur eine sofortige Ablehnung das Zustandekommen eines (neuen) Vertragsschlusses hindern. Ist jedoch eine Gegenbestätigung verlangt, so ist damit regelmäßig gesagt, daß St der Gegenseite als Ablehnung betrachtet wird. (Im Falle einer mündlichen Verhandlung ist eine sofortige Antwort im allgemeinen nicht erforderlich.)

Die vom RAG. entwickelten Rechtsgrundsätze über den Verzicht auf tarifliche Rechte (z. B. Tarifgehalt) sind auf nichttarifliche Rechte aus Einzelverträgen nicht unmittelbar anzuwenden, d. h. wirtschaftlicher Druck schließt einen solchen Verzicht nicht aus. Es ist jedoch zu prüfen, ob unter Berücksichtigung dieses Drucks nach den Umständen in dem Verhalten des Schweigenden ein Verzicht zu sehen ist, weil die allgemeine Regel dahin geht, daß Verzichte nicht vermutet werden.

Grombacher. [GVE. 63.]