

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

## AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Sachsen und Anhalt. Sitzung am 25. November 1933, 18 Uhr, im Chemischen Institut der Universität Halle (Saale). Vorsitzender: Dr. Möllney. Teilnehmerzahl: 64.

Prof. Dr. Erich Müller, Dresden: „Über die Theorie der elektrolytischen Verchromung.“

Die elektrolytische Verchromung erfolgt heute allgemein aus wäßriger Chromsäure. Daß das möglich ist, ist an sich höchst verwunderlich. Denn die kathodische Reduktion von Cr(6) zu Cr(3) ist so ungeheuer viel leichter als die von Cr(3) oder Cr(2) zu metallischem Chrom, daß es theoretisch unmöglich ist, zum Potential der Chromabscheidung zu gelangen, solange noch eine Spur Chromsäure in Lösung ist, bevor also nicht sämtliches Cr(6) zu Cr(3) reduziert ist. Wenn nun bei der praktisch geübten Verchromung das Chrom sich abscheidet, obgleich die Lösung noch massenhaft Chromsäure enthält, so kann das nur daher kommen, daß der Vorgang Cr(6) → Cr(3) irgendein gestört ist. Bei der Elektrolyse einer Hypochloritlösung wird an einer Platin-Kathode kein Wasserstoff entwickelt, da er zur Reduktion verbraucht wird. Wird  $K_2CrO_4$ -Lösung zugesetzt, so hört diese Reduktion völlig auf. Für diesen Fall ist so gut wie sicher, daß durch minimale Reduktion des  $K_2CrO_4$  ein schwer lösliches, molekular gerichtetes Diaphragma aus Cr(OH)CrO<sub>4</sub> auf der Kathode sich ablagert, durch dessen Poren das  $ClO^-$  nicht nach der Kathode gelangen kann. Bei der Elektrolyse peinlichst gereinigter Chromsäure findet nun nicht die geringste Reduktion derselben, weder zu Cr(3) noch zu Cr-Metall statt, sondern es wird ausschließlich  $H_2$  entwickelt. Dieses darf auf die Ausbildung eines analogen Diaphragmas zurückgeführt werden. Erst wenn kleine Mengen einer Fremdsäure (z. B.  $H_2SO_4$ ) mitgelöst werden, erfolgt Reduktion zu Cr(3) und bei hinreichender Stromdichte zu metallischem Cr. Die Entdeckung der Möglichkeit, Cr aus  $H_2CrO_4$  abzuscheiden, ist daher dem Zufall zu verdanken, daß die Chromsäure des Handels Fremdsäure enthält. Aber die Reduktion von Cr(6) zu Cr(3) ist auch bei Gegenwart von Fremdsäuren stark verzögert und bedarf einer Überspannung, die um so kleiner ist, je kleiner das Anion der Säure ist. Die Erklärung ist folgende:

In jedem Falle ist oder wird bei der Elektrolyse der Chromsäure die Kathode mit jenem Diaphragma bedeckt, welches gelöst werden muß, soll eine Reduktion stattfinden. Die Säuren können es nicht lösen, wenn nicht ihre Anionen in die Poren des Diaphragmas eindringen. Dazu sind diese an sich nicht befähigt, sondern nur, wenn sie elektrostatisch hineingezogen werden. Dazu gehört eine um so größere Spannung, je größer das Anion ist.  $HCrO_4^-$  wird wegen seiner Größe selbst bei dem Potential der Wasserstoffentwicklung nicht einbezogen, weshalb nichts anderes als diese stattfinden kann. Das kleinere  $HSO_4^-$  wird dagegen schon bei niedrigerer Spannung einbezogen. In einer Pore, wo das zutrifft, wird ein Diaphragmamolekül gelöst und dadurch die Pore erweitert. Jetzt kann auch  $HCrO_4^-$  eindringen und zur Kathode gelangen. Hier, zu Cr(OH)CrO<sub>4</sub>, reduziert, schließt es das Loch. Wenn nach Erreichung der Einbezugsspannung des  $HSO_4^-$  ein Cr(OH)CrO<sub>4</sub> gelöst wird, so entsteht in diesem Moment plötzlich Cr<sup>3+</sup>. Ist die Spannung nicht hinreichend, um dieses zu Cr-Metall zu entladen, so diffundiert es in den Schoß der Lösung. Ist die Spannung aber genügend hoch, so fällt Chrom, das aber durch die sofort nachdringende Chromsäure, indem diese zu CrOHCrO<sub>4</sub> reduziert wird, wieder abgedeckt wird. Von Bedeutung ist es, daß die Diaphragmenmoleküle Cr(OH)CrO<sub>4</sub> gerichtet sind, Cr(OH) nach der Kathode, CrO<sub>4</sub> nach der Anode. Das Cr<sup>3+</sup>, das nach Einbezug des  $HSO_4^-$  durch Lösen des Diaphragmas entsteht, befindet sich infolgedessen näher an der Kathode als das gleichzeitig entstehende CrO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, wird also, noch bevor letzteres zur Kathode gelangt, bei hinreichender Spannung zu Metall reduziert. Würde CrO<sub>4</sub><sup>3-</sup> eher oder auch nur gleichzeitig mit Cr<sup>3+</sup> auf die Kathode treffen, so würde es diese so stark depolarisieren, daß die Spannung zur Chromabscheidung nicht mehr hinreicht. Durch den geschilderten Mechanismus wird die Möglichkeit geschaffen, daß Cr<sup>3+</sup>, trotzdem die Lösung noch große Mengen von Chromsäure enthält, ohne diese auf eine für die Chromabscheidung hinreichend gespannte Kathode trifft. Der Vorgang der Chromabscheidung

erfolgt an fortgesetzten wechselnden Stellen der Kathode, so daß es zu einem Auswachsen zu größeren Kristallen nicht kommen kann, man also fein kristalline Niederschläge erhält.

CHEMISCHE GESELLSCHAFT  
DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

34. Sitzung am 14. November 1933, abends 6.15—7.45 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Deutschen Karls-Universität. Vorsitzender: K. Brass. 143 Teilnehmer.

E. Waldschmidt-Leitz: „Über spezifische Aktivierung von Enzymen.“

Der Vortrag geht von der Erscheinung aus, daß, wie bekannt, die intrazelluläre Proteolyse durch Sulphydrylverbindungen eine spezifische Aktivierung erfährt. Diese ist von Willstätter und seiner Schule im Sinne einer Reaktion der SH-Verbindungen mit dem Enzym, von Krebs mit der Ausschaltung einer Schwermetallhemmung durch Komplexbildung mit Sulphydryl gedeutet worden. Versuche über die Aktivierung der Arginase ergeben zu dieser Frage neue Gesichtspunkte.

Bei der Aktivierung der Arginase durch Sulphydryl ist nämlich Schwermetall selbst (Eisen, Kupfer) wesentlich beteiligt. Wie gezeigt werden konnte, ist die Aktivierung hier mit einem in Gegenwart des Enzyms ablaufenden Oxydo-Reduktionsvorgang energetisch gekoppelt: vollständig oxydierte wie vollständig reduzierte stabile Systeme (FeII-Cystein in Wasserstoff oder FeIII-Cystin in Luft) sind als Aktivatoren wirkungslos, nur labile Oxydo-Reduktionssysteme aktivieren das Enzym. Als die aktive Form der Arginase wird eine energiereichere, wahrscheinlich eine oxydierte (peroxydatische oder radikalartige) Form des Enzyms angesehen. Die Aktivierung ist eine zeitlich verlaufende Reaktion und abhängig von der Wasserstoffzahl, sie unterbleibt in Gegenwart des Substrates Arginin, wohl infolge Blockierung der aktiven Gruppe durch dieses. Die Hydrolyse des Arginins im Organismus ist also mit einer Oxydo-Reduktion gekoppelt, wie es schon früher für die Auslösung der intrazellulären Proteolyse angenommen war. Es bleibt zu prüfen, ob nicht auch bei dieser letzteren, wie bei Arginase, Schwermetall wesentlichen Anteil hat.

Aussprache: Herr Pringsheim: Der Wuchsstoff der Pflanzen ist ein Hormon, das auf enzymatischem Weg die Beschaffenheit der Zellwände beeinflußt. — Die anaerobe Atmung der Keimlinge steht in ihrer Stärke in Beziehung zum Eiweißreichtum, nicht zum Kohlenhydratgehalt. — Herr Weden stellt die Frage, ob alle Schwermetallwirkungen auf enzymatische Prozesse gleicher Natur zurückzuführen sind. Einfache Kobaltsalze sind nämlich fast wirkungslos, während komplexe Kobaltammoniaksalze bald hindernd, bald hemmend wirken, wobei man einen strengen Parallelismus mit der Konstitution des Komplexes feststellen kann. Ein Wechsel der Wertigkeit des Metalles ist in diesen Verbindungen wohl kaum anzunehmen. — Herr Löw erinnert daran, daß durch Bestrahlung mit kurzweligen Strahlen Aktivierung erfolgt. — Es beteiligten sich weiter an der Aussprache die Herren Starkenstein, Kirpal, Haurowitz und Schwarz. —

R. Graf: „Neue Derivate des Pyridins.“

Vortr. gibt einen zusammenfassenden Bericht über seine in den Jahren 1928—1933 veröffentlichten Arbeiten. —

35. Sitzung am 15. Dezember 1933, abends 6.15 bis 7.30 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Deutschen Karls-Universität. Vorsitzender: K. Brass. 361 Teilnehmer.

H. Wieland, München: „Zur Strukturermittlung der Gallensäuren und der Sterine.“

Es wird ein Überblick über die Methoden gegeben, die nach 20jährigen Bemühungen die Lösung des Konstitutionsproblems ermöglicht haben. Die Erforschung eines jeden einzelnen der vier in den Gallensäuren vorhandenen Ringe und ihre gegenseitigen topographischen Beziehungen boten die größten Schwierigkeiten, nachdem man über die Natur der die Carboxylgruppe tragenden Seitenkette Aufschluß erhalten hatte. Vortr. streifte zum Schluß noch die Verwandtschaft von Gallensäuren und Sterinen mit tierischen Hormonen und Giften und hob hervor, daß mit der chemischen Aufklärung des Grundgerüstes dieser Verbindungen eine große und für die lebende Zelle sehr wichtige Gruppe von Naturstoffen der exakten chemischen Betrachtung zugänglich geworden sei.