

geben ist. Überdies werden auch in der Gleichung von Lees, Schwedhelm, Herschel und Moore u. a. Viscositäten von Ölmischungen nur nach Volumprozenten berechnet.

Tausz und Rabl lehnen zwar auf der einen Seite die Volumprozenten ab, auf der anderen Seite versuchen sie eine Analogie, wenn nicht eine Übereinstimmung zwischen ihrer Gleichung und derjenigen von Lees herzustellen, obwohl letztere sich auf volumetrischer Zusammensetzung aufbaut.

Es ist von mir nicht bestritten worden, daß die Konstante x in gewissen Fällen einen Anhalt für die Schmierfähigkeit geben kann. Die von Tausz und Rabl neuerdings gebrachte Tabelle läßt zweifelsfrei erkennen, daß Öle, wie Erdnußöl und Teeröl, welche eine geringere, bzw. stärkere Temperaturabhängigkeit der Viscosität aufweisen als Mineralöle, ebenfalls durch die Konstante x gekennzeichnet werden können. Davon abgesehen, läßt die Tabelle keine Vergleiche zu, da die Öltemperaturen bei den Reibungsversuchen sehr verschieden sind.

Aus der Entgegnung von Tausz und Rabl ist zu ersehen, daß der Wert x , selbst nach Richtigstellung gemäß meiner Vorschläge, als Merkmal für die Schmierfähigkeit nicht verwendbar ist, sobald es sich um compoundierte oder aktivierte Schmieröle handelt. Eine bloße Unterscheidung dieser Ölklassen ist auf chemischem Wege durch die Verseifungszahl viel leichter und einfacher als durch die Feststellung der Verdünnungsviscositäten möglich.

Tausz und Rabl vermeiden es, eine Definition für die Schmierfähigkeit zu geben. Allgemein versteht man aber unter der Angabe, daß ein Öl eine größere Schmierfähigkeit besitzt, daß bei seiner Verwendung im Gebiet der halbflüssigen Reibung der Reibungsverlust (Reibungskoeffizient) geringer ist. Wenn also der Reibungskoeffizient bei der Verwendung eines Öles durch den Zusatz von einem geringen Prozentsatz Fettsäure um 20 und mehr % verringert wird, so steigt damit die Schmierfähigkeit des Öles.

Wenn diese Steigerung der Schmierfähigkeit sich durch die Bestimmung der Konstante x nicht feststellen läßt, so ist diese Methode eben völlig unbrauchbar für die Bewertung der Schmierfähigkeit des Öles. Die Bestimmung des Faktors x ist daher nicht nur überflüssig, sondern auch irreführend.

Erwiderung.

Von J. Tausz und A. Rabl.

Roegiers hat durch Übersehen der Unterschiede zwischen einer Größengleichung und einer Zahlenwertgleichung unberechtigte Kritik an unseren Arbeiten geübt. Die Rechnung mit Dezi- oder Millipoisen liefert nicht, wie Roegiers irrtümlich meint, falsche Zahlen, sondern Werte, die das, was ihnen physikalisch zugrunde liegt, in anderer Weise wiedergeben. Dem Belieben des Forschers bleibt es überlassen, jene Einheiten zu benutzen, die „dem Einzelfall am besten angepaßt sind“. Dies sagt wörtlich Wallot in dem von uns angeführten Zitat. Wo Roegiers Zufall sehen will, herrscht somit physikalische Notwendigkeit.

Roegiers bestätigt die Richtigkeit der Zahlenwertgleichung von Tausz-Staab wenigstens für einen Fall. Daß er sie für die übrigen Fälle nicht gelten lassen will, beruht darauf, daß er irrigerweise nicht unterscheidet zwischen Zahlen verschiedener Größenordnung. Es ist nämlich völlig irreführend, wenn er sagt, daß „entgegen unserer Behauptung“ die Viscosität von Toluol nicht ungefähr 1 cp sei. Wir haben selbst in unseren Arbeiten die Viscosität von Toluol zu 0,588 bestimmt. Gegenüber den Viscositäten der Schmieröle ist es jedoch ohne weiteres berechtigt, die Viscosität von 0,588 als

⁹⁾ Aus dem Französischen übertragen von K. O. Müller, Berlin.

nahe 1 zu bezeichnen. Die Beweisführung von Roegiers, daß die Gleichung Tausz-Staab unbrauchbar sei, ist demnach unrichtig. Da auch bei Temperaturänderung die Viscosität von Toluol sich nur innerhalb dieses Bereiches ändert, wie experimentell festgestellt wurde, so läßt sich bei Schmierölen die Zahlenwertgleichung Tausz-Staab immer anwenden. Daß bei Stoffen von kleinerer Viscosität als bei den Schmierölen die Gesetzmäßigkeit anders formuliert werden muß, haben wir selbst in der von Roegiers übersehenen Arbeit in dieser Zeitschrift schon vor Roegiers gezeigt.

Was die vermeintliche Richtigstellung unserer Gleichung durch Roegiers betrifft, so ist dies lediglich eine andere Formulierung der Leesschen Gleichung. Wir selbst haben uns aber in der oben erwähnten Arbeit ausführlich mit der Leesschen Gleichung und den Unterschieden zwischen den nach dieser Gleichung und unserer Zahlenwertgleichung erhaltenen Werten beschäftigt. Die Fragen, die Roegiers behandelt, sind in dieser Arbeit schon geklärt. Dasselbe trifft zu für die Anwendung von Gewichts- oder Volumprozenten.

Es ist erfreulich, daß die von uns gebrachte Tabelle über die Zusammenhänge zwischen Schmierfähigkeit und Viscositätsverlust bei Roegiers Zweifel weitgehend beseitigt hat. Unendlich bleibt freilich, warum Roegiers die Verschiedenheit der Öltemperaturen bemängelt. Es muß ihm doch bekannt sein, daß man Reibungsversuche nach Möglichkeit bei gleicher Viscosität der Öle ausführen soll, um sie vergleichen zu können, was bei verschiedenen Ölen nur bei verschiedenen Temperaturen möglich ist.

Hinsichtlich der Anwendung unserer Methode bei compoundierten Ölen übersieht Roegiers, daß man in der Regel mit Prozentsätzen fetten Öles compoundiert, die sich im x -Wert ausdrücken. Auch bezüglich der durch geringe Mengen Fettsäuren aktivierten Öle ist Roegiers im Irrtum. Die Methode der Bestimmung der x -Werte ist nämlich prinzipiell auch hier anwendbar, wenn man das wirkliche Schmiermittel untersucht und hierzu isoliert. Da dies mühsam und zeitraubend ist, wird die Anwendung in diesem einen speziellen Falle unzweckmäßig. Normalerweise pflegt man jedoch Öle mit freier Säure ängstlich zu vermeiden.

Roegiers Schlußfolgerung geht gerade von diesem einen extremen Fall aus. Da sich aber auch in diesem Falle der wahre x -Wert — d. h. der x -Wert der Schmierschicht — feststellen läßt, so verkehrt sich seine Beweisführung gerade in das Gegenteil. In der Entgegnung schreibt Roegiers wörtlich: „Es ist von mir nicht bestritten worden, daß die Konstante x in gewissen Fällen einen Anhalt für die Schmierfähigkeit geben kann.“ Daß dies nicht nur in gewissen Fällen, sondern allgemein zutrifft, haben wir in unserer Erwiderung gezeigt.

Erwiderung.

Von M. Roegiers.

Nachdem aus der obigen Erwiderung hervorgeht, daß Tausz und Rabl sich durch meine bisherigen Äußerungen nicht haben überzeugen lassen, erscheint es nicht erforderlich, auch noch auf die letzte Erwiderung einzugehen, die m. E. nur eine Aneinanderreihung von Behauptungen darstellt, die weder vom wissenschaftlichen noch vom technischen Standpunkt aus stichhaltig sind. Für den sachverständigen Leser erscheint mir die Bildung eines Urteils über den ganzen Fragenkomplex auch ohne eine nochmalige Äußerung meinerseits möglich.

Schlußwort.

Von J. Tausz und A. Rabl.

Wir zeigten, daß die Einwände Roegiers nicht stichhaltig sind. Statt Gegenbeweise hat Roegiers das sachliche Gebiet verlassen, auf das persönliche wollen wir ihm nicht folgen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Harnack-Haus, den 18. Juli 1932.

Vorsitzender: M. Polanyi.

I. R. Katz, Amsterdam: „Über die Verkleisterung der Stärke.“

Vortr. gibt einen Überblick über seine älteren Untersuchungen über das Altbackenwerden des Brotes und die Ver-

änderungen von verkleisterter Stärke. Beim Altbackenwerden ändern sich symbat, jedoch unabhängig voneinander die Quellfähigkeit, die Löslichkeit und das Röntgenspektrum der Stärke im Brot in Richtung des Verhaltens der nichtverkleisterten Stärke. So geht z. B. beim Aufbewahren des Brotes mit Acetaldehyd der Anteil an löslicher Stärke zurück, während die Quellbarkeit unverändert bleibt. In Gegenwart von Wasser bleibt Brot frisch, während das Röntgenspektrum nach kurzer Zeit das des altbackenen Brotes wird. Die Frischhaltung von Brot durch chemische Zusätze hängt mit der Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur der Stärke unmittelbar zusammen.

Besonders wirksam sind hier die Substanzen mit organisch gebundenem Schwefel und Halogen. Sie erhöhen zugleich auch die Quellbarkeit der Stärke. Vortr. nimmt primär eine orientierte Adsorption des Zusatzstoffes an der Stärke an. Die hydrophile Gruppe bewirkt die Loslösung der Stärkemizelle aus dem Verband des Stärkekorns. Für aliphatische Stoffe steigt die verkleisternde Wirkung mit zunehmender Kettenlänge. Diese Dispergierung fördert die Umlagerung der Stärkemodifikation, die sich in einer Änderung des Röntgenbildes äußert.

Diskussion: Heß möchte aus analogen Untersuchungen an Cellulose annehmen, daß vielleicht der Primärvorgang die Modifikationsänderung ist, die dann erst die veränderte Quellung bedingt. Bei Cellulose können bis zu 50% der Substanz eine Modifikationsänderung durchmachen, bis eine Änderung des Röntgenspektrums auftritt. — Freundlich sieht in der Änderung der Modifikation keine notwendige Voraussetzung für die Änderung der Quellung. — Lindau weist auf die Analogie zwischen der Hydrotropie und der verkleisternden Wirkung organischer Substanzen hin.

20. Dahlemer Medizinischer Abend

am 22. Juli 1932

im Harnack-Haus der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

Vorsitz: O. Warburg.

W. Graßmann, München: „Kohlehydratspaltende Enzyme.“

Der die eiweißspaltenden Enzyme behandelnde Teil des Vortrages ist bereits im Referat erschienen*). — Z. T. in Gemeinschaft mit Zechmeister hat Vortr. die cellulose-spaltenden Fermente untersucht. Reicher an Cellulase als die bisher verwendeten Schnecken sind Schimmelpilze (*Mucor* und *Aspergillus*). Schlecht angegriffen wird verholzte Cellulose und Baumwolle, leicht gespalten werden aus Salzsäure umgefällte „Hydratcellulose“, Xylan, Lichenin, Pektinstoffe und Hemicellulosen. Als Abbauprodukte treten Oligosaccharide von etwa 10 Kettengliedern bis herab zur Cellobiose auf. Diese letztere wird nicht weiter zerlegt. Inulin und Mannan werden nicht angegriffen, die Wirkung ist auf β -Gluco-Oligosaccharide beschränkt. Zum Unterschied hiervon baut die β -Glucosidase nach Weidenhagen Oligosaccharide zu Glucose ab, indem anscheinend jeweils das endständige Glucosemolekül abgespalten wird. — Auch Chitin und dessen Abbauprodukte werden von dem Enzym aus Schimmelpilzen gespalten, so daß wir auch im Chitin β -glucosidische Bindung annehmen müssen.

In der Diskussion werden folgende Punkte hervorgehoben: 1. Die Aktivatoren des Papains und des Kathepsins sind Schwermetallkomplexbildner. 2. Schwermetallkomplexbildner (H_2S) wirken bei anderen Hydrolysen hemmend. 3. Schwermetalle wirken hemmend, nicht alle Metalle bei allen Hydrolysen, sondern bestimmte Metalle bei bestimmten Enzymen. 4. Die Hemmung durch Schwermetalle beruht nicht auf der Ausfällung proteinartiger Enzyme, denn nicht alle Schwermetalle hemmen, und von den in Frage kommenden Metallmengen werden Proteine nicht ausgefällt. — Es scheint daher, als ob bei gewissen Hydrolysen gewisse Schwermetalle wirksam sind. Andere Metalle hemmen, weil sie die wirksamen verdrängen, Aktivatoren aktivieren, weil sie verdrängende unwirksame Metalle binden. Komplexbildner hemmen, weil sie wirksames Schwermetall trotz Bindung an einen proteinartigen Träger blockieren. — Es wäre zu betonen, daß bisher keine Modelle bekannt sind, in denen Schwermetalle Hydrolysen beschleunigen.

Chemische Gesellschaft zu Breslau.

Vorsitz: Prof. Dr. F. Ehrlich.

Sitzung vom 6. Mai 1932.

Prof. Dr. Julius Meyer: „Über Fluorsulfonsäure und ihre Ester¹⁾.“ —

Dr. W. Hiltner: „Neue Versuchsanordnung zur potentiometrischen Analyse.“

Wenn die potentiometrische Analyse heute noch nicht in dem Maße in der Praxis angewendet wird, wie sie es wegen

*) Diese Ztschr. 44, 105 [1931].

¹⁾ Siehe J. Meyer u. G. Schramm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 206, 24 [1932].

ihrer mannigfachen Vorteile anderen analytischen Methoden gegenüber verdient, so darf wohl allein die noch immer recht umständliche Apparatur verantwortlich gemacht werden. Vortr. führte eine betriebsmäßige Apparatur vor, die allen Anforderungen an die Sicherheit im Betriebe und an die Einfachheit der Bedienung gerecht wird. Das Meßinstrument ist ein Elektronenröhrenpotentiometer, bei dem durch Verwendung einer Zwillingsröhre „Valvo N Z 420“ in Wheatstonescher Brückenschaltung auch bei Netzbetrieb eine sehr wirksame, automatisch funktionierende Nullpunktskorrektur des Galvanometers erreicht wird. Dadurch, daß die zu messende Spannung zwischen die beiden Gitter geschaltet wird, stellt sich die günstigste Gittervorspannung automatisch von selbst ein. Die Elektrodenanordnung ist nach Art der „bimetallischen Elektrodenpaare“ gewählt. Außer einer der bekannten Indikatorelektroden besteht dieses Elektrodenpaar noch aus einer Vergleichselektrode aus festem Silberjodid, welches auf einen Platindraht aufgeschmolzen wird. Das Potential dieser Silberjodidelektrode ist abhängig von der Silberionenkonzentration und von der Konzentration aller Ionen, die mit Silberionen schwer lösliche Salze bilden. Gibt man also zu der zu titrierenden Lösung einige Tropfen einer Lösung von Silber- oder Halogenverbindungen, so ist das Potential der Silberjodidelektrode und damit auch ihr Verhalten bei der Titration genau definiert. Mit Hilfe einer Feder wird das Elektrodenpaar am Rand des Titrierbechers festgehalten. Infolge des einfachen Aufbaues der ganzen Apparatur kann auf jede mechanische Rührvorrichtung verzichtet und die Durchmischung der Flüssigkeit einfach durch Schütteln mit der Hand vorgenommen werden. — Die Brauchbarkeit der Apparatur wurde vom Vortr. an einer Titration von Mangan, Chrom und Vanadin nebeneinander gezeigt. —

Sitzung vom 3. Juni 1932.

Prof. Dr. Otto Hahn, Berlin-Dahlem: „Feste und gasförmige Radioelemente im Dienste chemischer Forschung^{1a)}.“

Vortr. behandelte vor allem zwei größere Arbeitsgebiete: 1. Das Verhalten kleinster Substanzmengen bei Kristallisationsvorgängen. 2. Untersuchungen oberflächenreicher und oberflächenarmer Substanzen nach der „Emaniermethode“.

Es werden Beispiele „anomaler“ Mischkristallbildung beschrieben und an Hand von Radiographien demonstriert.

Vortr. schließt mit einem Hinweis auf die Vielseitigkeit der Verwendungsmethode radioaktiver Atomarten. —

Sitzung vom 8. Juli 1932.

Priv.-Doz. Dr. E. Rehorst: „Zur Stereochemie der Zuckercarbonsäuren.“

Die d-Glykon-, d-Mannon-, d-Galacton-, d-Gulon- und α -d-Glykoheptonsäuren weisen nach den Befunden von P. A. Levene und H. S. Simms²⁾ bald nach dem Freimachen aus ihren Salzen in wäßriger Lösung eine auffallend rasche Änderung der spez. Drehung auf. Diese Erscheinung ist nach den Beobachtungen derselben Autoren an partiell methylierten Säuren auf den raschen Übergang in das δ -Lacton zurückzuführen. Die bevorzugte Entstehung des δ -Lactons bei den genannten Säuren, ferner bei der l-Arabin-, d-Xylon- und l-Rhamnonsäure wurde vom Vortr.³⁾ unter Übertragung der Haworthschen Schreibweise⁴⁾ der Zucker auf die Zuckercarbonsäuren auf die räumliche Nähe des δ -Kohlenstoffatoms und der Carboxylgruppe, somit auf eine Zangenform der Kohlenstoffkette bei diesen freien Zuckercarbonsäuren zurückgeführt⁵⁾.

Die spez. Drehung der anlässlich dieser Untersuchung zum erstenmal⁶⁾ kristallinisch dargestellten l-Ribon-, d-Lyxon- und der β -d-Glykoheptonsäure, ferner der d-Talonsäure⁷⁾ verläuft völlig anders als bei den Säuren der ersten

^{1a)} Siehe Angew. Chem. 45, 159 u. 498 [1932].

²⁾ Journ. biol. Chemistry 65, 31 [1925]; 68, 737 [1926].

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2279 [1930].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 534 [1928].

⁵⁾ Vgl. W. N. Haworth, Ber. Dtsch. chem. Ges. (A) 65, 43 [1932].

⁶⁾ Arbeitsmethode s. K. Rehorst, ebenda 61, 163 [1928]; 63, 2279 [1930].

⁷⁾ O. F. Hedenburg u. L. H. Cretcher, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 478 [1927]. L. H. Cretcher u. A. G. Renfrew, ebenda 54, 1590 [1932].