

Fermentmodelle einige der neuesten Erkenntnisse der Enzymforschung mitgeteilt. Unter den auch rückblickend zusammenfassenden Beiträgen fällt besonders die Darstellung von *Lundsgaard* über Glykolyse auf. Weitere Beiträge lieferten die Herausgeber *F. F. Nord* (Kryolyse und Enzymwirkung) und *R. Weidenhagen* (Experimentelle Grundlagen der Rohrzuckerspaltung) und ferner *E. A. Moelwyn-Hughes* (The Kinetics of Enzyme Reactions), *P. Rona* und *R. Ammon* (Spezifität der Esterasen und synthetisierende Wirkung der esterspaltenden Fermente), *B. Helferich* (Spezifität des Emulsins), *C. Neuberg* und *E. Simon* (Chemische Vorgänge und energetische Verhältnisse beim Abbau und Umbau der Kohlehydrate), *K. Myrbäck* (Co-Zymase), *F. Windisch* (Energistoffwechsel der Hefezelle), *A. Bertho* (Dehydrierung), *D. Keilin* (Cytochrome), *D. B. Hand* (Peroxidase), *H. J. Fuchs* (Blutgerinnung), *E. S. Horning* (The Enzymatic Function of Mitochondria).

Ein Buch wie das vorliegende ist naturgemäß hauptsächlich für den engeren Kreis der auf dem Enzymgebiet tätigen Forscher bestimmt und wird sich vor allem dort zur Orientierung über die Arbeiten und Ansichten der Fachgenossen als sehr nützlich erweisen. Der Besitz des ersten Bandes ist für das Verständnis des zweiten nicht erforderlich, denn es wird z. T. über Gebiete referiert, die im ersten Bande nicht berührt wurden. — Wie im ersten Bande haben auch in dem zweiten die amerikanischen und englischen Autoren ihre Abhandlungen in englischer Sprache verfaßt.

A. Reid. [BB. 108.]

Die Luftstickstoffindustrie (mit Berücksichtigung der chilenischen Industrie und des Kokereistickstoffs). Von Dr.-Ing. Bruno Waeser. Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. A. Binz, Spezielle chemische Technologie. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage. VIII und 509 Seiten mit 145 Figuren im Text. Verlag Otto Spamer, Leipzig 1932. Preis geh. RM. 30,—, geb. RM. 33,—.

Verf. bietet ein überwältigendes Tatsachenmaterial, sachlich geordnet und kritisch verarbeitet, dem Leser dar. Besonders beachtlich ist der mehr als den vierten Teil des Werkes einnehmende wirtschaftlich-technische Überblick, der — wie wohl noch an keiner anderen Stelle — eine zusammenfassende Darstellung der wirtschaftlichen Entwicklung der Weltstickstoffindustrie gibt. Rentabilitätsvergleiche der einzelnen Ammoniaksynthesen, Berechnungen über die Gesteungskosten der Salpetersäure und kurze Beschreibungen der Betriebsapparaturen und Betriebskontrollen ergänzen vortrefflich die eingehenderen Schilderungen der technisch wichtigsten Verfahren der Stickstoffindustrie: der Ammoniaksynthesen, der Kalkstickstoffindustrie, der Nitrid- und Cyanidverfahren sowie endlich der Gewinnung von Salpetersäure und der Salze des Ammoniaks bzw. der Stickstoffsäuren und sonstigen Stickstoffverbindungen.

J. Reitschötter. [BB. 123.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Österreich, Ortsgruppe Graz. Sitzung am 8. Mai 1933 im Hörsaal für theoretische und physikalische Chemie der Universität. Vorsitzender: Prof. Dr. G. Jantsch. Anwesend 80 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: „*Neue Versuche zur Theorie der Korrosion und Korrosionspassivität.*“

Die umfassende theoretisch und experimentell begründete Theorie der Bedeckungspassivität¹⁾ lehrt, daß die Art der Passivität, die an einer anodisch beanspruchten Metallelektrode eintritt, der Hauptsache nach von den beim Passivierungsvorgang wirkenden Potential abhängt. Bei niedrigen wirksamen Potentialen tritt lediglich die Erscheinung der Bedeckungspassivität durch eine Deckschicht, die aus einem Salz eines niedrigwertigen Metalls besteht, ein, während hohe Potentiale entweder ein höherwertiges Inlösungsgehen des Metalls oder eine Umwandlung der Schicht in eine Schicht aus höherwertigem Oxyd und Sauerstoffentwicklung bewirkt.

Korrosionserscheinungen werden heute wohl allgemein auf das Wirken von Lokalelementen zurückgeführt, wobei das korrodierende Metall die Anode bildet, während unter den

gleichen Umständen nicht angreifbare Stellen der Oberfläche die Kathode des Lokalstromes bilden. Diese Theorie, welche von *Erikson*, *Auren* und *Palmaer* im Sinne der alten Lokalstromtheorie von *De la Rive* aufgestellt und heute von allen Forschern auf diesem Gebiet, *Czentnerschwer* und seinen Mitarbeitern und *Thiel* und seiner Schule anerkannt ist, gibt qualitativ ein gutes Bild des Inlösungsgehens, z. B. von Zink-Blei-Legierungen in Säuren, wobei als Kathodenpotential das Überspannungspotential von Wasserstoff am Blei fungiert. Das nicht absolute Zutreffen der hier theoretisch abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten kann wohl mit Sicherheit darauf zurückgeführt werden, daß sowohl die Erfassung des einzelnen Potentials, mit dem das Metall unter Strom in Lösung geht, wie auch besonders das Potential, unter dem sich der Wasserstoff kathodisch entwickelt, nicht mit absoluter Sicherheit zu erfassen ist. Für den Vorgang des Rostens des Eisens wird ebenfalls ein solcher Lokalstrom von aktiven Stellen zu inaktiven Stellen herangezogen, wobei besonders *U. R. Evans* darauf hingewiesen hat, daß als inaktive Stellen (Kathode des Lokalstromes) die natürliche, an der Luft gebildete Deckschicht auf Eisen fungiert. Für die Anwendung der Passivitätstheorie auf diese Erscheinungen ist es nun wichtig, daß es sich hier in allem nur um kleine Potentialdifferenzen handeln kann, welche niemals imstande sind, chemische Passivierung hervorzurufen. Bei der Behandlung der Erscheinung der Korrosion und Korrosionspassivität kommen also lediglich die Erscheinungen der reinen Bedeckungspassivität in Betracht.

Für die Möglichkeit der Korrosionspassivität ergibt sich demnach folgendes: Jede Deckschicht, die an der Luft gebildet ist, hat einen Porenanteil, der sich ganz allgemein auf eine mittlere Porenfläche von etwa 10^{-3} auf 1 cm^2 schätzen läßt. Ist nun die Deckschicht in dem betreffenden Elektrolyten stabil, so entsteht ein Lokalstrom, dessen Größe durch die Formel

$$i_e = \frac{E_s - E_{me}}{w_p + w_s}$$

gegeben ist. Dieser Lokalstrom bewirkt entsprechend den Gesetzen der Bedeckungspassivität eine Verkleinerung der Poren bis auf eine Größe von etwa 10^{-4} cm/cm^2 . Gleichzeitig bewirkt der Lokalstrom eine Deckschichtenpolarisation in der Größe $i_e \cdot w_p$, d. h. eine solche Elektrode zeigt ein gegenüber dem reinen Metall veredeltes Potential. Die Größe dieser Potentialveredelung ergibt sich aus obiger Formel zu

$$e' = E_{me} + (E_s - E_{me}) \frac{F_k'}{F_k' + (F_o - F)k}$$

Die Diskussion dieser Formeln ergibt für den stationären Zustand folgende Feststellung: 1. Mit steigender Bedeckung steigt in allen Fällen der Wert des Korrektionskoeffizienten. — 2. Bei gleicher Bedeckung und Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt der Korrektionskoeffizient mit der Leitfähigkeit der Schicht an. — 3. Bei gleicher Bedeckung und gleicher Leitfähigkeit der Schicht steigt der Korrektionskoeffizient mit sinkender Leitfähigkeit des Elektrolyten. — 4. Bei schlechtleitenden Deckschichtsubstanzen ist ein höherer Wert des Korrektionskoeffizienten erst bei sehr kleinen Porengrößen zu erwarten.

Durch Kombination der Gleichungen für die Flächenbedeckung mit der letzten Gleichung erhält man für die Potentialveredelung mit der Zeit die in zahlreichen Fällen bestätigte Formel

$$t = N + M \log \frac{E' - E_{me}}{E_s - E'}$$

Die Verhinderung des Angreifens des Elektrolyten auf das bedeckte Metall (Korrosionspassivität) kommt also so zustande, daß die gegenelektromotorische Kraft $i_e \cdot w_p$ so groß wird, daß das Metall praktisch nicht mehr in Lösung geht. Die Richtigkeit dieser Überlegung kann am Beispiel der spontanen Bedeckung von Bleioberflächen in Schwefelsäure nachgewiesen werden. Das unterschiedliche Verhalten verschieden großer Anionen, wobei die Angriffsfähigkeit eines Anions mit der Größe des Anions sinkt, erklärt sich zweifellos daraus, daß bei statistischer Verteilung der einzelnen Porengrößen natürlich mehr Poren für ein kleines Anion durchlässig sind als für ein großes, was sich durch die Bestimmung von Potentialen eines stabil bedeckten Metalls verschiedenen Anionen gleicher Konzentration zeigen läßt.

¹⁾ Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Von W. J. Müller. Verlag Chemie 1933, und diese Ztschr. 46, 197 [1933].

Wichtig für die Potentialeinstellung ist die Konzentration des Sauerstoffes in der am Metall anliegenden Lösungsschicht. Diese Erscheinung läßt sich durch die Potentialänderungen, die man durch Rühren an einer derartigen Elektrode erhält, ohne weiteres zeigen. Das Eintreten von Korrosion in normalen Elektrolyten muß also zwangsläufig, wie schon U. R. Evans erkannt hat, darauf zurückgeführt werden, daß die Deckschicht in einem Elektrolyten, welcher korrodiert, nicht konstant bleibt, sondern das Erweitern der Poren eintritt, welche zu einer Verstärkung des Lokalstromes und damit erheblicher Korrosion führt. Diese von U. R. Evans qualitativ als „Niederbruch“ der Oxydschicht gekennzeichnete Erscheinung läßt sich mit Hilfe der Methoden der Bedeckungstheorie der Passivität quantitativ wiedergeben. Am Beispiel des Eisens in Natriumsulfatlösung verschiedener Konzentration wird gezeigt, daß diese Methoden tatsächlich die Bestimmung der jeweils freien Fläche am Eisen gestatten. Hierbei hat sich die interessante Tatsache ergeben, daß die stark korrodierende Wirkung verdünnter Lösungen, wie sie schon von Heyn und Bauer konstatiert wurde, darauf zurückzuführen sind, daß in diesem Fall die Freilegung der Eisenfläche wesentlich schneller erfolgt als in konzentrierten Lösungen, was theoretisch sich wahrscheinlich so deuten läßt, daß es sich bei der Entfernung der Oxydschicht um ein kolloidchemisches Phänomen, nämlich Aufquellen der Oxydschicht und eventuell Dispersion der Oxydschicht im Elektrolyten handelt.

Bezirksverein Württemberg. Sitzung am Freitag, dem 26. Mai 1933, 20 Uhr c. t., im Hörsaal des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Stuttgart, Schellingstr. 26. Vorsitzender: Prof. Dr. E. Sauer. Teilnehmerzahl: 45 Personen.

Prof. Dr. H. Gerdien, Vorstand des Forschungslaboratoriums des Siemens-Konzerns, Berlin-Siemensstadt: „Über Sinterkorund“).

Diskussion: Sieber, Lutz, Balz, Schnackig, Sauer, Ebenhusen, Thaler.

Nachsitzung im Restaurant des Schloßgarten-Hotels.

Ortsgruppe Danzig. Montag, den 10. Juli 1933, 20 Uhr c. t., im Großen Hörsaal des Chemischen Instituts. Vorsitzender: Dr.-Ing. G. Hofer. Anwesend 41 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. W. Klemm, Danzig-Langfuhr: „Über einige Ergebnisse magnetochemischer Untersuchungen.“

Diskussion: Geheimrat Wohl und Dr. Seyfarth.

Nachsitzung im Deutschen Studentenhaus mit 15 Personen.

Bezirksverein Südbayern. Sitzung am 21. Juli 1933, 20 Uhr, im Universitäts-Institut für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie, München, Karlstr. 29. Vorsitz: Prof. Dr. R. Dietzel. Anwesend 100 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. Boas, München: „Chemisch-physiologische Untersuchungen an einigen einheimischen Pflanzen“ (mit Lichtbildern).

So wie sich viele Pflanzenstämme formal morphologisch erfassen lassen, so ist es auch, abgesehen von serologischen Methoden, möglich, gewisse Pflanzenstämme mit einfachen Reagenzien leicht von anderen Stämmen abzutrennen. Diese Trennungsmöglichkeit beruht auf den chemischen und chemisch-physikalischen Eigenschaften des Protoplasmas. Die Erfassung einzelner Pflanzenstämme mit einfachen Reagenzien führt zu einer stammesgeschichtlichen Protoplasmalehre. Für Versuche in dieser Hinsicht eignen sich bei einigen Stämmen der Mikroorganismen ganz besonders Rhodanverbindungen, wie KCNS, NaCNS und Ca(CNS)₂. In einer mit Erde, Staub, Schlamm geimpften, d. h. viele Keime von Bakterien und Pilzen enthaltenden zuckerhaltigen Nährlösung läßt sich mit etwa 0,2 m-NaCNS die Gruppe der Bakterien restlos beseitigen; dafür kommen zahlreiche Pilze zur Entwicklung. In mineralischen Nährlösungen mit Zucker läßt sich das Rhodaniveau wesentlich erniedrigen. Rhodan ist somit ein zuverlässiges phyletisches Reagens zur Trennung der Pilze von den Bakterien. Bei Blaualgen und Diatomeen liegt das Rhodaniveau bei etwa 0,01 m-Rhodan. Andere Ionen wirken schwächer; es läßt sich folgende Ionenreihe abnehmender Auslesewirkung auf Mikroorganismen aufstellen: SCN, J, Br, Cl, NO₃, SO₄.

Diese phyletische Anionenreihe ist vielleicht der Ausfluß der Wirkung auf die Katalase. (Vgl. hierzu: Boas, Das phyletische Anionenphänomen, Gustav Fischer, Jena.)

Ebenso wie man mit dem Rhodanreagenz ganze Pflanzenstämme voneinander sondern kann, kann man mit Eosin das Reizempfinden der Plasmas wesentlich verändern. Beim deutschen Weidegras (*Lolium perenne*) gelingt es, mit Eosin sowohl das geotropische wie das phototropische Verhalten der Pflanze grundlegend umzustimmen. Es dürfte mit Eosin eine Änderung im Wuchsstofftransport erfolgen. Rhodan und Eosin sind somit zwei physiologische Reagenzien auf allgemeine Zellvorgänge. Ein drittes wichtiges Reagens auf das Verhalten ganzer Pflanzenstämme ist in den Säften einiger Hahnenfußarten gegeben. Auszüge aus Hahnenfußarten faulen im Gegensatz zu Säften anderer Pflanzen nicht. Solche Säfte verhindern sogar das Wachstum eingespimpfter Mikroorganismen. Mit dieser Wirkung stehen viele Hahnenfußarten geradezu einzigartig da. Es läßt sich rechnerisch erweisen, daß Anemonol noch in einer Konzentration von 1 : 20 000 tödend auf Mikroorganismen wirkt. Bei der großen Verbreitung der Hahnenfußarten ist diese Eigenschaft von allgemeinem Interesse für die Landwirtschaft. Neben der Fäulnisprobe spielt, abgesehen von der Oberflächenspannung der Zellsäfte und dem Gehalt an sonstigen Wirkstoffen, die Untersuchung der Wirkung der Zellsäfte auf die Zuckerspaltung durch Hefe zur Charakterisierung des physiologischen Wertes der Pflanzen eine wesentliche Rolle.

Unter den Pflanzen, deren Säfte eine geradezu stürmische Förderung der Gärung durch Hefe bewirken, steht die Walwurz, der Beinwell, *Symphytum officinale*, weitaus an erster Stelle. Das in der Pflanze vorkommende Cholin sowie das vermutete Alkaloid *Symphyto-Gynoglossin* kommt für diese stürmische Gaswirkung nicht in Frage. Der Beinwell, früher eine berühmte Heilpflanze, ist vom physiologischen Standpunkt aus eine sehr beachtenswerte Pflanze, die vielleicht zu Unrecht aus dem Arzneischatz verschwunden ist.

Die Untersuchung unserer einheimischen Pflanzen über die statische Analyse hinaus im Sinne einer dynamischen Botanik ist für die Chemie, die Pharmazie und die Landwirtschaft sowie die Ernährungslehre von wesentlicher Bedeutung. Für die formale, d. h. irgendwie deskriptive Botanik stellt die dynamische Botanik eine Erweiterung des Bildes von der Pflanze als lebendes wirkendes Wesen dar. So führt die dynamische Botanik schließlich über eine generelle Wirkstofflehre (Pharmakologie = spezielle Wirkstofflehre) zu einer chemisch-dynamisch begründeten neuen Einstellung der Pflanze.

Nachruf!

Am 29. Juli d. J. verstarb unser Chemiker Herr Dr.

Rudolf Heidenreich

im Alter von 39 Jahren.

Wir verlieren in dem Dahingeschiedenen, der seit 10 Jahren in unseren Diensten stand, einen mit reichem Wissen ausgestatteten Chemiker, der durch seinen vornehmen Charakter die Achtung aller Vorgesetzten und Mitarbeiter in hohem Maße genoß.

Der plötzliche Abruf erfüllt uns mit aufrichtiger Trauer.

Sein Andenken wird bei uns stets in Ehren gehalten werden.

Direktion der
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Leverkusen-I.G.-Werk, den 7. August 1933.

*) Vgl. diese Ztschr. 45, 334, 429, 653 [1932]; 46, 1 [1933].