

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 erschienen¹⁾. — 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

¹⁾ Diese Ztschr. 44, 105 [1931].

²⁾ 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 Titrierbeckers 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].

Gruppe. Sie erfährt von Anfang an eine nur geringfügige Änderung und zeigt damit eine deutliche Behinderung der Entstehung des δ -Lactons an. Diese Verzögerung der δ -Lactonbildung kann ihren inneren Grund nur in der räumlichen Entfernung des δ -Kohlenstoffatoms von der Carboxylgruppe haben, und deshalb wird für die vier kristallisierten Säuren der zweiten Gruppe eine Mäanderform der Kohlenstoffkette⁸⁾ in Vorschlag gebracht. Die Beweglichkeit von Atomgruppen um gemeinsame C—C-Achsen ist, wie aus der bei den genannten vier Säuren in wäßriger Lösung stark verringerten δ -Lactonbildung hervorgeht, auch in Lösung erheblich behindert. Es wird auf Konfigurationsübereinstimmungen bei den Säuren der beiden Gruppen hingewiesen. —

Prof. Dr. H. Biltz: „Über die Acetylierung der Harnsäuren.“

Vortr. berichtete über die Acetylierung der Harnsäuren mit Essigsäureanhydrid. Es ergab sich, daß bei unbesetzter Stellung 7 stets ein Acetyl an den Stickstoff in 7 eintritt; sind außerdem 3 und 9 unbesetzt, so tritt ein zweites Acetyl an den Sauerstoff der tautomeren Form in 8. Bei besetzter Stellung 7 tritt ein Acetyl unter den genannten Voraussetzungen in Stellung 8, andernfalls erfolgt keine Acetylierung. Die Stellung der Acetyls wurde erwiesen durch Behandlung der Acetylverbindungen mit reinem Diazomethan (aus Nitrosomethylharnstoff). Die Identifizierung der Methylierungsprodukte erfolgte durch Abspaltung des Acetyls.

Deutsche Technische Hochschule in Prag.

Vortragszyklus aus dem Gebiet der Glasfabrikation und Keramik an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag,
27. bis 29. Mai 1932.

Geh.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, Universität Göttingen: „Über die Vorgänge im Erweichungsintervall der Gläser.“

Ein chemisch reiner kristallisierter Stoff hat einen bestimmten scharfen Schmelzpunkt, bei dem die Kristalle mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht sind. Glasartig amorphe Stoffe verflüssigen sich aber in einem weiten Temperaturintervall, die harten, spröden Massen erweichen zuerst, und bei weiterer Temperaturerhöhung werden sie flüssig. Dabei spaltet sich die Masse nicht wie beim Schmelzen von Kristallen in einen festen und einen flüssigen Teil, sondern die ganze Masse bleibt im ganzen Schmelzintervall homogen.

Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zeigen im Erweichungsintervall Anomalien; Ausdehnungskoeffizient, spezifische Wärme und andere Eigenschaften wachsen in einem bestimmten Temperaturintervall schneller an als bei tieferen und höheren Temperaturen. In diesem Temperaturintervall verliert das Glas seine Sprödigkeit. Die Temperatur des Verlustes der Sprödigkeit kann man in verschiedener Weise bestimmen, sie fällt mit der Temperatur des Wendepunktes auf den Kurven des Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme zusammen. Diese bestimmte Temperatur ist für jeden glasartig amorphen Stoff charakteristisch. Sie ist eine wichtige Materialkonstante, wie der Schmelzpunkt eines Kristalls. —

Prof. Dr. W. Eitel, Berlin: „Die Konstitution der Silicate im Lichte der kristallographischen Strukturuntersuchungen.“

Die Erkenntnis Braggs, daß in den Silicaten gegenüber dem kleinen Silicium- und Aluminiumatom der relativ große Sauerstoff den eigentlichen Typus des Gitters bestimmt, und zwar nach dem Prinzip der Kugelpackungen, ist besonders fruchtbar geworden. Die einfachste Konfiguration des SiO_4 -Tetraeders ist am reinsten bei den Orthosilicaten der Olivin-Gruppe gefunden worden. Von dieser Gruppe leiten sich weitere Typen ab durch Verkettung der Tetraeder zu eindimensionalen Gebilden in den sogenannten „Metasilicaten“ der Pyroxen- und Amphibolgruppe. Aber auch zu netzförmigen ebenen Gruppierungen können sich die SiO_4 -Tetraeder ordnen, wie dies besonders anschaulich in der Struktur der Glimmer sich zeigt. Am eigenartigsten muten wohl die räumlichen Konfigurationen an, wie sie z. B. von Jaeger für die Ultra-

marine und Sodalithe, von Taylor für den Zeolith Analcim und neuerdings von Schiebold u. a. auch für die Feldspatypen und andere Alumosilicate angegeben wurden. In solchen weitmaschigen Strukturen können die verschiedensten Atomarten und selbst größere Gruppen von ihnen ein- und austreten, ohne den Gitterbau als solchen im Zusammenhalt zu gefährden, also gewissermaßen „vagabundieren“. Die idealsten einfachen räumlichen Maschennetze zeigen die verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure selbst, während in den Alumosilicaten neben die Gruppe SiO_4 auch noch die Gruppe AlO_4 zu treten vermag, und zwar strukturell durchaus gleichberechtigt, da auch das Aluminium wie das Silicium gegenüber dem Sauerstoff ein kleines Element ist. Das Aluminium kann neben der Koordination mit vier Sauerstoffatomen zu einer Tetraedergruppe auch eine oktaedrische Koordination mit sechs solchen zeigen, ja in einem Sonderfall, dem Andalusit, sogar mit fünf. Auf der Verschiedenheit dieser Konfigurationen beruhen die so interessanten Beziehungen der drei Modifikationen des Aluminiumsilicates $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ untereinander. Überdies ist die Substitution eines Siliciumatoms im Gitter des Sillimanits durch ein Aluminiumatom die eigenartige Ursache der geradezu verblüffenden Ähnlichkeit der Gitter des technisch so wichtigen Mullits mit dem natürlichen Sillimanit.

In allen Fällen der Substitution von Elementen annähernd gleicher Größe in einem Silicatgitter sehen wir grundlegende Gesetze des Kristallbaues bestätigt, wie sie V. M. Goldschmidt bei seinen umfangreichen Forschungen über Isomorphie aufgestellt hat. Nicht allein die Ähnlichkeit der Atomdurchmesser entscheidet freilich, sondern auch die Analogie der feineren Atomstruktur und besonders die elektrische Ladung der Ionen solcher sich substituierender Elemente. Die Stichthaltigkeit solcher Anschauungen bewährt sich ausgezeichnet in der Konstitution der zahlreichen natürlichen Mischkristalle von Silicaten, so z. B. bei den triklinen Feldspäten, den Augiten und Hornblenden, den Glimmern usw. Selbst das eigenartige Phänomen der spontanen Anreicherung auch seltener Elemente, wie Gallium und Germanium in Alumosilicaten, erklärt sich zwanglos durch die Erweiterung der Anschauungen über die Isomorphie der Silicate, wie sie die Goldschmidtsche Betrachtungsweise bedeutet. Dieser Forscher hat auch Wege gewiesen, wie man direkt „modellmäßig“ die Strukturen von Silicaten an analogen Gittern nachzubauen vermag, und wie man selbst „Modelle“ der Gläser usw. herstellen kann. Es wird Aufgabe der nahen Zukunft sein, die Anwendung solcher Gedanken auch auf praktisch bedeutsame Fragen durchzuführen. —

Prof. Dr. Dittler, Universität Wien: „Chemische genetische Probleme der Kaolin- und Tonforschung.“

Die verschiedensten Vorgänge der Verwitterung, welche zur Ton-, Kaolin- und Bauxitbildung führen, werden kurz charakterisiert: Pneumatolyse, Thermenwirkung, Kohlensäurewirkung, die Kaolinbildung durch Humus und gewöhnliche Verwitterung. Insbesondere die Moorverwitterung veranlaßt die Bildung ausgedehnter Kaolinlagerstätten. Die physikalisch-chemischen Bedingungen der Kaolinbildung, wie sie in neuerer Zeit vielfach experimentell erforscht werden, müssen in Einklang gebracht werden mit dem geologischen Geschehen. An Hand der Analysenzusammenstellungen wird schließlich ein Überblick über die wichtigsten Lagerstätten von Kaolin und feuerfesten Tonen der tschechoslowakischen Republik gegeben und kurz auf ihre Genesis eingegangen. —

Prof. Dr. M. Zschimmer, Karlsruhe: „Theorie der Glasschmelzkunst und Glasfabrikation.“

In Zukunft wird es sich darum handeln, die Gestalt der Konstantenflächen in den Dreistoffgrundsystemen der Kalk-Kristall-, Blei-Kristall- und Resistenzgruppe der Industriegläser durch Versuchsschmelzen, Analysen und Konstantenmessung festzulegen. Das Hauptinteresse der Glasindustrie richtet sich jedoch auf die Wirkung eines vierten und fünften Fremdoxyds in diesem System. In jedem Dreistoffsystem gibt es nur einen schmalen Bereich brauchbarer Gläser — praktisch eine „Glaslinie“. Errichtet man in der Glaslinie eine Bildtafel, so erscheinen die Abhängigkeitsgesetze der Glaskonstanten für die Schmelzen dieser Linie als ziemlich einfache Kurven. Führt man ein Fremdoxyd ein, so erscheint dessen Wirkung als eine Verschiebung oder Verbiegung der Konstantenkurve.

⁸⁾ G. Wittig, Stereochemie; Akad. Verlagsges., Leipzig 1930, S. 139 ff., 316 ff.

⁹⁾ Inzwischen ausführlich erschienen in Sprechsaal 65, 552 [1932].