

Mischungsverhältnis wird bei den einzelnen Versuchen angegeben — verrührt, und in eine auseinandernehmbare Form, die die gleichzeitige Herstellung von 50 Würfeln von 1 cm<sup>3</sup> Inhalt gestattete, gegossen.

Die erste Versuchsreihe zeigt den Einfluß des Verhältnisses Bleiglätte zu Glycerin auf die spätere Carbonatlösung. Das Einrühren des Kittes wurde bei einer Raumtemperatur von etwa 20° vorgenommen. Im Gegensatz zu *Stägers* Versuchen war es möglich, Kitt mit 4 Bleiglätte zu 1 Glycerin herzustellen, der allerdings in die Form eingestrichen werden mußte; Bleiglättekitt 3 : 1 ließ sich in jedem Falle gießen. Die Kittwürfel waren bei der Feststellung der Carbonatbildung 1 Jahr in Papiertüten im Laboratorium an der Luft liegend aufbewahrt worden.

Bleiglätte: Glycerin Gewichtsmengen	Festigkeit der 1 cm-Würfel 4 Wochen nach Herstellung (kg)	Carbonatschicht in mm Stärke etwa
4 : 1	165	Sehr dünn
3 : 1	135	Dünn
2,5 : 1	100	2 mm, noch kleiner fester Kern
2 : 1	50	Ganz weich geworden

Aus diesen Zahlen ist deutlich zu ersehen, daß die Carbonatbildung um so stärker wird, je mehr Glycerin im Verhältnis zu Bleiglätte verwandt wird.

Eine zweite Versuchsserie zeigt den Einfluß der Glycerinkonzentration und der Raumtemperatur, bei der der Kitt eingerührt und erhärten gelassen wurde. Es wurden wieder Kittwürfel von 1 cm<sup>3</sup> Größe hergestellt, das Mischungsverhältnis war immer 3 : 1. Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die Raumtemperatur nur beim Anrühren des Kittes und etwa nach 1 Tag danach verschieden war. Die Kittwürfel wurden dann in gleicher Weise, wie oben, alle im gleichen Raum unter gleichen Bedingungen aufbewahrt.

Die Carbonatbildung war also jeweils bei einer Anrührtemperatur von 15° am geringsten; bei 20° war sie

Glycerin- Konzentration	Tempera- tur °	Festigkeit in kg nach		Carbonat- schicht in mm Stärke etwa
		2 Wochen	6 Wochen	
1,261 (100%)	25	90	95	Sehr dünn
	20	45	(170 nur 1 Wert)	0,2
	15	160	160	Keine
1,232 (88%)	25	80	115	0,2
	20	75	125	0,7
	15	115	160	Keine
1,204 (78%)	25	95	100	0,5
	20	60	115	1
	15	100	120	Sehr dünn
1,19 (71%)	25	50	80	1
	20	40	70	2
	15	65	75	0,5

erheblich stärker, bei 25° wieder etwas geringer. Dieser starke Einfluß der Raumtemperatur, bei dem das Anrühren und Erhärtenlassen des Kittes vor sich ging, ist um so verwunderlicher, als, wie oben erwähnt, beim Verrühren der Bleiglätte mit Glycerin eine beträchtliche Erwärmung eintritt. Sodann hängt, wie aus den Zahlen zu ersehen ist, die Stärke der Carbonatbildung auch stark von dem Wassergehalt des Glycerins ab; je weniger Wasser das Glycerin enthalten hatte, desto geringer war die nachherige Carbonatschicht. — Die große Unregelmäßigkeit der Festigkeiten beruht übrigens nicht auf der Festigkeitsmessung selbst. Die Streuung dabei war nicht übermäßig groß, sie betrug zwischen den äußersten Einzelwerten höchstens 20%, bei den meisten Messungen nur 10 bis 15%.

Zusammenfassend ist also hinsichtlich der Carbonatbildung zu sagen, daß Zunahme der Glycerinmenge im Verhältnis zur Menge der Bleiglätte und Zunahme des Wassergehaltes des Glycerins die Carbonatbildung begünstigen. Bei der Anrühr- und Erhärtungstemperatur des Kittes von 15° trat von den drei untersuchten Temperaturen von 15, 20 und 25° die geringste nachherige Carbonatbildung auf; ob diese Temperatur das Optimum darstellt, müßte gesondert untersucht werden. [A. 105.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Herbsttagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten.

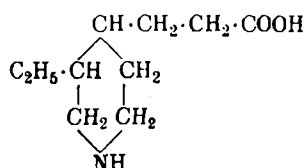
Aachen, 21. bis 23. Oktober 1932.

Freitag nachmittag: Eröffnung der Tagung und Begrüßung durch P. Lipp im Namen der Aachener Dozenten, durch P. Levy im Namen des Aachener Bezirksvereins. Etwa 100 Teilnehmer.

Vorsitzender: Windaus, Göttingen.

P. Rabe, Hamburg: „Die Synthese des Spiegelbildisomeren des Hydrochinins.“

Vortr. der namens der Teilnehmer an der Tagung Hr. Julius Bredt in Verehrung begrüßte, berichtete über in Gemeinschaft mit Dr. W. Huntenburg und Dr. A. Schultze durchgeführte Untersuchungen. Die Totalsynthese der Alkaloide der Hydrochinreihe geht von der Äthyl-pyridyl-acrylsäure bzw. von deren Reduktionsprodukt, der Äthyl-piperidyl-propionsäure, aus. Dieses tritt in zwei Racematen, A und B, auf. Reduziert man katalytisch mit Wasserstoff, so entsteht A neben wenig B, reduziert man dagegen mit Na und Äthanol, so entsteht B und wahrscheinlich auch etwas A. Aus dem ersten Gemenge wird über die Ester hinweg direkt mittels d-Weinsäure das optisch aktive Homocincholoipon



isoliert. Dessen Verwendung hatte zur Totalsynthese des Hydrochinins und des Hydrochinidins geführt. — In analoger Weise ist nun mittels l-Weinsäure das Spiegelbild des Homocincholoipons isoliert worden. Von diesem und der Chininsäure ausgehend, wurde das Spiegelbild des Hydrochinins (und auch das des Hydrochinidins) aufgebaut. Schließlich wurde durch Vereinigung des total synthetisierten „Urbildes“ und „Spiegelbildes“ das racemische Hydrochinin (Schmp. 176°) gewonnen. Schon 1852 hatte Pasteur in der Annahme, daß jeder optisch aktiven Substanz eine isomere optisch inaktive entsprechen müsse, Chinaalkaloide in Form ihrer Sulfate erhitzt. Die Inaktivierung (Racemisierung) glückte aber nicht: Das stark rechtsdrehende Cinchonin z. B. verwandelte sich in das isomere schwach rechtsdrehende Cinchonin (jetzt Cinchotoxin genannt).

Aus den Arbeiten zur Totalsynthese des Chinins, also des Alkaloides mit der Vinylseitenkette, wurde berichtet: 1. Die Dibromide der Chinaalkaloide  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{R}$  lassen sich mittels Aluminiumamalgam und 90%igem Äthanol in die vinylhaltigen Alkaloide zurückverwandeln (nach Versuchen von Fr. E. Etzdorf). 2. Das 3-Acetyl-4-methyl-pyridin liefert bei der Bromierung ein Bromacetylderivat, dieses mit Silberbenzoat in Äther den Ester  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Der daraus durch katalytische Hydrierung mit Palladiummohr in Eisessig entstandene sekundäre Alkohol  $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  läßt sich zum Glykol  $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$  verseifen (nach Versuchen von W. Huntenburg und A. Schultze).

Sodann wurde über Versuche berichtet zur Frage nach dem Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Konfiguration einerseits, spezifischer Wirkung andererseits.

1. Das vom Methan sich ableitende Hydrat besitzt die Zusammensetzung  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Nun existiert eine ganze Reihe



von Gashydraten analoger Zusammensetzung. Aus der Existenz jenes Hexahydrates allein ist es daher nicht möglich, etwas Sicheres über Restaffinität eines Kohlenstoffatoms auszusagen. (Nach Versuchen von Frl. E. am Ende.)

2. Die im Einvernehmen mit Prof. *Bredig* unternommenen Untersuchungen über den Chemismus seiner asymmetrischen Cyanhydrinsynthese (Benzaldehyd, wasserfreie Blausäure, ein Chinaalkaloid als Katalysator) zur Erkennung von Restaffinitäten bei Chinaalkaloiden ergab einstweilen keinen gesetzmäßigen Einfluß von Konstitution und Konfiguration auf den Verlauf der Synthese in bezug auf Sinn und Größe der erzeugten Drehung. — Durch geeignete Wahl von Aldehyd und Alkaloid wurden Verhältnisse aufgefunden, die der Größenordnung nach denen bei Fermenten nahekommen: Bei Verwendung von *m*-Nitrobenzaldehyd wirkte der Katalysator Hydrocinchonidin bereits in einer Konzentration von 1 Molekül auf 3 Millionen Moleküle des Aldehyds. (Nach Versuchen von E. Schwanhäuser, H. Albers, Frl. E. Möller, H.-W. Wesch, Frl. L. Renner.)

Diskussion: Bredt, W. Biltz. —

Vorsitzender: Rabe, Hamburg.

W. Hückel, Greifswald: „Über die Bredtsche Regel.“

Nach *Bredt* ist bei kondensierten Ringsystemen im Gegensatz zu bicyclischen Brückenringen vom Camphertyp eine Doppelbindung an der Ringverzweigungsstelle möglich, wie aus Modellbetrachtungen, denen das *van 't Hoff*sche Modell der Doppelbindung zugrunde liegt, hervorgeht. Als einfacher, rein carbocyclischer Vertreter eines kondensierten Ringsystems mit der Doppelbindung an der Ringverzweigung konnte das  $\Delta_{1,9}$ -Oktalin dargestellt werden: einmal aus dem *trans- $\alpha$ -Dekalol* von Schimp. 63<sup>o</sup> nach der Xanthogenatmethode von *Tschugaeff*, sodann aus dem 9-Amino-*cis*-Dekalin mit salpetriger Säure. Auch bei anderen Umsetzungen wurde seine Bildung beobachtet. Die Konstitution ist durch oxydativen Abbau zur Cyclohexanonbuttersäure sichergestellt. Die Verbrennungswärme des  $\Delta_{1,9}$ -Oktalins ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der des  $\Delta_{9,10}$ - und *trans- $\Delta_2$* -Oktalins.

Diskussion: J. R. Katz: Möglicherweise besteht ein charakteristisches verschiedenes Röntgenspektrum in flüssigem Zustande bei  $\Delta_{9,10}$ -Oktalin und bei  $\Delta_{1,9}$ -Oktalin. Das Flüssigkeitsspektrum ist bei scheibchenförmigen Molekülen ein Maß für Starrheit und gute Ausbildung der Scheibchenform. Dementsprechend fand ich bei Präparaten von Prof. *Hückel*, daß Dekalin ein viel weniger scheibchenförmiges Molekül hat als Naphthalin.  $\Delta_{1,9}$ -Oktalin hat ein Spektrum wie Dekalin,  $\Delta_{9,10}$ -Oktalin wie Naphthalin: die zentrale Doppelbindung macht das Scheibchen starr. Es wäre nun wahrscheinlich, auch  $\Delta_{1,9}$ -Oktalin durch das Röntgenspektrum vom  $\Delta_{9,10}$ -Oktalin zu unterscheiden. Möglicherweise wird  $\Delta_{1,9}$ -Oktalin ein ähnliches Spektrum haben wie  $\Delta_{1,2}$ -Oktalin. — *De Boer*: Die Formel des  $\Delta_{9,10}$ -Oktalins ist symmetrisch, die des  $\Delta_{1,9}$ -Oktalins ist unsymmetrisch. Könnte es vielleicht sein, daß das  $\Delta_{1,9}$ -Oktalin ein Dipolmoment zeigt, das  $\Delta_{9,10}$ -Oktalin aber dipolfrei ist, und daß man in dieser Weise auch die Formel bestätigen kann? —

A. Darapsky, Köln: a) „Abbau der *d*-Camphersäure zu 1-Methyl-2,2-dimethyl-1,3-diamino-cyclopentan.“ b) „Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone.“

Diskussion: Bredt. —

Vorsitzender: J. P. Wibaut, Amsterdam.

P. E. Verkade, Rotterdam: „Über einen neu aufgefundenen Weg des Fettsäureabbaues im menschlichen Körper.“ (Referat nicht eingegangen.) —

Diskussion: Hückel, Rabe, Windaus, G. Berger. —

J. P. Wibaut, Amsterdam: „Über die Bromierung des Pyridins in der Gasphase bei 300 und 500°.“ (Nach Versuchen von H. J. den Hertog.)

Für diese Versuche wird ein senkrecht gestelltes Reaktionsrohr verwendet, welches im erhitzten Teil mit Bimsstein oder Kokosnußkohle gefüllt ist. Das Brom wird durch ein Innenrohr tropfenweise zugesetzt, während das Pyridin in dem Raum zwischen Innenrohr und Reaktionsrohr eingeführt wird. In dieser Weise werden die Dämpfe von Brom und Pyridin jeder

für sich vorerhitzt und mischen sich in der Reaktionszone. Bei 300° erhält man ein Gemisch von 3-Brompyridin und 3,5-Dibrompyridin in einer Ausbeute von 50–60% des verwendeten Pyridins, also dieselben Produkte, welche nach *Hofmann* erhalten werden, aber mit besseren Ausbeuten. Bei 500° entsteht ein Gemisch von etwa 50% 2-Brompyridin und 36% 2,6-Dibrompyridin. Durch Erhitzen von 2-Brompyridin mit Kupferpulver erhält man nach einer Beobachtung von *Overhoff* und des Vortr. in guter Ausbeute 2,2'-Dipyridyl. Aus 2,6-Dibrompyridin und Ammoniak erhielten sie Diaminopyridin oder Bromaminopyridin, abhängig von den Versuchsbedingungen. Natriumäthylat und 2,6-Dibrompyridin geben nach Beobachtungen von *den Hertog* sehr leicht 2,6-Diäthoxy-pyridin, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nitrieren läßt. Durch Erhitzen von 2-Brompyridin mit Anilin entsteht ein Pyridylanilin oder ein Dipyridylanilin, auch mit Piperidin setzt sich das 2-Brompyridin um unter Bildung eines Pyridylpiperidins. Aus 2-Brompyridin und Aminopyridin kann nach einer Beobachtung von *La Bastide* Tripyridylamin erhalten werden.

Bei Bromierung des 3-Brompyridins bei 500° tritt das zweite Bromatom in 6-Stellung ein. Wird 3,5-Dibrompyridin bei 500° bromiert, dann tritt ein drittes Bromatom in 2-Stellung und ein viertes in 6-Stellung ein. Diese Reaktionen verlaufen in Gegenwart von Bimsstein oder Kohle als Kontaksubstanzen. Die weitere Bromierung des 2-Brompyridins oder des 2,6-Dibrompyridins gelingt aber bei 300° in Gegenwart von Bimsstein oder Kohle nicht. Wird Ferrobromid auf Bimsstein als Kontaktmasse verwendet, dann tritt bei 300° ein zweites Bromatom in 3-Stellung ein; in Gegenwart von Cuprobromid auf Bimsstein tritt aber das zweite Bromatom bei 300° in 2- oder 6-Stellung ein. — Vergleiche die Bromierung des Brombenzols in der Gasphase bei 500° (*van de Lande* und *Wallach*) bei Gegenwart von Bimsstein. Es entstehen Dibrombenzole und Tribrombenzole.

Diskussion: Lipp erkundigt sich, ob man aus den mitgeteilten Ergebnissen auf einen verschiedenen Zustand des Pyridinrings bei verschiedenen Temperaturen schließen darf. Herr *Wibaut* hält das nicht für zulässig. — *Rabe*: Auffallend ist, wie wenig Bromierung in 4-Stellung erfolgt. — *W. Fischer*, Hannover: Aus der plausiblen Annahme einer verschiedenen Größe der Aktivierungswärme für die Bromierung in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Stellung folgt notwendig eine Verschiebung des Verhältnisses der Ausbeuten mit der Temperatur, ohne daß man eine Änderung des Pyridinmoleküls mit der Temperatur anzunehmen brauchte. —

H. Havemann: „Eine neue Alkylierungsmethode.“

A. Skita und F. Keil<sup>2)</sup> haben tertiäre Amine durch Platinreduktion von sekundären Aminen in Gegenwart von Carbonylverbindungen hergestellt. Dieses allgemeine Verfahren ist einer systematischen Untersuchung unterzogen worden. In allen Fällen gelang die Alkylierung mit Aldehyden, während die Verwendung der Ketone als Alkylierungsmittel begrenzt ist. Dieser Unterschied in der Alkylierungsfähigkeit bei den Carbonylverbindungen läßt sich bei der Synthese von tertiären aliphatischen Aminen verwerten.

Diskussion: Skita.

H. Berger, Köln: „Die Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.“

Die Erfahrungen mit den Halbmikro- oder Zentigrammmethoden sind vielfach schlecht, vor allem wegen der Unbeständigkeit des Braunstein-Bleidioxyd-Katalysators während der Verbrennung. Einwandfreie Ergebnisse erhält man jedoch mit der bekannten Rohrfüllung: Kupferoxyd im Gemisch mit Bleichromat, Bremspfropfen aus Platinasbest, Spirale aus metallischem Silber und Bleidioxyd. Die Heizung des Rohres auf 750° geschieht elektrisch<sup>3)</sup>. Die Daten des Heizdrahtes müssen richtig lauten: 0,65 mm breit und 0,1 mm dick. Die Absorptionsgefäße wurden der Methode angepaßt. Zur Absorption der Kohlensäure dient Askarit. Am Ende der Apparatur befindet sich der *Preglsche* Aspirator. Er gestattet genaue Einsicht in die Vorgänge im Rohr. Die Einwaage beträgt 15–25 mg.

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1452, 1682 [1928]. Monatsh. Chem. 53 u. 54 [1929], Wegscheider-Festschrift, S. 753. Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 38 [1930].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 133, 1–12.

<sup>1)</sup> Vgl. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 381, 940 [1932].



Die Stickstoffbestimmung geschieht nach *Dumas*. Das Azotometer faßt 10 cm<sup>3</sup> und ist in 1/100 cm<sup>3</sup> geteilt. Die Ausrüstung des CO<sub>2</sub>-Apparates nach *Weygand*, „Quantitative analytische Mikromethoden“, Leipzig 1931, ist unbedingt zu empfehlen. Die Erfahrungen mit der Methode waren im Kölner Institut ausgezeichnet.

**Diskussion:** *Dilthey*: Die Methode wurde in Bonn als sehr brauchbar befunden. —

Samstag vormittag.

Vorsitzender: *W. Biltz*, Hannover.

*A. von Antropoff*, Bonn: „Über die Darstellung von Halogenverbindungen des Kryptons.“ (Mitarbeiter *K. Weil* und *H. Fraunhofer*.)

Vortr. gibt an, warum seines Erachtens die Edelgase nicht nullwertig zu sein brauchen und die Darstellung von Halogenverbindungen der schwersten Edelgase Aussichten auf Erfolg habe<sup>4)</sup>. Ein Gemisch von Krypton und Chlor wurde starken elektrischen Entladungen ausgesetzt und im Kreisstrom durch Ausfriergefäße (flüssige Luft) geleitet. Beim Druck von etwa 3 mm Hg konnte sich das Krypton nicht kondensieren. Sowie aber die elektrischen Entladungen einsetzen, beginnt das Krypton aus der Gasphase zu verschwinden, nicht aber Krypton ohne Chlor, woraus folgt, daß kein „Clean-up-Effekt“ vorliegt. Aus dem konstant bleibenden Druck, solange keine Entladung stattfindet, folgt, daß keine Sorption des Kryptons durch das ausfrierende Chlor vorliegt. Auch Argon und Chlor geben mit und ohne Entladungen keine Druckabnahme. Die Beobachtungen können schwer anders erklärt werden als durch die Bildung eines Kryptonchlorids, das sich in den Ausfriergefäßen kondensiert. Läßt man das Kondensat nach Abpumpen des überschüssigen Kryptons in einen Kolben mit seitlich angebrachtem U-Rohr verdampfen und kühlt man das U-Rohr mit flüssiger Luft, so scheidet sich neben dem Chlor je nach Versuchsbedingungen eine farblose oder dunkelrote Substanz aus, die beide flüchtiger sind als Chlor. (Der Versuch wird vorgeführt.) Durch Zersetzen der Substanzen mit heißem Calcium wurde qualitativ frei gewordenes Krypton nachgewiesen. Demnach scheinen die farblose und rote Substanz Chloride des Kryptons zu sein. Quantitative Analysen sollen die Entscheidung bringen.

**Diskussion:** *G. Berger*, Wageningen: Wäre es nicht zu erwarten, daß der Siedepunkt des Kryptonchlorids sich anschließt bei den Siedepunkten der im periodischen System vorhergehenden Hepta-, Hexa-... Chloride des Jods, Tellurs usw.? — *Eucken*, Göttingen: Ich möchte daran erinnern, daß man auf Grund durchaus gesicherter Ergebnisse der Atomphysik die Edelgase nur im Grundzustand, nicht im angeregten Zustand als chemisch inert anzusehen hat (Beispiel: Molekel He<sub>2</sub>). Hiernach ist die Vereinigung eines normalen Kr-Atoms mit Cl wenig wahrscheinlich, doch könnte man sich vorstellen, daß das angeregte Kr-Atom gegenüber Cl sehr reaktionsfähig ist, so daß eine relativ stabile Verbindung gebildet werden kann. —

*E. Jäneck*, Heidelberg: „Vorführung von Modellen des Gleichgewichtes CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, konstruiert auf Grund der bisherigen Untersuchungen.“

Vortr. zeigte zunächst die Untersuchungen aus dem Carnegie-Institut, Washington, an Diagrammen. Zur Konstruktion des Gleichgewichtsmodells wurden noch andere Untersuchungen des Carnegieinstitutes benutzt von Gemischen, die nicht auf den Grenzflächen des Tetraeders liegen. Da sich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen zwischen Gehlenit und Akermanit bildet, läßt sich innerhalb des Tetraeders von vollständig homogenen Gemischen eine Gerade konstruieren. Vortr. zeigte dann die Modelle, welche sich hiernach konstruieren ließen. In einzelnen Lichtbildern wurden aus dem Modell herausgeschnittene Körper der verschiedenen Verbindungen des Systems vorgeführt. (Ergebnisse in einer Tabelle.) Das Verhalten wurde im einzelnen auseinandergesetzt und zum Schluß auf einen früheren verfehlten Versuch von *Caffery* und *Oesterle*<sup>5)</sup> zur Konstruktion eines körperlichen Modells des Vierstoffsystems hingewiesen.

**Diskussion:** *Benrath*. —

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 37, 217 [1924].

<sup>5)</sup> Stahl u. Eisen 1925, 593.

*W. Klemm*, Hannover: „Beiträge zur Chemie des Galliums und Indiums.“ (Nach Versuchen von *W. Tilk*, *H. U. v. Vogel*, *M. Bräutigam* und *H. Jacobi*.)

Es wird zusammenfassend über die Verbindungen des Ga, In und Tl mit den Halogenen und den Elementen der Sauerstoffgruppe berichtet. Die Beständigkeit der Verbindungen der dreiwertigen Stufe fällt vom Ga zum Tl, die der einwertigen Stufe steigt in dieser Richtung. Die Verbindungen der zweiwertigen Stufe sind durchweg wenig beständig. Die gesättigten Halogenverbindungen sind bis auf die gelbgefärbten Jodide farblos. Bei den Verbindungen der Sauerstoffgruppe vertieft sich die Farbe vom Oxyd zum Tellurid und vom Ga zum Tl. Die Schmelzpunkte fallen vom Oxyd zum Tellurid und von den Ga- zu den Tl-Verbindungen. Bei den gesättigten Chloriden nimmt das hochschmelzende InCl<sub>3</sub> eine Sonderstellung ein. Dieses leitet in der Schmelze sehr gut, die Leitfähigkeit nimmt aber mit der Temperatur ab (Molekülbildung); auch hier erfolgt also der Übergang von der Ionen- in die Molekülform sehr leicht. Die Farben der ungesättigten Verbindungen der einwertigen Stufe sind tiefer als die der dreiwertigen, dagegen findet sich beim Übergang von den dreiwertigen zu den zweiwertigen Verbindungen keine erhebliche Farbvertiefung, vielleicht weil nicht In<sup>2+</sup>, sondern In<sub>2</sub><sup>4+</sup>-Ionen vorliegen, was aus dem magnetischen Verhalten folgt. Die Mol.-Volumina lassen sich nach den von *W. Biltz* gegebenen Ansätzen wiedergeben. Bei den Verbindungen der einwertigen Stufe finden sich starke „Polarisations“-Kontraktionen. Die einzelnen Wertigkeitsstufen sind beim Ga und In viel leichter ineinander umwandelbar als etwa in der 4. oder 5. Gruppe. Dieses Verhalten ist auf Grund des Ganges der Bildungswärmen in den Horizontalreihen leicht zu verstehen.

**Diskussion:** *Benrath*: Kann man die Daten für das Tl(3)-Bromid nicht aus den Thalli-Thallo-Bromiden auf Grund des Additionsgesetzes ableiten? — *De Boer*: Die angeführten Zahlen für die Ionenvolumina machen den Eindruck, daß bei In-Tl der Einfluß der Lanthanidenkontraktion nicht mehr bemerkbar ist. Bei Hg-Au ist ja bekanntlich der Einfluß noch stark. Ist er hier ganz verschwunden? —

*M. v. Stackelberg*, Bonn: „Röntgenographische Kristallstrukturuntersuchungen: 1. Das Aluminiumcarbid. 2. Die Nitride, Phosphide und Arsenide der zweiwertigen Metalle.“

Die Verbindungen der Zusammensetzung A<sub>3</sub>B<sub>4</sub> und A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> zeigen ebenso wie die der Zusammensetzung AB und (in geringerem Maße) AB<sub>2</sub> das Bestreben, in einfachen hochsymmetrischen Koordinationsgittern wie den NaCl-, CsCl-, Tetraeder- und CaF<sub>2</sub>-Gittern zu kristallisieren. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> kristallisiert in einem hexagonalen Tetraedergitter (Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>h</sup>), das sich den ZnS- und SiC-Gittern anschließt. Die Zusammensetzung des Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> bedingt, daß 1/4 der sonst in den Tetraedergittern durch Nichtmetallatome besetzten Tetraederlücken zwischen den Metallatomen unbesetzt bleibt. Bei den Nitriden, Phosphiden (und Arseniden) der Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems gibt es zwei Strukturen, die sich an das Na<sub>2</sub>O-Gitter (welches reziprok zum CaF<sub>2</sub>-Gitter ist) anlehnen. Beide sind kubisch-hemiedrisch mit 16 Molekeln im Elementarbereich und entstehen aus dem Na<sub>2</sub>O-Gitter dadurch, daß 1/4 der Metallatomplätze unbesetzt bleibt, und daß acht solche Teilwürfel sich zu einem kubischen Elementarbereich zusammensetzen. Der eine Gittertyp (Raumgruppe T<sub>h</sub><sup>7</sup>, reziprok zu dem von *Pauling* angegebenen Bixbyit-Gitter) wurde bisher nachgewiesen bei Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Be<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Mg<sub>3</sub>P<sub>2</sub> und α-Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; der andere Typ (Raumgruppe wahrscheinlich T<sub>h</sub><sup>6</sup>) bei Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> und Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. — Die durch Sublimation gewonnenen Kristalle dieser Verbindungen sind nach [111] gewachsene Nadeln; bei der ersten Gruppe sind sie durchsichtig, gelblich, bei der zweiten undurchsichtig, eisengrau.

**Diskussion:** *Katz*, *Klemm*. —

Vorsitzender: *Pfeiffer*, Bonn.

*J. H. de Boer*, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland): „Adsorption und Lichtabsorption.“

Während die Lichtabsorption eines freien Atoms oder Moleküls durch die Beziehung:  $h\nu = \Delta E$  bedingt wird, wo  $\Delta E$  den Energieunterschied zwischen dem angeregten und dem unangeregten Zustand vorstellt, wird die Lage der Licht-



absorptionsbänder bei adsorbierten Molekülen oder Atomen auch durch den Unterschied in den Adsorptionsenergien zwischen angeregten und unangeregten Molekülen mitbestimmt:  $h\nu = \Delta E + Q_A - Q'_A$ . Die Adsorptionsenergie des angeregten Moleküls, die mitgerechnet werden muß, ist nicht die in der Gleichgewichtslage ( $Q_A$ ), sondern es befindet sich das angeregte Molekül  $A'$ , dem Franckschen Prinzip gemäß noch in demselben Abstand zur Oberfläche wie das unangeregte Molekül (daher  $Q'_A$ ).

Adsorptionserscheinungen an vakuumsublimierten Salzschieben sind zur Untersuchung sehr geeignet, da man nur die Lichtabsorption der adsorbierten Moleküle mißt. Ist nun: 1.  $Q_A > Q'_A$ , so findet Violettverschiebung der Lichtabsorption statt. Beispiele Jod oder Nickeldimethylglyoxim an  $\text{CaF}_2$ . 2.  $Q_A < Q'_A$ , Rotverschiebung: Cäsium, p-Nitrophenol, Phenolphthalein an  $\text{CaF}_2$ . 3.  $Q_A = Q'_A$ , keine Verschiebung: wahrscheinlich Indigo an  $\text{CaF}_2$ .

Die ersten adsorbierten Moleküle erleiden stärkere Verschiebung als die bei höheren Drucken adsorbierten, daher ist beispielsweise das Spektrum des an  $\text{CaF}_2$  adsorbierten Jods bei kleiner Besetzung sehr ausgeprägt (2 Bänder bei etwa 3400 Å und 2800 Å), während bei größeren Besetzungen durch Superposition, insbesondere nach Rot, ein breites Spektrum mit nur schwach angedeuteten Maxima erhalten wird. Ebenso ist es bei der Rotverschiebung des Ionisierungsbandes von Cs, die sich vorausberechnen läßt. Die stark herabgesetzte Ionisierungsenergie eines adsorbierten Alkaliatoms macht die größere chemische Reaktivität verständlich.

**Diskussion:** Diltney, Bonn, fragt, ob die Versuche schon auf intramolekular ionisierbare Verbindungen ausgedehnt wurden, wobei besonders interessante Resultate zu erwarten seien. — Wibaut: Nach der Auffassung, daß der Farbänderung eine chinoide Umlagerung vorangeht, wird man auch annehmen müssen, daß ein Wasserstoffion abdissoziiert. Liegt da ein Widerspruch vor mit der Auffassung des Vortr.? —

J. R. Katz, Amsterdam: „Über quellungsfördernde Substanzen.“ (Referat nicht eingegangen.) —

G. Lambris, Aachen: „Neue Einblicke in den Verkokungsvorgang der Steinkohlen.“

Die charakteristischen Eigenschaften der Kokskohlen treten in dem Bereiche von 400 bis 500° in die Erscheinung. Den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildete der Treibdruck, da er die empfindlichste Eigenschaft der Kokskohlen darstellt und andererseits für die technische Verkokung von besonderer Bedeutung ist. Der Treibdruck wird vor allem beeinflusst durch den Grad der Oxydation der Kohle und durch spezifisch wirkende Zusätze zur Kohle. Von den letzteren nimmt die Borsäure eine Sonderstellung ein. Stark treibende Kohlen, denen 0,3 bis 0,5% Borsäureanhydrid zugesetzt werden, verlieren ihren Treibdruck vollständig. Beim Schwelen der mit geringen Mengen Borsäure versetzten Fettkohle entsteht rund ein Drittel Teer weniger, wobei der Teer eine andere Beschaffenheit hat, ein Drittel weniger Gas und eine um etwa 2% höher liegende Ausbeute an Koks. Es werden demnach durch die Borsäure Anteile der Kohlensubstanz fixiert, die sich sonst zu flüchtigen Produkten aufspalten. Wichtig ist weiterhin der verschiedenartige Einfluß der Borsäure auf Glanzkohle und auf Mattkohle. Erstere wird dabei in ihrem thermischen Verhalten stark verändert, die Mattkohle nur wenig. Schließlich wird noch der Erweichungsvorgang der Kohle durch die Gegenwart von Borsäure stark zurückgedrängt. Borsäure bildet bekanntlich mit organischen hydroxylhaltigen Verbindungen Komplexe. Hierfür kommen bei der Steinkohle in erster Linie die Phenole in Betracht, die sich aber zum größeren Teil bei der Aufspaltung der Kohlensubstanz bilden.

**Diskussion:** Pfeiffer, Biltz, Fuchs u. Vortr. —

R. Gagarin: „Über die Wirkung von Kohlepräparaten auf das Pflanzenwachstum.“

Braunkohle wurde in organische und anorganische Anteile zerlegt und die Wirkung dieser Anteile allein sowie in verschiedenen Kombinationen, zum Teil unter Zufügung von Ammoniak, in systematischen Serien von Wasserkulturen und Topfkulturen geprüft. Es wurden sehr beträchtliche Ertragssteigerungen, besonders in Wasserkulturen, aber auch in Topfkulturen, erzielt und reproduziert. Der physiologische Effekt bestimmter angewandeter Präparate konnte so sichergestellt

werden. Über die wirtschaftlichen Aussichten können derzeit noch keine Angaben gemacht werden.

**Diskussion:** Ebner, Aachen, fragte, ob die Ursache der Erscheinung physikalischer oder chemischer Natur sei. — Oehme, Köln: Die angewandten Mengen Kohlepräparate betragen etwa das 50fache der normalerweise angewandten Mengen Düngemittel, so daß dadurch Wirkungen (Reiz, Gift) eintreten können, die keine Rückschlüsse auf landwirtschaftliche Betriebsverhältnisse zulassen. — Lieske, Franke, Fuchs u. Vortr. —

W. Fuchs, Aachen: „Über die Aachener Kreidekohlen (Tatsachen und Folgerungen zur Steinkohlenbildung).“

Im Sand der Aachener Senonformation, der tiefsten Schicht der Aachener Kreide, finden sich Kohlen, die von den Geologen als pechkohlige Lignite bezeichnet werden. Diese zum Teil sehr dichten schwarzen Stücke besitzen ein sehr hohes spezifisches Gewicht, verhältnismäßig geringen Methoxylgehalt, stehen in ihren Eigenschaften zwischen Braunkohlen und Steinkohlen und geben einen recht gut gebackenen Koks. Nach den geologischen Befunden können diese Kohlen niemals eine Temperatur oberhalb 30 bis 40° mitgemacht haben und niemals einem stärkeren Druck ausgesetzt gewesen sein, als einer Deckschicht von 500 m Sand entspricht. Im Zusammenhang mit diesen Feststellungen zeigt die chemische Untersuchung, daß die Substanz dieser Kohlen zurückzuführen ist auf eine Komponente, die aus Gefäßpflanzen stammt, und eine zweite Komponente, die auf Mikroorganismen und Sapropelmateriale zurückgeführt werden muß. Diese Feststellung gilt möglicherweise für Steinkohlen überhaupt. Jedenfalls ist es nicht mehr unerlässlich, für die Bildung einer backenden Kohle eine Bildungstemperatur oberhalb 40° und nennenswerten tektonischen Druck anzunehmen. (Ausführliche Publikation der Vorträge Lambris, Gagarin und Fuchs demnächst in der Zeitschrift „Gas- u. Wasserfach“.) —

Vorsitzender: Büchner, Amsterdam.

R. Juza und W. Blanke, Hannover: „Schwefeldampfdrucke in Systemen, die aus Schwefel und porösen Kohlen bestehen.“

Vortr. macht genauere Angaben über die Menge und Bindungsfestigkeit des Schwefels, der von Zuckerkohlen, Aktivkohlen, Gasrußen und Graphit unter verschiedenen Druck-Temperatur-Bedingungen zurückgehalten wird. Eine ausführliche Darstellung ist in der Ztschr. anorgan. allg. Chem. im Druck.

**Diskussion:** Wibaut: Wie steht es mit dem Graphit? In meinen Versuchen wurde keine Schwefelbindung beim Graphit beobachtet. — J. R. Katz weist hin auf die weitgehende Ähnlichkeit in der Form der Dampfspannungskurven mit den Wasserdampfcurven teilweise entwässerter Zeolithe und von fein pulverisiertem Anorthit. In diesen Fällen läßt sich thermodynamisch nachweisen, daß die Absorptionswärme stark positiv ist und nach einer hyperbelartigen Kurve vom Wassergehalt abhängt. Ähnliches wäre beim System Schwefel-Kohle auf Grund der Form der Dampfspannungskurve zu erwarten. Zweitens möchte ich daran erinnern, daß bei der Wasseraufnahme in Holzkohle (Stücke) gelegentlich eine Zunahme der Dimensionen, also eine Quellung von bis 2% beobachtet worden ist. Es wäre interessant, zu untersuchen, ob ähnliche Volumvergrößerung bei Holzkohle und Schwefel vorliegt. —

W. Fischer und R. Gewehr, Hannover: „Über die pneumatolytische Überführung von Aluminiumoxyd durch Chlornasserstoff bzw. Chlor.“ (Vorgetragen von W. Fischer.)

Die Arbeit erscheint in Kürze in der Ztschr. anorgan. allg. Chemie.

**Diskussion:** Krings. —

Richard Grün, Düsseldorf: „Die Verwitterung der Bausteine vom chemischen Standpunkt.“

Die physikalischen Zerstörungsmöglichkeiten sind: 1. Hitze (Sonnenbestrahlung), die bei verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der bestrahlten Gesteine (Trachyt mit Sanidineinsprengungen) sehr verderblich zu wirken vermag. 2. Frost. 3. Der Kristallisationsdruck durch auskristallisierende Salze (Gips, Natriumsulfat), der die Überleitung bildet zu den chemischen Zerstörungen. Unter ihnen kommt zunächst in Betracht die Lösung, die besonders bei Steinen, die kohlen-



sauren Kalk enthalten, eine große Rolle spielt. Sie erfolgt stets unter Mitwirkung der Kohlensäure der Luft, welche eine viel gefährlichere Säure für die Bausteine darstellt, als gemeinhin angenommen wird. An Hand der Analysen von verschiedenen Schichten zerstörter Steine von den Domen in Soest, Köln, Heilbronn usw. wird gezeigt, wie häufig eine Verarmung an Kohlensäure in der äußersten Schicht des Gesteins und gleichzeitig eine Anreicherung in den tieferen Zonen zu erkennen ist. Es ist wahrscheinlich, daß die Kohlensäurewirkung in neuerer Zeit verstärkt wird durch die stark kohlensäurehaltigen Rauchgase. In Regenwasser wurden 22 mg/l  $\text{CO}_2$  bei einem  $\text{pH}$ -Wert von 6,2 gefunden, der auch durch Spuren von freier Schwefelsäure bzw. schwefliger Säure hervorgerufen ist. Deren Anwesenheit führt zu der gefürchteten Sulfatzerstörung. Diese befällt solche Steine, die Kalk als Bindemittel enthalten, der dann beim Auskristallisieren den Stein zersprengt. Häufig fallen hierbei die Außenschichten ab. Derartig zerstörte Steine können einen vollkommen guten Eindruck von außen vortäuschen, während sie im Innern zermürbt sind.

Als letzte Zerstörungsart ist zu nennen die Infiltration, also die Zerstörung eines Steines durch den anderen; so wurden bei gemeinsamer Vermauerung von Sandstein und Kalkstein die ersteren zerstört, da sich aus der Schwefelsäure der Luft und dem Kalk des Kalksteins Sulfat bildete, welches beim Auskristallisieren den Sandstein zermürbte. Schließlich wird noch kurz berichtet über die Versuchsmethoden zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit von Steinen gegen Temperaturschwankungen und chemische Angriffe. —

W. Schröder, Aachen: „Die ternären Systeme Berylliumsulfat—Alkalisulfat—Wasser.“

Zur Klärung der Fragen über die Zugehörigkeit des Berylliums zu der Gruppe der Vitriolbildner ist das Verhalten des Berylliumsulfats Alkalisulfaten in wäßriger Lösung gegenüber studiert worden. Mit Hilfe einer genügenden Zahl von Isothermen sind die von 0° bis 100° reichenden Polythermen der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -haltigen ternären Systeme sichergestellt worden; für das  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ -haltige System liegt bisher nur die 25°-Isothermie vor. Die von Britton<sup>6)</sup> für die Systeme  $\text{K}_2\text{SO}_4$ — $\text{BeSO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{BeSO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  gefundenen 25°-Isothermen erwiesen sich als unbrauchbar und mußten neu festgelegt werden. Ferner wurde die bisher fehlende Löslichkeitskurve des reinen Berylliumsulfats genau ermittelt, wobei sich herausstellte, daß der von Levi-Malvano<sup>7)</sup> als obere Existenzgrenze des Tetrahydrats angegebene Temperaturpunkt um mindestens 20° tiefer liegen muß. — Auf Grund dieser Untersuchungen läßt sich nunmehr folgendes aussagen: In bezug auf die Doppelsalzbildung mit den Alkalisulfaten weicht das Beryllium von den Vitriolbildnern darin vollkommen ab, daß bei ihm die von jenen mit K,  $\text{NH}_4$ , Rb und Li gebildeten, höchst charakteristischen Doppelsalze Schönit und Langbeinit völlig fehlen. Es liefert mit den Sulfaten der ersten drei Metalle nur Löweit, mit dem des Thalliums überhaupt kein Doppelsalz. Seine Zugehörigkeit zu Vitriolbildnern kommt jedoch darin zum Ausdruck, daß es mit Natriumsulfat den für die Metalle der Mg-Reihe nicht minder typischen Vanthoffit bildet<sup>8)</sup>. —

W. Krings, Aachen: „Untersuchungen über Gleichgewichte zwischen Schlacke und Metallbad.“

Die größtenteils gemeinsam mit H. Schackmann und E. Kehren mit materieller Unterstützung der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule durchgeführten Untersuchungen beziehen sich zunächst auf die Dreistoffsysteme Fe—Mn—O, Mn—Si—O, Fe—P—O, Fe—Ni—O. Es handelt sich stets um Gleichgewichte zwischen zwei flüssigen Phasen, Schlacke aus zwei Oxyden und metallische Lösung. Es wird zuerst geprüft, ob das ideale Massenwirkungsgesetz trotz des Vorliegens relativ konzentrierter Lösungen und der durch das

Eingreifen des Verteilungssatzes bedingten Komplikationen die Verteilung der beiden Metalle (bzw. Metallbegleiter) darzustellen vermag. Das ist in überraschend weitem Umfang der Fall, selbst wenn man statt mit den unbekannten Molenbrüchen immer nur mit Gewichtsprozenten rechnet. Über den ganzen Konzentrationsbereich werden die Ergebnisse für Fe—Mn—O durch  $K_{\text{Mn}} = \frac{(\text{FeO})[\text{Mn}]}{(\text{MnO})[\text{Fe}]}$  = 0,0032 für 1550° befriedigend

wiedergegeben. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich zu:  $\log K_{\text{Mn}} = -7280/T + 1,503^9$ . Bei Mn—Si—O lassen sich von 0 bis etwa 55%  $\text{SiO}_2$  die Ergebnisse durch  $K_{\text{Mn, Si}} = \frac{(\text{MnO})^2[\text{Si}]}{(\text{SiO}_2)[\text{Mn}]^2}$

= 0,113 für 1500° ebenfalls gut wiedergeben. Bei höheren Gehalten von  $\text{SiO}_2$  wird die so berechnete Konstante merklich kleiner. Dies wird mit der auch aus anderen Erscheinungen bekannten Selbstkomplexbildung  $\text{SiO}_2$ -reicher Schmelzen zu erklären versucht. Die Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichtes ist gering, etwa einer Wärmetönung von 14,3 Cal. entsprechend. Im System Fe—P—O gehorchen die Ergebnisse sehr gut der Gleichung  $K_{\text{P}} = \frac{(\text{FeO})^5[\text{P}_2]}{(\text{P}_2\text{O}_5)[\text{Fe}]^5}$  = 0,05. Die Tem-

peraturabhängigkeit führt auf eine Wärmetönung von rund 45 Cal. Vorbereitende Untersuchungen im System Fe—Ni—O ergeben für  $K_{\text{Ni}} = \frac{(\text{NiO})[\text{Fe}]}{(\text{FeO})[\text{Ni}]}$  den vorläufigen Wert 0,013.

Weiterhin wird die Abhängigkeit der so gewonnenen Konstanten von Zusätzen vierter Stoffe geprüft, sei es, daß sie aus dem Tiegelmateriale stammen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ), sei es, daß sie absichtlich zugesetzt werden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , Fe [bei Mn—Si—O]). Hieraus lassen sich wertvolle Schlüsse auf den Verlauf und den Ausnutzungsgrad der Großverfahren der Eisenindustrie und auf den Dissoziationszustand der noch wenig erforschten Schlackenlösungen ziehen.

Diskussion: v. Antropoff: Sind die untersuchten Gleichgewichte mit dem Nernstschen Wärmesatz berechnet worden? Und sind die Aktivitätskoeffizienten in der Rechnung berücksichtigt worden? Sind die Abweichungen vielleicht durch deren Nichtberücksichtigung zu erklären? —

Vorsitzender: Eucken, Göttingen.

Eduard Hertel, Bonn: „Kinetische Studien über Verlauf und Mechanismus einiger organisch-chemischer Reaktionen.“

Die Chlorierung von Acetylchlorid im Dunkeln verläuft grundsätzlich anders als im Licht. Der Primärprozeß der Dunkelreaktion besteht in einer Aktivierung der Acetylchloridmoleküle, an die sich die Einwirkung des Chlors anschließt. Reaktion nullter Ordnung. Der Primärprozeß der Lichtreaktion ist die Photodissoziation der Chlormoleküle. Die entstehenden Chloratome inaugrieren Reaktionsketten. Ferner berichtet Votr. über kinetische Studien an der Additionsreaktion zwischen Dimethylanilin und seinen Derivaten mit Trinitroanisol und seinen Derivaten. Bei diesen Reaktionen erweist sich die Aktivierungswärme als additiv.

Diskussion: Hückel: Es ist schon öfter die Vermutung geäußert worden, daß man in gewissen Fällen die Aktivierungsenergie einer Reaktion zerlegen kann in zwei Summanden, von denen einer für die eine reagierende Komponente, der andere für die zweite reagierende Komponente charakteristisch ist. Hier liegt der erste Fall vor, bei dem die Brauchbarkeit dieser Zerlegung experimentell erwiesen ist. — G. Berger: Ist es anzunehmen, daß die erste Reaktion homogen ist, und woraus folgt dies? — Hollemann u. Eucken. —

G. Berger, Wageningen (Holl.): „Dipolmoment und Assoziation.“

Seitdem Debye den Begriff des permanenten elektrischen Dipols ausgearbeitet hat, wird allgemein angenommen, daß die Assoziation der gelösten Stoffe auf ihr Dipolmoment zurückzuführen sei. Zur Prüfung dieser Annahme wurde die Assoziation einer größeren Anzahl aromatischer Verbindungen in benzolischer Lösung ebullioskopisch bestimmt.

Bei den Stellungsisomeren Benzolderivaten ergab sich zunächst in der Tat, daß die Verbindung mit dem höheren

<sup>6)</sup> H. T. S. Britton u. A. J. Allmand, Journ. chem. Soc. London 119, 1463 [1921]. H. T. S. Britton, ebenda 121, 2612 [1922].

<sup>7)</sup> M. Levi-Malvano, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5) 14, 502 [1905].

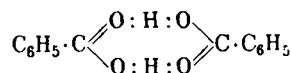
<sup>8)</sup> Eingehender wird über diese Untersuchungen demnächst in der Ztschr. anorgan. allg. Chem. berichtet werden.

<sup>9)</sup> Hieraus errechnet sich die mit anderen Beobachtungen gut stimmende Wärmetönung zu 33,2 Cal.



Dipolmoment stets auch eine stärkere Assoziation aufweist. (Untersucht wurden u. a. die Chlornitrobenzole, Nitrobenzylchloride, Nitrobenzaldehyde, Nitroaniline, Nitrophenole,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitronaphthalin.)

Vergleicht man jedoch Verbindungen mit verschiedenen Substituenten, dann gilt dies nicht mehr. Z. B. ist meta-Dinitrobenzol (Dipolmoment  $3,8 \cdot 10^{-18}$  e. st. E.) stärker assoziiert als ortho-Chlornitrobenzol, obwohl letztere Verbindung ein etwas größeres Moment (4,0) besitzt. Die gefundenen Abweichungen lassen sich durch die Annahme deuten, daß neben der durch das Gesamtmoment des Moleküls bedingten Assoziation noch eine, durch die in den Substituenten lokalisierten Teilmomente bedingte Assoziation vorhanden sei. Im obenerwähnten Beispiel wird demnach die stärkere Assoziation des meta-Dinitrobenzols durch das größere Teilmoment der Nitrogruppe ( $-3,8$ ) gegenüber dem des Chlors ( $-1,5$ ) hervorgerufen. Diese Annahme versagt bloß bei den Phenolen und bei den Carbonsäuren, welche eine abnorm starke Assoziation aufweisen. Aus dem Umstand, daß die Phenoläther und die Säureester normalerweise assoziiert sind, geht hervor, daß diese Anomalie durch das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe bzw. eines ionisierbaren Wasserstoffs bedingt wird. Eingedenk der Untersuchungen von G. N. Lewis und N. V. Sidgwick wird die Vermutung ausgesprochen, daß hier durch kovalente Wasserstoffbindung hervorgerufene Assoziationskomplexe, etwa von der Art wie



bei der Benzoesäure, vorliegen.

**Diskussion:** Hückel: Zwei Punkte sind bei der Weiterverfolgung des Problems noch zu berücksichtigen: 1. Art der Dissoziation — entweder unter Verminderung des Moments oder Vergrößerung des Moments durch Kettenbildung —, zu erschließen durch Feststellung der Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmoments. 2. Abschirmung der polaren Gruppen durch Substituenten. —

A. E. van Arkel, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven: „Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Siedepunkten bei organischen Verbindungen.“

Auf Grund der Arbeiten von v. Laar und London läßt sich eine sehr einfache Formel für die Siedepunkte der Tetrahalogenmethanderivate ableiten, mit Hilfe deren man die Siedepunkte bis auf wenige Grade genau berechnen kann. Diese Formel zeigt weiter, daß diese Siedepunkte nahezu additiv sind. Enthält die Verbindung noch Wasserstoff, so kann man auch jetzt noch die Siedepunkte additiv berechnen, wenn man für die verschiedenen Gruppen einen konstanten Betrag, für jede Gruppe 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome, addiert. Dieser konstante Beitrag kommt wohl daher, daß alle wasserstoffhaltigen Verbindungen Dipole enthalten. Bei komplizierteren Verbindungen hat man damit zu rechnen, daß sich hier oft Dipole an verschiedenen Stellen des Moleküls befinden, die zu der Kohäsion gesondert beitragen. Bei Isomeren, die sich nur durch verschiedene Stellung der dipoltragenden Gruppen (Benzolderivate) unterscheiden, siedet immer diejenige Verbindung am höchsten, die das größte Gesamtdipolmoment hat, wie für die Benzolderivate an ungefähr 200 Verbindungen gezeigt werden kann. Bei anderen Verbindungen ist für die Lage des Siedepunktes die Zahl der Einzeldipolgruppen bestimmend. Beispielsweise siedet immer ein 1.1-Äthanderivat höher als das 1.2-Derivat.

Für die 1.2-Propanderivate läßt sich leicht die Reihenfolge 1.3, 1.2, 1.1, 2.2 ableiten. Diese Folgerung wird auch wieder ausnahmslos bestätigt. Der Einfluß der Dipole auf den Siedepunkt läßt sich noch weiter verfolgen, z. B. läßt sich für die Heptane die Reihenfolge der Siedepunkte noch einwandfrei angeben. Bei unbekannter Struktur einer Verbindung ist es oft möglich, auf Grund des Siedepunktes allein die Struktur festzustellen, falls die Siedepunkte isomerer Verbindungen bekannt sind.

**Diskussion:** Eucken, v. Antropoff, van Arkel, G. Berger.

## Deutsche Gesellschaft für photographische Forschung.

3. Tagung am 29. Oktober im Haus der Technik in Berlin.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Luther, Dresden.

Die Zahl der Teilnehmer betrug ungefähr 130. Zum Vorsitzenden für die nächsten zwei Jahre wurde Dr. G. Ollendorff gewählt.

Das Hauptthema der Tagung war der Bericht des Ausschusses für Sensitometrie über den Fortgang der Arbeiten über die Normung der Sensitometrie photographischer Schichten, die auf dem VIII. Internationalen Kongreß für wissenschaftliche und angewandte Photographie begonnen wurde und ursprünglich internationalen Charakter bekommen sollte.

Bericht des Ausschusses für Sensitometrie.

a) *Stand der Versuche zur Messung der DIN-Empfindlichkeit photographischer Materialien, Vorführung des endgültigen Apparates.*

Prof. Luther: Nach den bisherigen Verhandlungen kann mit einer internationalen Annahme nicht mehr gerechnet werden, so daß die Normung nach Annahme durch den deutschen Normenausschuß zunächst nur für die deutsche Industrie in Frage kommt. Die englische Kommission ist innerhalb der vorgeschlagenen Methodik nicht einverstanden mit der „optimalen“ Entwicklung; von den anderen Kommissionen sind offizielle Stellungnahmen noch nicht eingegangen<sup>1)</sup>. — Nach der Empfehlung des VIII. Internationalen Kongresses<sup>2)</sup> soll die Empfindlichkeit einer photographischen Schicht durch eine Zahl (DIN-Zahl) charakterisiert werden, die jener Stufe eines neutralen Graukeils mit der Konstante  $\sqrt{2}$  zugeordnet ist, unter welcher bei einer Belichtung von 0,05 sec Dauer durch eine Normallichtquelle unter Vorschaltung eines Tageslichtfilters bei optimaler Entwicklung in einem Metol-Hydrochinon-Entwickler bestimmter Zusammensetzung auf der photographischen Schicht eine um 0,1 über dem Schleier liegende Schwärzung gebildet wird. Die Anwendung einer optimalen Entwicklung ist im Hinblick auf die verschiedenen Emulsionsarten, Herstellungsweisen, Härtingen usw. notwendig. Andere Entwickler geben relativ die gleichen Werte. Es besteht jedoch kein Grund, von dem gewählten Entwickler abzugehen. Temperaturänderungen verursachen keine Änderung der DIN-Zahlen. Die in den Laboratorien der Technischen Hochschule in Dresden und der Zeiß Ikon A.-G. in Dresden sowie in dem wissenschaftlichen Zentral-Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. Agfa Filmfabrik in Wolfen mittels der vorgeschlagenen Methode bei ein und demselben Material ermittelten DIN-Zahlen differieren etwa um eine DIN-Zahl-Einheit. Es erwies sich jedoch als notwendig, eine Schleiergrenze in der Form einzuführen, daß bei einer Überschreitung eines Schleiers von 0,4 der Schleier, bei welchem die DIN-Zahl abgelesen wurde, mit angegeben werden muß. Aus technischen Gründen ist, insbesondere auch im Hinblick auf einen bei der Lagerung der Emulsion möglichen Rückgang der Empfindlichkeit, bei der Bemessung der DIN-Zahl eine Toleranz von 2 Einheiten, zusammen mit der oben erwähnten Toleranz bei der Ermittlung sonach also insgesamt 3 Einheiten, zugelassen. Die bei Handelsfabrikaten tatsächlich festgestellte DIN-Zahl darf sonach die aufgedruckte DIN-Zahl um 3 Einheiten unterschreiten. Nach praktisch durchgeführten Versuchen geben die DIN-Zahlen-Angaben einen guten Anhaltspunkt für die Feststellung der Belichtungszeit. —

Prof. Goldberg führte hierauf den endgültigen Apparat für die Bestimmung der DIN-Zahl vor, der voraussichtlich zu einem ungefähren Preis von 1200 Mark von der Zeiß Ikon A.-G. geliefert werden wird. Die verwendeten Stufenkeile weisen einen Fehler von  $\pm 0,03$  auf. Diese Genauigkeit läßt sich nur durch strenge Auswahl der Keile, die andererseits wieder den hohen Preis von 120 Mark pro Stufenkeil bedingt, ermöglichen.

<sup>1)</sup> Wie nachträglich bekannt wurde, ist die russische Kommission grundsätzlich mit dem deutschen Vorschlag einverstanden.

<sup>2)</sup> Siehe Bericht des VIII. Internationalen Kongresses für wissenschaftliche und angewandte Photographie, Leipzig 1932. Vgl. ausführliches Referat, diese Ztschr. 44, 875 [1931].



Mittels des Auswertungsgerätes läßt sich noch eine halbe DIN-Zahl genau bestimmen. —

Dr. Schwarz, Antwerpen, bestätigt in der Diskussion die gute Brauchbarkeit der Methode für die Charakterisierung der meisten Emulsionsschichten. Nur bei weich arbeitenden Emulsionen scheint eine genauere Ablesung bzw. eine größere Abstufung der Empfindlichkeitszahlen erforderlich zu sein. Zur Entscheidung von Streitigkeiten schlägt er eine neutrale Meßstelle (Physikalisch-Technische Reichsanstalt) vor. Er macht den Vorschlag, keine Umrechnung von DIN-Zahlen in Scheiner-Grade zuzulassen und die gleichzeitige Angabe von Scheiner-Graden und DIN-Zahlen auf einer Packung zu verbieten.

Es wird beschlossen, die vorliegenden Vorschläge der deutschen Normenkommission zur endgültigen Annahme zuzuleiten. —

b) Bericht über Möglichkeiten zur Schaffung von Maßen für die Farbenempfindlichkeit, das Auflösungsvermögen, die Lichthoffreiheit usw. photographischer Schichten.

Prof. Eggert erläutert nach kritischer Betrachtung der bisher üblichen Methoden zur Ermittlung der Farbenempfindlichkeit (Spektrogramm, Aufnahme einer Farbentafel, von Hübl'sche Methode), die für eine anschauliche und einfache zahlenmäßige Charakteristik nicht geeignet sind, den Vorschlag des Ausschusses, wonach die hinter einem noch zu normierenden Gelb- bzw. Rotfilter ermittelte DIN-Zahl als Maß für die Farbenempfindlichkeit gelten soll. Dieser Vorschlag wurde angenommen. —

Prof. Goldberg, Dresden, betont die Notwendigkeit, die Schärfe und das Auflösungsvermögen photographischer Schichten zahlenmäßig festzulegen, ohne allerdings hierzu, infolge der Knappheit der zur Verfügung stehenden Zeit, konkrete Vorschläge zu machen.

#### Vorträge.

Dr. K. Jacobsohn, Berlin: „Vorschläge zur Bestimmung der praktischen Kopierempfindlichkeit.“

Die Anwendung der DIN-Sensitometrie ist auch auf die Normierung der Kopierpapiere möglich. Für die Angabe einer Empfindlichkeitszahl ist außer der für das Zustandekommen eines Details notwendigen Intensität auch noch die Steilheit der Gradationskurve ( $\gamma$ ) sowie der Kopierumfang des Papiers zu berücksichtigen. Zahlreiche Untersuchungen von Kopierpapieren des Handels lassen die Ungenauigkeit der bisherigen Charakteristik erkennen<sup>3)</sup>. —

Dr. O. Reeb, Berlin: „Aktivitätsmessungen unter Anwendung der in dem deutschen Vorschlag für praktische Sensitometrie festgelegten Methoden.“

Die DIN-Methode kann auch zur exakten Aktivitätsmessung verschiedener Lichtquellen benutzt werden. Es sind nur verhältnismäßig geringfügige Änderungen an dem Apparat vorzunehmen, um den gleichzeitigen Vergleich der beiden Lichtquellen zu ermöglichen. Die Auswertung erfolgt auf Grund einer einfachen Formel<sup>4)</sup>. —

Ing. R. Thun, Schöneiche: „Entstehung der Bildfehler unter besonderer Berücksichtigung des Fernsehens.“

Die Abbildungsfehler, die bei jeder Erzeugung von Bildern durch optische, mechanische oder elektrische Mittel, also bereits ohne Mitwirkung photographischer Schichten, entstehen, lassen sich auf mathematischem Wege ableiten. Beim Fernsehen wird ein Helligkeitssprung — die Schärfe eines Bildpunktes — in der Zeilenrichtung durch die Optik und durch die Breite der Löcher in der Nipkowschen Scheibe verflacht. Durch die elektrische Übertragungscharakteristik kann der Helligkeitsanstieg in den Lichtern auf Kosten des Helligkeitsanstiegs in den Schatten steiler gelegt werden, wodurch der Eindruck einer größeren Schärfe bei der Wiedergabe hervorgerufen wird. Die Bilderzeugung senkrecht zu der Zeilenrichtung unterliegt komplizierten Gesetzmäßigkeiten. Die optimalen Bedingungen für eine möglichst naturgetreue Wiedergabe werden erläutert<sup>5)</sup>. —

<sup>3)</sup> Der Vortrag ist in der Zeitschrift Photographische Industrie 30, H. 37 [1932], erschienen.

<sup>4)</sup> Der Vortrag ist in der Zeitschrift „Photographische Industrie“ 30, Heft 47 [1932], erschienen.

<sup>5)</sup> Der Artikel erscheint in der Zeitschrift „Fernsehen“.

Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig, und Dr. M. Biltz, Dessau: „Die Lichtausbeute beim Chromatprozeß.“

Von Eggert und Noddack wurde die Quantenausbeute bei der Zersetzung von Bromsilber durch Belichtung untersucht. Analog dieser Untersuchung wurde die Lichtausbeute beim Chromat-Gelatine-Prozeß bestimmt, und zwar für die Überführung des Chromats in eine wasserunlösliche Form und die dadurch bedingte Überführung von quellbarer Gelatine in unquellbare. Die Belichtung erfolgte mit Licht der Wellenlänge 436 m $\mu$ , die Messung der absorbierten Energie mit Hilfe einer Thermosäule und Spiegelgalvanometerablesung. Aus den Bestimmungen ergab sich eine Quantenausbeute von 0,5 bis 0,6; je absorbiertes Quant werden 0,5 Moleküle Chromat umgesetzt und außerdem so viel Gelatine unquellbar gemacht, daß diese Menge unter bestimmten einfachen Annahmen einem Molekulargewicht der Gelatine von 10 000 bis 32 000 entspricht. Es besteht sonach größenordnungsmäßig Übereinstimmung mit den nach kolloidchemischen Methoden ermittelten Werten (30 000).

Prof. Luther macht darauf aufmerksam, daß nach einer Arbeit von Leistner die Gerbung von Gelatine durch Chromoxydsalze eine Zeitreaktion ist. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes könnte sich vielleicht noch eine geringe Änderung der vorerwähnten Resultate ergeben. Außerdem erinnert Luther daran, daß in einer gemeinsamen Arbeit mit Forbes über die Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure eine ähnliche Quantenausbeute festgestellt wurde. —

Prof. Dr. F. Weigert, Leipzig: „Über die Rotaktivität der Lippmann-Emulsionen<sup>6)</sup>.“

Vortr. knüpft an seinen auf dem VIII. Internationalen Kongreß für wissenschaftliche und angewandte Photographie gehaltenen Vortrag über die Micellartheorie des latenten Bildes<sup>7)</sup> an und hat nunmehr mit Dr. Eberius die Rotaktivität von unsensibilisierten Lippmann-Emulsionen näher untersucht. Danach ist die Rotaktivität unter bestimmten Präparationsbedingungen der Emulsion nur auf eine etwa  $\frac{1}{10}$  „dicke, in feuchtem Zustand leicht abwaschbare Oberflächenschicht beschränkt. Sie besteht aus parallel orientierten Gelatinemolekülen, die senkrecht zur Schichtoberfläche deformiert sind. Die Rotempfindlichkeit dieser Schicht ist etwa zweimillionenmal größer als die der darunterliegenden Schicht. Die Entwicklung erfolgt mittels sulfithaltigen Entwicklers, der in der tieferen Schicht liegendes Bromsilber aufzulösen vermag, in der Hauptsache sonach auf physikalischem Wege. Das entwickelte, nur zum geringsten Teil aus der Oberflächenschicht stammende Silber weist einen spiegelartigen Glanz auf. Durch vorsichtiges Umschmelzen kann die Oberflächenschicht mit den anderen Teilen der Emulsion vermischt werden. Man erhält auf diese Weise rotempfindliche Emulsionen, deren Lichtempfindlichkeit in einer Micellarhülle liegt, die die Halogensilberkörner umgibt. Nur bei molekularer Berührung des belichteten Teiles der Hülle mit dem Korn ist auch dieses entwickelbar. Vortr. sieht in diesem System ein einfaches Modell für die Veranschaulichung der Entwickelbarkeit grobkörniger hochempfindlicher Emulsionen auf Grund der Micellartheorie. —

Prof. Dr. E. Goldberg, Dresden: „Anwendung der Fernsehmethode in der photographischen Technik.“

Die von dem Vortr. vor zwei Jahren angedeutete Möglichkeit, daß der Elektrotechniker sich photographischer Probleme bemächtigt und auf physikalischem Wege zur Lösung bringt, hat sich erfüllt. Dies gilt vor allem für die Tonfilmphotographie und ist in noch höherem Maße für das Problem des Fernsehens zu erwarten. Wie bekannt, ist es auf rein physikalischem Wege möglich, durch Wahl einer geeigneten Übertragungscharakteristik ein flaves Bild zu verstärken bzw. ein hartes abzuschwächen. Das normale Bild ist als eine Mannigfaltigkeit von zweidimensional angeordneten Helligkeiten aufzufassen. Diese lassen sich durch Auflösung in Punktreihen mittels Abtastung in Zeilenform als eindimensionale Helligkeiten wiedergeben und elektrisch übertragen. Hierbei kann nun eine beliebige Verstärkung eintreten, und außerdem ist es möglich, durch Phasenumkehrung einer Helligkeit eine entsprechende Dunkel-

<sup>6)</sup> Erscheint voraussichtlich in der „Ztschr. wiss. Photogr. Physikal. u. Photochem.“

<sup>7)</sup> Vgl. diese Ztschr. 44, 876 [1931].



heit und umgekehrt zuzuordnen, wodurch direkt ein positives Bild nach einem Negativ entsteht. Votr. führte nun das Fernsehverfahren der Fernseh A.-G. vor, wobei die Aufnahme in einem gewöhnlichen Kinaufnahmeapparat auf einem Spezialfilm erfolgt, welcher sofort innerhalb von etwa 12 s entwickelt und fixiert wird, worauf das ganz dünne, für normale photographische Zwecke nahezu unbrauchbare Negativ nunmehr mittels Nipkowscher Scheibe abgetastet, auf elektrischem Wege verstärkt und als Positiv wiedergegeben wird. —

Prof. Dr. H. Kienle, Göttingen: „*Astrophotographische Spektralphotometrie*.“

Die Anforderungen der Astronomie an die Empfindlichkeit und Sensibilisierung der photographischen Platten werden auseinander gesetzt und anschließend die Resultate, die sich aus den Ausmessungen der Sternspektrogramme unter Berücksichtigung der selektiven Absorption bestimmter Strahlen durch die Atmosphäre und der Sensibilisierungskonstanten der Platte ergeben, besprochen. Aus der Energieverteilung im Spektrum des Sterns läßt sich dessen Farbtemperatur bestimmen. Bei solchen Objekten, die infolge ihrer Lichtschwäche nicht mehr ein ausmeßbares Spektrum ergeben, wird das Verhältnis der Helligkeiten hinter verschiedenen Filtern, der Farbenindex, zu den weiteren Berechnungen herangezogen. Für beide Bestimmungen ist absolut konstante Sensibilisierung des Plattenmaterials erforderlich. Aus der Farbtemperatur und der Gesamtrahlung läßt sich die Oberfläche der Sterne berechnen und unter Zuhilfenahme der nach anderen Methoden bestimmten Maße die Dichte. Man erhält auf diese Weise für den Durchmesser verschiedener Sterne einen Wert von 0,01 bis 400 Sonnendurchmesser und für die Dichte Werte von  $10^{-7}$  bis 40 000. —

Prof. Dr. P. W. Danckwortt, Hannover: „*Die Fluoreszenzphotographie und ihre Anwendung*.“

Die Fluoreszenzphotographie hat sich nach der Einführung der Quarzlampe für diesen Zweck durch A. Miethe viele Fachgebiete erobert. Zur Ausschaltung der direkten ultravioletten Strahlung dient ein Flüssigkeitsfilter (Cerammoniumnitratlösung usw.) oder das Glasfilter GG 4 von Schott und Gen. Außer einer Fluoreszenzaufnahme ist zur Untersuchung und Erkennung von Fälschungen jedoch meist auch noch eine Aufnahme des reflektierten ultravioletten Lichtes nötig, wobei das sichtbare Licht durch ein Nickeloxydfilter absorbiert wird. Votr. zeigt an Diapositiven die weite Anwendungsmöglichkeit der Fluoreszenzphotographie in der Kriminalistik, Biologie, Medizin u. a. — Die Fluoreszenzmikrophotographie, die besonders bei Aufnahmen auf Farbrasterplatten, wie sie mittels des Fluoreszenzmikroskops von C. Reichert in Wien und des Ultropaks der Firma E. Leitz in Wetzlar möglich sind, eröffnet ein großes Anwendungsgebiet. —

Dr. W. Roman, Berlin: „*Über das photochemische Verhalten des Silbers in Leberschnitten*.“

Bei der Tränkung dünner Leberschnitte, die direkt nach der Tötung des Tieres angefertigt wurden, in Silbernitratlösung bilden sich Chlorsilberschichten gewissermaßen im lebenden Eiweiß. Die bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auftretende Zersetzung des Chlorsilbers führt auch zu einer Zersetzung des angelagerten Eiweißes. Das entstandene Silber wird von den gebildeten Säuren wieder gelöst. Es entsteht wieder eine Silber-Eiweiß-Verbindung, die wieder zersetzt wird, und das Spiel wiederholt sich in allerdings immer länger werdenden Perioden. Das Silber wirkt hier also als photochemischer Sensibilisator für die Zersetzung des überlebenden Gewebes durch ultraviolettes Licht. —

Prof. Dr. R. Luther, Dipl.-Ing. G. Stade und W. Heider, Dresden: „*Sensitometrisches Belichtungsgerät für kontinuierliche Zeitskala*.“

Stade demonstriert ein billiges Sensitometer mit einer Zeitskala, das im wesentlichen aus einer am Rande mit verschiedenen langen und tiefen Aussparungen versehenen Scheibe besteht, die einen exzentrischen Schwerpunkt hat und vor dem photographischen Material vorbeipendelt, wobei jedoch im Gegensatz zu einer früheren Konstruktion von Bunsen und Roscoe nahezu eine volle 360°-Schwingung ausgenützt wird.

<sup>9)</sup> Die Arbeiten erscheinen voraussichtlich in der „Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem.“

Das wiedergegebene Intervall ist 1:1000 bei einer kleinsten Sektorbreite von etwa 2 mm. Die Eichung erfolgt mittels Stoppuhr und eines genauen Längenmaßes. —

Prof. Dr. R. Luther und Dr. H. Frötschner, Dresden: „*Bromidgehalt des Entwicklers und Schwärzungskurve*.“

An Hand eines umfangreichen Versuchsmaterials wird die ursprünglich von Hurter und Driffield gemachte Beobachtung, daß bei ausgedehnter Entwicklung das gleiche  $\gamma_{\infty}$  und bei gleicher Belichtung die gleiche maximale Schwärzung bei Entwicklung in bromidhaltigem wie auch in bromidfreiem Entwickler erreicht wird, bestätigt. Der Schnittpunkt der bei verschiedenen langer Entwicklungszeit sich ergebenden geraden Kurventeile bzw. deren Verlängerung verschiebt sich entgegen der Ansicht von Nietz nicht auf einer zur Ordinatenachse parallelen Linie, sondern auf der verlängerten  $\gamma_{\infty}$ -Linie je nach dem Bromidgehalt des Entwicklers. —

Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig: „*Methoden und Anwendungen der Infrarotphotographie*.“

Votr. referiert zunächst die Methoden, die der Registrierung und Erforschung infraroter Strahlung dienen. Als physi-



Phot. Agla

Photographie im Dunkeln (im infraroten Licht).

1. Reihe von links nach rechts: Prof. Goldberg, Prof. Lehmann, Prof. Luther, Prof. Weigert, Dr. Ollendorff.

kalische sind zu nennen die Registrierung mittels Thermosäule, Bolometer sowie das Ausleuchten fluoreszierender Körper bei Bestrahlung mit infrarotem Licht; ferner wurde auch die Methode von Czerny, welche die Veränderung einer dünnen Oberflächenhaut bei Infrarotbestrahlung benutzt, besprochen. Neben der wenig angewendeten Verwertung des Herschel-Effektes hat das Arbeiten mit photographischen Schichten, die mittels besonderer Sensibilisatoren sensibilisiert sind, größte Bedeutung erlangt.

Von den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotphotographie wird zunächst auf die Spektrumphotographie, auf die Temperaturmessung und auf die Photographie im Dunkeln hingewiesen. An Hand einer Reihe von Aufnahmen, die z. T. gleichzeitig mit den Originalobjekten gezeigt wurden, wurde die Möglichkeit der Materialuntersuchung mit Hilfe der Infrarotstrahlen dargelegt. Hierbei wurde auch die irrige Ansicht, daß man diese in ähnlicher Weise wie die Röntgenstrahlen für die Durchleuchtung von Körperteilen, Briefen und dgl. verwenden könne, richtiggestellt. Votr. klärte die Ursachen des geisterhaften Aussehens von Porträts, die mit infrarotem Licht aufgenommen wurden, auf, die z. T. auf die zu helle Wiedergabe der Haut und der Haare, z. T. aber auch auf die große Pupillenöffnung der für Dunkel adaptierten Augen zurückzuführen sind, wie durch zahlreiche Vergleichsaufnahmen bestätigt wurde. An Landschaftsaufnahmen wurden die bekannten Effekte der überraschend guten Wiedergabe der Ferne und der zu hellen Wiedergabe des grünen Laubes demonstriert. — Während des Vortrages wurde im völlig verdunkelten Saal mittels eines hinter einem Schwarzfilter abtrennenden, nicht sichtbaren Blitzlichtes eine Momentaufnahme von dem Auditorium gemacht, die am Ende der Sitzung projiziert werden konnte (s. die Abbildung). —



Dr. M. P. Schmidt, Wiesbaden: „*Neuere Entwicklung der Diazotypie*.“

Nach einem Rückblick auf die bereits geleisteten Vorarbeiten für die Diazotypie werden die Arbeiten von Kögel, auf deren Grundlage die Firma Kalle & Co. das erste haltbare Diazopapier in den Handel gebracht hat, besprochen. Dieses Positivverfahren, das im wesentlichen darin besteht, daß die Diazoverbindung gemeinsam mit einer Azokomponente auf einer Unterlage aufgetragen wird, hat vielseitige Anwendung in Form der unter der Schutzmarke „Ozalid“ bekannten Diazoschichten gefunden. Es werden die verschiedenen Ozalidlichtpaspapiere, Ozalidfolien und Ozalidfilm sowie die im Laufe der letzten Jahre erfolgten Verbesserungen des Ozalidverfahrens behandelt. — Hierauf wird eine Reihe wissenschaftlicher Arbeiten über die Konstitution und über das Verhalten der Diazoverbindungen im Licht besprochen.

Schließlich geht Vortr. noch kurz auf die neueste Anwendung der Diazoverbindungen zur Herstellung von Farbstoffbildern aus Silberbildern und von Gerbbildern ein. —

Am Schluß des Vortrages wurde ein Agfa-Ozaphanschmal-film vorgeführt.

### Chemische Gesellschaft an der Universität Münster i. W.

Gemeinsame Sitzung mit der Ortsgruppe Münster des Rheinisch-Westfälischen Bezirksvereins Deutscher Chemiker und der Medizinisch-Naturwissenschaftlichen Gesellschaft

Münster, 17. November 1932.

W. Langenbeck, Münster i. W.: „*Zur Theorie der Enzymkinetik*.“

Vortr. zeigt, daß man die Kinetik der Fermente nach drei ganz verschiedenen Theorien berechnen kann, wobei man jedesmal zu analogen Ausdrücken für die Reaktionsgeschwindigkeit kommt.

1. Die Theorie von Michaelis und Menten (vom Vortr. kurz als „Nebenvalenz-Theorie“ bezeichnet) führt bei einer monomolekularen Zerfallsreaktion zu dem Ausdruck

$$I. v = \frac{k[AB] \cdot [X']}{K_{AB} + \frac{K_{AB}}{K_B}[B] + [AB]}$$

wobei  $v$  die Geschwindigkeit der Fermentreaktion,  $[AB]$  die Substratkonzentration,  $[B]$  die Konzentration des hemmenden Reaktionsproduktes,  $[X']$  die Gesamtkonzentration des freien und gebundenen Ferments,  $k$  eine Geschwindigkeitskonstante,  $K_{AB}$  und  $K_B$  Gleichgewichtskonstanten bedeuten.

2. Aus der „Adsorptionstheorie“ (Bayliss, Fodor, Weidenhagen u. a.) folgt:

$$II. v = \frac{k[AB] \cdot O}{\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_1'}{k_1}[B] + [AB]}$$

wobei  $O$  die Oberfläche des Ferments,  $k$ ,  $k_1$ ,  $k_1'$  und  $k_2$  Konstanten sind.

3. Die „Hauptvalenztheorie“, die sich auf die Versuche des Vortr. mit Carboxylasemodellen<sup>1)</sup> stützt, liefert:

$$III. v = \frac{k_2[AB][X']}{\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_1'}{k_1}[B] + [AB]}$$

$k_1$ ,  $k_1'$  und  $k_2$  bedeuten Geschwindigkeitskonstanten, die, im Gegensatz zu den Geschwindigkeitskonstanten der Nebenvalenztheorie, sämtlich von ähnlicher Größenordnung sind.

Gleichung I, II und III sind vollkommen analog, nur haben die Konstanten eine verschiedene Bedeutung, und in II ist die Fermentkonzentration durch die Oberfläche ersetzt. Besonders bemerkenswert ist, daß die Größe  $K_{AB}$ , die in der augenblicklich herrschenden Nebenvalenztheorie als „Affinitätskonstante der Ferment-Substrat-Verbindung“ bezeichnet wird, in der Hauptvalenztheorie nicht mehr als Gleichgewichtskonstante erscheint, sondern als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zweier Folgereaktionen  $\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$ .

Die Hauptvalenztheorie vermag alle Erscheinungen der Kinetik und Spezifität bei Enzymen ebensogut zu deuten wie

die Nebenvalenztheorie. Sie hat aber vor dieser den Vorzug, daß sie durch Beobachtungen an Fermentmodellen chemisch gut fundiert ist, während man rein organische Stoffe, die durch Nebenvalenzen katalytisch wirken, bis jetzt nicht kennt. Ob die Häminkatalysen nach dem Schema von Michaelis und Menten wirken, bleibt zu prüfen.

Eine charakteristische Größe der Enzymkinetik ist der Hemmkoeffizient (Michaelis und Rona):

$$h = \frac{v_0 - v_B}{v_0}$$

( $v_0$  = Reaktionsgeschwindigkeit bei Abwesenheit von Hemmkörper B,  $v_B$  = dieselbe bei Anwesenheit von B.)

Mit Benutzung von Gl. III finden wir:

$$IV. h = \frac{k_1'[B]}{k_2 + k_1'[B] + k_1[AB]}$$

Aus IV geht hervor, daß  $h$  mit wachsendem  $[AB]$  fällt, wie man es tatsächlich bei den Enzymen (auch bei der Carboxylase) und bei den Carboxylasemodellen beobachtet.

## RUNDSCHAU

**Fortbildungskurs im Institut für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie der Universität München, März 1933.** Bei genügender Beteiligung wird ein 10- bis 14tägiger Fortbildungskurs stattfinden mit Vorträgen über neuere Erkenntnisse und Methoden der physikalischen einschl. Kolloidchemie, der physiologischen, der forensischen, der pharmazeutischen, der Lebensmittelchemie, und mit praktischen Übungen. Vorläufig unverbindliche Anmeldungen mit Angaben über den gewünschten Zeitpunkt des Kurses sowie die Zeitdauer — 10 oder 14 Tage — wolle man an die Geschäftsstelle des Institutes für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie an der Universität München, Karlstr. 29, bis 15. Januar 1933 richten. — Honorar einschl. des Sachaufwandes 40,— RM. Bei genügend großer Beteiligung entsprechende Ermäßigung. (44)

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Geheimrat Dr. E. Rimbach, emer. Prof. für anorganische und physikalische Chemie an der Universität Bonn, feierte am 26. Dezember seinen 80. Geburtstag.

Ernannt wurden: Dr. E. Bohm, Falkenburg i. Pom., zum Nahrungsmittelchemiker am Staatlichen Chemischen Untersuchungsamt Frankfurt am Main. — Dr. O. Geßner, Privatdozent für Pharmakologie und Toxikologie an der Universität Marburg zum nichtbeamteten außerordentlichen Professor. — Dr. E. Schilling, Direktor des Deutschen Forschungsinstituts für Bastfasern in Sorau, zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Breslau. — Dr. A. Thiessen, Privatdozent für anorganische Chemie, Göttingen, zum a. o. Prof. — Dr. F. Zimmer, langjähriger technischer Leiter der Lackfabrik Dr. J. Perl & Co., Berlin-Tempelhof, zum technischen Direktor und Prokurist der Firma Dr. Eugen Schaal A.-G., Lack- und Farbenfabrik, Stuttgart-Feuerbach, zum 1. Januar 1933.

Verliehen: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. C. Bosch, Generaldirektor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt am Main, vom Niederösterreichischen Gewerbeverein in Wien die Wilhelm Exner-Medaille für 1932.

O. Prof. Dr. F. Eichholtz, Königsberg, ist der durch den Weggang von Prof. W. Heubner<sup>1)</sup> erledigte Lehrstuhl der Pharmakologie an der Universität Heidelberg angeboten worden.

Prof. Dr. C. Mannich, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin, wurde zum Mitglied des Reichsgesundheitsrats gewählt.

Gestorben sind: Prof. Dr. E. Bamberger, emer. Ordinarius der allgemeinen Chemie an der Technischen Hochschule Zürich, am 10. Dezember im Alter von 75 Jahren in Ponte-Tresa (bei Lugano)<sup>2)</sup>. — Dr. A. Hand, früherer langjähriger Leiter des Hauptlaboratoriums der Kali-Chemie A.-G. (vormals Kunheim & Co.) am 27. Dezember 1932 im Alter von 71 Jahren. — A. Voigt, Sprengstoffchemiker, Dessau, am 16. Dezember im 70. Lebensjahr.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 45, 55 [1932].

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 45, 514, 684 [1932].

<sup>1)</sup> W. Langenbeck, Angew. Chem. 45, 97 [1932].