

9. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie.

Madrid, 5. bis 11. April 1934¹⁾.

Die wissenschaftliche Arbeit des Kongresses gliederte sich in allgemeine Vorträge, Einführungsvorträge und die Sitzungen der Fachgruppen. Je ein längerer sogen. allgemeiner Vortrag, in dem ein bekannter Wissenschaftler eine zusammenfassende Darstellung seines Arbeitsgebietes gab, leitete jede der fünf Nachmittagssitzungen ein; daran schlossen sich gleichzeitig drei sogen. „Einführungsvorträge“. Den Fachgruppensitzungen waren die Vormittage vorbehalten; einige Fachgruppenvorträge wurden allerdings wegen ihrer engen sachlichen Zusammengehörigkeit mit „Einführungsvorträgen“ in die Nachmittagssitzungen verlegt. Insgesamt waren etwa 280 Fachgruppenvorträge angemeldet. Davon entfielen auf Spanien etwa 100, auf Italien etwa 60, auf Frankreich etwa 45, auf Deutschland etwa 25, auf Polen etwa 15, auf England 8. Bei der großen Anzahl der Fachgruppenvorträge kann nur über eine beschränkte Anzahl berichtet werden. Auch über den Inhalt der allgemeinen Vorträge und der Einführungsvorträge wird, der Gepflogenheit der Zeitschrift entsprechend, nur dann berichtet, wenn diese wesentlich Neues bringen und nicht nur den Charakter von Übersichten tragen²⁾.

Allgemeine Vorträge.


Auditorium.

G. N. Lewis, Berkeley (Cal.): „Verschiedene Arten von Wasser.“

Zusammenfassende Darlegung der Untersuchungen des Votr. über Gewinnung und Eigenschaften von schwerem Wasserstoff, schwerem Wasser und anderen Verbindungen von H₂.³⁾ —

G. B. Bonino, Bologna: „Das Raman-Spektrum und die neuen Vorstellungen über die Konstitution der aromatischen Kerne.“

Ausführliche Diskussion der Literatur über das Problem der Benzolstruktur, die Ramanspektren von Benzolderivaten und die neueren eigenen Messungen an Pyrrol, Thiophen, Furan und Derivaten führt, in der vom Votr. bei Pyrrol benutzten

Schreibweise⁴⁾, zum Symbol  für die Benzolstruktur und zu entsprechenden Symbolen für die Struktur der mehrkernigen aromatischen Verbindungen. —

R. Kuhn, Heidelberg: „Über Flavine, eine neue Klasse von Naturfarbstoffen.“⁵⁾

Zusammenfassung der Arbeiten des Votr., insbesondere über Isolierung, Konstitution und Eigenschaften des Laktoflavins. —

C. Matignon †, Paris: „Moderne Methoden der Herstellung von Phosphor und Phosphorsäure.“ (Vorgetragen von Prof. A. Damiens, Sèvres, Frankreich.)

Nach einleitenden Ausführungen über die allgemein an Düngemittel zu stellenden Anforderungen und über die Bedeutung der Phosphorsäure als Bestandteil von Düngemitteln werden geschichtliche Entwicklung, Theorie und technische Einzelheiten der Herstellung von Phosphorsäure und Phosphor nach der Schwefelsäuremethode und durch Reduktion von Phosphaten mit Kohle behandelt und ein Überblick über den gegenwärtigen Stand der Industrie in den verschiedenen Ländern

¹⁾ Vorbericht über den offiziellen Teil vgl. diese Ztschr. 47, 259 [1934].

²⁾ Damit ist selbstverständlich kein Urteil über den Wert der Vorträge abgegeben.

³⁾ Vgl. dazu Bonhoeffer, „Schweres Wasser“, diese Ztschr. 46, 776 [1933]. — Von der Dtsch. Bunsen-Gesellschaft ist eine Kommission mit Prof. Bonhoeffer als Vorsitzendem eingesetzt worden, um mit Unterstützung der Industrie angereichertes Wasser für die Untersuchung des schweren Wassers zu erhalten.

⁴⁾ Vgl. Bonino, Manzoni u. Pratesi, Ztschr. physikal. Chem. 22, 42 [1933].

⁵⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 47, 105 [1934], und die Arbeit von Wagner-Jauregg „Flavine“, S. 318.

gegeben. — Der Vorsitzende, Prof. Ruff, Breslau, gedenkt in warmen Worten der Persönlichkeit und der wissenschaftlichen Verdienste des kurz vor dem Kongreß verstorbenen französischen Forschers. —

A de Gálvez-Cañero, Madrid: „Die Metallurgie des Silbers und Quecksilbers“ (historische Skizze). —

Einführungsvorträge.

Auditorium. Inst. Nacional de Física y Química. Escuela de Ingenieros Industriales. Residencia de Estudiantes.

5. April.

J. A. Christiansen, Kopenhagen: „Über Kettenreaktionen.“ —

Aussprache: H. Mark: Wahrscheinlich sind auch viele Polymerisationsreaktionen (Polymerisation von Styrol, Vinylacetat, Acrylsäure) Kettenreaktionen, worauf zuerst H. S. Taylor aufmerksam gemacht hat. Für die praktische Verwertung dieser Reaktionen ist es wichtig, wie man die größte mittlere Kettenlänge bekommen kann. Analyse der Verhältnisse zeigt, daß es hierfür in erster Linie auf die Exothermität der Dimerisationsreaktion und auf ihre Aktivierungswärme ankommt. Die Tatsache, daß bei tieferen Temperaturen im Mittel längere Ketten entstehen, ist in manchen Fällen als kinetischer Effekt aufzufassen und nicht als ein durch Crackprozesse herbeigeführtes Gleichgewichtsphänomen. — M. Bodenstein: Christiansen hat erwähnt, daß nach Ritchie und Norrish die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ 1,7mal so schnell ist wie die Reaktion $H + Cl_2 = HCl + Cl$. Direkte Messung der Geschwindigkeit der ersten genannten Reaktion unter Benutzung von Parawasserstoff ergab, daß die Reaktion $H + Cl_2$ gegenüber der Reaktion $H + HCl$ bei 160° 34mal, bei Zimmertemperatur etwa 100 mal geschwinder ist. Es war bisher nicht möglich, diesen Widerspruch aufzuklären. —

P. Walden, Rostock: „Anomale Elektrolyte in nicht-wässrigen Lösungen.“ —

Aussprache: Noddack, Berlin: Ist die Leitfähigkeit, die zahlreiche Elektrolyte (z. B. bei Schaltern) zeigen, durch Solvoelektrolyse zu deuten? — Walden: Falls Oxydationsprodukte sich gebildet haben und mit Feuchtigkeit in Berührung kommen, kann eine Ionenbildung stattfinden. —

Prof. G. Barger, Edinburgh: „Über die Alkaloide der Isochinolingruppe.“

Zusammenfassende Darstellung über Struktur und genetische Beziehungen. —

G. Wiegner, Zürich: „Kolloidchemie und Bodenkunde.“

6. April.

R. Robinson, Oxford: „Die molekulare Architektur von Pflanzenerzeugnissen.“

An Hand vergleichender Strukturbetrachtungen werden Hypothesen über die Biogenese und die gegenseitigen Beziehungen der wichtigsten Pflanzenstoffe, Zucker, Terpene und anderer Stoffe mit Polyisoprenskelett, Fettsäuren, Flavone, Anthocyanine, Aminosäuren und Alkaloide entwickelt.

Aussprache. P. E. Verkade, Rotterdam, weist auf seine eigenen Untersuchungen über die Oxydation der Fettsäuren unter Bildung von Dicarbonsäuren mit gleicher Anzahl von C-Atomen hin⁶⁾ und meint, ob es möglich wäre, als Grundeinheit bei der Bildung der Fettsäuren der C₄-Kette vor der C₆-Kette den Vorzug zu geben; dies würde besser die Abwesenheit von Säuren mit 22 C-Atomen in der Natur erklären. — K. Freudenberg, Heidelberg: In einigen speziellen Fällen kann man die Konfiguration der Alkaloide zu derjenigen der Aminosäuren in Beziehung setzen und so eine Bestätigung ihrer Struktur erhalten. — C. Schöpf, Darmstadt: An die Methode, konstitutionell verwandte Naturstoffe zu vergleichen

⁶⁾ Der Vortrag wird in dieser Zeitschrift erscheinen.

⁷⁾ Vgl. auch Journ. chem. Soc. London 111, 876 [1917].

⁸⁾ Vgl. den Vortrag von Verkade und van der Lee in Gruppe IV B.

und aus diesem Vergleich Rückschlüsse auf die Bausteine der Biosynthese zu ziehen, muß sich die experimentelle Prüfung anschließen, ob die angenommenen Reaktionen unter physiologischen Bedingungen vor sich gehen, wie dies im Darmstädter Laboratorium zuerst in der Reihe der Angosturalalkaloide mit Erfolg durchgeführt worden ist⁹⁾. —

H. R. Kruyt, Utrecht: „Die moderne Entwicklung der Kolloidchemie.“ —

W. A. Roth, Braunschweig: „Moderne Methoden und Resultate in der anorganischen Thermochemie¹⁰⁾.“

In Anbetracht der erzielten Fortschritte in der allgemeinen physikalisch-chemischen Erkenntnis, in der Meßmethodik und in der Zugänglichkeit seltener Elemente und Verbindungen besitzt ein systematisches Weiterforschen auf dem Gebiet der anorganischen Thermochemie erhebliches Interesse. Vortr. geht auf einige bei solchen Messungen wesentliche Punkte ein und bespricht die Ergebnisse neuerer Untersuchungen. —

J. van Nostrand Dorr, New York: „Chemische und mechanische Seiten der praktischen Abwasserarbeitung.“

Die neueren Bestrebungen in der Praxis der Abwasserbehandlung, unter besonderer Berücksichtigung der mechanischen Methoden, der chemischen Kontrolle und der neuen chemischen Fällungsverfahren werden behandelt und die neue, in Bau befindliche Madrider Abwasserbehandlungsanlage beschrieben. —

7. April.

A. Seidell, Washington: „Neuere Fortschritte in der Isolierung des antineuritischen Vitamins¹¹⁾.“ — W. Swietoslawski, Warschau: „Die Anwendung der Erscheinung der Azeotropie zur Reinheitsprüfung flüssiger und fester Stoffe.“ — A. Travers, Nancy: „Die Konstitution des Portlandzementes und des Tonerdezementes.“ —

Diskussion über plastische Massen und Kunstharze.

K. H. Meyer, Genf: „Molekulare Konstitution und mechanische Eigenschaften der künstlichen plastischen Massen.“ —

L. H. Baekeland: „Der gegenwärtige Stand der Phenolharzmassen in den Vereinigten Staaten.“ (Vorgetragen von E. Bartow, Iowa.)

Die Gesamtproduktion an Phenolformaldehydharzen betrug im letzten Jahre 31 000 000 pds., die Produktion an Phenol, das jetzt synthetisch aus benzolsulfosaurem Natrium oder durch Hydrolyse von Chlorbenzol gewonnen wird, ist von etwa 3 000 000 pds. 1923 auf etwa 24 000 000 pds. 1929, die Produktion von Formaldehyd, weitgehend aus synthetischem Methanol, von etwa 24 000 000 1923 auf etwa 52 000 000 pds. 1929 gestiegen. Die Entwicklung verschiedener Verwendungsgebiete der Phenolformaldehydharze wird geschildert. In neuerer Zeit hat die Lackindustrie durch die Einführung der neueren Typen öllöslicher Phenolharze, die einen günstigen Einfluß auf das trocknende Öl und die Eigenschaften der entstehenden Ölharzfilme ausüben, eine vollständige Umwandlung erfahren, indem die Herstellung einer Reihe rasch trocknender seewasser-, säure-, alkalibeständiger Lacke und sonstiger Anstriche für Schiffe, Automobile u. dgl. möglich wurde. Es ist ferner gelungen, Gewebe mit einem besonderen, sehr biegsamen Phenolharz zu behandeln, das sie gegen Wasser, Öl u. a. beständig macht. —

J. Lichtenberger, Mülhausen/Elsaß: „Über den gegenwärtigen Stand der Formaldehyd-Harnstoff-Harze.“ — H. Mark, Wien: „Quantitative Beziehungen zwischen den mechanischen Eigenschaften und der molekularen Struktur.“ —

9. April.

W. J. Müller, Wien: „Neue experimentelle Feststellungen auf dem Gebiet der Passivität der Metalle und ihre Auswertung für die Theorie der Erscheinungen.“

Von Filmvorführungen eingeleitete Darlegungen zur „Bedeckungstheorie der Passivität“¹²⁾.

⁹⁾ Vgl. Schöpf, LIEBIGS ANN. 497, 1 [1932]. Schöpf u. Lehmann, ebenda 497, 7 [1932].

¹⁰⁾ Vgl. hierzu diese Ztschr. 45, 763 [1932].

¹¹⁾ Vgl. auch Seidell u. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3380 [1933].

¹²⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 46, 179, 531, 592 [1933]; Ztschr. Elektrochem. 40, 119 [1934].

Aussprache. Centnerszwer, Warschau: Die Existenz der Deckschichten steht nach den neueren Versuchen allerdings anscheinend außer Zweifel, aber die chemische und physikalische Beschaffenheit dieser Deckschichten ist noch nicht eindeutig geklärt. Die Bildung löslicher Salze, wie $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, als unlösliche Deckschichten ist schwer vorstellbar, da anzunehmen ist, daß sich solche Salzsichten aus nicht gesättigten Lösungen gar nicht bilden können; sogar bei PbSO_4 stößt die Bildung unlöslicher Deckschichten auf Schwierigkeiten. Die Theorie eines notwendigen Zusammenhanges zwischen dem Übergang des Metalls aus dem aktiven in den passiven Zustand und dem Wechsel seiner Wertigkeit ist bei Metallen wie Zn schlecht anwendbar, an welchem der passive und aktive Zustand von mir und Straumanis¹³⁾ durch kinetische Versuche sehr ausführlich studiert wurde, desgleichen bei Cd oder Al. Daher dürften nicht alle Erscheinungen durch diese einfachen Annahmen erklärt werden können. —

Waller Gerlach, München: „Quantitative spektrophotische Analyse“¹⁴⁾. —

Walter Gerlach, München: „Quantitative spektrophotische Spektralanalyse in Medizin und Biologie.“

An Einzelbeispielen wurden spektralanalytische Untersuchungen auf den Gebieten der Sozialen Medizin (Gewerkekrankheiten, Elektropathologie, Gerichtliche Medizin), der Diagnose und Therapie (Gold-, Silber-, Wismutbehandlung, chirurgisches Nahtmaterial) und der biologischen Forschung (Biologie des Wachstums, Geschwulstwachstum, Schwermetallstoffwechsel) gezeigt. Auf allen diesen Gebieten hat die spektralanalytische Methode bereits Erfolge gehabt, für einzelne Gebiete ist sie wegen ihrer Einfachheit, Eindeutigkeit, Genauigkeit geradezu die Methode der Wahl.

Aussprache: Piña de Rubies und Doetsch (beide Madrid) berichten über ihre spektralanalytischen Arbeiten, die besonders Erzanalysen betreffen. Piña de Rubies legte ein neues, einfaches Photometrierverfahren vor. — Hahn, Paris, bestätigt die Unsicherheit sehr vieler chemischen Analysenangaben im Bereich von $1/1000\%$; er bezeichnete den chemischen Nachweis von einigen Gamma für die meisten Elemente als äußerste Grenze, während die Grenze der Spektralanalyse nach Gerlach bezüglich der absolut nötigen Menge um 1 bis 2 Zehnerpotenzen tiefer liegt. —

O. Ruff, Breslau: „Gasausbrüche, insbesondere Kohlen-säureausbrüche, in Steinkohlengruben“¹⁵⁾. —

Die Aufnahme von CO_2 und CH_4 ist mit einer Quellung der Kohle verbunden. Die Volumenzunahme von Kohlezylindern, die durch Pressen bei verschiedenen Drucken hergestellt worden sind, ist je nach der Höhe des Preßdruckes und je nach der äußeren Belastung, die während der CO_2 -Aufnahme auf ihnen ruht, verschieden; dies kann damit erklärt werden, daß die quellende Kohlesubstanz nur zum Teil volumenvergrößernd wirkt, zum Teil aber in die Poren der gepreßten Körper hinein ausweicht. Ein bestimmter CO_2 -Druck der CO_2 -Quelle veranlaßt die Ausbildung eines bestimmten Quellungsdruckes der Flözkohle, dem der auf dem Flöz lagernde Gebirgsdruck entgegenwirkt. Unter den Faktoren, welche die Geschwindigkeit der Entgasung der Kohle vergrößern, sind die Festigkeit des Kohlegefüges und das Druckgefälle zwischen dem Innern der Kohle und dem Außenraum die wichtigsten. —

F. Kögl, Utrecht: „Über pflanzliche Hormone.“

Vor zwei Jahren wurde in Utrecht das „Bios“-Problem in Angriff genommen. In Gemeinschaft mit Tönnies wurde zunächst bestätigt, daß der von Eastcott isolierte Faktor „Bios I“, der ja von Eastcott nicht aus Hefe, sondern aus Teeblättern gewonnen worden war, mit Meso-Inositol identisch ist. Meso-Inositol ist ein spezifischer Wachstumsfaktor. Die isomeren Verbindungen Scyllitol und l-Inositol können zwar ebenfalls die Funktionen von „Bios I“ übernehmen, die erforderliche Dosis ist aber 10- bzw. 100mal größer; die gewöhnlichen Hexite sind ganz inaktiv. Der andere Faktor „Bios II“ ist vielleicht identisch mit jenem, den R. J. Williams neuerdings

¹³⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 167, 421 [1934].

¹⁴⁾ Vgl. hierzu auch diese Ztschr. 46, 557 [1933].

¹⁵⁾ Vgl. hierzu Ruff, „Ursachen von Gasausbrüchen in Steinkohlengruben“, diese Ztschr. 43, 1038 [1930].

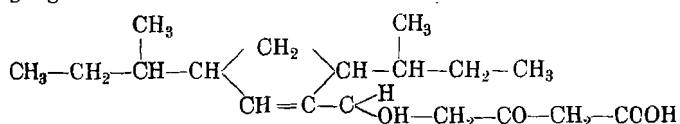
„Pantothenäure¹⁵⁾“ nennt. „Bios II“ ist in der Natur weit verbreitet, aber nur in minimalen Konzentrationen. Votr. arbeitete zunächst mit Hefesaft und anderen pflanzlichen Extrakten, fand aber in Eidottern von Hühnern und Enten eine wesentlich günstigere Quelle. Die Ausarbeitung der Reinigungsmethoden in Gemeinschaft mit B. Tönies war außerordentlich mühsam, da es sich um sehr hydrophile, amphotere oder neutrale Stoffe handelt. Das auch in den Eidottern nur in Spuren vorhandene wirksame Prinzip wurde bisher über mehr als 20 Reinigungsstufen geführt. Durch abwechselnde Anwendung von Adsorptions-, Entmischungs- und Fällungsmethoden wurde schließlich ein Präparat erhalten, das gegenüber dem Ausgangsmaterial 540 000mal, gegenüber Hefe sogar 4 000 000fach angereichert ist. Eine *Saccharomyces*-Einheit¹⁶⁾ ist bei diesem — sicher noch nicht reinen — Präparat in $\frac{1}{2000}$ γ enthalten. Es handelt sich bei „Bios II“ sicher um eine niedrigmolekulare Verbindung, die basische und saure Gruppen enthält. Da „Bios“ nach den Angaben der Literatur aus mehreren Stoffen besteht, wurde erwartet, daß bei fortschreitender Reinigung die „Bios“-Aktivität plötzlich verschwindet und erst bei Vereinigung einzelner Fraktionen wiederkehrt. Dies war nicht der Fall. Dennoch waren andere wirksame Stoffe eliminiert worden, die sich hauptsächlich im Filtrat nach der Absorption an Tierkohle finden. Wird dieses an sich unwirksame Filtrat dem Faktor wieder zugesetzt, so steigt die Wachstumskurve von 300% auf etwa 500%; eine ähnliche Steigerung läßt sich durch Zusatz von Scyllit oder Meso-Inosit erreichen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint in Bios II ein Wirkstoff vorzuliegen, der in reinem Zustande hinsichtlich der Aktivität auf eine Linie mit Vitaminen und Hormonen zu setzen ist. Die anderen Biosfaktoren, wie der Meso-Inosit, stellen wahrscheinlich spez. Bau- oder Nährstoffe dar.

Auxin a ist eine einfach ungesättigte, monocyclische Trioxycarbonsäure, Auxin b eine einfach ungesättigte, monocyclische Oxy-keto-carbonsäure¹⁸⁾:

Auxin a $R-CH_2OH-CH_2-CHOH-CHOH-COOH$

Auxin b $R-CH(OH)-CH_2-CO-CH_2-COOH$ $R = C_{13}H_{27}$

Oxydation von Dihydroauxin a mit CrO_3 in Eisessiglösung lieferte u. a. ein optisch aktives Neutralprodukt; offensichtlich liegt das der bei der Oxydation der Auxine mit KMnO_4 erhaltenen C_{13} -Säure entsprechende Ringketon $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ vor¹⁷⁾. Durchführung der *Blancschen* Reaktion mit der Abbau-säure machte das Vorliegen einer substituierten Glutar-säure wahrscheinlich. Gemeinsam mit *Erxleben* gelang die Konstitutionsaufklärung der C_{13} -Säure mit nur 90 mg Material, indem die Dicarbonsäure von zwei Seiten aus um je ein C-Atom gekürzt wurde, unter Benutzung eines von *Karrer* bei seinen Carotinarbeiten erprobten Verfahrens. Bei der *Criegee*-Oxydation des Doppelglykols entstand ein farbloses, optisch aktives Produkt mit den Eigenschaften eines 1,3-Diketons und daraus durch Alkalisplaltung eine ranzig riechende Fettsäure, sehr wahrscheinlich α -Methyl-butter-säure, und 3-Methyl-pentan-on-2. Hieraus ergeben sich für die Konstitution des 1,3-Diketons und der C_{13} -Glutar-säure Formeln, welche die charakteristische Isoprenverzweigung enthalten und für Auxin b als wahrscheinliche Formel:



Die wechselnden Erfolge bei der Darstellung von Auxin a aus Harn beruhen darauf, daß im Harn noch eine andere bei der *Wentschen* Testreaktion aktive Verbindung, und zwar β -Indolyl-essigsäure enthalten

¹⁵⁾ *R. J. Williams* u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2912 [1933]; 56, 169 [1934].

¹⁶⁾ Eine *Saccharomyces*-Einheit (SE) ist diejenige „Bios“-Menge, durch die in 5 h ein Zuwachs von 100% hervorgerufen wird, wenn sie auf 240 γ Hefe einwirkt; diese Hefemenge befindet sich in 2 cm³ Glucose-Nährsalzlösung; Versuchstemperatur 30°.

¹⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 46, 469 [1933].

ist; ihre Wirksamkeit (sowohl der aus Harn isolierten als auch der synthetischen) beträgt nur etwa 25% von jener der Auxine a und b.

Die Isolierung des bei der Zellstreckung wirksamen Wachstoffs aus Hefe gelang *Kostermanns* bei der Verarbeitung von Hefe-Plasmolysat nach etwa 500 000facher Anreicherung. Das aktive Kristallisat erwies sich ebenfalls als β -Indolyl-essigsäure. Ihre Wirkung ist konstitutionsspezifisch; Tryptophan, β -Indolyl-propionsäure, Indol- β -carbonsäure und Indol- α -carbonsäure sind völlig unwirksam. Für β -Indolyl-essigsäure wird im Einvernehmen mit *Went* der Trivialname Heteroauxin vorgeschlagen. Errechnung der Molekulargewichte nach *Went* aus dem auf biologischen Wege ermittelten Diffusionskoeffizienten und Bestimmung der Säure-Alkali-Empfindlichkeit sprechen dafür, daß in der Gräser Spitze Auxin erzeugt wird.

Der Vortrag war von einer Filmvorführung begleitet, in der die Wirkung des Auxins am Getreidehalm gezeigt wurde. —

H. Staudinger, Freiburg: „Die neuere Entwicklung der organischen Kolloidchemie.“

Viscositätsuntersuchungen an stark verdünnten Lösungen synthetischer und natürlicher hochpolymerer Stoffe haben gezeigt, daß diese fadenförmige Moleküle besitzen und in Lösungen bis zu einzelnen Molekülen dispergiert sind. Mit Hilfe der Viscositätsgesetze des Vortr. kann das Molekulargewicht der Hochpolymeren berechnet werden. Hieraus ergeben sich wertvolle Erkenntnisse für die organische Kolloidchemie und die Biologie.

Aussprache *). H. Mark: Die Auffassung, daß die Hochpolymeren in Lösung unter allen Umständen als isolierte Moleküle vorliegen und daß die Fadenmoleküle stets als lange starre Stäbchen in den Lösungen auftreten, erscheint nicht mit der gegenwärtigen experimentellen Erkenntnis in Einklang, vielmehr spricht alles dafür, daß der Zusammenschluß von Fadenmolekülen zu Micellen in subtiler Weise von der Art, Form und Größe der Molekeln sowie von der Temperatur, der Konzentration und dem Lösungsmittel abhängt. Nach den Arbeiten zahlreicher Forscher (*Eisenschitz, Guth, Haller, W. Kuhn, Onsager* u. a.) muß die *Staudingersche* Beziehung im Bereich ihrer Gültigkeit anders gedeutet werden. — W. Kuhn, Karlsruhe: Hydrodynamische Betrachtungen machen eine quadratische Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht wahrscheinlich. — Van der Wyk, Genf: Präzisionsmessungen im Genfer Laboratorium scheinen zu zeigen, daß die *Staudingerschen* Beziehungen nur als erste Annäherung zu betrachten und Extrapolationen auf Grund dieser Beziehungen gefährlich sind; die Schlüsse *Staudingers* über Konstitution und Teilchenform können noch nicht als definitiv angesehen werden. — Büchner, Amsterdam: Osmotische Messungen sowie auch viscosimetrische, können nur das Teilchengewicht liefern; ob das Teilchen ein Molekül oder eine Micelle ist, kann nur mit Hilfe anderer Methoden festgestellt werden. — F. Eirich, Wien, mahnt gegenüber zu weitgehenden Schlüssen aus Viskositätsmessungen zur Vorsicht. Bis jetzt ist noch nicht einmal die *Einsteinsche* Formel mit ihren einfachen Voraussetzungen befriedigend geprüft. Noch viel weniger sind die bei den hydrodynamischen Ansätzen der neueren Arbeiten (z. B. *Kuhn, Eisenschitz*) gemachten Annahmen experimentell geprüft. Redner hat an Modellsuspensionen untersucht, wie weit diese Annahmen zutreffen. Bei diesen Suspensionen waren alle in die Rechnung eingehenden Größen genau bekannt. Trotzdem haben sich Komplikationen ergeben, vor allem der Umstand, daß selbst in sehr verdünnten Lösungen das Teilchenvolumen noch eine Funktion der Konzentration sein kann. Als vorläufiges Ergebnis wurde die *Einsteinsche* Beziehung in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt. —

G. Natta, Pavia: „Konstitution einiger Hochpolymeren und Struktur dünner Filme.“

Die Methode der Elektronenstrahleninterferenzen wurde auf die Strukturuntersuchung von Polyvinylderivaten, Polystyrolen, Kollodium, Hydrokautschuk u. a. angewandt. Die Photogramme der eben hergestellten Filme zeigen unscharfe Ringe, nach einigen Tagen deutliche Linien, nach Wochen punktierte Linien und schließlich Serien von Punkten, als ob sie im untersuchten Punkte aus einem Einkristall beständen.

*) Der Vortragende war dabei nicht mehr anwesend.

Die Erscheinung zeigt sich besonders deutlich bei den Polyvinylacetaten und Polystyrolen. Die Identitätsperioden wurden berechnet. Für die Polyvinyl-derivate, für Hydrokautschuk und Guttapercha stimmen die gefundenen c -Werte mit den berechneten überein, wenn der Durchmesser des C-Atoms zu 1,55 Å, der Winkel zwischen den Valenzen des C-Atoms zu 109° und die Entfernung zwischen zwei doppelt gebundenen C-Atomen zu 1,20 Å angenommen wird. Die untersuchten Hochpolymeren besitzen zweifellos sehr lange, in der Richtung der Identitätsperiode c orientierte Moleküle. —

P. Karrer, Zürich: „*Untersuchungen über Carotinoide und Vitamine¹⁸⁾*.“

Zusammenfassende Darstellung der Strukturermittlung von Crocetin, Bixin, Lycopin und Carotin, Vitamin A, Xanthophyll und Zeaxanthin. Alle diese Carotinoide lassen gewisse gemeinsame Bauprinzipien erkennen, z. B. 1. sie enthalten ein System zahlreicher konjugierter Doppelbindungen; 2. die Moleküle der meisten Carotinoide sind in dem Sinn symmetrisch gebaut, daß ihr Kohlenstoffskelett aus zwei gleichen Hälften besteht, die sich von der Mitte der aliphatischen Kette nach beiden Richtungen gleichartig entwickeln; 3. die meisten Carotinoide (Ausnahmen Crocetin, Bixin, Lycopin) enthalten am Ende ihrer Molekel sogen. Jononringe. Genetische Zusammenhänge unter den einzelnen Pigmenten dieser Klasse sind daher leicht vorstellbar. —

D. Jordan Lloyd, London: „*Die Theorie des Gerbprozesses unter besonderer Berücksichtigung der vegetabilischen Gerbung und Chromgerbung*.“

Die Umwandlung der tierischen Haut in Leder besteht in einer Inaktivierung aller aktiven Zentren der Proteinmoleküle¹⁹⁾, unter Verlust der chemischen Aktivität, Dehydratation und Schutz der Peptidbindungen. Die Carbonylgruppen des Kollagens, die in Wasser negativ geladene Zentren bilden, werden durch chemische Reaktion mit dem Gerbmittel inaktiviert. Die erste Stufe bei der vegetabilischen und sehr wahrscheinlich auch bei der Chromgerbung ist die Bildung eines Salzes, wobei das Kollagen als Base und das Gerbmittel als Säure fungiert; später wird diese Elektrovalenzbindung in eine Kovalenzbindung umgewandelt. Das Verschwinden positiv und negativ geladener Zentren führt zu einem Verlust an gebundenem Wasser; bei der vegetabilischen Gerbung reagieren die OH-Gruppen des Gerbstoffs wahrscheinlich auch mit Iminogruppen des Polypeptidgerüsts, was ebenfalls zu dessen Inaktivierung führt. Die Festigkeit der chemischen Bindung zwischen Kollagen und Gerbmittel ist größer, wenn letzteres große Moleküle besitzt. Zum Durchgerben einer Haut müssen die ersten Kollagen-Gerbstoffverbindungen zwischen Kollagen und kleinen Gerbstoffmolekülen, die endgültigen Verbindungen zwischen Kollagen und großen Gerbstoffmolekülen gebildet werden. Bei der vegetabilischen Gerbung wird dies durch Auswahl der Gerbmateriale, bei der Chromgerbung durch Verringerung der Acidität im Laufe des Prozesses erzielt. —

Sitzungen der Fachgruppen.

Fachgruppe I.

Theoretische Chemie und physikalische Chemie.

Hörsaal des Inst. Nacional de Física y Química.

Vorsitzender: Prof. E. Moles, Madrid.

Sektion A: Reine theoretische und physikalische Chemie.

Effektiver Vorsitzender: Prof. J. Palacios, Madrid.

Ehrenvorsitzende: Prof. Bodenstein, Berlin; Prof. Mund, Löwen; Prof. Mark, Wien; Prof. Grimm, Ludwigshafen; Prof. Natta, Pavia.

C. Jablczynski, Warschau: „*Über eine neue Zustandsgleichung für Gase*.“ —

O. Scarpa, Mailand: „*Einige graphische Darstellungen des periodischen Systems*.“

Graphische Darstellung auf Grund der Beziehungen zwischen der Atomnummer und der Zahl der Elektronen in der Peripherie. —

¹⁸⁾ Vgl. hierzu Winterstein: „Carotinoide“, diese Ztschr. 47, 315 [1934].

¹⁹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 45, 771 [1932].

M. Antunes u. M. A. Catalán, Madrid: „*Die Struktur des Spektrums von Kobalt I*.“ — M. Antunes, Madrid: „*Die Spektren von Kobalt I und II im äußersten Ultraviolett*.“ — M. A. Catalán, Madrid: „*Das Manganspektrum*.“ — R. E. Gaviola und M. A. Catalán, Madrid: „*Die Spektren von Chrom I und Chrom II im äußersten Ultraviolett (bis λ 1950)*.“ — „*Das Bogen- und Funkenspektrum des Molybdäns im äußersten Ultraviolett*.“

In allen vier Arbeiten wurden neue Spektraltermen bestimmt, bei Mo wurde ein bisher nicht gemessenes Gebiet erreicht. —

E. F. Poggio, Madrid: „*Das Wolframspektrum*.“ — J. Dorronsorro und S. Piña de Rubies, Granada-Madrid: „*Bogenspektrum des Rheniums im äußersten Ultraviolett*.“ — J. Palacios und J. Losada, Madrid: „*Atomfaktor des Thalliums*.“ — La Cierva und J. Palacios, Madrid: „*Atomfaktoren von Schwefel und Blei*.“ —

G. Natta, Pavia: „*Die Anwendung der Elektronenstrahleninterferenzen auf die Erforschung der Kristallstruktur, insbesondere bei Kolloiden*.“

Die Methode der Kathodenstrahleninterferenzen ist der röntgenographischen Pulvermethode in manchen Fällen überlegen, insbesondere bei unvollkommen kristallisierten oder aus sehr kleinen Kristallen bestehenden Substanzen. Für die durch Reduktionsmittel abgeschiedenen Metalle Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Ir wurden die röntgenographisch ermittelten Strukturen bestätigt; bei Ru und Pt scheint eine instabile Modifikation zu bestehen. Die festen Lösungen Cu—Pt, Au—Cu, Pt—Ag, Au—Ag besitzen bei niedriger Temperatur Gitterkonstanten zwischen denjenigen der reinen Metalle. Die in der Kälte gefällten Schwermetallsulfide erscheinen mit Röntgenstrahlen amorph, mit Kathodenstrahlen kristallin. Durch Verdunsten der Lösungen im Kathodenvakuum erhaltene Alkalihalogenide gaben schöne Photogramme. Bei der photochemischen Zersetzung der Ag-Halogenide erscheinen neue Interferenzen. An gealterten Filmen von Polyvinyl-derivaten und Polystyrolen wurden die Identitätsperioden berechnet. Kolloide Metalle gaben Photogramme mit sehr deutlichen Linien. In der Kälte gefällte, nicht gealterte Zinnsäure zeigte praktisch alle hauptsächlichsten Reflexionen des Cassiterits. —

M. Milone, Turin: „*Über das elektrische Moment des Dioxims*.“

Den aliphatischen Dioximen, die in einer einzigen, zur Bildung eines in verdünnter Essigsäure unlöslichen Ni-Salzes vom Typus $(DH)_2Ni$ befähigten Form existieren, entspricht wahrscheinlich die Amphikonfiguration. Bei den aromatischen Glyoximen hat die Form, die ein Ni-Salz vom Typus $(DH)_2Ni$ bilden kann, ein größeres elektrisches Moment als die anderen Formen. —

L. Cambi, Mailand: „*Magnetisches Verhalten und Konstitution der Komplexe*.“

Aus weiteren magnetochemischen Untersuchungen²⁰⁾ aus umfangreichen Reihen von hauptsächlich stickstoffhaltigen Komplexverbindungen von Cu, Ni, Co, Fe geht der Einfluß der polaren Struktur der stickstoffhaltigen Ketten auf die Bildung und das magnetische Verhalten der Komplexe hervor. Die Theorie von Sidgwick über die Natur der koordinativen Valenzen ist in zahlreichen Fällen unzureichend. Das magnetische Verhalten muß auf Grund des Charakters der koordinierten Radikale und der Symmetrie der Komplexe selbst betrachtet werden. —

O. Scarpa, Mailand: „*Ein neuer Meßapparat der Spannungen gegen Cadmium für elektrische Akkumulatoren*.“ —

A. Damiens, Paris: „*Der Ausdruck der Zerfließlichkeit und des Verwitterns²¹⁾*.“

²⁰⁾ Vgl. Cambi u. Szegö, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 656 [1933]. Cambi u. Cagnasso, Gazz. chim. Ital. 63, 767 [1933]. Cambi, R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. (2) 66, 1091 [1933].

²¹⁾ Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 198, 1233 [1934].

E. Moles und M. T. Salazar, Madrid: „*Neue Revision der Masse des Normalliters und der Kompressibilität des CO-Atomgewichts von Kohlenstoff.*“

Mit Rücksicht auf die Entdeckung der Kohlenstoffisotopen interessante neue Messungen ergaben:

$$\begin{aligned}L_{760} &= 1,25001 + 0,00003 \\L_{760} &= 1,24975 + 0,0001 \\380 \\1 + \lambda &= 1,00042 \\C &= 12,005\end{aligned}$$

in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen. —

T. Batuecas, Santiago de Compostela: „*Masse des Normalliters, Kompressibilität und Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz für Propylengas.*“

Als Mittelwerte für Propylen aus drei verschiedenen Darstellungsmethoden ergaben sich:

$$\begin{aligned}L_0 &= 1,9149 \pm 1 \\L_{1/3} &= 1,9021; L_{1/2} = 1,8956 \\1 + \lambda &= 1,0204 \\C &= 12,005\end{aligned}$$

M. Crespi und J. Aleixandre, Madrid: „*Adsorption von Ammoniak an Glaswänden.*“

Messungen mit Gefäßen aus Jenaer Glas gaben Adsorptionswerte von gleicher Größenordnung wie für gewöhnliches Glas. Die von Moles und Crespi beim Normalliter des NH_3 festgestellte Korrektur wird bestätigt. —

A. Zmaczynski, Warschau: „*Vergleichende ebullioskopische und tonometrische Untersuchungen an acht sekundären Standardflüssigkeiten.*“ — S. Plesniewicz, Warschau: „*Methode zur Messung der Diffusionskoeffizienten flüssiger Systeme.*“ —

G. Hugel, Straßburg: „*Untersuchungen über die Viscosität der Flüssigkeiten.*“

Unter Zugrundelegung der Arbeiten von Debye, London und Keesom über die Kohäsion zwischen Molekülen wird der Einfluß der Kohäsionskräfte auf die Viscosität untersucht. —

J. Olivier, Wageningen: „*Beziehungen zwischen der Konstitution des Substrats und der katalytischen Wirkung der OH-Ionen.*“

Nach Untersuchungen mit A. Ph. Weber zeigt die Hydrolyse des Benzylidenchlorids und des Phenylchloroforms weder Säure- noch Basenkatalyse, während Benzylchlorid gegen OH-Ionen (nicht gegen H-Ionen) deutlich empfindlich ist. Bei den Verbindungen mit zwei oder drei Cl-Atomen in der Seitenkette bilden diese negativen Atome eine Schranke, durch die die OH-Ionen sich nicht dem C-Atom nähern können. Bei Gegenwart von Substituenten im Benzolkern nimmt die Empfindlichkeit gegen OH-Ionen in dem Maße zu, wie das Cl der Seitenkette unter dem Einfluß dieser Substituenten stärker positiv induziert wird. —

M. Bodenstein, Berlin: „*Die Berechtigung der üblichen Berechnung der Geschwindigkeit von zusammengesetzten Reaktionen.*“

Es wird gezeigt, daß die vom Votr. 1913 eingeführte Methode aus demselben Grunde berechtigt ist — und im selben Maße brauchbare Resultate gibt — wie die Berechnung einer einfachen Reaktion mit endlichem x und t und linear mittleren Konzentrationen der Reaktionspartner. Das ist aber an die Bedingung geknüpft, daß für jeden der instabilen Zwischenstoffe mindestens eine der Umsetzungen, die ihn verbrauchen, eine Geschwindigkeitskonstante besitzt, die so groß ist, daß sie, mit einer meßbar großen Konzentration multipliziert, eine unmeßbar große Reaktionsgeschwindigkeit geben würde. Bei Kettenreaktionen muß eine dieser Umsetzungen die kettenabbrechende sein. —

E. Jósefowicz und K. Wulfson, Warschau: „*Die Kinetik der Reaktion zwischen Formiaten und Jod.*“

Bei der Reaktion zwischen Formiaten und Jod oder zwischen Ameisensäure und Jod in Gegenwart von KJ ist die geschwindigkeitsbestimmende Stufe die Wirkung von freiem

Jod auf Formiat-Ion. KNO_3 , K_2SO_4 und Na_2SO_4 beschleunigen die Reaktion, alle anderen untersuchten Salze verzögern sie. Zwischen dem Neutralsalzeffekt und dem Temperaturkoeffizienten besteht keine einfache Beziehung. —

K. P. Jacobson, Lissabon: „*Kinetische Untersuchungen über das System der Fumarase.*“ — J. Zawadzki und S. Bretznajder, Warschau: „*Die Geschwindigkeit der Zersetzung und Synthese von Carbonaten und anderer Reaktionen vom Typus $A_{\text{fest}} = B_{\text{fest}} + C_{\text{gas}}$.*“ — B. Pesce, Rom: „*Über die scheinbaren Molekularvolumen von Elektrolyten in wäßriger Lösung.*“ — W. Kemula, Lwów: „*Untersuchungen über die Diffusionsströme der Kationen mittels einer Quecksilbertropfelektrode nach Kucera-Heyrovsky.*“ —

M. Bodenstein, Berlin: „*Eine kurze Mitteilung über die Wirkung von α -Strahlen auf Gasreaktionen nach einer Arbeit von Günther u. Cohn.*“

Die Wirkung von α -Strahlen auf die Reaktion $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ist die gleiche wie die von Licht, nur der Primärprozeß ist verschieden. Es wurde versucht, eine experimentelle Prüfung desselben auf folgendem Wege zu erreichen; Cl-Ionen, und zwar $+$ - oder $-$ -Ionen wurden in einem Chlorstrom erzeugt; an einer von der Erzeugungsstelle etwa 10 cm entfernten Stelle (an der keine Atome mehr vorhanden waren) wurde Wasserstoff beigemischt und danach der gebildete HCl bestimmt. Es ergab sich eine bestimmte Zahl von HCl-Molekülen für ein Ion, die (wie bei Lind) nahe gleich war der Zahl der pro Lichtquant im gleichen Gasstrom gebildeten. Sie war unabhängig davon, ob $+$ - oder $-$ -Ionen angewandt wurden, und sie änderte sich auch nicht, wenn gleichzeitig in zwei Chlorströmen links $+$ - und rechts $-$ -Ionen erzeugt wurden, die an der Zusatzstelle des Wasserstoffs rekombinierten. —

W. Mund, Löwen: „*Einige Gesichtspunkte zu den chemischen Reaktionen, die durch α -Strahlen in gasförmigen Systemen hervorgerufen werden.*“

Die Theorie der radiochemischen Erscheinungen scheint von der Betrachtung derjenigen Anzahl Moleküle ausgehen zu müssen, die von jedem Ion zwischen dem Augenblick seiner Bildung und Wiedervereinigung beeinflusst werden. —

G. Chaudron, Lille: „*Herstellung einiger reiner Metalle durch Sublimation und Destillation.*“ — A. Pereira, Lissabon: „*Die Periodizität der Erscheinungen der chemischen Wellenmechanik.*“ — G. Bruni, Mailand: „*Verschiedene Verfahren zur Trennung des schweren Wassers.*“ — G. L. Voerman, Den Haag: „*Festgesetzte Temperatur für einige physikalische und physikochemische Daten der Verbindungen.*“ —

H.-J. Schumacher, Berlin: „*Der thermische Zerfall des Fluoroxys. Ein Beitrag zur Theorie monomolekularer Reaktionen.*“

Das Fluoroxyd zerfällt oberhalb 200° mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Reaktion ist eine homogene Gasreaktion, deren Geschwindigkeit durch eine Gleichung zweiter Ordnung dargestellt wird.

$$-\frac{d(\text{F}_2\text{O})}{dt} = k_1(\text{F}_2\text{O})^2 + k_2(\text{F}_2\text{O})(\text{O}_2) + k_3(\text{F}_2\text{O})(\text{SiF}_4) + k_x(\text{F}_2\text{O})(\text{X}).$$

(X) bedeutet hierbei die Konzentration eines beliebigen Zusatzgases. Die Konstanten $k_1 \dots k_x$ sind voneinander verschieden, aber von derselben Größenordnung. Sie zeigen alle die gleiche Temperaturabhängigkeit. Die Aktivierungswärme beträgt $40,6 \pm 3$ kcal. Die Versuchsergebnisse lassen sich dadurch deuten, daß angenommen wird, daß das F_2O monomolekular zerfällt. Die Lebensdauer der angeregten F_2O -Moleküle ist jedoch geringer als die Zeit zwischen zwei Stößen, so daß die Zerfallsgeschwindigkeit durch die Aktivierungsgeschwindigkeit der zum Zerfall notwendigen angeregten F_2O -Moleküle bedingt wird. Auf diese Weise erhält man für den Zerfall eine Reaktion 2. Ordnung. Es läßt sich berechnen, daß bei jedem Stoß vollständiger Energieausgleich eintritt und daß jedes Molekül mit einer Energie $> q$ zerfällt. Es wurden die Aktivierungswahrscheinlichkeiten der Zusatzgase O_2 , SiF_4 , N_2 , F_2 , He , Ar angegeben. Die Lebensdauer der angeregten F_2O -Moleküle läßt sich abschätzen $\tau < 10^{-12}$ s. —

H. Fahlenbrach, Madrid: „*Magnetische Untersuchung von Wasser und von in Wasser gelösten Salzen.*“

Die magnetische Suszeptibilität von Wasser verhält sich im festen und flüssigen Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur ähnlich wie die von primären Alkoholen²²⁾.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des ultraroten Absorptionsspektrums an wäßrigen KJ-Lösungen (von Suhrmann und Breyer) wurden bis in alle Einzelheiten magnetisch bestätigt. Eine wichtige Ergänzung ergab sich durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit. In wäßrigen KJ-Lösungen sind zwei Effekte wirksam. Der Depolymerisationseffekt nimmt mit steigender Konzentration und steigender Temperatur zu. (Kurz vor der Sättigung sind alle H₂O-Moleküle entpolymerisiert.) Der Hydratationseffekt nimmt mit steigender Konzentration und steigender Temperatur zu. Beide Effekte lassen sich anschaulich durch die Theorien von Kinsey und Sponster oder auch von Bernal und Fowler bei Zuhilfenahme von Deformationsvorstellungen von Fajans deuten. —

B. Cabrera, Madrid: „*Über den Diamagnetismus einiger organischer Verbindungen und seine Änderung mit der Temperatur*“.

Hexan, Essigsäure, Nitrobenzol, o-, m-, p-Kresol, m- und o-Nitrotoluol bleiben unverändert, solange es sich um eine homogene Phase handelt; im Augenblick des Schmelzens tritt eine plötzliche Erhöhung von χ ein. Benzol zeigt beim Schmelzpunkt und in seiner Umgebung kompliziertere Veränderungen, bei p-Nitrotoluol nimmt χ beim Schmelzen ab. Beim p-Chlorphenol sind die Veränderungen im festen Zustande kompliziert, was vielleicht auf eine Orientierung der Kristallelemente unter der Wirkung des Feldes hinweist. Der Sprung der χ -Werte beim Schmelzpunkt scheint in enger Beziehung zum elektrischen Moment der Substanz zu stehen. —

A. Pérez Vitoria, Madrid: „*Verhalten des Acetylacetons unter der Wirkung des Lichtes.*“

Das Absorptionsspektrum von gasförmigem Acetylaceton zeigt bei hohen Konzentrationen kontinuierliche Absorption, bei der niedrigsten angewandten Konzentration eine sehr breite Bande mit dem Maximum bei etwa 2600 Å. Unter der Wirkung von Quarzquecksilberlicht tritt Polymerisation und Zersetzung unter CO-Bildung ein. Beim Fernhalten allen Lichtes mit einer Wellenlänge unter 3030 Å erfolgt nur Polymerisation. Reines oder in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Acetylaceton gibt unter der Wirkung von Quarzquecksilberlicht kein CO, unterliegt aber starker Polymerisation. —

E. Angelescu, Bukarest: „*Über die Kolloidchemie der Seife, Kresol, Wasser.*“ —

G. R. Levi und M. Tabet, Mailand: „*Faserstruktur in Ionengittern.*“

Es wurde erstmalig bei Ionengittern, und zwar bei unter hohem Druck gezogenen AgCl- und AgBr-Drähten, Faserstruktur erhalten²⁴⁾. —

Sektion B. Angewandte physikalische und theoretische Chemie.

Hörsaal des Inst. Nacional de Física y Química.

Effektiver Vorsitzender: Prof. Cabrera, Madrid.

Ehrenvorsitzende: Prof. Christiansen, Kopenhagen;

Prof. Büchner, Amsterdam; Prof. Dubrisay, Paris;

Prof. Swietoslawski, Warschau.

E. H. Büchner, Amsterdam: „*Quantitative Beziehungen in den lyotropen Reihen.*“

Die lyotropen Reihen sind bisher stets durch eine Beziehung der Form $A > B$ oder $A < B$ ausgedrückt worden. Sie können exakter formuliert werden, indem man jedem Ion eine Zahl, die sogen. „lyotrope Zahl“, zuerteilt, die eine lineare Funktion der Hydratationswärme der Ionen ist. —

R. Dubrisay, Paris: „*Über einige neue Erscheinungen in der Chemie der Grenzflächen.*“

Bei einer Lösung, die gleichzeitig mehrere Stoffe enthält, die auf die Oberflächenspannung des Lösungsmittels verschieden

stark wirken, muß die Anreicherung an der Grenzfläche der Lösung gegen eine andere flüssige oder gasförmige Phase für den aktivsten Körper am stärksten sein. Bei Erzeugung von Schaum in einer violetten Lösung von Nachtblau + Fuchsinbase reichert sich das aktivere Nachtblau an der Oberfläche an, und die durch Kondensation des Schaums entstehende Flüssigkeit ist blau, die übrige rot. Nach dem gleichen Prinzip lassen sich Lösungen fettsaurer Alkalisalze fraktionieren. Enthält die Lösung Stoffe, die miteinander reagieren, so muß sich das Gleichgewicht an der Grenzfläche im Sinne der Bildung der capillarakтивsten Stoffe verschieben, was an verschiedenen Beispielen bestätigt wurde (Verdrängung von Na oder K durch Triäthanolamin in Gegenwart von Laurinsäure u. a.). —

A. G. Nasini und Rossi, Mailand: „*Über das Brechen von Emulsionen in Berührung mit festen Stoffen*“.

Im Hinblick auf das Brechen von Teeremulsionen für Straßenbauzwecke auf Steinen wurde die Stabilität mit Seifezusatz hergestellter Emulsionen in Berührung mit verschiedenen festen Stoffen (Steine und Mineralien verschiedener Herkunft, Silicagel, Kohle mit verschiedenem Aschegehalt und verschiedenem Adsorptionsvermögen) untersucht. Die Zerstörung der Seifenschutzhaut durch die Steine rührt teilweise von der Entfernung von Alkali aus der Lösung durch Adsorption an dem Stein, teilweise von der Verschiebung des Gleichgewichtes des Seifenfilmes infolge der Gegenwart vom Stein abgegebener Elektrolyte her. —

C. Rossi, Mailand: „*Über Teilchengröße und Sedimentation kolloider Dispersionen und Emulsionen.*“

Die Teilchenabmessungen der dispersen Phase sind nach einem statischen Gesetz verteilt; der mittlere Teilchenradius wird bestimmt, und der Begriff des Dispersionsgrades und der Homogenität einer dispersen Phase definiert²⁵⁾. Die Perrinsche Formel für das Sedimentationsgleichgewicht wird auf Suspensionen, die Teilchen mit verschiedenem aber statistisch verteiltem Durchmesser enthalten, ausgedehnt und die Veränderung des mittleren Durchmessers und der Konzentration mit der Höhe der Flüssigkeitsschicht bestimmt. Die bei der Sedimentation mit der Zeit abgeschiedene Substanzmenge wird ermittelt. Bei den Berechnungen ist die Brownsche Bewegung nicht berücksichtigt, und die Formeln beziehen sich auf verdünnte Dispersionen und Emulsionen. —

P. A. Jaquet, Paris: „*Über einige Methoden der Untersuchung elektrolytischer Niederschläge.*“

Die Methode von Ollard zur Messung des Haftens der Niederschläge auf der Unterlage ist nur für dicke Niederschläge brauchbar. Mit Hilfe einer besonderen Technik gelang es, das Haften beliebiger elektrolytischer Niederschläge zu bestimmen. —

A. Rius Miró und L. Quintero, Madrid: „*Über die elektrolytische Cadmiumabscheidung.*“

Ermittlung der zur Erzielung guter Niederschläge günstigsten Bedingungen. —

R. Dubrisay und G. Emschwiller, Paris: „*Oxydation des Jodoforms in Lösung*“.

Aussprache. Swietoslawski, Warschau: Man könnte für die Zersetzung des Jodoforms folgende Reaktion annehmen: $\text{CHJ}_3 \rightarrow \text{HJ} + \text{CJ}_2$. Das intermediär entstehende instabile CJ_2 würde CO und $\text{R.N}=\text{C}$ ähneln. —

A. Seyewetz, Lyon: „*Über die verschiedenen organischen Entwickler, die eine Erzielung feinkörniger Bilder ohne Erhöhung der Belichtungszeit gestatten.*“

Zur Erzielung rascherer Entwicklung und größerer Dichte des Bildes empfiehlt Votr., Paraphenylendiamin mit Phenol. Pyrogallol oder mit Phenol und Hydrochinon zu kombinieren. Paraphenylendiamin kann, allerdings unter Veränderung der Entwicklungsdauer, durch o-Amidophenol ersetzt werden. Durch Anwendung von Hydrochinon sowie Pyrogallol in Gegenwart von überschüssigem Alkalisulfit und der zur Bildung von Molekülverbindungen mit den Entwicklersubstanzen gerade ausreichenden Menge Aceton werden ebenfalls Entwickler erhalten, die viel feinkörnige Bilder liefern als die gewöhn-

²²⁾ Vgl. Cabrera u. Fahlenbrach, Ztschr. Physik 85, 568 [1933]; Anales Soc. Española Física Quím. 31, 401 [1933].

²³⁾ Vgl. Cabrera u. Fahlenbrach, Ztschr. Physik 85, 568 [1933].

²⁴⁾ Vgl. Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) 18, 574 [1933].

^{25a)} Vgl. dazu auch Keppeler, diese Ztschr. 47, 223 [1934].

²⁵⁾ Vgl. Gazz. chim. Ital. 63, 190 [1933].

²⁶⁾ Vgl. Compt. rend. Acad. Sciences 198, 263 [1934].

lichen Entwickler, jedoch den paraphenylendiamin- oder o-amidophenolhaltigen Entwicklern etwas nachstehen. —

A. Baroni, Mailand: „*Thermische und röntgenographische Analyse der Systeme Li—Zn und Li—Mg.*“

Im System Li—Zn wurde die Gegenwart zweier intermetallischer Verbindungen, die weder untereinander noch mit den reinen Komponenten mischbar sind, nachgewiesen, und zwar Li_2Zn_3 , das bei 510° schmilzt und eine monometrische Struktur mit der Seitenlänge $a = 4,26 \text{ \AA}$ der Elementarzelle, die eine Molekel enthält, aufweist, und LiZn_4 , das sich vor dem Schmelzen zersetzt und ebenfalls eine monometrische Struktur mit der Seitenlänge $a = 8,20 \text{ \AA}$ der Elementarzelle, die 8 Molekeln enthält, besitzt. Im System Li—Mg bestehen zwei Reihen von Mischkristallen mit einer Mischungslücke bei 70 bis 80% Mg. —

M. Pariselle, Paris: „*Zwei typische Beispiele der Anwendung der Polarimetrie in der Chemie. I. Untersuchung von Reaktionen, bei denen aktive Metallkomplexe entstehen.*“ Untersuchung der Reaktionen in Alkalitartrat-Ferrisalzlösungen²⁷⁾. — „*II. Deutung des Vorzeichenwechsels des Drehungsvermögens des Narcotins und Hydrastins*²⁸⁾.“ — V. Caglioti, Rom: „*Die Härtung, die die Bildung von Mischkristallen beim Chlorsilber begleitet*²⁹⁾.“ —

Fachgruppe II.

Anorganische Chemie.

Escuela de Ingenieros de Minas.

Vorsitzender: E. Hauser, Madrid.

Sektion A: Reine anorganische Chemie.

Effektiver Vorsitzender: Prof. R. Montequi, Santiago.

Ehrenvorsitzende: Prof. Grimm, Ludwigshafen; Prof. Parravano, Rom; Prof. Centnerszwer, Warschau.

H. G. Grimm, Ludwigshafen: „*Das periodische System der chemischen Verbindungen vom Typus A_mB_n* “³⁰⁾. — E. Sz, Barcelona: „*Der Begriff der Oxydation und Reduktion.*“ — „*Strukturformeln der Stickstoffverbindungen, nach der Theorie der positiven und negativen Valenzen.*“ —

M. Centnerszwer und M. Blumenthal, Warschau: „*Über die Bildung und Dissoziation der Alkaliperoxyde*³¹⁾.“

Die Dissoziation aller bekannten Alkaliperoxyde verläuft umkehrbar. Aus der Lage ihrer Schmelzpunkte folgt, daß einige von ihnen unter Atmosphärendruck schon im festen Zustande dissoziieren, andere erst oberhalb ihrer Schmelzpunkte. Bildet das Alkalimetall mehrere Peroxyde von verschiedenem Sauerstoffgehalt, so besitzt in allen Fällen das höchste Oxydationsprodukt die größte Dissoziationsspannung und ist unter gegebenen Bedingungen am unbeständigsten. Daher findet die Dissoziation der höchsten Peroxyde stufenweise statt: Me_2O_4 liefert zunächst Me_2O_3 , dieses bei weiterer Temperaturerhöhung Me_2O_2 und letzteres schließlich das normale Oxyd Me_2O . —

A. Quartaroli, Rom: „*Die Veränderung des Kupferhydroxids in Beziehung zu tautomeren Formen des Wasserstoffsperoxyds.*“

Die durch Spuren von H_2O_2 beschleunigte Veränderung von Kupferhydroxyd wird der Bildung kleiner Mengen Cu_2O_3 , die unter der Wirkung des H_2O_2 oder einfach des Alkalis entstanden sind und die Veränderung des übrigen Hydroxyds nach einer Kettenreaktion herbeiführen, zugeschrieben. Mg, Ni, Co verhindern die Veränderung, indem sie durch Bildung von Cu_2O_3 , MgO usw. den Prozeß am Beginn unterbrechen. Die Erscheinung wird mit einer möglichen Tautomerie des H_2O_2 in Zusammenhang gebracht: die der gewöhnlichen Strukturformel entsprechende Form soll mit Cu ein Peroxyd CuO_2 , die der Formel von Denigès entsprechende Form ein höheres Oxyd Cu_2O_3 liefern. —

²⁷⁾ Vgl. auch Compt. rend. Acad. Sciences 198, 83 [1934].

²⁸⁾ Vgl. auch Pariselle u. Delsal, ebenda 198, 928 [1934].

²⁹⁾ Vgl. auch Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) 18, 570 [1933].

³⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 53 [1934].

³¹⁾ Vgl. auch Extrait du Bull. de l'Acad. Polonaise des Sci. et des Lettres Serie A, 499 [1933].

F. González Núñez und E. Oliva, Madrid-Huelva: „*Gewinnung und Ausbeute von Kohlenstofftetra-bromid.*“

Unter Nachprüfung der Methode von Bartal wird ein Verfahren der Herstellung durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Bromoform entwickelt, das fast quantitative Ausbeuten (98%) liefert. —

G. Centola, Rom: „*Die thermische Zersetzung einiger Galliumsalze und die Struktur der erhaltenen Oxyde.*“

Die Umwandlung von Ga-Oxalattetrahydrat in Oxyd erfolgt in drei Stufen: 1. Entfernung von 2 Mol Kristallwasser; 2. vollständige Entwässerung; 3. Übergang in Oxyd unter Entwicklung von CO und CO_2 . Das basische Acetat hat zwei Übergangspunkte, die dem Übergang in ein noch stärker basisches Salz und dem Übergang in Oxyd entsprechen. Die durch längeres Erhitzen des Oxalats auf etwa 200° und des Acetats auf etwa 175° erhaltenen Oxyde sind röntgenographisch amorph, bei der optischen Untersuchung doppelbrechend. Anschließendes Erhitzen führt bei 480 – 500° zur Kristallisation, wobei direkt die Phase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ erhalten wird. —

C. R. de Robles und E. Moles, Madrid: „*Über absolute Schwefelsäure.*“

Es wurden die Gefrierpunkte der Lösungen von Wasser und Pyroschwefelsäure in schwach rauchender konzentrierter Schwefelsäure bestimmt und in jedem Fall das Maximum des Gefrierpunktes bei Verdünnung mit gewöhnlicher 98%iger Säure aufgesucht. Die Erniedrigungen wurden aus der Differenz zwischen den erhaltenen Maximalwerten für das reine Lösungsmittel und die Lösung ermittelt. Die Kurve der molaren Gefrierpunktserniedrigungen weist bei Wasser auf Dissoziation hin (mittleres Mol.-Gew. 11,5); Pyroschwefelsäure erscheint dagegen assoziiert (mittleres Mol.-Gew. 230–250). In der Kurve tritt immer ein flaches Maximum auf, viel ausgesprochener im Fall der Pyroschwefelsäure, was von anderen Autoren beobachtete Abweichungen erklären kann. —

A. G. Nasini und A. Cavallini, Madrid: „*Über Stickstoffnitrid.*“

Untersuchung der Reaktion zwischen Si_3N_4 und Metalloxyden ergab Bildung von NO bei den Oxyden von Pb, Cu, Bi, Cd, Sn, Mn, Cr, Fe, Co, Ni und Zn. Die maximale Ausbeute an in Form von NO fixiertem Stickstoff (27,2% des gesamten an Si gebundenen N) wurde mit einer Mischung von PbO und MnO erhalten. Die Temperatur der maximalen Entwicklung von Stickoxyden schwankt je nach der Art des Metalloxyds zwischen 600° und 1200° . —

N. Parravano und V. Caglioti, Rom: „*Die Pigmenteigenschaften von Titandioxyd.*“

Der Einfluß der Zusammensetzung schwefelsaurer TiO_2 -Lösungen und der Hydrolysebedingungen auf Struktur und Pigmenteigenschaften der durch Calcinieren der Hydrolyseprodukte erhaltenen TiO_2 -Präparate wurde untersucht. Die calcinierten Produkte kristallisieren bei 500° und geben das Spektrum des Anatase; einige verwandeln sich bei 825° in Rutil, andere zeigen dagegen nach 2 h bei 950° noch das Anatase-Spektrum. Die durch Hydrolyse salzsaurer Lösungen gewonnenen Präparate geben beim Calcinieren direkt Rutil. Bei der Dialyse schwefelsaurer Lösungen werden zwei Typen von Gelen erhalten: der eine verwandelt sich beim Calcinieren bei 825° in Rutil, der andere zeigt nach 1,5 h bei 950° noch die Struktur des Anatase. Die gewöhnlich angewandten Hydrolysebedingungen ergeben ein Produkt mit Anatase-Struktur, einer mittleren Teilchengröße von 0,1–0,3 μ und guten Pigmenteigenschaften. Durchführung der Hydrolyse derart, daß ein bei niedriger Temperatur in Rutil übergehendes Produkt erhalten wird, liefert ein Pulver, dessen an sich gute Pigmenteigenschaften durch eine gelbliche Nuance illusorisch gemacht werden. —

R. Schwarz, Frankfurt a. M.: „*Über die Chemie der Verwitterungsprozesse.*“

Es wird eine Theorie aufgestellt und experimentell begründet, wonach primär durch hydrolytische Spaltung der Mineralien Alkalihydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure entstehen. Sekundär schließen sich dann Reaktionen an, bei denen entweder Gelgemenge vom Charakter der Allophane entstehen oder eine amorphe Substanz der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ („Prokaolin“) gebildet wird, die

durch hydrothermale Behandlung in Kaolin übergeführt werden kann. Auch die direkte Umwandlung von Feldspaten und anderen Silicaten in synthetischen Kaolin konnte durchgeführt werden. Die Festlegung der Bedingungen für diese Synthesen und die Aufklärung des hierbei obwaltenden Reaktionsmechanismus gestattet es jetzt, eine begründete Erklärung für den natürlichen Ablauf der Verwitterungsprozesse zu geben, insbesondere auch die Frage zu beantworten, warum in einem Falle kaolinfreie Tone, im anderen Falle Kaoline, im dritten Fall etwa Laterite gebildet werden.

Aussprache. Van Nieuwenburg, Delft: Aus SiO_2 und Al_2O_3 bildet sich auch ohne HCl Kaolin, wenn man genügend hohe Drucke (z. B. gegen 600 at) anwendet. —

P. P. Budnikow: „Zu der Reduktionsreaktion von Natriumsulfat zu Na_2S .“ —

L. Hackspill und D. Claude, Paris: „Das Pentaborat als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Kaliumsalzen.“

Das fast unlösliche Salz $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fällt aus, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Borsäure mit KCl behandelt, und ist zur Herstellung anderer K-Salze (Nitrat, Phosphat usw.) sehr geeignet. —

N. G. Schmah, Münster i. W.: „Palladiumcarbid und Palladiumcarbidhydrid.“

Pd wird bei 750° mit Methan gekohlt. Es besteht eine Aufnahmegrenze für C bei $4,4\% = \text{Pd}_5\text{C}_2$. Das Produkt, das neue Röntgenlinien zeigt, löst Wasserstoff wie nicht gekohltes Pd .

Aussprache. Ruff, Breslau: Die Existenz eines definierten Pd-Carbids erscheint noch nicht hinreichend erwiesen. —

F. Garelli, Turin: „Die Äthylolamine und die Salze zweiwertiger Metalle³²⁾.“ — W. Noddack, Berlin: „Über die Weltallhäufigkeit der chemischen Elemente³³⁾.“ —

I. Noddack, Berlin: „Entwicklung der Chemie des Rheniums.“

Aussprache. Duden, Frankfurt a. M., regt das Studium der katalytischen Eigenschaften in Beziehung mit der Veränderlichkeit der Valenz des Rheniums im Hinblick auf technische Anwendungsmöglichkeiten an. —

M. Bodenstein u. G. Büttner, Berlin: „Über den Mechanismus der katalytischen Ammoniakverbrennung.“

Als Primärprodukt dieser Reaktion sind HNO (Andrussow, Bodenstein) und NH (Raschig) angenommen worden. Beide lassen verstehen, warum mit überschüssigem Sauerstoff NO , mit überschüssigem Ammoniak N_2 entsteht, auch die Bildung von N_2O ist bei beiden verständlich, allerdings nicht, warum diese an gewissen Katalysatoren und bei großem Sauerstoffgehalt der Gase besonders reichlich auftritt (v. Nagel). Um eine Entscheidung herbeizuführen, wurde eine neue Versuchstechnik benutzt; das Gasgemisch wurde bei sehr geringem Druck ($\sim 0,01$ mm) gegen ein glühendes Platinblech geblasen, das einige Zentimeter von der Wand des in flüssiger Luft stehenden Reaktionsgefäßes entfernt war. So gelangten die Reaktionsprodukte fast ohne Zusammenstöße im Gasraum an die kalte Wand; sie wurden hier ausgefroren und konnten nachher analytisch ermittelt werden. Dabei erhielten wir Hydroxylamin, salpetrige Säure und etwas Salpetersäure. Wenn auch die Bestimmungen vorläufig bei den geringen Mengen noch nicht sehr exakt sind, so geben sie doch eine hinreichend sichere Unterlage für die Annahme folgender Serie von Teilvorgängen, die den Prozeß mindestens im ganzen zutreffend beschreiben dürften.

1. $\text{NH}_3 + \text{O}$ (adsorbiert am Pt) $= \text{NH}_3\text{O}$. Danach

2a. $\text{NH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ oder:

2b. $\text{NH}_3\text{O} + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$ oder:

2c. $\text{NH}_3\text{O} + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Zu 1: NH_3O dürfte zunächst $\text{O}-\text{NH}_3$ sein und sich dann bei der Kondensation oder beim Auftauen zu $\text{HO}\cdot\text{NH}_2$ umlagern. Zu 2a: HNO_2 liefert natürlich im normalen Prozeß NO . Zu 2c: O wird entweder geliefert von den auf dem Pt adsorbierten O-Atomen bei niedriger Temperatur und geringer Geschwindigkeit

keil von 1 oder von den Oxyden der Metalle mit mehreren Oxydationsstufen. In beiden Fällen tritt N_2O erheblich auf.

Die Versuche sind vorerst nur in ganz kleinem Maßstab, allerdings schon 1928/29, ausgeführt. Wir sind jetzt dabei, sie zu wiederholen und genauer zu gestalten. —

Sektion B: Angewandte anorganische Chemie.

Effektiver Vorsitzender: Berg-Ing. L. Gamier, Madrid.

Ehrenvorsitzende: Prof. Olmer, Paris; Prof. Ruff, Breslau.

Ikutaro Sawai, Morio Nishida und Ikago Kubo, Kyoto (Japan): „Über das spezifische Gewicht von Glas.“

Untersuchungen über einen weiten Temperaturbereich. Änderung des spez. Gewichtes durch rasche Abkühlung. —

J. Fôret, Paris: „Beitrag zum Studium der komplexen Ca-Aluminate.“

Organische Calciumsalze (Formiat, Acetat, Propionat), in Lösung mit anhydriischen Aluminaten gemischt, verzögern die Abscheidung der hydratischen Salze stark. In genügender Konzentration entstehen Doppelsalze vom Typus: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaA}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Die Zersetzung der Doppelsalze und ihr Gleichgewicht mit den Komponenten ergibt drei univariante Systeme, deren Kurven gezeichnet wurden. —

E. Dupuy, Paris: „Die übersulfatierten metallurgischen Zemente.“

Die mechanischen Eigenschaften des Systems Schlacke—Kalk—Calciumsulfat zeigen drei deutliche Maxima, das eine, höhere, bei 0,75% Kalk und 15% CaSO_4 , das andere bei 5% Kalk und 5% CaSO_4 . —

C. Vittori, Rom: „Über Konstitution und Kontrolle der Puzzolanzemente.“ —

C. Padovani und P. Franchetti, Mailand: „Trennung von Wasserstoff und Methan aus methanhaltigen Gasen durch Reaktion an Eisenoxyd.“

Zur Ausnutzung von H_2 — CH_4 -Gemischen mit niedriger CH_4 -Konzentration werden die Gemische unter bestimmten Bedingungen der Temperatur- und der Berührungsdauer über besonders aktives, durch Calcinieren von natürlichem Siderit erhaltenes Eisenoxyd geleitet. Auf diesem Wege kann fast aller im Gas enthaltener Wasserstoff verbrannt werden, ohne daß Methan merklich angegriffen wird. Der verbrauchte Wasserstoff kann durch Oxydation des reduzierten Eisens mit Wasserdampf wiedergewonnen werden. Die Kurven, die die Verbrennungsgeschwindigkeit des H_2 in Abhängigkeit des vom Eisenoxyd abgegebenen Sauerstoffs darstellen, zeigen einen charakteristischen Wendepunkt. Bei Nichtüberschreitung dieses Punktes konnte die Methankonzentration der Gemische von 35% auf 80 bis 87% gebracht werden. Das Arbeiten bei Temperaturen über 750° ist wegen der außerordentlich starken katalytischen Wirkung des reduzierten Eisens auf das Vercracken des Methans unmöglich. —

G. Fauser, Novara: „Gewinnung von Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen durch Vergasung von Kohle unter Druck.“

Die Vergasung der Kohle mit Wasserdampf unter Druck in einer besonders konstruierten Apparatur, derart, daß die Gase schon auf einen Druck von 15 bis 20 at komprimiert erhalten werden, ergibt außer einer beträchtlichen Verbilligung der Anlagekosten durch Wegfall der Kompressoren folgende wesentliche Vorteile: Die Gaserzeugung pro Volumeneinheit des Generators ist wesentlich höher als bei gewöhnlichem Druck, und während die Wassergasreaktion selbst vom Druck unabhängig ist, erleichtert Drucksteigerung die Bildung von CO_2 nach der Gleichung: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Durch Arbeiten bei hinreichend niedriger Temperatur läßt sich daher ein Gas mit so geringem CO -Gehalt gewinnen, daß die Anlage zur katalytischen Umwandlung mit Wasserdampf überflüssig wird. Durch Herabsetzung der CO -Bildung auf ein Minimum nimmt gleichzeitig die Endothermität der Reaktion ab, so daß es leicht gelingt, Kontinuität der Vergasung durch Zusatz einer bestimmten Menge sauerstoffbeladener Luft zum Dampf zu erzielen. Die Luftmenge wird so berechnet, daß nach der Reinigung des Gasgemisches N_2 und H_2 in dem bei der NH_3 -Synthese geforderten Verhältnis erhalten werden. Nach

³²⁾ Vgl. auch Garelli u. Tellamanzi, Gazz. chim. Ital. 63, 570 [1933].

³³⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 155 [1934].

Entfernung des CO_2 durch Absorption in Wasser unter Druck wird das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch durch Waschen mit flüssigem Stickstoff gereinigt. Dabei werden zugleich die geringen in der Mischung vorhandenen Mengen CO und CH_4 wiedergewonnen, die als Brennstoffe bei der Dampferzeugung dienen können; als Nebenprodukt wird eine mehr als hinreichende Menge Sauerstoff erhalten, um die in den Generator eingeführte Luft mit Sauerstoff zu beladen. Unter Berücksichtigung der Anlage- und Bedienungskosten ermöglicht die Vergasung unter Druck gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren eine Ersparnis von über 30% im Herstellungspreis des H_2 - N_2 -Gemisches. —

T. Kuczynski, Lwów: „Die Langbeinilverarbeitung.“ — C. de Madariaga, P. Calvo und T. Sanz, Almadén: „Auszug aus dem Bericht über die Erträge der Bergwerke von Almadén.“ —

H. Petersen, Berlin-Steglitz: „Über Probleme der Schwefelsäurefabrikation nach dem Stickoxydverfahren^{33a)}.“ (Mitbearbeitet von H. Schütt.)

Der Nachweis der von der Lunge-Berlischen Theorie angenommenen violetten („blauen“) Säure ist in der eigentlichen Kammeratmosphäre, wo nur mit ganz schwachgrädigen Säuren gearbeitet wird, nicht zu erbringen, wofür nicht die normalen Verhältnisse durch Mangel an Wasser, großen Überschuß an Stickoxyden oder zu niedrige Temperatur verlassen werden. Auch beim Turmsystem ist das Auftreten der violetten Säure ein sicheres Zeichen dafür, daß das System schlecht, vor allem mit hohem Stickoxydverlust, arbeitet. Daher kann die violette Säure nicht als wichtiges Zwischenprodukt oder gar als Kernpunkt einer Theorie angesehen werden. Die Annahme, daß die Nitrosylschwefelsäure ein wichtiges Zwischenprodukt darstellt, ist selbst für den Bereich des Turmsystems nach der Arbeit von Hantzsch über Nitrosylsulfat unhaltbar geworden. Nach Hantzsch ist schon in 57,7%iger Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure restlos zerfallen, bei den Grädigkeiten, die in den Reaktionstürmen am meisten angewandt werden (etwa 68 bis 73% H_2SO_4) schon zu 40 bis 50%. Als eigentliche Oxydationsträger für den Schwefelsäurebildungsprozeß im Turmsystem wie auch in den eigentlichen Kammern sind die in der H_2SO_4 gelösten Stickoxyde bzw. deren Hydrate anzusprechen. Der Schwefelsäurebildungsvorgang im Kammer- und Turmsystem ist der gleiche. Ein Überblick über die Entwicklung der Stickoxydverfahren zeigt, daß diese zwar langsam, aber folgerichtig im Sinne vorstehender Erkenntnisse erfolgt ist. —

L. Szegö, Mailand: „Untersuchungen über den Bleikammerprozeß.“

Die Geschwindigkeit der Aufnahme von SO_2 in Schwefelsäure, die Nitrosylschwefelsäure enthält, ist nicht merklich verschieden von derjenigen für reine Schwefelsäure. Die Reaktion zwischen HSNO_3 und H_2SO_4 ist also im Mechanismus der Reaktionen des Prozesses selbst von sekundärer Bedeutung. Die Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit mit Abnahme der Schwefelsäurekonzentration im Bereich von 80–60% H_2SO_4 beruht auf steigender Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure in H_2SO_4 und HNO_2 , die nach Hantzsch bei 57,7% H_2SO_4 vollständig wird. Nach Berl liegt das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen SO_2 und den Nitrosellösungen bei derselben Konzentration; HNO_2 hat also von allen Stickstoffverbindungen an der Oxydation der schwefligen Säure den größten Anteil. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in noch verdünnten Lösungen beruht auf der Zersetzung der HNO . Messung der Oberflächenspannung der Lösungen von SO_2 und SHNO_3 in H_2SO_4 und zeigen, daß diese Stoffe keine Oberflächenlösungen im Sinne von Langmuir und Harkins bilden. —

Ch. Lepierre, Lissabon: „Die portugiesischen Meeressalze.“ — J. A. de Artigas, Madrid: „Die chemische Einführung der Vitrographie.“

^{33a)} Vgl. hierzu auch Terres u. Mitarb.: „Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure“, Beiheft 8, Abschnitte: „Das Nitrosulfosäureanhydrid und seine reversible Umwandlung in das Nitrosylschwefelsäureanhydrid“ und „Reaktionen zwischen Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid in kondensierter Phase“ (Constantinescu). Die Auszüge dieser Abschnitte erscheinen demnächst in dieser Zeitschrift.

Fachgruppe III.

Organische Chemie.

Escuela de Ingenieros Industriales.

Vorsitzender: Prof. L. Bermejo.

Sektion A: Reine organische Chemie.

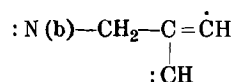
Vorsitzender: Prof. A. Madinaveitia, Madrid.

M. Tiffeneau, Paris: „Molekulare Umlagerungen in der hydrocyclischen Reihe mit Ringverengung.“

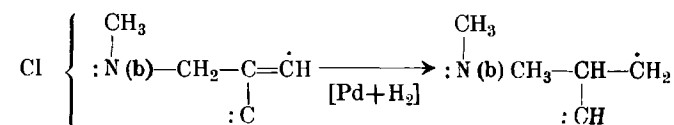
Die Dehalogenierung der Halogenhydrine des Cyclohexanols oder seiner Homologen und die Isomerisation der entsprechenden Oxidverbindungen führen allgemein zu zwei Reihen verschiedener Produkte; in einem Fall unter Ringverengung und Übergang in die Cyclopentanreihe³⁴⁾. Diese Ringverengung tritt gleichfalls für die entsprechenden Derivate des Cycloheptans, die in Cyclohexanderivate übergehen, aber nicht für diejenigen des Cyclopentans ein. Bei der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Chlorcyclohexanon und seine Homologen reagiert das Carbonyl normal unter Bildung des isolierbaren Äther-Mg-Derivats eines Chlorhydrins. Bei der Erhitzung dieses Derivats entstehen zwei Ketone, von denen eines aus einer Umlagerung mit Ringverengung hervorgeht; das andere jedoch entsteht nicht, wie bisher angenommen, durch direkten Ersatz des Halogens durch den Rest der Organomagnesiumverbindung, sondern durch sekundäre Wanderung dieses Restes³⁵⁾. —

O. Achmatowicz, Wilna: „Versuche über den Abbau quaternärer Ammoniumsalze von Strychnin und Brucin.“

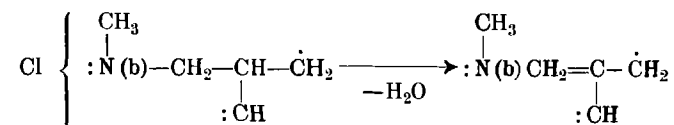
Anwendung der Methode der erschöpfenden Methylierung auf Dihydrostrychnidin und Dihydrobrucin bestätigt die Annahme, daß Strychnidin die Gruppe



enthält. Thermische Zersetzung von Methylidihydrostrychnidiniumhydroxyd, $[\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ON}(\text{NCH}_3)]\text{OH}$ liefert neben Methoxymethyltetrahydrostrychnidin und Dihydrostrychnidin die folgenden neuen Abbauprodukte: 1. Base $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$, Fp. 159°; 2. Base $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, Fp. 142°; 3. Base $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, Fp. 196°. Die Base mit dem Fp. 159° ist die dem Methoxymethyltetrahydrostrychnidin entsprechende Hydroxyverbindung, die isomeren Basen 2 und 3 sind des-Basen, weil sie eine Äthylenbindung und eine an Stickstoff gebundene CH_3 -Gruppe enthalten. Strychnin, Brucin und die quaternären Ammoniumsalze des Strychnidins werden in Gegenwart von palladisierter Tierkohle von Wasserstoff leicht angegriffen, wobei eine Reihe neuer des-Basen entsteht³⁶⁾. Dies bestätigt die Auffassung, daß die Mutteralkaloide Basen vom Allylamintypus sind. Methylidihydrostrychnidiniumchlorid gibt z. B. eine des-Base von Fp. 176°, deren Abbau offenbar nach folgendem Schema erfolgt:



Bei der katalytischen Reduktion mit $\text{H}_2 + \text{Pd}$ nimmt die Base Fp. 142° zwei H-Atome auf und bildet dieselbe Base mit Fp. 176°. Erstere entsteht also aus Methylidihydrostrychnidiniumhydroxyd nach dem Schema:

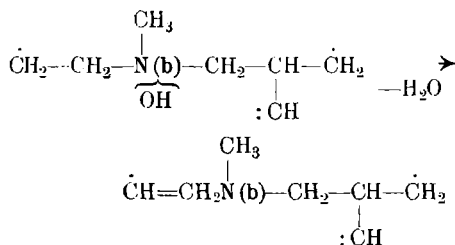


Die Bildung der isomeren Base 3 muß also durch Wasserverlust an anderer Stelle des Moleküls erfolgen; die Umwandlung kann wahrscheinlich folgendermaßen dargestellt werden:

³⁴⁾ Vgl. auch Tiffeneau, Compt. rend. Acad. Sciences **195**, 1284 [1932].

³⁵⁾ Vgl. auch Tiffeneau u. Mitarb., ebenda **198**, 941, 1030 [1934].

³⁶⁾ Vgl. auch Roczniki Chemji **13**, 25 [1933].



L. Szperl, Warschau: „Zur Klärung der Frage des räumlichen Baus von *p,p'*-Ditolyl mittels der Einwirkung von Schwefel.“

L. Bermejo und J. Jiménez Herrera, Madrid: „Organische Schwefelverbindungen. II. Schwefelverbindungen der aromatischen Reihe.“

Es wurden die zwei nächsthöheren Homologen sowie die entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone des Benzylsulfids dargestellt. Die Kristallisation der öligen Sulfide erfolgte über die Molekülverbindungen mit HgCl_2 . Die für diese Synthesen erforderlichen organischen Halogenide lassen sich leicht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die entsprechenden Alkohole gewinnen. —

H. Scheibler, Berlin: „Über einige Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs.“

Die bisweilen als Verbindungen mit zweiwertigem C-Atom aufgefaßten Verbindungen CO , Cyanwasserstoffsäure, Knallsäure, die Isonitrile und gewisse Acetylderivate lassen auch Formulierungen mit vierwertigem Kohlenstoff zu, neben der die andere als nur vorübergehend existenzfähige tautomere Form angesehen wird, z. B. $\text{HC} \equiv \text{N} \rightleftharpoons \text{C}^{\text{II}} = \text{NH}$. Bei Verbindungen vom Typus $\text{C}^{\text{II}}(\text{OR})(\text{OMe})$ und $\text{C}^{\text{II}}(\text{OR})_2$ ist dagegen eine solche Tautomerie nicht möglich; sie müssen ein zweiwertiges C-Atom enthalten. Zur ersten Gruppe gehört Natriumoxy-äthoxymethylen $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ONa})^{37}$, die zweite Gruppe ist die der Acetale des Kohlenoxyds. Kohlenoxyd-diäthylacetal $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bildet sich bei verschiedenen Reaktionen aus Derivaten der Diäthoxy-essigsäure (Glyoxylsäure-diäthylacetal) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ unter Spaltung der Kohlenstoffkette. Wird der Äthylester dieser Säure mit NaOC_2H_5 , $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{MgBr}$ in der Wärme behandelt, so erfolgt Abspaltung von Kohlenoxyddiäthylacetal, das sich sofort in verschiedener Weise mit anderen Reaktionsprodukten, vornehmlich mit Äthylalkohol umsetzt. Je nach den verwandten Reagenzien entstehen aus 1, 2 und 3 Mol $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit 1 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Orthoameisensäuretriäthylester, Pentaäthoxyäthan und Heptaäthoxypropan. Die Konstitution dieser zuletzt erwähnten Verbindung wird bewiesen durch die mit Mineralsäure erfolgende Verseifung zu Mesoxal-aldehydsäure $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, die dann durch Alkalilauge in Tartronsäure umgelagert wird. —

P. Parodi Delfino und F. Somlo, Segni-Scalo: „Über die elektrolytische Reduktion der Phthalsäure.“

Weitere Untersuchungen im Anschluß an frühere Arbeiten von Somlo³⁸) und Sakurai. Außer Phthalid wurden noch andere Reduktionsprodukte der Phthalsäure gefunden. Das elektrolytische Verfahren ist wegen seiner Einfachheit rationeller als das chemische (Reduktion von Phthalimid mit Zink und Essigsäure) und das katalytische (Reduktion von Phthalsäure mit H_2 in Gegenwart von Katalysatoren). —

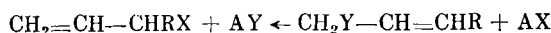
B. Oddo, Pavia: „Über die Konstitution des Halogenmagnesiumderivats des Pyrrols (Magnesylpyrrol).“

Für das Magnesylpyrrol wird eine mesohydrische Formel vorgeschlagen. —

A. Kirrmann, Le Bouscat, Gironde: „Untersuchungen über die Allylumlagerung.“

Die Allylumlagerung stellt sich in der Form der Isomerisation $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHRX} \rightarrow \text{CH}_2\text{X}-\text{CH}=\text{CHR}$

oder in der Form der normalen Reaktion

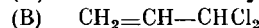
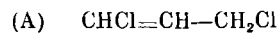


dar, wo X ein Halogen und AY ein Agens zum Ersatz von X

³⁷) Vgl. Scheibler u. Cobler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 314 [1934].

³⁸) Somlo, Ztschr. Elektrochem. 35, 769 [1929].

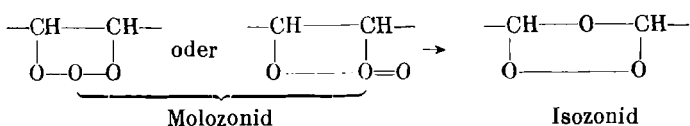
durch Y ist; R kann sehr verschieden sein³⁹). Von den beiden Dichlorpropylenen



ist A stabiler. Alle Agenzien, die mit A ein normales Produkt geben, geben mit B dasselbe Produkt (CaJ_2 , Na-Acetat, Na-Äthylat, Diäthylamin, AgOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$). Die weniger stabile Form B reagiert langsamer. Nur die aliphatischen Mg-Verbindungen geben mit beiden Formen anomale Reaktionen. C_6H_5 ist also von C_2H_5 verschieden und ordnet sich experimentell den negativen Radikalen zu. Die Raman-Spektren der beiden Isomeren A und B sowie der aus Crotonaldehyd und PCl_5 erhaltenen Dichloride wurden untersucht; im letzteren Fall wurde dieselbe Umlagerung festgestellt. —

K. Hrynakowski und H. A. Damanis, Poznań: „Ternäre Systeme organischer Substanzen und ihre Klassifikation.“ —

R. Pummerer, Erlangen: „Nachweis der Bildung von Primärozoniden aus ungesättigten Kohlenstoffverbindungen“ (nach Versuchen von Dr. G. Matthaus und L. Socias-Viñals). Der Ozonaufnahme einer gelösten ungesättigten Verbindung entspricht nicht eine Abnahme des Bromverbrauches in dem Maße, als Doppelbindungen von Ozon besetzt werden. Bei Tetrachlorkohlenstofflösungen von Cyclohexan und Mesityloxyd bleibt trotz Einleiten von Ozon bei 0° der Bromwert 60 bzw. 40 min unverändert und fällt erst dann allmählich gegen Null. Bei Chloroformlösungen von Kautschuk und Guttapercha nimmt nach Einleiten von Ozon der Bromwert sogar zu, weil außer Addition auch erhebliche Substitution eintritt. Die Substituierbarkeit hört auf, wenn das fertige Kautschukozonid gebildet ist. Die beobachteten Erscheinungen werden durch das intermediäre Auftreten und die zeitlich durchaus meßbare Existenz von Primärozoniden (nach Staudinger Molozoniden) erklärt, da die Endpunkte der Ozonisation (Isozonide) andere Eigenschaften haben. Die Umlagerung erfolgt wahrscheinlich im Sinne der Formeln:

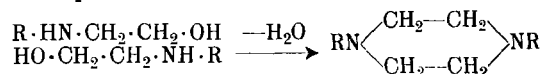


Auch primär gebildete Nebenvalenzverbindungen mögen vielleicht eine Rolle spielen. —

Aussprache. Staudinger führt auf die Bildung und Anhäufung solcher Körper die manchmal bei Ozonisationen beobachteten Explosionen zurück.

F. Garelli und G. Racciu, Turin: „Neue Synthese des Piperazins, seiner Derivate und Homologen.“

Die Aminoalkohole mit zwei oder mehr C-Atomen wandeln sich unter der Einwirkung energischer Entwässerungsmittel in cyclische Körper um. So erhält man vom Monoäthylamin und seinen Substitutionsprodukten ausgehend Piperazin und Piperazinderivate:



Aussprache. Auf eine Anfrage von Staudinger erwidert Votr., daß bei der Reaktion der Aminoalkohole keine hochmolekularen Verbindungen der Formel $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ als Nebenprodukte auftreten.

A. Madinaveitia, Madrid: „Desmotropie bei einigen Phenolen⁴⁰).“

Untersuchungen an einfacheren Naphtholen ergaben, daß vom 1,4-Hydronaphthochinon an die Trennung der beiden Formen möglich ist. Die Menge der Ketoform in der durch Schmelzen erhaltenen alleotropen Mischung nimmt mit dem Auftreten von Hydroxylen in 5- und 8-Stellung zu, während OH-Gruppen in anderen Stellungen ohne Einfluß sind; von

³⁹) Vgl. auch Kirrmann u. Rambaud, Compt. rend. Acad. Sciences 194, 1168 [1932].

⁴⁰) Vgl. auch Madinaveitia u. Olay, Anales Soc. Española Física Quím. 31, 134 [1933].

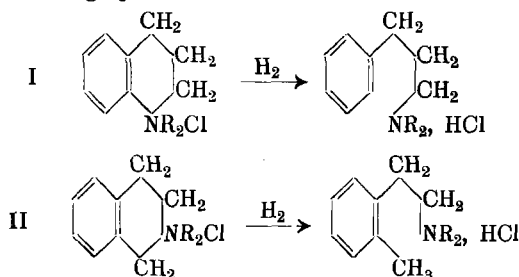
5% bei den Dinaphtholen der Gruppe des 1,4-Hydronaphthochinons steigt sie auf 75% bei Hydrojuglon und analogen Derivaten und auf 100% bei Hydronaphthazarin. Einen ähnlichen Einfluß wie die OH-Gruppe übt die Acetoxy-Gruppe aus. —

R. Delaby und R. Charonnat, Paris: „Wirkung von Jodmonochlorid auf organische Basen, insbesondere auf 8-Oxychinolin.“

In Gegenwart von Chloroform und Essigsäure gibt JCl mit 8-Oxychinolin je nach der angewandten Menge ein Mono- oder Di-chlorjodid, die bei gewöhnlicher Temperatur stabiler sind als die Perhalogenide; bei 100° verlieren sie allein Jod. In Gegenwart von Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln tritt an Stelle der Additionsreaktion Substitution ein unter Bildung von Dijodoxychinolin und vorübergehendem Freiwerden von aktivem Halogen. Anwendungsmöglichkeiten dieser Umwandlungen: Die Chlorjodide des Oxychinolins stellen wegen ihrer Stabilität Reserven für aktives Halogen dar, die in Berührung mit Wasser ein Hypojodit und besonders antiseptische Moleküle bilden. Untersuchungen über analytische Anwendungen sind im Gange. —

H. Emde, Königsberg: „Spaltung quaternärer Ammoniumverbindungen durch katalytische Hydrierung.“

Allyl- und Cinnamyl-trialkyl-ammoniumverbindungen werden in Gegenwart von Pd- oder Pt-Katalysatoren nur zu sehr kleinem Teile an der Doppelbindung hydriert. Sie zerfallen zu weitaus größerem Teile unter Hydrierung einer Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung zu Propylen bzw. Phenylpropylen und tertiärem Amin. Analog werden Phenyl- und Benzyl-trialkyl-ammoniumverbindungen katalytisch zu Benzol bzw. Toluol und tertiärem Amin aufgespalten, aber Phenäthyl- und Phenopropyl-ammoniumverbindungen sind diesem Abbau nicht zugänglich. Tetrahydro-chinoliniumverbindungen werden bei der katalytischen Hydrierung nach I, Tetrahydro-isochinoliniumverbindungen nach II aufgespalten.



Achmatowicz hat die katalytische Methode von Emde auf den Abbau der quaternären Ammoniumsalze von Strychnin, Strychnidin, Brucin und Brucidin angewandt. Der beobachtete Verlauf des Abbaus steht mit den Untersuchungen von Emde und mit der Auffassung von Robinson, daß Strychnin den Allylaminotypus besitzt, in Einklang. —

G. Charrier und E. Ghigi, Bologna: „Konstitution des Monochlorbenzanthrone, das durch direkte Chlorierung von Benzanthon erhalten worden ist.“ —

O. Fernández und Frl. Castillo, Madrid: „Wirkung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazins auf die CO-Gruppe unter Bildung gefärbter, schwer löslicher Hydrazone.“

Nach Untersuchungen an Campher übt die Einführung von Gruppen (COOH, SO₃H, CN, NH₂, Br) in der Nachbarschaft des Carbonyls einen deutlichen Einfluß auf die Hydrazonbildung aus. —

M. Betti, Bologna: „Brom elektronegativer als Chlor in einigen organischen Verbindungen.“

Bei o-Chlor- und o-Brom-benzoesäure, α-Chlor- und α-Brom-zimtsäure, β-Chlor- und β-Brom-zimtsäure u. a. ist die bromsubstituierte Säure energischer als die chloresubstituierte, nicht aber z. B. bei den m- und p-halogen-substituierten Säuren. Diese Anomalie zeigt sich auch bei Betrachtung der polarimetrischen Daten von Derivaten der den Säuren entsprechenden Aldehyde⁴¹⁾. —

⁴¹⁾ Vgl. Helv. chim. Acta 15, 1330 [1932].

⁴²⁾ Vgl. Fernández u. Mitarb., Anales Soc. Española Física Quím. 30, 37 [1932].

⁴³⁾ Vgl. Betti u. Pratesi, Rend. Acad. Linc. Roma (6) 15, 509 [1932].

W. Kuhn, Karlsruhe: „Absolute Konfiguration optisch aktiver Stoffe.“

Bei einer Reihe von optisch aktiven Stoffen, wie Glycerinaldehyd, anorganischen Komplexverbindungen (Trioxalatokalium-kobaltat: [Co(Ox)₃]K₃ oder Triäthylendiamin-kobaltbromid: [Co(en)₃]Br₃) und 6,6'-Dinitro-diphenylsäure, können auf Grund neuerer Vorstellungen über das modellmäßige Zustandekommen des Drehungsvermögens aktiver Verbindungen Angaben über die absolute Konfiguration gemacht werden. Die Voraussetzungen, welche eine Bestimmung der absoluten Konfiguration und eine Abschätzung der Zuverlässigkeit derselben ermöglichen, sind teilweise theoretischer, teilweise experimenteller Art; sie liegen am klarsten bei den anorganischen Komplexverbindungen. Für das Zustandekommen der optischen Drehung ist wesentlich, daß das einer Absorptionsbande des Moleküls entsprechende schwingende Streumoment nicht an einem Punkte des Moleküls lokalisiert bleibt, sondern in charakteristischer Weise auf einen größeren Teil des Moleküls übergreift. Dieses Übergreifen wird durch die im Molekül wirkenden Koppelungskräfte vermittelt, von deren Abschätzung das Ergebnis der theoretischen Betrachtung abhängt. Als Grundlage für die Beschreibung dieses Übergreifens wird die Polarisierbarkeit der einzelnen Molekülteile als maßgebend betrachtet und gezeigt, daß diese Annahme mit den bei Beobachtung von Lichtstreuung und Kerr-Effekt erhaltenen Ergebnissen in Einklang ist. —

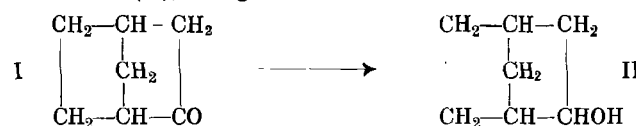
G. Dupont, Paris: „Das Raman-Spektrum bei der Analyse und Untersuchung der Terpenverbindungen.“

Der Raman-Effekt wurde zur Charakterisierung von ätherischen Ölen und ihren Verunreinigungen angewandt. Borneol und Isoborneol können durch die Raman-Spektren unterschieden werden, eine Aufgabe, die bisher mit optischen Mitteln nicht lösbar war. —

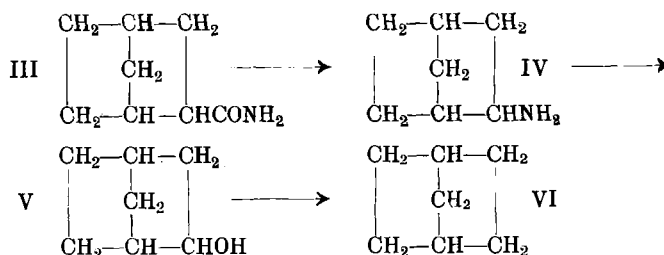
R. Lespiau, Paris: „Synthesen des Mannits, Dulcits und Allodulcits.“ — E. Votoček, Prag: „Über die Glucosylalkylamine.“ — G. Mignonac, Toulouse: „Über die katalytische Hydrierung durch reduziertes Nickel.“ — F. Barrio, Madrid: „Eine Nomenklatur der Stickstoffverbindungen, vom Wort Stickstoff abgeleitet.“ —

G. Komppa, Helsinki: „Studien in der Norcamphergruppe.“

In Fortsetzung der Arbeiten von Komppa und Hintikka^{45a)}, wurde gemeinsam mit S. Beckmann Norcampher (I) durch katalytische Reduktion in den entsprechenden Alkohol, das α-Norborneol (II), übergeführt.



Dagegen wurde das diastereomere β-Norborneol (V) durch Hofmannschen Abbau des Bicyclo-(1,2,2)-heptan-carbonsäure-(2)-amids (III) zum Norbornylamin (IV) und Behandlung desamins mit salpetriger Säure erhalten. Die beiden isomeren Norborneole unterscheiden sich recht wesentlich in ihren Eigenschaften (z. B. die Schmp. 127–128° und 149–150°). Das β-Norbornylamin ist gleichfalls fest und besitzt einen charakteristischen Geruch nach gekochten Krebschalen und Ammoniak.



Durch Überführung des β-Norborneols in das Chlorid und dessen Reduktion mit Natrium und Alkohol gewannen wir den

⁴⁴⁾ Vgl. Vortrag in der Dtsch. chem. Ges., 12. 3. 1934.

⁴⁵⁾ Vgl. auch Lespiau u. Wiemann, Bull. Soc. chim. France (4) 53/54, 1107 [1933].

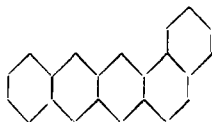
^{45a)} Ann. Acad. Scient. Fenn. A. 10, Nr. 22 [1918]; Chem. Ztrbl. 1918, II, 360.

tionierten Kristallisation, Destillation und Sublimation nicht. Im Hinblick auf die geringen Kenntnisse über die Zusammensetzung der höher siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers, die besonders im Zusammenhang mit der carcinogenen und östrogenen Wirkung Beachtung verdienen, schien es wünschenswert, die Lösung dieser Aufgaben mit einer neuen Versuchsmethodik anzustreben. Nach dem Verfahren der chromatographischen Adsorptionsanalyse (M. Tswett)⁴⁸⁾ lassen sich nahe verwandte Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers, wie z. B. das pentacyclische, krebserregende 1,2-Benzpyren von anderen pentacyclischen, unwirksamen Kohlenwasserstoffen abtrennen; vor allem gelingt die Abtrennung und Isolierung von farbigen Kohlenwasserstoffen (Chrysogenen), die den höher siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers in minimalen Mengen beigemischt sind. Die gelbe Farbe des technischen Anthracens wird seit langem auf einen Gehalt an „Chrysogen“ zurückgeführt, dessen Isolierung noch ausstand. Bei Adsorption einer Benzinlösung von technischem Anthracen in einer Säule von aktivem Aluminiumoxyd erhält man eine scharfe, gelbe Zone, aus der durch Eluieren mit Äther und mehrmalige Wiederholung von Adsorption und Elution ein in kupferbronze-glänzenden Blättchen kristallisierender Kohlenwasserstoff gewonnen wird. Das Chrysogen des Anthracens ist identisch mit Naphthacen (II).



(II)

Naphthacen bedingt auch die gelbe Farbe des technischen Chrysens und Picens, während diejenige des Pyrens zur Hauptsache von einem anderen Chrysogen herrührt. In den schwer löslichen Anteilen einer hochsiedenden Teerfraktion (425–464°, spez. Gew. 1,23) wurden neben Naphthacen noch zwei weitere Chrysogene nachgewiesen, von denen das eine Absorptionsbanden bei 457 und 430 mμ (in Benzol), das andere bei 497 und 447 mμ besaß. Bei ersterem handelt es sich vermutlich um 1,2-Benz-naphthacen (III).



(III)

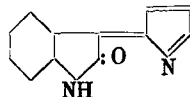
Neben den angeführten „Chrysogenen“ liegt noch eine Reihe anderer im Steinkohlenteer vor. —

P. Ruggli, Basel: „Studien über Azofarbstoffe.“

Vortr. gibt eine Zusammenfassung seiner Arbeiten über 1. die Messung der Adsorption und der Abziehbarkeit; 2. die Beziehungen zwischen Substantivität und Konstitution; 3. die Darstellung neuer Klassen von Azofarbstoffen, besonders o-Disazofarbstoffe, o,o'-Trisazofarbstoffe und peri-Disazofarbstoffe, sowie neuer Zwischenprodukte zur Darstellung von Azofarbstoffen. —

Di Pietro, Tratesi: „Chemische und spektrographische Untersuchungen über Pyrrolblau-Farbstoffe.“

Untersuchung verschiedener mono-, di-, tri- und tetraalkylierter Pyrrole bzgl. der Bildung von „Pyrrolblau“ ergibt, daß es hierzu genügt, wenn im Pyrrolkern eine einzige α-Stellung frei ist und das Pyrrol nicht am Stickstoff substituiert ist. Es werden erstmalig Pyrrolblau-Farbstoffe aus Alkylpyrrolen dargestellt, und zwar in reinem Zustande und gut kristallisiert. Bei den β-substituierten Derivaten des Isatins verschwindet die Fähigkeit zur Bildung dieser Farbstoffe. Dem Pyrrolblau wird die nachstehende Konstitution zugeschrieben:



T. Urbanski, Warschau: „Über einige neue Explosivstoffe.“

Beschreibung der Herstellung und der explosiven Eigenschaften der Salze einiger Isonitramine, die durch die

⁴⁸⁾ Vgl. auch Winterstein, Ztschr. physiol. Chem. 220, 247, 263 [1933]. Die chromatographische Analyse wurde im Rockefeller-Institut praktisch durchgeführt.

Gegenwart von —N₂O₂Me—Gruppen gekennzeichnet sind, sowie des Nitrats des Triazoäthanol. —

F. Luchsinger, Madrid: „Anwendung der Kolloidchemie auf die Reinigung von Zuckersäften. Extraktion der Saccharose.“

Darlegung der Vorteile des Teatini-Verfahrens. —

E. Ginovés, Madrid: „Das Teatini-Verfahren in der Zuckerindustrie.“ —

M. Garino, Genua: „Korrosionen der Eisenteile in den Druckverdampfern von Zuckerfabriken.“

Ursache sind die löslichen Chloride in den einzudampfen den Säften. —

I. Sorgato, Padua: „Spektrophotometrische Untersuchungen in der Zuckerindustrie.“

Die Aufgabe der Spektrophotometrie besteht darin, die verschiedenen in den Säften und Sirupen vorhandenen Gruppen von gefärbten Stoffen zu unterscheiden und ihre Bildung sowie ihr Verhalten gegenüber Adsorptionsmitteln und gegenüber der Reaktion des Mediums zu untersuchen. —

M. Toméo, Madrid: „Versuche zur Totalanalyse der Harze.“ — D. Meneghini, Padua: „Moderne Untersuchungsmethoden in der Zuckerindustrie.“ —

Fachgruppe IV.

Biologische Chemie.

Escuela de Ingenieros Industriales.

Vorsitzender: Prof. J. Giral, Madrid.

Sektion A: Reine biologische Chemie.

Vorsitzender: Prof. A. M. G. Rocasolano, Zaragoza.

C. Pi-Suñer Bayo und M. Ferrán, Barcelona: „Über Gewinnung und biologische Eigenschaften des Methylglyoxals.“

Mit der Darstellungsmethode von Riley, Morley und Friend⁴⁹⁾ wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Letale Dosis (intravenös) für das Kaninchen: 0,3 g pro Kilogramm Körpergewicht. —

L. Musajo, Bari: „Über die Xanthurensäure, eine neue Dioxychinolin-carbonsäure, die in Rattenharn nach Hyperprotein-diät isoliert wurde.“

Die in solchem Harn auf Zusatz einiger Tropfen Ferro-sulfatlösung eintretende intensive Grünfärbung rührt von einer neuen Dioxychinolin-carbonsäure, C₁₀H₇O₄N, her, für die der Name „Xanthurensäure“ vorgeschlagen wird. —

L. Lemmel, Madrid: „Untersuchung über einige Phenol-derivate des Lignins.“

In Fortsetzung früherer Arbeiten werden jetzt das alkalilösliche o-, m- und p-Kresollignin und die entsprechenden alkalilöslichen, aber durch Alkali verseifbaren Acetyl-derivate dargestellt. Die analytischen Daten für diese Substanzen machen die Existenz eines Grundkörpers der Formel



wahrscheinlich. —

G. Gallas und F. Martínez Simancas, Granada: „Über die Herstellung von Ephedrin.“

Die Kondensation aromatischer Aldehyde mit Nitroderivaten kann wahrscheinlich zur Synthese von dem Ephedrin analogen Körpern dienen. —

E. Bartow, Iowa: „Glutaminsäure.“

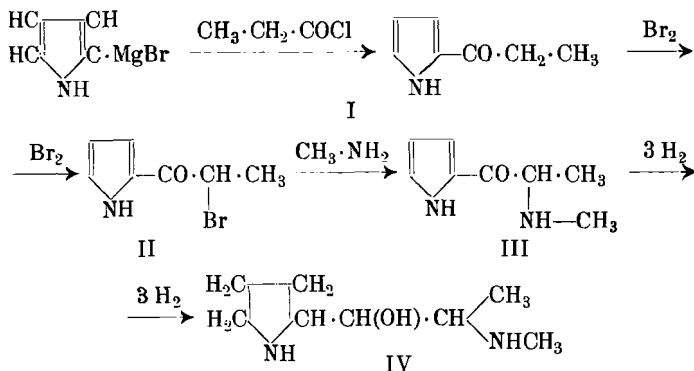
Glutaminsäure wird am besten aus Weizenstärke, Maisgluten der Maisstärkefabrikation und aus den Melassen oder besser den Steffens-Rückständen bei der Rübenzuckerfabrikation erhalten. Zur Zersetzung des Proteinmaterials wird zweckmäßig kurze Zeit mit verdünnter Säure im Autoklaven erhitzt. Das Proteinmaterial von Weizen und Mais wird mit Wasser und HCl auf eine Säurekonzentration von etwa 2-n. gebracht; nach dem Erhitzen und Abfiltrieren der gebildeten Huminstoffe kann Glutaminsäurechlorhydrat durch Verdampfen des Wassers bis zur beginnenden Kristallisation, Glutaminsäure durch direkte Neutralisation mit Natriumcarbonat erhalten werden. Die Steffens-Rückstände werden auf ein spez. Gewicht über 1,4 kon-

⁴⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 1875.

zentriert, mit HCl gekocht, filtriert, im Autoklaven auf die einem Druck von 40 lbs. entsprechende Temperatur erhitzt, filtriert und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Der Glutaminsäuregehalt der Steffens-Rückstände schwankt bei Zuckerfabriken in verschiedenen Teilen der Vereinigten Staaten beträchtlich. —

Qu. Mingoa, Pavia: „Über die Synthese des Pyrrolidinephredins.“

Die Synthese des inaktiven Pyrrolidinephredins (IV) erfolgt auf nachstehendem Wege über die bisher unbekannten Zwischenprodukte II und III:



G. Devoto, Mailand: „Die Struktur der Aminosäuren in wässriger Lösung. (Zusammenfassung der Ergebnisse von DE-Messungen).“⁵⁰⁾ —

K. Freudenberg, Heidelberg: „Beiträge zur Chemie des Insulins.“⁵¹⁾

Die Bereitung eines physiologisch unwirksamen Acetylderivates und die Regenerierung der Wirksamkeit durch Entacetylierung gehen unter Bedingungen vor sich, die an die Acetylierung und Entacetylierung von Phenolgruppen erinnern. Solche liegen im Tyrosin des Insulins vor. Aminogruppen spielen bei diesem Vorgang keine Rolle. Inaktivierung durch Formaldehyd und Regenerierung lassen auf die Beteiligung von NH_2 - oder NH -Gruppen schließen. Englische Forscher haben mit Alkohol und Mineralsäure in der Kälte inaktiviert und durch Alkali regeneriert. Diazomethan wirkt ebenso. Offenbar liegt freies Carboxyl vor. Besonders wichtig ist die Schädigung des Insulins durch S-H-Verbindungen⁵²⁾. Offenbar sind an die in die Eiweißkette eingebauten Cysteinmoleküle freie Cysteinmoleküle oder ähnliche Substanzen in S-S-Bindung angehängt. Alkali bewirkt irreversible Schädigung unter gleichzeitiger Abspaltung sehr kleiner Mengen Ammoniak. Jodessigsäure zerstört die Wirkung, was auf freie S-H-Gruppen neben S-S-Bindung hinweist. Pepsin, Papain, Trypsin-kinase und Kathepsin schädigen, Trypsin ohne Kinase, Aminopolypeptidase und Dipeptidase bewirken weder hydrolytischen Abbau noch Schädigung der Wirksamkeit. Die Eigenschaften des Insulins sind am besten erklärt, wenn man in der Hauptmenge des Proteinmoleküls eine zwar notwendige, aber in gewissen Grenzen variationsfähige Trägersubstanz erblickt, in der sich spezielle Anordnungen aus der Gruppe der Aminosäuren befinden, deren Veränderung zur Unwirksamkeit führt. —

H. Fischer und Spielberger, München: „Teilsynthese des Chlorophyllids a.“⁵³⁾

Durch Einwirkung von mit Äthylalkohol versetzter Grignard-Lösung gelingt es, in Methyl- und Äthylphosphorbid Magnesium komplex einzuführen unter Bildung von kristallisiertem Chlorophyllid a. Die Phasenprobe ist positiv, und das Präparat erweist sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem mit Hilfe von Chlorophyllase auf biologischem Wege gewonnenen Chlorophyllid, nur daß bei der chemischen Methode direkt die reine a-Komponente resultiert, während bei der

biologischen Methode die Trennung der Chlorophyllide durchgeführt werden muß. —

G. Quagliariello, Neapel: „Untersuchungen über die biologische Oxydation der höheren Fettsäuren.“

Bei der Dehydrierung der höheren Fettsäuren unter der Wirkung der in der Galle, in Leberextrakten und im Fettgewebe vorkommenden Dehydrogenase⁵⁴⁾ tritt die ungesättigte Bindung wahrscheinlich in α, β -Stellung auf, weil die Extrakte bei α, β -ungesättigten Säuren inaktiv sind. Die Dehydrogenase katalysiert wahrscheinlich nur diese erste Stufe des biologischen Abbaus. Bei Gegenwart von überlebenden Leberschnitten werden dagegen auch α, β -ungesättigte Säuren oxydiert, indem diese vielleicht durch eine in den Leberzellen enthaltene, bei der Herstellung der Extrakte zerstörte Hydrazinase in β -Oxysäuren umgewandelt und diese dann zu Ketosäuren dehydriert werden. Die Dehydrogenase wirkt nur auf die höheren Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Ölsäure), nicht auf die niederen Fettsäuren (Buttersäure) und auch nicht auf die entsprechenden Ester. —

F. Bottazzi, Rom: „Untersuchungen über einige pflanzliche Proteine.“ — F. F. Nord, Berlin: „Die Kryolyse und ihre Beziehung zur Biochemie.“⁵⁵⁾ — H. von Euler, Stockholm: „Über Flavine-enzyme.“ —

C. N. Ionesco, Bukarest: „Beitrag zum Studium einiger Enzymgleichgewichte.“

Die unter der Annahme, daß bei der Synthese des β -Methylglucosids Emulsin nur auf das β -Isomere der Glucose reagiert, berechneten Gleichgewichtskonstanten der Endkonzentrationen, bezogen auf β -Glucose, geben streng konstante Werte. Der auf die Gesamtglucose bezogene Mittelwert der Konstanten beträgt 0,25.

C. Serono und A. Cruto, Rom: „Über die photoaktiven Emanationen einiger bestrahlter organischer Substanzen.“ — G. Gallas und M. L. Rodríguez, Granada: „Über Histidin und Derivate.“ — Battagay, Mülhausen (Elsaß): „Die Anthrachinonylguanidine.“ —

Sektion B: Angewandte biologische Chemie.

Vorsitzender: Prof. T. Hernando, Madrid.

C. Schöpf, Darmstadt: „Zur Frage der Biogenese der Naturstoffe. Alkaloidsynthese unter physiologischen Bedingungen.“⁵⁶⁾

Ausgehend von der von Schöpf und Lehmann (1932) unter physiologischen Bedingungen durchgeführten Synthese des Chinidins und α -n-Amylchinolins, ergeben sich Hypothesen über die Biogenese der Angostura-Alkaloide und des Peganins, die o-Aminobenzaldehyd und zum Teil o-Aminobenzoylessigsäure als Ausgangsmaterial fordern. Die Robinsonsche Tropinon- und Pseudopelletierin-Synthese vollzieht sich im physiologischen pH-Bereich besonders glatt unter spontaner Decarboxylierung. Aus Benzoylessigsäure, Methylamin und Glutardialdehyd wird in besonders guter Ausbeute bei pH 4 Lobelanin, mit Succindialdehyd analog das in der Natur noch nicht aufgefundene nächst niedere Ringhomologe des Lobelanins erhalten. Die unter physiologischen Bedingungen rasch verlaufende Kondensation zwischen Aldehyden und β -Ketosäuren führt bei der Verwendung von Benzaldehyd, Acetessig-, Benzoylessig- und Acetondicarbonsäure unter spontaner Decarboxylierung zu den entsprechenden Oxyketonen. Mit Oxyessigsäure wird dagegen die ungesättigte Benzaldehydbrenztraubensäure erhalten. In der Reihe: Benzaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Protocatechualdehyd nimmt die Kondensationsfähigkeit der Carbonylgruppe sehr stark ab; Acetophenon kondensiert sich in neutraler Lösung nicht mehr mit β -Ketosäuren. Wahrscheinlich spielt auch die Aldolkondensation zwischen zwei Aldehyden bei Biosynthesen eine Rolle, indem z. B. Lupinin aus einem Mol des vom Lysin ableitbaren o-Aminoaldehyds und einem Mol Glutardialdehyd durch Aldehydammoniakbildung, Aldolkondensation und nachfolgende Reduktion gebildet wird. Analoge Betrachtungen gelten für Spartein, Cytisin und verwandte Alkaloide. —

⁵⁴⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6) 16, 387, 552 [1932].

⁵⁵⁾ Vgl. auch Chemiker-Ztg. 58, 327, 347 [1934].

⁵⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 128 [1934].

⁵⁰⁾ Vgl. auch Gazz. chim. Ital. 64, 76 [1934], und frühere Veröffentlichungen daselbst; Ztschr. physiol. Chem. 222, 227 [1933].

⁵¹⁾ Vgl. auch Freudenberg u. Eger, Ztschr. physiol. Chem. 213, 226 [1932]. Freudenberg, Weiß u. Eichel, ebenda 213, 248 [1932]. Freudenberg, Weiß u. Eger, Naturwiss. 20, 658 [1932].

⁵²⁾ Vgl. Wintersteiner, Journ. biol. Chemistry 102, 473 [1933].

⁵³⁾ Inzwischen erschienen in LIEBIGS Ann. 510, 156 [1934].

P. E. Verkade und J. van der Lee, Rotterdam: „*Neue Untersuchungen über den Fettstoffwechsel*“^{56a)}.“

Die Ausscheidung von Dicarbonsäure (Diacidurie) im Harn nach Verabreichung einfacher gesättigter Triglyceride an gesunde Versuchspersonen⁵⁷⁾ ist bei Triundecylin und Tricaprin am größten und nimmt beim Absteigen in der homologen Reihe ab; auch nach Zufuhr der höheren Triglyceride findet keine Dicarbonsäureausscheidung statt. Nach Zufuhr von Triundecylin finden sich im Harn neben Undecandisäure sehr kleine Mengen Azelainsäure und Pimelinsäure; nach Zufuhr von Tricaprin konnten sehr kleine Mengen Suberinsäure und Adipinsäure nachgewiesen werden. Ein neuer Weg des Abbaus der ungesättigten Fettsäuren im menschlichen Körper ist aufgefunden: Durch ω -Oxydation werden die entsprechenden Dicarbonsäuren gebildet, die dann durch zweiseitige β -Oxydation über niedrigere Dicarbonsäuren weiter abgebaut werden. Bernsteinsäure spielt so im Fettstoffwechsel eine wichtige Rolle, und die Bedeutung der Succinoxidase im menschlichen Körper wird verständlich. Ungesättigte Säuren werden durch Angriff an der Stelle der Doppelbindung abgebaut.

G. Rossi, Bologna: „*Über den Einfluß einiger Stoffe auf die Entwicklung von Aspergillus niger und seinen Gehalt an Stickstoffverbindungen*.“

Zusatz von Asparagin und Chininchlorhydrat zum Kulturmedium begünstigt die Entwicklung des Aspergillus niger und die Bildung von Stickstoffverbindungen. Strychninchlorhydrat übt in kleinsten Konzentrationen eine ungünstige, bei höheren Konzentrationen eine günstige Entwicklung auf die Schimmelentwicklung aus; die Bildung von Stickstoffverbindungen wird durch kleine Konzentrationen begünstigt, durch große verhindert. —

A. Pi-Suñer und M. Ferran, Barcelona, „*Kommt Methylglyoxal in einigen Urinen vor?*“

Die Gegenwart von Methylglyoxal wird erneut⁵⁸⁾ bestätigt. —

E. Mameli, Padua: „*Wirkung des bestrahlten Cholesterins, Lysocithins und Lecithins auf die alkoholische Gärung*“⁵⁹⁾. —

M. Giordani, Rom: „*Citronensäuregärung*“⁶⁰⁾. —

Das Problem der Citronensäureherstellung aus Zuckern mit Hilfe von Aspergillus niger besteht darin, die Milieufaktoren so festzulegen, daß alle Arten von Aspergillus niger jedweder Herkunft zu Citronensäureproduzenten werden können. 1. Die Art des Einbringens der Sporen in die Lösung hat großen Einfluß auf die Eigenschaften des entwickelten Schimmelpilzes; das System des längeren Einlegens in Wasser oder andere Lösungen gibt die besten Resultate. 2. Die Züchtungen auf invertzuckerhaltigen Medien sind den auf Saccharoselösungen erhaltenen überlegen. 3. Fe übt in der Phase der Citronensäurebildung einen ungünstigen Einfluß aus. Bei Beachtung dieser Bedingungen können Ausbeuten von 50–60% an Citronensäure, bezogen auf den verbrauchten Zucker, erzielt werden. —

L. Casale, Asti: „*Gärungsversuche bei niedriger Temperatur*.“

Bei niedriger Temperatur hergestellte Weine zeigten höhere Alkoholausbeute, geringere Acidität, geringeren Eisen-, Glycerin- und Ester-Gehalt, weniger intensive Färbung, aber größere Klarheit und Stabilität und einen feineren und frischeren Duft. —

L. Casale, Asti: „*Die Fällung des Ferriphosphats im Wein*.“ —

J. A. Collazo, I. Torres und J. Sánchez Rodríguez, Madrid: „*Vitamin A und Cholesterinstoffwechsel*.“

Das reine Vitamin A bewirkt eine erhebliche Steigerung des Blutcholesterins und erhöht dessen Fixierung in Leber, Nebennierenrinde usw., vor allem aber im Gehirn. —

J. A. Collazo und A. Santos Ruiz, Madrid: „*Beziehungen des Vitamins D und des Parathormons im Calcium- und Phosphormetabolismus*.“ —

L. Randoín und R. Netter, Paris: „*Untersuchungen über die fettlöslichen Wachstumsvitamine*.“

Die Frage der fettlöslichen Vitamine ist viel komplizierter, als bisher angenommen wurde. Bei Untersuchungen über die Wirkungsweise eines Vitamins sind Natur und Mengenverhältnis jedes der Bestandteile der Diät zu berücksichtigen. —

F. Micheel, Göttingen: „*Über das Vitamin C₆₁*.“ —

M. A. Macheboeuf und J. Dieryck, Paris: „*Extraktion und Reinigung eines Haptens des Tuberkelbazillus*.“ —

C. Gorini, Mailand: „*Die Verbreitung der Mikrobenc hymase*.“ —

A. K. Balls und W. S. Hale, Washington: „*Über das Dunkelwerden von Äpfeln*.“

Bei dem Dunkelwerden des frisch geschnittenen Gewebes spielt wahrscheinlich Peroxydase eine Rolle. Durch Adsorption mit Tierkohle, anschließende Extraktion der Kohle mit trockenem Äther und schließlich mit Aceton zur Entfernung des Chromogens wurde aus Apfelsaft eine phenolische Substanz isoliert. Die chromogene Substanz wird durch Peroxydase und Wasserstoffperoxyd leicht zu einem Pigment oxydiert, das dasselbe Absorptionsspektrum zeigt wie das dunkelnde Gewebe. —

J. A. Collazo und I. Torres, Madrid: „*Die normale Milchsäure des Blutes beim Menschen*.“ —

J. A. Collazo und J. Barbudo, Madrid: „*Intermediärer Kohlenhydratstoffwechsel bei Diabetes*.“ —

G. Marañón, J. A. Collazo und I. Torres, Madrid: „*Hormonale Regulierung des Cholesterins*.“ —

St. J. von Przylecki, Warschau: „*Über Verbindungen zwischen Glykogen und anderen Zellbestandteilen*.“ —

J. A. Collazo und A. Sánchez Rodríguez, Madrid: „*Hypervitaminose D und A*.“ —

A. Zlataroff, Sofia: „*Die Aktivierung der Samenkeimung durch chemische Agenzien*.“ —

A. Bernardi und M. A. Schwarz, Bologna: „*Der Eisengehalt der Aschen von Brust- und Schenkelmuskeln einiger Vögel*.“ —

R. Fabre, Paris: „*Über die Placenta-Permeabilität für verschiedene organische Verbindungen*.“ —

A. Cruto, Rom: „*Untersuchung über Absorption und Eliminierung des Calciums auf intestinale Wege*.“ —

G. Bertrand, Paris: „*Der relative Bedarf der Pflanzen an Stickstoff und Schwefel*.“ —

O. Meyerhof, Heidelberg: „*Über neu aufgefundene Zwischenprodukte und ein neues Schema der alkoholischen Gärung*“⁶¹⁾. —

A. Ercoli, Mailand: „*Über einige neue Ester des Cholins*.“ —

M. Polonowski, Lille: „*Der Chromsäureindex in der Biochemie. Anwendung auf die Untersuchung der Zuckerbestandteile des Frauenmilchserums*.“ —

F. Rogozinski und Z. Glówcinski, Krakau: „*Über die experimentelle Rachitis. Der Einfluß von Magnesiumsalzen*.“ —

Fachgruppe V.

Analytische Chemie.

Escuela de Ingenieros de Minas.

Vorsitzender: Prof. A. del Campo, Madrid.

Sektion A: Reine analytische Chemie.

Effektiver Vorsitzender: Prof. Menendez Puget, Madrid.

Ehrenvorsitzende: Prof. Huybrechts, Lüttich; Prof.

Kahane, Paris; Prof. Sborgi, Parma; Prof. van

Nieuwenburg, Delft; Prof. Hahn, Paris; Prof.

Gilchrist, Washington; Prof. Somiya, Tokyo; Prof.

Karaoglanow, Sofia.

R. Gilchrist und E. Wichers, Washington: „*Ein neues System der analytischen Chemie für die Platinmetalle*.“

Fällung mit NH_4Cl , Schmelzen mit Pyrosulfat und Extraktion von Metallgemischen mit Säuren ist gänzlich vermieden. Pd, Rh und Ir werden zusammen von Pt durch kontrollierte hydrolytische Fällung getrennt. RuO_4 wird aus saurer Lösung in Gegenwart von NaBrO_3 destilliert. OsO_4 wird statt in Alkalilösung in SO_2 -haltiger HCl aufgefangen. Os und Ru werden durch Fällung ihrer Hydroxyde aus ursprünglich saurer Lösung bestimmt. Trennung von Os und Ir durch Reduktion des ersteren mit TiCl_3 ⁶²⁾. Bestimmung des Ir durch Fällung

⁶¹⁾ Die Arbeit erscheint in kurzem in der Ztschr. physiol. Chem. ⁶²⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 153 [1934].

⁶³⁾ Vgl. auch Gilchrist, Bur. Standards J. Res. 9, 547 [1932].

^{56a)} Vgl. dazu auch Skraup, diese Ztschr. 47, 274 [1934].

⁵⁷⁾ Vgl. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. 36, 314 [1933]. ⁵⁸⁾ Vgl. Biochem. Ztschr. 256, 241 [1932].

⁵⁹⁾ Vgl. Gazz. chim. ind. appl. 15, 161 [1933].

⁶⁰⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 45, 566 [1932].

und direktes Glühen des Hydroxyds. Eine einfache Methode zur Kontrolle der hydrolytischen Reaktionen mittels Indikatoren wird angegeben. —

E. Kahane, Paris: „*Neuere Anwendungsgebiete des Oxydationsvermögens der Perchlorsäure in der analytischen Chemie*“.⁶⁴⁾ —

C. J. van Nieuwenburg, Delft: „*Internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet der modernen qualitativen Analyse*.“

Die Anwendung vieler neuer, meist organischer Reagenzien ist aus verschiedenen Gründen relativ beschränkt geblieben, trotzdem einige einen erheblichen Fortschritt bedeuten. Es wird vorgeschlagen, daß die Union intern. de Chimie eine internationale Kommission einsetzt, die laufende Berichte über den praktischen Wert von Neuheiten herausbringt und in ihrem ersten Bericht einen gedrängten Überblick über das auf diesem Gebiet Vorhandene gibt. —

Takayuki Somiya, Tokyo: „*Anwendung der Neonglimmlampe und der CuO-photoelektrischen Zelle auf die volumetrische Analyse (photometrische Analyse)*“.⁶⁵⁾

Beispiel: Titration von Vd in Spezialstählen mit KMnO_4 in Gegenwart großer Mengen Co- und Cr-Ionen. —

F. González, Madrid: „*Die photoelektrische Zelle in der chemischen Analyse*.“ — J. Clavera und F. Moreno Martín, Granada: „*Neues Pyknometer hoher Präzision*.“ —

J. Guzmán, Madrid: „*Elektroanalyse ohne äußere Stromquelle durch innere Elektrolyse*.“ — J. Guzmán und A. Sarrabia, Madrid: „*Elektroanalyse und Makroelektroanalyse des Kupfers mit drei Elektroden*.“ — J. Guzmán und G. García, Madrid: „*Elektroanalyse und Makroelektroanalyse des Nickels mit drei Elektroden*.“ — J. Guzmán und L. Quintero, Madrid: „*Elektroanalyse und Makroelektroanalyse des Silbers mit drei Elektroden*.“ — J. Guzmán und J. Sanz D'Anglada, Madrid: „*Elektroanalyse und Makroelektroanalyse des Zinks mit drei Elektroden*.“ — J. Guzmán und A. Ara, Madrid: „*Neue Technik bei elektrometrischen Bestimmungen auf Grund des Potentialsprunges*.“ — J. Guzmán und A. Rancano, Madrid: „*Neue Technik für elektrometrische Bestimmungen durch Depolarimetrie*“.⁶⁶⁾ —

Z. Karaoglanow und M. Michow, Sofia: „*Über die quantitative Trennung des Bleis von anderen Kationen nach dem Chromatverfahren*.“

Das Chromatverfahren zur Bestimmung des Pb liefert bei der quantitativen Trennung des Pb von Cu, Ag, Ni, Zn, Ca, Sr, Ba, Mn, Cd, Al und FeIII ebenfalls gute Resultate. Für diesen Zweck muß Pb mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung langsam, unter Umrühren und Sieden und in Gegenwart von HNO_3 gefällt werden. Im Filtrat vom PbCrO_4 kann Cu als CuCNS , Ag als AgCl , Ni als Dimethylglyoxim (aus weinsaurer Lösung), Ca als CaO und Ba als Sulfat bestimmt werden. Die Methode liefert durchaus zuverlässige Resultate. —

T. Gaspar⁶⁷⁾, La Laguna: „*Trennung des Calciums vom Strontium und Barium*.“

Ca wird mit Rb-Ferrocyanür in wäßriger Lösung oder durch $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und Lösungen von Rb- oder Cs-Nitrat gefällt. Danach werden Ba und Sr nach bekannten Methoden oder mit Ti -Acetat in Gegenwart von Natriumferrocyanür getrennt, wobei $\text{Ti}_2\text{BaFe}(\text{CN})_6$ ausfällt und Sr in Lösung bleibt.

Nachweis von Mg, Rb und Cs. Ein Teil des Filtrats von der früheren Gruppe wird mit $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ behandelt; Auftreten eines Niederschlages zeigt die Gegenwart von Mg und Rb oder Cs an. Unterscheidung des Rb und Cs mit Hilfe von $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, Ammonsalz und Ammoniak, das in der Kälte Cs und in der Wärme Rb fällt.

Nachweis der Ionen K, Na und Li. Nach Entfernung von Mg (mit Barytwasser), Rb und Cs (mit verdünnter $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung) wird K mit $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ in alkoholischem Medium mit oder ohne Anwendung von CoCl_2 nachgewiesen.

⁶⁴⁾ Vgl. Bull. Soc. chim. France (4) 53, 95 [1933], Compt. rend. Acad. Sciences 198, 372 [1934] und frühere Veröffentlichungen.

⁶⁵⁾ Vgl. auch Takayuki Somiya u. Shinzaburo Shiraishi, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 33, 300 [1930].

⁶⁶⁾ Die Methoden von Guzmán u. Mitarbeitern wurden im Rockefeller-Institut praktisch vorgeführt.

⁶⁷⁾ Vgl. auch Anales Soc. Española Física Quím. 30, 398 [1933].

Nach Entfernung des K und des überschüssigen $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ wird in einem Teil des Filtrats Na mit dem Reagens von Diaz de Rada (Li-Ferrocyanür), im anderen Li mit dem Reagens des Votr⁶⁸⁾ nachgewiesen. —

P. Burgos Peña, Madrid: „*Calciumferrocyanid als Reagens auf Kaliumsalze*.“

Anwendung der Methode von Gaspar mit guten Ergebnissen. —

A. del Campo und F. Sierra, Madrid: „*Neue analytische Bestimmungen mit fluoreszierendem Indikator*.“

Die Existenz der hydrolytischen Adsorption führte zu neuen volumetrischen Fällungsanalysen unter Benutzung von Umbelliferon als fluoreszierendem Indikator. Alle die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Messungen beeinflussenden Faktoren lassen schließen, daß diese den volumetrischen Analysen mit Adsorptionsindikator zuzurechnen sind. Beispiele: Bestimmungen von Pb mit Na-Orthowolframat und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ als Fällungsmittel. —

F. Raurich, Madrid: „*Dinatrium-ferro-triacetondiammin-tetracyanür und Dinatrium-ferro-ammon-diacetonammin-tetracyanür als Bestandteile der Färbung, die das Aceton bei den Reaktionen Rothera, Engfeldt und Raurich hervorruft*.“ —

Beschlüsse.

Auf Vorschlag von Prof. Van Nieuwenburg wird beschlossen, daß die Union Intern. de Chimie sorgfältig die Möglichkeit und Zweckmäßigkeit der Schaffung einer der Union angehörenden internationalen Kommission prüft, die sich mit den modernen Reagenzien der qualitativen Analyse beschäftigt und periodisch kritische Berichte und Zusammenstellungen über das auf diesem Gebiet Erschienene herausgibt.

Sektion B: Angewandte analytische Chemie.

Effektiver Vorsitzender: P. Herce, Madrid.

Ehrenvorsitzende: Prof. Coste, London; Prof. Lepierre, Lissabon; Prof. Fachini, Mailand; Prof. Margailan, Marseille.

S. Piña de Rubies und J. Doetch, Madrid: „*Quantitative Spektralanalyse von spanischem Bleiglanz*.“

Nachweis und Bestimmung einer großen Anzahl von Elementen, die z. T. bei Bleiglanzanalysen bisher nicht erwähnt worden sind. —

J. Dorronsorro und F. Moreno Martín, Granada: „*Über ein Meteoreisen der Provinz Granada*.“ —

J. Marcilla, Madrid: „*Über die Charakterisierung von Weinen durch die chemische Analyse*.“

Das vom „Fundacion Nacional para el fomento de las investigaciones y ensayos de reformas“ geschaffene Zentralinstitut für Weinuntersuchungen arbeitet gegenwärtig an der Auswahl und Vervollkommnung der Methoden und des Analysenganges für spanische Weine im Hinblick auf ihre Charakterisierung, das Studium der Wirkung der Mikrobenflora u. a. Die zur Zeit empfehlenswertesten Methoden werden zusammengestellt. —

E. Chauvenet, P. Avrard und J. Boulanger, Paris: „*Über die Bestimmung von Bariumsulfat und freier Kieselsäure in Eisenmineralien*.“

Durch Chlorierung werden alle Bestandteile mit Ausnahme der freien Kieselsäure in Chloride übergeführt, von denen viele flüchtig sind. BaCl_2 bleibt zurück und wird in der Flüssigkeit bestimmt, die außerdem einen Teil des Ca und Mg enthält. —

P. de Cori, Mailand: „*Über die Anwendung von metallischem Calcium in der Gasanalyse*.“

Untersuchungen im Hinblick auf die Verwendung von Ca bei der Analyse von Naturgasen zum Nachweis der Edelgase ergaben, daß die Aufnahme von CH_4 bei 400–500° fast Null ist, während sie bei 650° ziemlich regelmäßig, aber für die praktische Anwendung zu langsam erfolgt. Die Aufnahme von CO_2 tritt praktisch oberhalb 800° ein. Bei Ca, das durch Alkalimetall aktiviert ist, läßt sich die Aufnahme von Stickstoff bei etwa 400° erreichen. In Gemischen von Methan mit 50% N_2 ist die gesamte bei 400° aufgenommene Menge CH_4 größer als die in gleicher Zeit bei reinem CH_4 aufgenommene. Die Absorptionsgeschwindigkeit von CH_4 durch Calciumnitrid

⁶⁸⁾ Ann. Chim. analyt. appl. (2) 15, 193 [1933].

ist bei etwa 400° ziemlich beträchtlich; desgl. auch die Aufnahme von O₂ und CO₂ bei 500–550°. Sehr bemerkenswert ist ferner die Geschwindigkeit der Aufnahme von H₂ bei 380°. Durch Anwendung einer Mischung von Ca und Calciumnitrid oder auch — bei N₂-reichen Gasen — von Ca allein kann man also bei 450–500° die vollständige und ziemlich rasche Absorption von H₂, N₂, CH₄ und O₂ enthaltenden Gasgemischen bewerkstelligen, während bei Gegenwart von CO₂ die Temperatur auf 600° erhöht werden muß. —

M. Javillier und J. Lavollay, Paris: „Über die Bestimmung des Magnesiums nach der 8-Oxy-chinolin-Methode im Hinblick auf biochemische und landwirtschaftliche Untersuchungen.“

Die bekannten Verfahren werden unter Benutzung der Löslichkeit der Verbindung des 8-Oxy-chinolins mit FeIII, Al, Zn, Mn, Cu und der Unlöslichkeit der Mg-Verbindung in kochendem ammoniakalischen Alkohol modifiziert. —

L. Menéndez Puget und J. M. López Azcona, Madrid: „Chemische und mikroskopische Untersuchung verschiedener Felsen der Sierra de Guadarrama.“ — A. Santos Ruiz, Madrid: „Colorimetrische Methoden zur quantitativen Bestimmung der Vitamine. Anwendung auf einige spanische Nahrungsmittel.“

J. H. Coste, London: „Die Untersuchung von Verunreinigungen der Luft.“

Überblick über die Methoden zur Bestimmung von anorganischen oder organischen Gasen und Dämpfen, feinsten Schwebestoffen und größeren Staubteilchen. Untersuchungsergebnisse. —

F. Moreno Martín, Madrid: „Einfluß des Methylalkohols bei der Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen und Likören.“ — C. Busquets, Barcelona: „Notwendigkeit der Internationalisierung der Normen für die Prüfung chemischer Produkte für wissenschaftlichen Gebrauch.“ — P. Herce, Madrid: „Die Zweckmäßigkeit, die bei der Analyse von arsenhaltigen Insektenbekämpfungsmitteln gefundenen Werte von drei- und fünfwertigem Arsen als As₂O₃ auszudrücken.“ — „Bestimmung des Gehaltes von ‚Cyanogas‘ an HCl nach der Methode von Liebig.“ — Ch. Lormand, Paris: „Spektrographische und colorimetrische Kontrolle der Dorschleberöle.“ —

S. Fachini, Mailand: „Einige historische Bemerkungen über die Konstitution und Entwicklung der internationalen Kommission für die Fettuntersuchung.“

Bericht über die von der Kommission in den ersten drei Jahren ihres Bestehens ausgeführten Arbeiten.

R. Casares López, Madrid: „Analytische Untersuchung der zum Nachweis der Cyanwasserstoffsäure in Nahrungsmitteln angewandten Oxydationsreaktionen. — Über die Unterscheidung von Ziegen- und Kuhmilch und die Untersuchung von Gemischen beider.“

Die Methode beruht auf dem hohen Gehalt des Ziegenmilchfettes an Caprylsäure. —

Beschlüsse.

Die Union Intern. de Chimie möge sich für technische Fragen interessieren, indem sie eine Kommission zur Vereinheitlichung der Analysenmethoden der Fette und ihrer Derivate einsetzt. Eine solche Kommission ist schon durch ihren Ehrenpräsidenten Fachini konstituiert, der sich diesem Wunsch ganz besonders anschließt.

Fachgruppe VI.

Landwirtschaftliche Chemie.

Escuela de Ingenieros de Minas.

Effektiver Vorsitzender: Prof. J. Díaz Muños, Madrid.

Ehrenvorsitzende: Prof. Wiegner, Zürich; Prof. La Rotonda, Portici; Dr. Tschumi, Lausanne.

E. Bottini, Turin: „Natur und Bedeutung der in den Orangen, Citronen usw. enthaltenen Stoffe, die im Woodschen Licht fluorescieren.“

Die verschiedene Fluoreszenz rührt von charakteristischen, im ätherischen Öl der Früchte enthaltenen Stoffen her, die von

einer Art zur anderen verschieden sind. Die Stoffe, die die blaue Fluoreszenz der Mandarine und süßen Orange veranlassen, wurden als Methylantranilsäuremethylester bzw. Anthranilsäuremethylester identifiziert, die Substanzen, die die blaue Fluoreszenz auf der Citrone und Bergamotte verursachen, als zwei vom Cumarin abgeleitete Stearoptene, und zwar als Citraptin bzw. Bergaptin. Die Substanzen, von denen die gelbe Fluoreszenz der verschiedenen Fruchtarten herrührt, wurden als das im ätherischen Öl enthaltene Farbpigment identifiziert. Die verschiedenartigen Fluoreszenzfarben erscheinen, wenn infolge irgendwelcher schlechten Behandlung das ätherische Öl auf die Fruchtoberfläche gelangen kann. Die Untersuchung der Fluoreszenz im Woodschen Licht ermöglicht in gewissen Fällen, die Art der Schädigung festzustellen und kann bei der Auswahl für den Export geeigneter Früchte herangezogen werden. —

J. Díaz Muños, Madrid: „Beitrag zum Studium der spanischen Böden.“

Totalanalyse von Böden aus verschiedenen Teilen Spaniens nach den offiziellen Methoden. Angabe der Maximal- und Minimalwerte von pH, P₂O₅, N, K₂O, CaO, MgO, Fe₂O₃. —

G. Tommasi und L. Marimpietri, Rom: „Das Oxydations-Reduktionspotential der Böden.“

Untersuchung von Böden aus dem Gebiet von Rom ergab für normale Böden unter guten Drainage- und Lüftungsbedingungen rH₂-Werte um 26–28, für wenig ertragreiche saure Böden rH₂ um 23. Mit der Tiefe nimmt rH₂ beträchtlich ab, nach Unterwassetzen wurden Erniedrigungen bis zu 10 Einheiten beobachtet. Die kleinsten Werte des Oxydations-Reduktionspotentials wurden bei Bodenproben aus den Pontinischen Sümpfen erhalten (rH₂ = 6–8). Weniger merklich sind die Veränderungen der Wasserstoffionenkonzentration durch Unterwassetzen. Zusatz von Nitraten zu Böden mit niedrigem rH₂ verschiebt dieses in kurzer Zeit nach der oxydierenden Seite. —

A. Quilico, Madrid: „Beitrag zur Kenntnis des Ursprunges der Huminstoffe.“

Zusammenfassung früherer und neuer Untersuchungen über das Aspergillin, das schwarze Pigment des Aspergillus niger. Die Gegenwart von phenolischen OH- und Carboxylgruppen erscheint erwiesen. Einwirkung von Oxydationsmittel führt zu Mellithsäure⁹⁹). Aspergillin ist als wahre Huminsäure, analog den Huminsäuren der Böden und fossilen Brennstoffe, zu betrachten, was auf die biologische Bildung von Stoffen dieser Art aus Kohlenhydraten hinweist. —

A. J. Aguirre, Madrid: „Granulometrische Zusammensetzung einiger spanischer Böden.“ —

P. Carrión, Madrid: „Einige Kennzahlen der Feigen- und Traubenmoste.“

Infolge der größeren Menge der Aschenbestandteile sind bei gleicher Dichte die Feigenmoste ärmer an reduzierenden Bestandteilen als die Traubenmoste. —

J. Benítez Vélez und E. Alcaraz Mira, Madrid-Sevilla: „Beitrag zum Studium der Tabakgärung.“

Für verschiedene Typen spanischer Tabake werden die im Verlaufe der Gärung eintretenden Veränderungen des Gehaltes an Feuchtigkeit, Nicotin, HNO₃, Asche und K-Gehalt der Asche bestimmt. Die bei einigen Gärungstypen beobachtete Nicotinzunahme wird auf einen Abbau von Albuminkomplexen zurückgeführt (Pictet), die Zunahme des K-Gehalts der Asche auf einen teilweisen Verlust an Trockensubstanz und gleichzeitig auf eine Veränderung der Blatttextur, derart, daß die Verbrennung rascher und vollständiger verläuft. —

J. M. Albareda, Rothamsted Exper. Station, England und Huesca: „Über die Charakterisierung tropischer und subtropischer Böden.“ — O. Bottini, Portici-Neapel: „Das Kalium der Böden und die Pflanzen.“ — C. La Rotonda, Portici: „Klima und Ölpflanzen, I. Untersuchungen an Soia hispida.“

V. Morani, Rom: „Graphische Darstellung des Reaktionsoptimums für den Ertrag landwirtschaftlicher Kulturpflanzen.“

Die Ergebnisse von Feldversuchen an einer großen Anzahl von Kulturpflanzen werden in einer neuen Art der graphischen Darstellung wiedergegeben. —

⁹⁹) Vgl. auch Gazz. Chim. Ital. 63, 400 [1933].

D. Marotta, F. di Stefano und A. Vercillo, Rom: „Über die Reifung der Mehle, I. Verhalten der Diastase.“ — L. Marimpietri, Rom: „Experimentelle Untersuchungen über die Kaliernährung des Getreides.“ — Cayetano Tamés, Madrid: „Einige Eigenschaften der Böden von ‚La Moncloa‘ (Madrid).“ — A. Kling, Paris: „Einfluß des Fettgehaltes der Mehle auf ihren Backwert⁷⁰⁾.“ — M. Herrero Egaña, Valencia: „Reifungsvorgang der Orange bei den in Spanien am meisten gezogenen Arten.“ — J. Marcilla, Madrid: „Über neue aus Likörweinen des östlichen Andalusiens isolierte Arten von Saccharomyces.“ — J. Cardoso Botelho, Porto: „Zusammensetzung von Portweinen.“ — Diaz Muñoz und Burgos Peña, Madrid: „Die Olivenorten der Ernte 1933.“ — J. Diaz Muñoz, Madrid: „Einige Analysen von Futtermitteln.“ — E. Alcaraz Mira, Sevilla: „Schnellmethode zur Berechnung der Fraktionen bei der physikalischen Bodenuntersuchung mit den Wiegner-Rohren.“

Fachgruppe VII.

Unterricht und Wirtschaftschemie.

Escuela de Ingenieros de Minas.

Vorsitzende: Prof. J. Casares, Madrid; A. M. Llopis, Barcelona.

J. Campmany, Madrid: „Kontrolle des Verlaufs der semidirekten Sulfatierung.“ — „Untersuchung über eine Verteilung nicht klassifizierbarer Ausgaben bei den Kosten der Kokereien.“ — J. A. Artigas, Madrid: „Sozial-chemisches Moment beim 9. Kongreß.“ (verlesen von Calvo, Madrid.) — A. M. Llopis, Barcelona: „Rohmaterialien und chemische Produkte Spaniens.“ —

Fachgruppe VIII.

Brennstoffchemie.

Escuela de Ingenieros Industriales.

Vorsitzender: Ing. A. Mora Pascual, Madrid.

C. Abder Halden, Nancy: „Die Destillation mit überhitztem Wasserdampf und ihre Anwendung auf das Raffinieren der Mineralöle.“ — L. Bermejo und V. Gómez Aranda, Madrid: „Die Klassifizierung der Kohlen.“ — L. Bermejo und R. Gayoso, Madrid: „Vorschlag von Regeln für die Vereinheitlichung und Standardisierung der Analysemethoden beim Petroleum und davon abgeleiteten Produkten. Feststellung der Anzahl der bei jedem Produkt auszuführenden Prüfungen, ihr Wert und die Auswahl des Standardverfahrens der Durchführung.“ — „Kritische Untersuchung der Methoden zur Bestimmung der Flamm- und Brennpunkte und des Wassergehaltes bei den vom Petroleum abgeleiteten Produkten und Vorschlag einer internationalen Standardisierung der als am meisten geeignet betrachteten.“ — A. Mora Pascual, Madrid: „Theorie der Bildung der bituminösen Schiefer.“ — „Die Destillation der Lignite bei niedriger Temperatur.“ — „Graphische Darstellung der Verbrennung der Kohlen.“ — Alvarado: „Das Lager und die mögliche Entwicklung der Ausbeutung der bituminösen Schiefer von Puertollano.“ — C. López Sánchez Avelilla, Madrid: „Der Hauser-Destillationsofen.“ —

G. Hugel, Straßburg: „Versuch der Bestimmung der Struktur des Steinkohlenteerpechs durch destruktive Hydrogenierung.“

Das Steinkohlenteerpech wird im Hochvakuum destilliert und die erhaltenen Fraktionen werden nach der vom Vortr. entwickelten Methode mit Natriumhydrid als Katalysator destruktiv hydriert. Es gelang hierbei, eine Reihe von mehrkernigen Benzolkohlenwasserstoffen zu isolieren und zu identifizieren, wie Anthracen, Phenanthren, Fluoranthren u. a. —

N. Zelinski, Moskau: „Katalytische Hydrierung von Kohlenwasserstoffen der Cyclopentanreihe unter Sprengung des Fünfringes und Entstehung entsprechender Paraffine.“ — „Über das eigentümliche Verhalten von Cyclohexan bei der katalytischen Dehydrierung in Gegenwart von Nickelkatalysatoren.“ (Verlesen von A. Mora Pascual.) —

J. González Anleo, Madrid: „Untersuchung einer Probe Olivenöl für Schmierzwecke.“

Praktische, vergleichende Prüfung des Olivenöls und eines hochwertigen reinen Mineralöls im Automobilmotor mit günstigen Ergebnissen für das Olivenöl. —

⁷⁰⁾ Vgl. auch Kling und Mitarbeiter, Compt. rend. Acad. Sciences 198, 389 [1934].

R. Gayoso, Madrid: „Abänderungsvorschlag der A.S.T.M.-Methode D 128—27 zur Analyse konsistenter Fette.“ —

J. Bing, Paris: „Extraktion der in den Phenolölen enthaltenen Phenole.“

Beschreibung neuer Methoden der „Société Huiles Goudrons et Dérivés (Lens, Pas-de-Calais).“ —

J. Dintillac, Paris: „Veränderung der Metalle in Berührung mit Ölen verschiedener Natur.“ — Rezola: „Über die Entwicklung der Untersuchungen auf dem Gebiet der Gasindustrie.“ —

J. M. Pertierra, Oviedo: „Die kolloide Auflösung der Kohle und ihre Hydrierung.“ Untersuchung der lösenden Wirkung von Tetralin, Phenol und Gemischen beider bei einer asturischen Kohle⁷¹⁾. — „Hydrierung tierischer und pflanzlicher Öle bei hohen Drucken.“ —

C. Smolenski, Warschau: „Der flüssige Brennstoff aus Äthylen.“ (Verlesen von Rezola.)

Nach Versuchen gemeinsam mit Cybulski, Sliwonik und Dzieciolowski kann die Polymerisation von Äthylen durch Erhitzen unter hohem Druck eine Methode zur technischen Gewinnung des flüssigen Brennstoffs werden. Die Gesamtmenge an flüssigen Produkten erreicht fast 100% des angewandten Äthylens. Die relative Menge der einzelnen Fraktionen hängt vom Druck ab; niedrige Drucke geben hohe Ausbeuten an den leichter flüchtigen Fraktionen. Die durch Destillation des Rohproduktes erhaltenen Fraktionen entsprechen denjenigen des Rohpetroleums. Die bei 300 bis 350° gewonnenen enthalten 25 bis 30% ungesättigte Kohlenwasserstoffe, der Rest sind gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Bei 450° entstehen hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe und geringere Mengen von Naphthenkohlenwasserstoffen, bei 400° werden nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten. Bei zu rascher Temperaturerhöhung tritt Explosion unter Zersetzung des Äthylens in Methan und Kohlenstoff ein. —

C. Smolenski und Kowaleski, Warschau: „Thermische Umwandlungen des Äthylalkohols bei hohen Drucken.“ (Verlesen von M. Mora Agües.)

Nach Versuchen gemeinsam mit Ziolkowski und Dzieciolowski kann man unter hohen Drucken, besonders gut bei 450° und in Gegenwart von Al(OH)₃, direkt aus Äthylalkohol flüssige Kohlenwasserstoffe, manchmal begleitet von kleinen Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen, erhalten. —

F. Michot-Dupont, Fontaine-Chaalis (Oise): „Beitrag zum Studium der Destillation der mineralischen Brennstoffe. Methode der methylierenden Destillation unter Ersatz der Phenole durch substituierte aromatische Verbindungen.“ (Verlesen von C. E. Montañes, Madrid.)

Destillation unter Zusatz von fettsauren Alkali- oder Erdalkalisalzen ergibt u. a. folgende Vorteile: Übergang der Phenole und anderer saurer Bestandteile in substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe; Umwandlung des organischen Schwefels und Verminderung des Gesamt-S-Gehaltes; Verminderung der instabilen Produkte, die die Verharzung begünstigen; sehr hohe Ausbeute an Toluol und Xylol; Gegenwart beträchtlicher Mengen von Polymethylbenzolen und Methylpropylbenzolen. —

Am Schluß der Sitzung der Fachgruppe gibt Prof. Sabatier, Toulouse, einen Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Hydrogenierung und legt seine Ansichten über ihre Zukunft dar.

Die spanische chemische Industrie der Gegenwart.

Der deutsche Kongreßteilnehmer hat sich gewiß die Frage vorgelegt, wie es um die chemische Industrie Spaniens bestellt ist, und hat darauf durch einen der einleitenden Vorträge eine teilweise Antwort erhalten können, teilweise, weil der betreffende Vortrag vorwiegend vom spanischen Blickpunkt aus abgefaßt war und wohl auch in erster Linie für die spanischen Hörer bestimmt war. Es sollen deshalb im folgenden in kurzen Strichen Voraussetzungen und Entwicklungsmöglichkeiten sowie

⁷¹⁾ Vgl. auch Anales Soc. Española Física Quím. 31, 271 [1933].

⁴⁾ Llopis, Primeras materias y productos químicos españoles.