

der Gutachter, welcher die Fragen beider Parteien kennt, würde eine Antwort erteilen können, die eine Lösung bedeutet. Ein solcher Gutachter ist aber nur der Obergutachter bzw. der amtliche Sachverständige.

Wenn nun aber von vornherein feststeht, daß der Obergutachter in Tätigkeit treten muß, so ist kein Grund mehr einzusehen, warum überhaupt Privatgutachter ernannt werden sollen, deren Zuziehung doch nur das Verfahren unnötig verteuert und es der kleineren und mittleren Industrie und insbesondere dem Einzelerfinder unmöglich macht, zu ihrem Rechte zu kommen. Unser erster Vorschlag geht also dahin, beim Vorliegen der erwähnten Umstände grundsätzlich immer sofort einen Gutachter von Amts wegen zu bestellen, bzw. vom ordentlichen Gericht durch das Patentamt bestellen zu lassen.

Der Gutachter muß selbstverständlich unparteiisch sein, d. h. also, keinerlei Bindungen irgendwelcher Art zu einer der Parteien haben. Dem Amt ist es kaum möglich, sich über einen außerhalb des Amtes stehenden Gutachter eine diesbezügliche Meinung zu bilden. Da es nun die vornehmste Aufgabe des Amtes ist, vollkommen unparteiisch und gestützt auf einwandfreie Beweismittel Recht zu sprechen, so folgt zwangsläufig, daß der Gutachter aus dem Kreise des Patentamts selbst zu bestimmen ist, derart, daß also eine unabhängige, mit richterlicher Befugnis ausgestattete Persönlichkeit, die natürlich nicht dem rechtsprechenden Senat anzugehören braucht, das Gutachten abzugeben hat. Diese Regelung bedingt in Anbetracht der großen Arbeitslast des Amtes natürlich eine Mehreinstellung beim Patentamt, die aber den Staat nicht belastet, da ja die Kosten hierfür in letzter Linie von den Parteien zu tragen sind, wobei diese wieder trotzdem ganz erhebliche Unkosten sparen; denn der Erfolg einer solchen Neuordnung wäre die Einsparung von zwei Dritteln der Kosten für Sachverständige für die am Verfahren Beteiligten und die weitere Ersparnis von rund einem Jahr an Zeit. Aber noch ein weiterer Vorteil ist ganz nebenbei hiermit verknüpft, der nicht unterschätzt werden darf: durch die vorgeschlagene Neuregelung würden praktisch alle Mitglieder des Patentamts mit der sich stets neugestaltenden Technik wieder mehr Fühlung bekommen, die ihnen nicht nur gebührt, sondern die von ihnen auch gefordert werden muß.

Für die praktische Handhabung müßten die Bestimmungen so getroffen werden, daß der amtliche Gutachter, sofern die Versuche im Laboratorium auszuführen sind, diese auf Kosten der Parteien an der Hochschule durchführen kann. Sofern Betriebsversuche notwendig sind, hat das Amt anzuordnen, in wessen Betrieb die Durchführung der Versuche stattzufinden hat, und dem Gegner muß dabei das Recht zugesprochen werden, die Versuche durch einen Vertrauensmann überwachen zu lassen. Die Fälle, in denen Betriebsversuche notwendig sind, und keine der Parteien über einen Betrieb verfügt, dürften

praktisch kaum vorkommen und im übrigen versagt in diesem Falle auch der bisherige Obergutachter.

Eine analoge Regelung wäre natürlich auch für die ordentlichen Gerichte, soweit Patentprozesse in Frage kommen, vorzunehmen, besonders im Hinblick der ausschließlichen Besetzung der ordentlichen Gerichte mit Juristen.

Eine Ausnaline von der vorgeschlagenen Neuregelung müßte allerdings gemacht werden: bei Streitigkeiten über den therapeutischen Effekt hat es bei dem bisherigen Weg zu bleiben, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil das Amt über keine Pharmakologen verfügt und sich die entsprechenden Versuche u. U. über sehr lange Zeitspannen ausdehnen.

Die vorgeschlagene Neuregelung ist von besonderer Bedeutung für das Verfahren vor den ordentlichen Gerichten, wo ein technisch vollkommen ungeschulter Senat sehr geneigt ist, sich das Urteil des Sachverständigen auch in patentrechtlichen Fragen, für welches Gebiet ihm nicht einmal ein Schatten des Prädikates „sachverständig“ zusteht, zu eigen zu machen — sehr zum Nachteil einer einwandfreien Rechtsprechung. Ohne die vorgeschlagene Neuregelung würde man in absehbarer Zeit dahin kommen, wo die Rechtsprechung in Frankreich schon heute steht: Bei Patentprozessen wird dort zunächst vom Gericht ein Gremium von Sachverständigen im Einverständnis mit den Parteien bestimmt, vor diesem rein technischen Senat mit den Parteien dann zur Sache verhandelt, und es soll recht selten vorkommen, daß das Urteil des Gerichtes von dem durch diesen Techniker-Senat abgegebenen Gutachten abweicht.

Im Zusammenhang mit diesen Ausführungen ist ein Erlass des Kultusministers Rust von Interesse, der sich gleichfalls, und zwar zum Teil aus ähnlichen Gesichtspunkten heraus wie der Vortragende, gegen das bisherige Gutachterwesen wendet.

Wie der Amtliche Preußische Pressedienst (Berliner Börsenzeitung vom 16. Juni 1933, Morgenausgabe) mitteilt, hat Kultusminister Rust an alle ihm unterstellten Hochschulen einen Erlass gerichtet, der die gutachtliche Tätigkeit der Hochschullehrer zum Gegenstand hat. Der Minister erkennt an, daß diese Tätigkeit für Lehre und Forschung, die eigentlichen Hauptaufgaben der Professoren, von erheblichem Nutzen sein könne, weil sie einer engeren Verbindung der Hochschulwissenschaft mit den Aufgaben und Problemen des praktischen Lebens diene. Mit Rücksicht auf gewisse Nachteile, die diese Tätigkeit mit sich bringen kann, spricht aber der Minister die Erwartung aus, daß die Hochschullehrer bei der Annahme und Ausübung der Gutachtentätigkeit sich Zurückhaltung auferlegen und nur solche Gutachten übernehmen, bei denen es sich um wissenschaftlich bedeutsame Fragen handelt, die ihrer Stellung als akademische Lehrer und Forscher entsprechen.

[A. 112.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Chemiedozenten der mittel- und ostdeutschen Hochschulen.

Breslau, 20. bis 21. Oktober 1933

(im Hörsaal des anorgan.-chem. Instituts der Techn. Hochschule).

O. Ruff, Breslau: „Neues aus der Chemie des Fluors“ (mit Versuchen). (Vgl. Seite 739 dieses Heftes.) —

R. Suhrmann, Breslau: „Versuche über das Verhalten der Materie bei tiefen Temperaturen.“

Infolge des Zurücktretens der Wärmebewegung mit abnehmender Temperatur treten die optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Substanzen klarer hervor. So

vermag z. B. ein Bleidraht — auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt — ein Kilogrammgewicht zu tragen; beim Erwärmen durch Anblasen zerreißt er.

Nach der Sommerfeld-Fermischen Elektronentheorie¹⁾ ist das Elektronengas bei tiefer und auch bei Zimmer-temperatur größtenteils entartet; die Energie eines solchen Gases nimmt nach einer parabelförmigen Kurve von der Nullpunktsenergie an zunächst nur sehr langsam zu, um erst bei sehr hohen Temperaturen den mit der Temperatur proportionalen Anstieg zu zeigen, wie ihn das Elektronengas der klassischen Theorie aufweisen würde. Wegen des schwachen Anstiegs der Elektronenenergie ist die spezifische Wärme des Elektronengases bei tiefen Temperaturen und bei Zimmer-

¹⁾ Vgl. dazu Sommerfeld, Naturwiss. 16, 374 [1928].

temperatur verschwindend klein gegenüber der des übrigen Metalls. Der Nachweis kann erbracht werden mit Hilfe des lichtelektrischen Effekts, da sich die Wärmeenergie der Elektronen den eingestrahlten Lichtquanten überlagert. Die Versuche mit A. Schallamach zeigen deutlich, daß die überlagerte Wärmeenergie bei Abkühlung von Zimmertemperatur (293° abs.) auf die Temperatur der flüssigen Luft (83° abs.) viel stärker abnimmt als bei Abkühlung von flüssiger Luft auf flüssigen Wasserstoff (20° abs.), sie sprechen also zugunsten der neuen Elektronentheorie.

Weiter werden demonstriert: der Joule-Thomson-Effekt bei der Verflüssigung von Wasserstoff; fester Wasserstoff durch Abpumpen des flüssigen in einem durchsichtigen Dewargefäß; flüssige Zimmerluft, die von einem auf 20° abs. abgekühlten Kupferblock abtropft; feste Luft, die sich in einem oben offenen Glasrohr bildet, das ein paar Minuten in flüssigem Wasserstoff steht; schließlich die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperatureniedrigung an einem bei Zimmertemperatur fluoreszierenden Straußenei, das durch Abkühlung mit flüssiger Luft zu kräftiger Phosphorescenz angeregt wird. —

M. Bodenstein, Berlin: „Einige Beobachtungen über die Reaktion $H_2 + F_2$.“

Vortr. beschreibt einen Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Fluor, dessen Vorteil darin besteht, daß die Elektroden durch Rohre von unten her eingeführt und durch erstarrte Schmelze isoliert und eingedichtet werden (nach Versuchen mit Krekeler und Jokusch).

Die Bildung von HF aus H_2 und F_2 verläuft sehr unregelmäßig in Gefäßen aus Glas, Quarz und Silber, teils explosionsartig, teils träge; in Gefäßen aus Magnesium bleibt die Reaktion ganz aus. Analog der Bildung von HBr und HCl vollzieht sich die Reaktion über Fluoratome und Wasserstoffatome in Ketten, die von Sauerstoff, noch leichter von SiF_4 abgebrochen werden. Die Fluoratome müssen in den Reaktionen entstehen, die sich zwischen Fluormolekülen und Gefäßwand abspielen: $F_2 + Ag = AgF + F$.

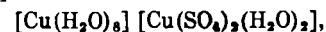
Weiterhin wird über eine Methode zur analytischen Bestimmung von Fluor neben Sauerstoff berichtet. Das Gemisch wird mit Stickstoff durch ein Silbergefäß, das feinverteiltes, mäßig erwärmtes Silber enthält, und dann über erwärmtes Kupfer geleitet; dadurch wird Fluor quantitativ in leicht zu wägendes Silberfluorid übergeführt. —

W. Voß, Breslau: „Zur Buchererischen Sulfitreaktion.“

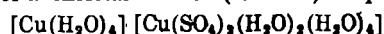
Zur Erklärung der „Sulfitreaktion“, die in einfacher Weise die wechselseitige Überführung von Naphthalolen und Aminen ineinander ermöglicht, hatte Bucherer naphthylschweflige Säure Salze als Zwischenprodukte angenommen. Diese Deutung ist von verschiedenen Seiten abgelehnt worden, und die Zwischenprodukte sind als Bisulfitverbindungen der in der desmotropen Keto- oder Ketimidform reagierenden Naphthole oder Amine gedeutet worden. Verf. hat daher phenylschweflige Säures und β -naphthylschweflige Säure Natrium als Typen der nach Bucherer anzunehmenden Zwischenprodukte hergestellt und ihr Verhalten gegen Wasser geprüft. Aus der momentanen Zersetzung wird der Schluß gezogen, daß diese Salze nicht mehr als Zwischenprodukte diskutiert werden können. —

G. F. Hüttig, Prag: „Über die Bildung neuer Kristalleime bei der Entwässerung von Kupfersulfat-pentahydrat.“

Es wird ein Apparat von S. Skramovsky beschrieben, der Entwässerungsvorgänge (allgemein Vorgänge, bei denen ein fester Körper sein Gewicht ändert) bei konstanter und bei konstant ansteigender Temperatur in der Abhängigkeit von der Zeit automatisch registriert. Die von R. Forster ausgeführten Versuche zeigten, daß die Kinetik der Entwässerungsvorgänge von der Darstellungsart des $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ abhängt. Die Tatsache, daß es Präparate gibt, die zuerst zum Trihydrat, und solche, die sofort zum Monohydrat entwässert werden, wird durch das Vorhandensein verschiedener Keimarten erklärt. Belichtung erzeugt Keime von Trihydrat. Dem mit Alkohol ausgefällten Präparat dürfte die Konstitution



dem aus Wasser auskristallisierten (stabilen) Präparat die Formel



zukommen. —

W. Klemm, Danzig-Langfuhr: „Magnetochemisches über die Konstitution der höheren Chromsäuren²⁾.“

Für die blauen Verbindungen CrO_3 , Pyridin und $K_2Cr_3O_12 \cdot 2H_2O$ werden die von Schwarz und Giese aufgestellten Konstitutionsformeln mit sechswertigem Chrom durch die magnetische Messung bestätigt; denn beide Verbindungen zeigen einen sehr geringen, von der Temperatur sehr wenig abhängigen Paramagnetismus, ähnlich wie K_2CrO_4 und $KMnO_4$. Es handelt sich also um Analoga von CrO_3 bzw. $K_2Cr_2O_7$, in denen O-Atome, bis auf eins pro Cr-Atom, durch O₂-Gruppen ersetzt sind. — Im roten K_3CrO_8 dagegen liegt fünfwertiges Chrom vor; die Feststellung von Tjabbes, daß der Magnetismus dem Spin-Moment eines Elektrons entspricht, wurde durch Bestimmung der Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit gesichert. Die von Gleu aufgestellte Konstitutionsformel $K_3 \left[\begin{matrix} O_2 & Cr^V & O_2 \\ & | & \\ & O_2 & O_2 \end{matrix} \right]$ wird, wie im einzelnen gezeigt wird, allen bisher bekannten Versuchsergebnissen gerecht. —

J. Fischer, Breslau: „Über die Dampfdrucke hochsiedender Metalle.“

Unsere Kenntnisse über die Dampfdrucke von Metallen, deren Siedepunkt oberhalb von 1500° liegt, verdanken wir fast ausschließlich den Messungen von Greenwood und Ruff. Durch Extrapolation von Messungen, die bei kleinen Drucken und niederen Temperaturen ausgeführt sind, erhält man Siedepunkte, die an 200° höher liegen als die direkt gemessenen. Greenwood sah bei seinen Messungen das Aufwallen des erhitzen Metalls als Kriterium für das Sieden an. Vortr. konnte jedoch an Hand von Modellversuchen mit Quecksilber zeigen, daß bei Verwendung von porösem Tiegelmaterial — wie es Graphit immer darstellt — ein Aufwallen bereits beträchtlich vor dem Erreichen der Siedetemperatur auftritt. Die Differenz betrug bei Quecksilber im Wasserstoffstrom 80° . Eine Deutung dieser Erscheinung — die im Experiment vorgeführt wurde — ist durch Diffusionsvorgänge leicht zu geben. Bei der Ruffschen Federwaagenmethode ist der Verdampfungsverlauf zwar theoretisch mit einiger Genauigkeit zu erfassen, doch wird die Auswertung der Meßergebnisse durch das Aufwallen vor dem Sieden sehr erschwert. Ihre Resultate stehen mit den Werten anderer Methoden in Einklang, wie am Beispiel des Silbers gezeigt wurde.

Als geeignet für Siedepunktmessungen erwies sich das sehr einfache Verfahren der Bestimmung des Temperaturhaltpunkts des flüssigen Metalls beim Sieden, wie es beispielsweise Leitgeb³⁾ zur Bestimmung des Dampfdruckes einer ganzen Reihe weniger hoch siedender Metalle mit Erfolg angewandt hat. Gemessen wurden vom Verf. vorläufig Blei (Kp. 1750°) in einem Tiegel aus Sinterkorund (Siemens) unter Verwendung eines Visierrohrs aus demselben Material und Silber (Kp. 2120°) in einem Graphittiegel mit einem Schaurohr aus Zirkondioxyd (Degussa). Die Ergebnisse liefern Werte für die Dampfdruckkonstante, die mit den nach Sackur-Tetrode berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenze der Methode übereinstimmen dürften. —

C. Kröger, Breslau: „Über die Wirksamkeit der Alkalicarbonate als Katalysatoren des Wassergasprozesses⁴⁾.“

Durch K_2CO_3 wird die Temperatur der vollkommenen Zersetzung von Wasserdampf an Graphit um über 200° herabgesetzt. Vortr. zeigt, daß diese beschleunigende Wirkung des Kaliumcarbonats durch die chemische Mitwirkung nach folgendem Reaktionsmechanismus bedingt ist:

- a) $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO,$
- b) $2K + H_2O = 2KOH,$
- c) $2KOH + CO = K_2CO_3 + H_2.$

Eine primäre Spaltung des Carbonats durch Wasserdampf kommt auf Grund der ausgeführten Versuche nicht in Frage. Der Beginn und der Verlauf der Reaktion a wurden manometrisch verfolgt, desgleichen die Einwirkung von Graphit auf Na_2CO_3 . —

²⁾ Vgl. dazu diese Ztschr. 44, 250 [1931].

³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202, 305 [1931].

⁴⁾ Vgl. Fischer, Pichler u. Reder, Brennstoff-Chem. 18, 346 [1932].

Fr. Hein, Leipzig: „Komplexchemische Studien.“

A. Zur Beziehung zwischen Komplexkonstitution und Bildung von Organochromverbindungen (mit H. Schwedler).

Im allgemeinen sind nur Nichteletrolyte, d. h. also Verbindungen mit homöopolen Bindungen, z. B. $[CrA_3X_3]$, zur Umsetzung mit Grignard-Reagens, z. B. C_6H_5MgBr , befähigt. Da die Verbindung $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ mit C_6H_5MgBr nur sehr träge reagierte, wurde angenommen, daß zuerst Wasser abgespalten wird und infolgedessen Umlagerung in den Nichteletrolyten $[CrCl_3(OH_2)_3]$ eintritt.

Diese Hypothese wird bestätigt durch folgende Beobachtung: *Recoura*⁵⁾ entwässert das Hydrat $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$; nach dreitägigem Evakuieren lagert es sich zu zwei Dritteln durch Verlust der beiden extraspärischen H_2O um in $[Cr(OH_2)_3Cl_3]$, das sich in Äther braunviolettfarbt, während ein Drittel unverändert — grün, ungelöst — zurückbleibt.

Das so gewonnene Trichlorotriacquochrom liefert als Nichteletrolyt mit C_6H_5MgBr in rascher Reaktion Phenylchromverbindungen.

B. Darstellung und koordinatives Verhalten des 2,4,6-Triaminotoluols (mit Fr. Wagner).

Komplexsalze aromatischer Amine, z. B. der Phenylen-diamine⁶⁾, sind im Vergleich mit den Komplexen der aliphatischen Polyamine wenig beständig. Läßt sich nun durch Einführung weiterer NH_2 -Gruppen die Stabilität erhöhen? Mit Rücksicht auf das m-Problem wurde zunächst 2,4,6-Triaminotoluol untersucht, dessen Beschaffung erhebliche Vorarbeit erforderte, da die vorhandenen Vorschriften nur das Chlorhydrat lieferten und in bezug auf die freie Base praktisch versagten. Zum Ziel führte die katalytische Hydrierung am Palladium-Bariumsulfat-Kontakt; bei gewöhnlicher Temperatur ging 2,4,6-Trinitrotoluol in feuchtem Alkohol quantitativ über in das gewünschte Triamin.

Die erhaltenen Lösungen waren außerordentlich luftempfindlich, doch die einmal isolierte feste Base war einigermaßen beständig. Raummodellbetrachtungen ließen voraussehen, daß die Base nur einzählig fungieren kann, was durch die Zusammensetzung der hergestellten Komplexverbindungen bestätigt wurde. Mehrere Komplexe waren auch Mehrkerngebilde, in welchen ein neutrales Triaminotoluol gleichzeitig gegenüber drei Metallatomen mit allen drei Aminogruppen koordinativ engagiert war. —

H. Carlsohn, Leipzig: „Über die Salze des positiv einwertigen Jods.“

Vortr. zeigt, daß das positiv einwertige Jod nicht nur durch Pyridin⁷⁾, sondern auch durch dessen Homologe, β -Picolin, 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin, stabilisiert werden kann. Das stabilisierte Jodhydroxyd, das der allgemeinen Formel $[J(Pyridinbase)_x]OH$ entspricht, ist zur Salzbildung befähigt. Es wurden die entsprechenden Nitrate dargestellt und untersucht; es sind weiße Salze, mit Ausnahme der Collidinverbindung, die $3\frac{1}{2}$ Mol Collidin enthält und orangefarbig ist. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. —

H. Brintzinger, Jena: „Ein katalytisches Verfahren zur Abwasserreinigung.“ —

H. Menzel, Dresden: „Neues vom Borax und von der Boräsäure.“

Vom Natriumbiborat existieren kristallin das 10-, 5-, 4-Hydrat und das Anhydrid, überdies ein amorphes Di- und Monohydrat; in Gleichgewichten Bodenkörper-Lösung wurden nur 10- und 5-Hydrat, nicht aber 2-Hydrat bestätigt. Die Gleichgewichte der Biborathydrate gegen den Dampfraum wurden durch isobaren und isothermen Abbau im Tensiometer studiert. Offensichtlich verläuft der 10-Hydrat-Abbau entsprechend der Vorbehandlung auf zwei ganz verschiedenen Wegen: Wird 10-Hydrat auf 50° erhitzt — angeschnmort — und dann auf 20° wieder abgekühlt, so geht es über das röntgenographisch gekennzeichnete 5-Hydrat in niedere Hydratformen

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 194, 229 [1932].

⁶⁾ Hieber, Schließmann u. Ries, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180, 89 [1929].

⁷⁾ Siehe Carlsohn, Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Jods; S. Hirzel, Leipzig 1932. Siehe auch diese Ztschr. 45, 580 [1932].

über, während der ungeschnmorte Borax beim Restgehalt von 5 Mol H_2O noch das 10-Hydrat-Gitter zeigt. Diese Beobachtungen geben ein Urteil über die Verwitterungsmöglichkeiten von technischem Borax und über die Gewinnung formelgerechten 10-Hydrats durch Trockenmittel.

An der bekannten schuppenförmigen Orthoborsäure (triklin; weitere Modifikationen existieren nicht) wurde die am Schuppengraphit zuerst beobachtete Aufspaltung gewisser Debye-Interferenzringe festgestellt; diese Anomalie konnte durch Darstellung einer nichtschuppigen, feinstpulvrigen Borsäure (vorsichtige Hydratation feinsten B_2O_3 -Pulvers) umgangen werden. Im System B_2O_3 — H_2O konnte entgegen anderen Auffassungen durch Entwässern der Orthoborsäure und analytische und röntgenographische Verfolgung der Rückstände neben H_3BO_3 nur HBO_2 als definiertes kristallines Hydrat festgestellt werden; alle wasserärmeren Stationen zeigen in abnehmender Stärke das Debeye-Diagramm der Metaborsäure, um in B_2O_3 -Nähe sich dessen amorphe und sogar glasigem Charakter anzugeleichen. —

E. Gruner, Dresden: „Adsorptionssysteme von Kaolinen und Tonen mit Flüssigkeiten im Zusammenhang mit den Erscheinungen der Plastizität.“

Für das Zustandekommen plastischer Massen macht O. Ruff chemische Reaktionen in oberflächenaktiven Schichten zwischen fester Phase und Dispersionsmittel verantwortlich und ferner die Bildung einer Flüssigkeitshülle um jedes Teilchen der festen Phase durch polare Ausrichtung der Moleküle des Dispersionsmittels. Ein solcher Zustand eines Teiles der flüssigen Phase müßte durch den Endverlauf der Dampfdruckkurven solcher Systeme erkannt werden können: Flüssigkeiten, die Plastizität erzeugen, ergeben abgeflachten Endverlauf der Dampfdruckkurven, solche ohne Plastizitätswirkung fallen am Ende sehr steil ab.

Eine weitere Voraussetzung ist: das Dispersionsmittel muß ein genügend großes Dipolmoment besitzen; und zwar in je spitzerem Winkel die Komponenten des Dipols zusammengeführt sind, je größer also die Asymmetrie des Dipols ist, desto größer ist die Neigung zur Bildung plastischer Massen, desto fester kann er sich auch an das Kaolinkern an- oder in dieses eingeschlossen unter Bildung einer der freien Aluminiumkieselsäure $[Al_2Si_2H_4O_7]^{H^+}$ ähnlich gebauten Verbindung. —

A. Liebner, Brünn: „Über die Carbide in technischen Fe-Cr-C-Legierungen.“

Die Entwicklung des Gefüges der zur Untersuchung gelangenden Legierungen aus technischem Ferrochrom und weichem Eisen mit verschiedenen Chrom- und C-Gehalten wurde erzielt durch heiße verdünnte Salzsäure oder vorsichtige Anlaßbehandlung. Bei den Legierungen mit über 33% Chrom treten bei normalem Abkühlen im Ofen zwei Carbide auf, bei rascherem Abkühlen bildet sich ein C-reiches Carbid: nach dem Abschrecken mit Wasser aus dem Schmelzfluß liegen nicht mehr sechseckige Kristallite, sondern lange Carbidnadeln vor. Bei langem Halten der Schmelze bei einer Temperatur dicht oberhalb des völligen Erstarrens und raschem Abkühlen zeigen die primär ausgeschiedenen Carbide kubische Form, bei langsamem Abkühlen entstehen abgerundete Carbidkörner. Im Gegensatz hierzu treten in Legierungen mit weniger als 30% Chrom unabhängig von der vorausgegangenen Wärmebehandlung immer nur scharf ausgebildete sechseckige Kristallite auf.

Zur Rücksichtsanalyse diente kalte normale Salzsäure; wegen der Empfindlichkeit des kubischen Carbids (Lösungswärme) mußte sogar unter Kühlung gearbeitet werden. Vollständig reine Rückstände konnten aber erst erhalten werden bei völligem Luftabschluß und in Berührung mit Platin (Paseitität!):

1. $Cr_7C_3-Fe_3C$ -Mischkristalle, hexagonal oder trigonal;
2. Cr_4C-Fe_3C -Mischkristalle, kubisch;
3. die Carbide 1 und 2 nebeneinander.

Dichtebestimmungen bestätigten den Befund. Ebenso ergab die erstmalig auf derartige Rückstände angewandte Fluoreszenzanalyse das Vorliegen zweier Carbidtypen von verschiedenem molekularem Aufbau: im ultravioletten Licht erscheinen Cr_7C_3 -Mischkristalle rein grün, Cr_4C -Mischkristalle gelbgrün.

Bei der Auswertung der mikroskopischen Befunde und Rückstandsanalysen konnten mit großer Annäherung die Zustandsdiagramme von Westgren, Phragmén und Negresco⁸⁾ bzw. v. Vegersack⁹⁾ bestätigt werden. —

R. Scholder, Halle: „Über Chromite¹⁰⁾.“

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von E. Müller¹¹⁾ und R. Fricke¹²⁾ wurde festgestellt, daß beim Schütteln von $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit NaOH verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur von einer bestimmten Konzentration an wasserlösliche, tiefgrüne, plastisch zähe Rückstände mit dem Grenzverhältnis $\text{Cr} : \text{Na} = 1 : 3$ erhalten werden; bei den wasserunlöslichen Rückständen aus Laugen geringerer Konzentration blieb das Verhältnis $\text{Cr} : \text{Na} = 1 : 1$ über einen gewissen Konzentrationsbereich hinweg konstant, entsprechend einem Chromit $[\text{Cr}(\text{OH})_4]\text{Na}$.

Aus klaren heißen Chromitlösungen wurden gut kristallisierte Na-Chromite mit $\text{Cr} : \text{Na} = 1 : 3, 4, 5$ erhalten, entsprechend $[\text{Cr}(\text{OH})_4]\text{Na}_3$; $[\text{Cr}(\text{OH})_7]\text{Na}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Cr}(\text{OH})_8]\text{Na}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Umsetzung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ führte zu schwerlöslichen Na-Ba-Chromiten (sicher gestellt $[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{NaBa}$, wahrscheinlich $[\text{Cr}(\text{OH})_8]\text{NaBa}_2$). Die zweifellos vorliegende Hydroxogruppe (Entwässerungsverlauf) ließ sich bis zu einem gewissen Grade durch Halogen ersetzen. —

R. Scholder, Halle: „Über die Einwirkung von Hyposulfit auf Nickel- und Kobaltsalze.“

Aus den dunkelrotbraunen Lösungen von Nickelsalzen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und NH_3 scheidet sich nach kurzer Zeit ein Gemisch von Nickelsulfiden ab¹³⁾. Aus der Co-Lösung (NH_3 -frei) dagegen kann ein in Wasser unlösliches braunschwarzes Pulver von definierter Zusammensetzung (Analyse) abgeschieden werden. Ein Hyposulfit des einwertigen Co ist es nicht, vielmehr ein Sulfoxylat des zweiseitigen Co ist es nicht, vielmehr ein Sulfoxylat des zweiseitigen Co ist es nicht, vielmehr ein höher molekulares der Formel $(\text{CoSO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_x$. Aus der ammoniakalischen Co-Salz- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung erhält man durch Fällung mit Ba-, Pb-, Cd-, Hg- und Tl-Salzen stets gefärbte Niederschläge, die Co und das betreffende Metall enthalten. Da die Darstellung eines Metallsalzes der Sulfoxylsäure bisher nicht gelungen ist, liegen offenbar in diesem Falle besonders günstige Umstände vor, wie Unlöslichkeit, Stabilisierung durch komplexe Bindung und mäßige Tendenz zur Sulfidbildung. —

Höltje, Freiberg-Danzig: „Die Löslichkeit von gefälltem Kupfersulfid“ (nach Versuchen von J. Becker).

Die analytischen Messungen ergeben für die Löslichkeit von CuS in Natriumpolysulfidlösungen direkte Abhängigkeit von der Schwefelungsstufe, d. h. von dem Gehalt des Na_2S an Polysulfidschwefel; steigende Konzentration und steigende Temperatur bewirken ebenfalls Zunahme der Löslichkeit. Besondere Aufmerksamkeit erfordern die Filter, da die Polysulfidlauge ungeeignetes Filtermaterial angreift. —

H. Haraldsen, Hannover-Danzig: „Über das System Rhenium—Phosphor.“

Es wird über eine im Rahmen der Arbeiten von W. Biltz, „Über systematische Verwandtschaftslehre“, im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover durchgeführte Untersuchung berichtet. Die beiden Elemente reagieren erst bei Temperaturen oberhalb 800°. Die höchste nachgewiesene Verbindung ist ReP_3 . Der tensimetrische Abbau ergab drei Zweiphasengebiete und steile Druckabfälle bei den Zusammensetzungen ReP_2 , $\text{ReP}_{1,1}$ und $\text{ReP}_{0,5}$. Das Gebiet $\text{ReP}_{0,5}$ konnte tensimetrisch nicht untersucht werden, da die Phosphordrucke hier zu klein waren. Die nähere Aufklärung dieses Gebietes muß der röntgenographischen Untersuchung vorbehalten werden, die in Angriff genommen ist. Aus den Tensionskurven ergaben sich die Bildungswärmen. Die gemessenen Molekularvolumina führten bei subtraktiver Berechnung der Erwartung gemäß zu Phosphorvolumina von etwa 9 cm³. —

⁸⁾ Journ. Iron Steel Inst. 117, 383 [1928].

⁹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 154, 30 [1926].

¹⁰⁾ Siehe auch diese Ztschr. 46, 509 [1933].

¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 110, 363 [1924].

¹²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 132, 273 [1924].

¹³⁾ Siehe diese Ztschr. 45, 435 [1932].

K. Gleu, Jena: „Die Konstitution der Peruranate.“

Verf. setzt seine Arbeiten über die Peruranverbindungen fort¹⁴⁾. Zur Deutung der Struktur der von Rosenheim¹⁵⁾ experimentell gründlich untersuchten Peruranate nimmt er an, daß in den Verbindungen des sechswertigen Urans der zweiseitige Uranylrest UO_2 vorliegt, dessen Sauerstoffatome nicht durch die Peroxogruppe O_2 ersetzbar sind. Diese Theorie führt zu folgenden Konsequenzen: 1. Alle Peruranverbindungen gehören den „gesättigten“ Reihen an, sie enthalten also außerhalb des Uranylradikals nur peroxydisch gebundenen Sauerstoff. 2. Die bisher bekannten Peruranverbindungen sind mit den Koordinationszahlen 1, 2 und 3 zu formulieren, die Grenzreihe mit der Koordinationszahl 4 fehlt noch; ihre Existenz ist vorauszusehen. 3. Alle Peruranverbindungen enthalten sechswertiges Uran, sie können demnach nicht stark paramagnetisch sein. 4. Die Peruranverbindungen mit ganzzahligem Verhältnis von U : O-aktiv sind monomolekular, die Persalze mit nicht ganzzahligem Verhältnis sind bimolekular. 5. Salze des von Rosenheim nicht festgestellten Typs K_3UO_7 müssen nach der Theorie existenzfähig sein. —

B. Helferich, Leipzig: „Zur Spezifität des Emulsins.“

Das Emulsin aus Mandeln ist als β -D-Glucoside spaltendes Ferment bekannt, es spaltet aber auch eine ganze Reihe von glucosidischen Derivaten anderer Zucker¹⁶⁾. Quantitativ untersucht wurde neu die Spaltung von glucosidischen Derivaten der Glucuronsäure, des Glucosamins und der d-Iso-ramnose. In allen drei Fällen wurde eine recht erhebliche Spaltbarkeit festgestellt, die für die Auffassung der Spezifität des Emulsins ausgewertet werden kann. Weiter wurde der schädigende Einfluß ultravioletter Strahlen auf Emulsin quantitativ untersucht¹⁷⁾. —

K. Braß, Prag: „Über Molekülverbindungen substituierter Anthrachinone mit Metallsalzen.“

In Fortsetzung früherer Versuche mit E. Tengler¹⁸⁾ wurde der Einfluß verschiedener Halogene, ihrer Zahl und ihrer Stellung auf das Additionsvermögen von Anthrachinon gegenüber Antimonpentachlorid studiert. Die untersuchten Mono-halogenanthrachinone verbinden sich mit SbCl_5 in verschiedenen Verhältnissen, am häufigsten im Verhältnis 1 : 2. Da unsubstituiertes Anthrachinon stets 2 Mol SbCl_5 bindet, kann von einer Verminderung des Additionsvermögens durch Einführung von Halogen keine Rede sein, im Gegenteil kann dieser Eintritt irgendeines Halogens zu einer Erhöhung des zur Verfügung stehenden Valenzbetrages führen (1 : 3, 1 : 4). Die früher hergestellten Verbindungen 2 : 1 (α -Chlor-anthrachinon) und 1 : 1 (β -Jod-anthrachinon) konnten jetzt nicht mehr erhalten werden.

Bei den Dihalogen-anthrachinonen wurde entsprechend den früher erhaltenen Salzen von 1,2- und 2,3-Dibrom-anthrachinon aus 1,5-Dibrom-anthrachinon und SbCl_5 eine Verbindung 1 : 1 gewonnen; 1,8-Dibrom- und 1,3-Dichlor-anthrachinon reagierten dagegen überhaupt nicht. Also ist die Stellung der Halogenatome von Einfluß auf das Additionsvermögen. Nicht so klar waren die Verhältnisse in der Chinizarinreihe bei Versuchen mit SnCl_4 und SbCl_5 .

Eine Beziehung zwischen den Molekülverbindungen von β -Amino-anthrachinon und SbCl_5 (1 : 1, häufiger 3 : 2) und der bekannten technischen Synthese des Flavanthrens konnte nicht aufgefunden werden. —

L. Anschütz, Brünn: „Weitere Versuche zum Valenzproblem des fünfwertigen Phosphoratoms“ (gemeinsam mit H. Walbrecht, F. Otto und F. König).

Die bei manchen Reaktionen hervortretende Fähigkeit des Phosphorpentachlorids, eines seiner Chloratome gegen einen organischen Rest auszutauschen, hat zu der bisher unbewie-

¹⁴⁾ K. Gleu, Rote Permolybdate, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 204, 67 [1932]. Vgl. B. T. Tjabbes, ebenda 210, 385 [1933], und W. Klemm, Vortrag, s. Seite 746.

¹⁵⁾ A. Rosenheim u. H. Daehr, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 81 [1932].

¹⁶⁾ Siehe auch diese Ztschr. 46, 238 [1933].

¹⁷⁾ Helferich u. Mitarbeiter, Ztschr. physiol. Chem. 221, 90 ff. [1933].

¹⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1654 [1931].

senen¹⁹⁾) Annahme geführt, es komme der sich zwischen Phosphor und Chlor lösenden Valenz eine räumliche Sonderlage zu.

Ohne diese Möglichkeit von der Hand zu weisen, hält es Vortr. für wahrscheinlicher, daß die besprochene Reaktionsweise des Phosphorpentachlorids durch ganz andere als räumliche Einflüsse bedingt wird. Diese möchte er in Erweiterung bereits früher entwickelter Vorstellungen²⁰⁾ als „Valenzbeanspruchung von ausgeprägt polarem Charakter“ ansprechen. Unter Vermehrung der dort mitgeteilten Beispiele wird gezeigt, daß der Aufbau von Verbindungen des Typs $Y_{5-n}PCl_n$ ($Y = \text{org. Rest}; n = 2 \text{ bzw. } 3$ bzw. 4) Substanzen liefert, die z. T. in ihrer Reaktionsfähigkeit nicht mehr mit dem Phosphorpentachlorid zu vergleichen sind. —

K. Lauer, Prag: „Die Reaktionsfähigkeit der o-disubstituierten Benzole.“

Die Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit o-disubstituierter Benzole haben zu ähnlichen Substitutionsregelmäßigkeiten geführt, wie sie bei gleichen Substituenten in der Anthracinonreihe²¹⁾ zu beobachten sind. Hinsichtlich der Richtung der Direktionswirkung ist es gleichgültig, ob die Substituenten nach meta- oder ortho-, para-Stellungen dirigieren. Eine grundsätzliche Ausnahme macht das Brenzcatechin, dessen phenolische Hydroxylgruppen eine ausgeprägte o-dirigierende Wirkung haben. Auch aus diesen Untersuchungen ergibt sich die Richtigkeit der schon früher ausgesprochenen Anschauung, daß von einer alternierenden Fortpflanzung der induzierten Polarität nicht gesprochen werden kann. —

H. Wienhaus, Leipzig: „Über die Bestandteile des ätherischen Öls von Skimmia laureola.“

Die Blätter und Zweige dieser in den gemäßigten Regionen des Himalaja gedeihenden immergrünen Kutacee sind etwa 1920 zum ersten Male destilliert worden. In dem Öl hat J. L. Simonsen 1921 neben 5% nicht näher untersuchten Terpenen Linalool und Linalylacetat festgestellt. In einer Untersuchung gemeinsam mit T. Ch. Rajdhan hat Vortr. diese Hauptbestandteile bestätigt und ferner in den 13% betragenden Terpenfraktionen d- α -Pinen und β -Phellandren, in den hochsiedenden blauen Anteilen Azulen und Bergapten nachgewiesen. Die Säure aus den Estern war ziemlich ausschließlich Essigsäure. Primäre und sekundäre Alkohole, Aldehyde und Ketone fehlten so gut wie ganz. Die frühere Ansicht, daß das bisher nur in Citrusölen gefundene Bergapten ein Autoxydationsprodukt der Terpene sei, ist unbegründet; die Terpene jener Citrusarten sind andere als die aus Skimmia laureola. —

A. W. Schmidt, Breslau: „Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und motorischem Verhalten bei flüssigen Brennstoffen²²⁾.“ —

Ort der Tagung 1934: Halle a. d. Saale.

RUNDSCHEU

Preisausschreiben. Die Deutsche Kornbranntwein-Verwertungsstelle G. m. b. H. in Münster i. Westf. setzt einen Preis von 6000,— RM. aus für die Ausarbeitung eines im normalen Laboratoriumsbetrieb durchführbaren Verfahrens oder Konstruktion einer Apparatur, wodurch in einfacher Weise der einwandfreie Nachweis der Echtheit von Kornbranntwein im Sinne des Monopolgesetzes erbracht werden kann, und zwar darf erstens der Aufwand an Zeit, Material und Kosten dabei den auch sonst für Analysen üblichen Umfang nicht überschreiten, und zweitens muß das Verfahren spezifisch sein, d. h. es darf nur mit reinem Kornbranntwein im Sinne des Monopolgesetzes, nicht aber mit anderen Branntweinsorten (einschließlich eines mit Mutterkorn aromatisierten Monopolsprits) positiv verlaufen. Es genügt nicht, wenn lediglich Vorschläge für die Kenntlichmachung dieser Branntweinsorte od. dgl. eingereicht werden.

Die Preisarbeiten sind spätestens bis zum 1. Oktober 1934 bei der Deutschen Kornbranntwein-Verwertungsstelle G. m. b. H., Münster i. Westf., Piusallee 20, einzureichen. (26)

¹⁹⁾ Vgl. hierzu J. Meisenheimer in Freudenbergs „Stereochemie“, S. 1163.

²⁰⁾ Diese Ztschr. 43, 1074 [1930]; 44, 169 [1931].

²¹⁾ K. Lauer, diese Ztschr. 45, 788 [1932].

²²⁾ Vgl. Brennstoff-Chem. 13, 161 [1932] und diese Ztschr. 46, 568 [1933].

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Geh. Med.-Rat, emerit. o. Prof. Dr. K. Sudhoff, Leipzig, begeht am 26. November seinen 80. Geburtstag¹⁾.

Dr. F. Bergmann, über 45 Jahre bei der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, tätig, erhielt aus Anlaß seines 50jährigen Doktorjubiläums von der Julius Maximilians-Universität Würzburg sein Doktordiplom am 13. November erneuert.

Ernannt: Prof. Dr. L. Wolf, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, vom Kultusminister zum Rektor der Christian-Albrechts-Universität in Kiel.

Berufen: Dr. W. Krings, Priv.-Doz. für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Aachen, zum Leiter der anorganischen Abteilung des Allgemeinen Chemischen Universitäts-Instituts in Göttingen.

Priv.-Doz. Dr. H. Lassen ist beauftragt worden, die technische Physik in der philosophischen Fakultät der Universität Köln für das Wintersemester 1933/34 zu vertreten.

Prof. Dr. G. Raestrup, Frankfurt a. M., hat den an ihn ergangenen Ruf auf das Ordinariat der gerichtlichen Medizin an der Universität Leipzig als Nachfolger von Prof. Dr. R. Kochel zum 1. April 1934 angenommen.

Gestorben sind: Dr. R. W. Carl, Leiter der früheren, mit der I. G. Farbenindustrie verbundenen Firma Carl Jäger G. m. b. H., Düsseldorf-Derendorf, am 12. November in Düsseldorf. — Dr.-Ing. e. h. H. Prenger, Köln, langjähriger Generaldirektor der Gas-, Wasser- und Elektrizitätswerke der Stadt Köln, Vorsitzender der Wirtschaftlichen Vereinigung deutscher Gaswerke, am 10. November. — Dr. H. Röhrlig, Chemiker, München.

Ausland. Ernannt: Dr. G. Woker, Privatdozentin für Chemie und Physik an der Universität Bern, zum a. o. Prof.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 46, 507, 614 [1933].

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Gaskampfstoffe und Gasvergiftungen — Wie schützen wir uns?
Von Prof. Dr. W. Prandtl, Prof. Dr. Gebele und Prof. Dr. Feßler, München. Dritte stark vermehrte Auflage. 117 Seiten. Verlag der ärztlichen Rundschau Otto Gmelin, München 1933. Preis brosch. RM. 2,40, geb. RM. 3,30.

Der Gedanke, in knapper Form und zu erschwinglichem Preis das Wichtigste vom Gasschutz: Chemie der Gaskampfstoffe, das technische Gebiet des Gasschutzes, akute Giftgas- und Kampfstofferkrankungen (Erscheinungen, Verlauf und Behandlung), sowie Kollektivschutzmaßregeln für die Zivilbevölkerung nebst Leitsätzen und Tabellen zusammenzufassen, ist durchaus zu begrüßen.

Wie stark das Interesse und der Bedarf gerade an solch kleinen, trotzdem aber das ganze Gebiet erfassenden Schriften ist, wird durch die Tatsache bewiesen, daß das Buch bereits in der dritten Auflage erschienen ist. Drei Universitätsprofessoren sind die Verfasser, so daß in Anbetracht des Ansehens, das die deutsche Wissenschaft in weiten Volkskreisen genießt, eine Schrift erwartet werden muß, die in jeder Beziehung sachkundige und fehlerfreie Auskunft auf diesem, das ganze Volk angehörenden Fachgebiet gibt. Leider sind aber auch in diese dritte Auflage die meisten Fehler und Mängel aus der zweiten Auflage übernommen worden, deren Beseitigung bereits von sachverständiger Seite gefordert worden ist. Aber gerade weil dieses Buch seiner handlichen Form, seiner guten Gliederung und seiner meist klaren und anschaulichen Behandlung des Stoffes und seines volkstümlichen Preises wegen in weite Kreise gelangt, sind die ihm anhaftenden Fehler und Mängel besonders bedenklich.

Das Buch enthält Flüchtigkeiten — Schreibfehler, falsche Daten über chemische Stoffe u. dgl. —, mißverständliche Sätze,

¹⁾ Milit. Wochenschr. 1932, Nr. 9, S. 802 f., und Gasschutz und Luftschutz 1932, Nr. 5, S. 119 f.