

irgendwie gearteten Fernhaltung der Kohlensäure eine der Photosynthese größenordnungsmäßig gleich starke Photooxydation nachweisen konnte. Dadurch war nebenbei eine Erklärung der besonders hohen Empfindlichkeit grüner Pflanzenteile gegen Rauchgase gegeben, indem infolge der Abbildung des Chloroplasteneisens durch Schwefeldioxyd der natürliche Akzeptor der photochemischen Energie, die Kohlensäure, vom Chlorophyll abgelenkt wird, das nunmehr auf photooxydativem Wege das Plasma und sich selbst vernichtet²⁾.

Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Leistung photochemischer Arbeit liegt einfach darin, daß fluoreszierende Farbstoffe energetisch gut isoliert sind und die eingestrahlte Lichtenergie zu einem großen Teil entweder als Fluoreszenzlicht oder als chemische Arbeit wieder abgeben. So fand auch *Kautsky* die Fluoreszenzhelligkeit normal arbeitender Blätter weit geringer als solcher, die durch tiefe Temperatur oder Blausäurevergiftung an der Kohlensäureverarbeitung gehindert waren, und nimmt auf Grund bestimmter Beobachtungen über die Fluoreszenzhelligkeit beim Beginn der Belichtung die sauerstoffaktivierende Wirkung des Chlorophylls auch für die Photosynthese in Anspruch, nachdem er an Chloroplastenmasse, wie sie Votr. isoliert hat, Fluoreszenzauslöschung bei plötzlicher Sauerstoffzufuhr feststellte.

Auf die Konstitution des Chlorophylls, die Votr. gemäß den Arbeiten von *Willstätter* und *Stoll*, *H. Fischer* und wiederum *Stoll* schildert, nahmen zunächst die Erstgenannten Bedacht, indem sie das Magnesium des Chlorophylls als den Ort der Kohlensäureanlagerung betrachten. Ferner zieht neuerdings *Stoll* die Labilität von H-Atomen im Chlorophyll (Allomerisation u. a.) und dessen Avidität zu Wasser hinzu und formuliert die Photosynthese unter Berücksichtigung der Befunde *Kautskys* wie folgt: Bindung der Kohlensäure an das Magnesium, peroxydische Umwandlung der Kohlensäure (I. Photoreaktion), stufenweise Reduktion der Kohlensäure durch Dehydrierung des Chlorophylls, Rückhydrierung des Chlorophylls durch Wasserspaltung [II. Photoreaktion: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O}_2)$], *Blackman*-Reaktion. In Ergänzung hierzu berücksichtigt *Willstätter* die von ihm mit *Stoll* früher gefundene Notwendigkeit von Sauerstoff für den Beginn der Photosynthese und gibt auf Grund von Ansichten *Habers* über intermediäre Radikalbildung z. B. für das erste Stadium des Vorgangs etwa folgende Formulierung:

$\text{Chl}-\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Licht}} \text{Chl} < \overset{\text{H}}{\text{H}} + \text{O}_2\text{H}$. Die Ansichten von *Stoll* und *Willstätter* haben den Vorzug, mit dem Charakter der Photosynthese als Reduktionsvorgang unmittelbar im Einklang zu stehen.

Votr. geht noch auf die von ihm mit *Kiefling* untersuchte Vorstufe der Chlorophyllbildung, das im Dunkeln entstehende Prochlorophyll, ein, das als ein dem Phylloerythrin der Rindergalle nahestehendes, magnesiumhaltiges Porphyrin erkannt wurde, und berichtet über Untersuchungen von *Schneider* in seinem Institut, die das sogen. Bakteriochlorin der photosynthetisch tätigen, schwefelfreien Purpurbakterien betreffen. Dieses steht trotz großer Besonderheiten seines sehr labilen Ausgangszustands dem Chlorophyll nahe; seine Hauptkomponente stimmt in der Elementarzusammensetzung einschließlich des Magnesiumgehalts mit Chlorophyll b überein und läßt sich in analytisch erfaßte Porphyrine überführen. Damit ist zum erstenmal im Pflanzenreich ein mit dem Chlorophyll nicht in allem identischer, jedoch mit diesem funktionell in der Hauptsache gleichwertiger Farbstoff festgestellt.

²⁾ Vgl. ebenda 39, 302 [1926]; 42, 123 [1929].

Deutsche Keramische Gesellschaft.

Märkische Bezirksgruppe. Berlin, 24. Januar 1934.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Rieke, Berlin.

Wie in den letzten Jahren veranstaltet die Deutsche Keramische Gesellschaft auch in diesem Winter eine Reihe von Sprechabenden, die Gelegenheit zu ungezwungener Aussprache über die verschiedensten Fachfragen geben sollen.

Direktor *Villach*, Berlin: „Über elektrische Tunnelöfen“¹⁾.

Alle elektrischen Tunnelöfen sind Widerstandsöfen; Votr. gibt eine Übersicht über die verwendeten Widerstandsmate-

rialien und ihre Eigenschaften: Cr-Ni-Legierungen (*Megapyr*, *Cantal*), Kohle (*Morganit*), Siliciumcarbid (*Silit*, *Globar*). Dann werden die verschiedenen Ofentypen und ihr Verhalten im technischen Betrieb an Hand von Lichtbildern besprochen; von besonderem Interesse ist die Frage der Wirtschaftlichkeit. Die Länder, die keine festen Brennstoffe besitzen (*Schweiz* und *Italien*), zeigen für die elektrisch beheizten Öfen großes Interesse. Die Wirtschaftlichkeit ist dort bei einem Strompreis von 4 Pf. je kWh gegeben. In Deutschland, wo reichlich Kohle vorhanden ist, liegen die Grenzen der Wirtschaftlichkeit bei einem Strompreis von 2 Pf. je kWh.

Zu den in der *Aussprache* gestellten Fragen erklärt Votr., daß bei richtiger Temperaturführung der Brennausschuß in diesen Öfen fast Null ist. In Deutschland sind elektrisch beheizte Tunnelöfen noch nicht in Verwendung, die Erfahrungen stützen sich überwiegend auf Ergebnisse im Ausland. Der Grund für die Nichtausführung der elektrischen Tunnelöfen in Deutschland liegt vielleicht nicht so sehr am Strompreis als darin, daß die deutsche Industrie nicht über die Mittel verfügte, um Neuerungen einzuführen. —

Prof. W. Steger, Berlin: „Die Raumvergrößerung gebrannter keramischer Massen durch Wasseraufnahme“.

Die Beobachtung, daß gebrannte keramische Massen durch Wasseraufnahme eine Volumvergrößerung erleiden, ist noch nicht sehr alt. Bekannt ist die Erscheinung, daß glasierte poröse Waren in feuchter Luft oder bei Berührung mit Wasser leicht haarrissig werden, und zwar treten aus scheinbar ganz unmotivierten Gründen die Haarrisse auf. Aufklärung brachten die vor etwa 6 Jahren im Bureau of Standards durchgeführten Untersuchungen über die Wärmeausdehnung glasierter Waren sowie des getrennten Scherbens und der getrennten Glasur. Aus den Messungen wurde der Schluß gezogen, daß der Scherben während der Lagerung im Freien eine Umwandlung durchgemacht hat, und zwar wurde an Modellversuchen festgestellt, daß man es mit einer neuen Form der Wasserbindung zu tun hat. Nach dem neuesten Stand der Untersuchungen kennt man den Gang der Entwässerung gelagerter Scherben, und es hat sich daraus ein Verfahren entwickelt, um die Fähigkeit der Wasserabgabe aus dem Glühverlust im Autoklaven zu ermitteln. Heute wird, um festzustellen, ob ein Scherben haarrissfrei bleiben wird, im Autoklaven bei 10 bis 15 at Wasserdampfspannung erhitzt. Eine dreistündige Behandlung im Autoklaven bei 10,5 at Dampfspannung ist einer einjährigen Lagerung an feuchter Luft gleichwertig. Die amerikanischen Untersuchungen haben festgestellt, daß auch Glasuren und Engoben im Autoklaven eine Ausdehnung erfahren, nicht dagegen chemisch sehr widerstandsfähige Glasuren und Bindungen von Schleifscheiben. In systematischen Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß die porösen keramischen Massen, die Feldspat enthalten, besonders empfindlich sind. Je weniger Feldspat eine Masse enthält, desto weniger dehnt sie sich. Die Brenntemperatur hat innerhalb des porösen Bereichs der Ware einen günstigen Einfluß, indem sie die Dehnung durch Wasserbindung herabsetzt. In Amerika bestimmte man die Empfindlichkeit keramischer Massen gegenüber Wasser durch den Glühverlust der Ware und stellte fest, daß auch hier Feldspat am meisten Wasser binden kann, und zwar besonders reiner Feldspat in glasiger, geschmolzener Form. Der Votr. verweist dann auf die von Prof. *Keppeler* und seinen Mitarbeitern durchgeführten Versuche im Autoklaven bei 15 at Dampfspannung, die den starken Einfluß von Feldspat auf Kaolinmassen zeigen. — Auch noch in anderen Fällen spielt die Wasserbindung eine Rolle. So zermürben Schamottesteine und verlieren an Festigkeit, wenn sie im Freien lagern. Das merkwürdige Verhalten gebrannter keramischer Massen bei der Frostprobe läßt vermuten, daß es sich hier nicht nur um die Wirkung des gefrorenen Wassers handelt, sondern daß das Gefüge des Scherbens gelockert wird und dann das Wasser den Körper zerstört. Die Wasserdehnung kann auch bei Erzeugnissen, die fest in Armierungen eingebaut sind, eine Rolle spielen. In der Steingutindustrie ist man bemüht, Mittel zu suchen, um die Feuchtigkeitsdehnung zu verhindern. Eines der Mittel ist höherer Brand, auch ein geringer Zusatz von Erdalkalien, besonders Magnesia, wirkt günstig auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasserbindung. Etwas mysteriös ist noch die beobachtete Dehnung von glasigen Substanzen. In amerikanischen Untersuchungen wird ange-

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 46, 812 [1933].

geben, daß ein vollkommen glasierter Scherben auch in der Lage ist, Wasser aufzunehmen, und zwar nicht etwa durch kleine Risse, sondern dadurch, daß das Wasser durch die Glasur hindurch auf den Scherben einwirkt. Vortr. streift dann die Deutung der Erscheinungen. Daß es sich nicht um hygroskopisches Wasser handelt, geht aus dem zähen Haften hervor. Man hat auch auf die Adsorption hingewiesen. Am wahrscheinlichsten dürfte die Theorie von *Keppeler* sein, wonach es sich um zeolithische Vorgänge handelt.

In der *Aussprache* hält Prof. *Rieke* die Alterungserscheinungen als Ursache der Dehnung nicht für ausgeschlossen. Man hat bei Gläsern beobachtet, daß die Elastizität eine Änderung erleidet; vielleicht, daß das Nachlassen der Elastizität der Glasuren zu den Rissen führt. Zweifelhaft erscheint ihm die amerikanische Angabe, daß der Scherben unter normalen Verhältnissen durch die Glasur hindurch Wasser aufnimmt. Das ist wohl bei einem Druck von mehreren Atmosphären möglich, unter gewöhnlichen Verhältnissen aber sehr unwahrscheinlich. — Prof. *Krause* glaubt, daß man für die Erklärung nicht auf die Zeolithe zurückgreifen muß. Der gewöhnliche Feldspat läßt sich beim Mahlen leicht hydraulisch spalten und gibt Alkali ab. Es ist also ein Kaolinisierungsprozeß. — Diese Ansicht hält Prof. *Steger* nicht für sehr wahrscheinlich, weil man die beobachteten Änderungen wieder rückgängig machen sowie durch Behandlung im Autoklaven erzeugen kann.

Physikalische Gesellschaft Berlin.

Sitzung vom 26. Januar 1934.

E. *Justi*, Physikal.-techn. Reichsanstalt, Berlin: „*Neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen*“¹⁾.

Nach dem Lindeverfahren kann man zwar außer Luft auch Wasserstoff und Helium verflüssigen, da aber die Arbeit mit den erforderlichen hohen Drucken schwierig ist und komplizierte Apparaturen nötig macht, sind Untersuchungen bei tiefen Temperaturen bisher nur auf wenige Speziallaboratorien beschränkt geblieben. Im Jahre 1926 gab nun *Simon*²⁾ ein neues Verfahren an, nach welchem man durch isotherme Adsorption von Wasserstoff an Kohle bei der Temperatur der siedenden Luft und darauf folgende Desorption des Wasserstoffs von der inzwischen thermisch isolierten Kohle ihre Temperatur bis zum Siedepunkt des Wasserstoffs senken könne. Entsprechend sollte man mit Helium die Temperaturen des flüssigen Heliums erreichen können. Bei den bisher durchgeführten Versuchen sind indessen die zu erwartenden Temperaturen entweder nicht erreicht worden, oder es besteht Grund zur Annahme, daß der *Joule-Thomson-Effekt* bzw. eine Expansion unter äußerer Arbeitsleistung bei der erzielten Temperaturniedrigung mitgewirkt haben. Vortr. hat nun Versuche mit einem Thermostaten verbesserter Adiabasie und Strömungsgeschwindigkeit ausgeführt, ist aber nicht unter 33° K gelangt; auch ein Apparat mit zwei Desorptionsstufen (statt einer) lieferte keine tiefere Temperatur. Eine theoretische Betrachtung zeigt, daß der *Simonsche* Beweis für die Möglichkeit der Verflüssigung eines Gases durch Desorption aus verschiedenen Gründen nicht stichhaltig ist. Vortr. zeigt weiter, daß auch die Heliumverflüssigung nach dem Desorptionsverfahren nicht erreicht wird, obwohl sie leichter erfolgen sollte als die Verflüssigung des Wasserstoffs. Noch wesentlich ungünstiger verhält sich Neon. Zur Erzeugung tiefer Temperaturen ist also das Desorptionsverfahren nicht geeignet, dagegen ist es wertvoll für die Herstellung gleichmäßiger Zwischentemperaturen. In einem Gefäß, das mit verdampfendem Stickstoff gefüllt ist, kann z. B. unter den gewöhnlichen Bedingungen infolge schlechten Temperatursausgleichs oben der Stickstoff gefrieren, während er im unteren Teil des Gefäßes noch auf Siedetemperatur ist. Diese starken Temperaturunterschiede lassen sich vermeiden, wenn man das Kältebad mit einem Sorptionsmittel, z. B. Kohle, ausfüllt; es wird dann eine über das ganze Gefäß sehr gleichförmige Temperatur erhalten. Vortr. zeigt, daß man mit geeigneten Vorrichtungen nach diesem Prinzip thermische Fixpunkte wesentlich genauer messen kann als bisher, Schmelzpunkte beispielsweise etwa mit hundertfach erhöhter Genauigkeit. Schließlich beschreibt Vortr. noch einen neuen Kryostaten, bei dem ein Metallklotz (2 kg Hg) durch Wirbelströme erhitzt wird. Der Fortfall der Zuleitungen und

einige andere Verbesserungen bei diesem Apparat bewirken eine hundertmal kleinere Streuung der Werte bei Dampfdruckmessungen.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

IX. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie¹⁾

in Madrid vom 5. bis 11. April 1934.

Die Frist für Anmeldung von Einzelvorträgen — Einsendung des Titels und der Zusammenfassung — ist bis zum 20. Februar verlängert worden.

Anmeldungen zur Teilnahme am Kongreß werden bis zum 5. März angenommen.

Einer der Ehrenvorsitzenden des Kongresses ist Prof. Dr. P. Walden, Rostock.

In der Reihe der einführenden Vorträge wird noch sprechen: Prof. Dr. F. Kögl, Utrecht: „Über pflanzliche Hormone.“

Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

39. Hauptversammlung vom 17. bis 19. Mai in Bonn a. Rh.

Thema der zusammenfassenden Vorträge:

„Aufgaben und Ziele der physiko-chemischen Forschung in der organischen Chemie.“

Bei den einzelnen Vorträgen, namentlich solchen, welche zum Hauptthema in Beziehung stehen, soll, wie es in der Ankündigung heißt, vorzugsweise den jüngeren Fachgenossen Gelegenheit gegeben werden, mitzuteilen, vor welche Probleme die organische Chemie die Physiko-Chemie stellt, wie sie sich die Befruchtung der organischen Chemie durch die Verwendung physiko-chemischer Methoden und Fragestellungen denken und welche Fortschritte sich dabei ergeben.

Anmeldeschluß für die Vorträge 4. April beim Ortsausschuß. Prof. v. Antropoff, Bonn a. Rh., Meckenheimer Allee 98.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 77 [1934].

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Kommerzienrat Dr. W. de Haën, Seelze, langjähriger Leiter der Chemischen Fabrik List E. de Haën G. m. b. H., später Generaldirektor der Chemischen Fabrik E. de Haën A.-G., feierte am 25. Januar seinen 70. Geburtstag.

Habilitiert: Dr. W. Bockemüller und Dr. A. Schöberl, Assistenten am Chemischen Institut der Universität Würzburg.

Dr. A. W. Schmidt, Priv.-Doz. in der Fakultät für Maschinenwesen der Techn. Hochschule Breslau, ist beauftragt worden, in der genannten Fakultät die Mineralölprodukte und deren Verwendung in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Gestorben sind: H. Sachse, Inhaber der Firma Hermann Sachse & Co., Lack-, Farb- und Holzbeizen-Fabrik, Berlin, am 28. Januar im Alter von 60 Jahren. — Fabrikbesitzer E. Schliemann, Gründer und Seniorchef der Firma Ernst Schliemanns Ölwerke G. m. b. H., Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik G. m. b. H. und Schliemann & Co., Hamburg, in Aumühle im Alter von 82 Jahren. — Dr. A. Wirsing, berat. Chemiker, Chemnitz, am 4. Februar im Alter von 55 Jahren.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung vom 7. April 1933 im Studentenhaus. Vorsitzender: Dr. A. Buß; Schriftführer: Dr. M. Pflücke. Teilnehmer: 120.

Geschäftliche Sitzung. — Anschließend: Priv.-Doz. Dr. R. Weidenhagen, Berlin: „Enzyme und Kohlehydrate“¹⁾. — Nachsitzung im Schinkelsaal des Studentenhauses. —

¹⁾ Ein Teil der Ausführungen des Vortr. wird in einem in dieser Zeitschrift erscheinenden Fortschrittsbericht über „Physiologische Chemie“ abgedruckt werden.

¹⁾ Vgl. dazu auch diese Ztschr. 46, 716 [1933].

²⁾ Physikal. Ztschr. 27, 790.