

sind, als zwischen den einzelnen Ketten quer zur Faserrichtung herrschen. In einem Elementarkörper liegen je 8 Atome einer solchen Kette, je vier davon in Wannenform angeordnet und in die nächsten vier nach einer halben Identitätsperiode durch die Schraubenachse übergehend. Der Bau des Schwefels entspricht also dem Feinbau des Kautschuks. Interessant ist, daß die physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung so weitgehend unabhängig sind; es ist daher wohl nötig, mit einer ganz allgemeinen Theorie an die Erklärung der sogenannten Kautschuk-Elastizität („Katz-Effekt“) heranzugehen²⁸⁾. —

R. Signer, Freiburg: „Untersuchungen an Polystyrolen mit der Ultrazentrifuge.“

Bericht über die Untersuchungen der Sedimentationsgeschwindigkeit²⁹⁾, des Sedimentationsgleichgewichts³⁰⁾ und der Polydispersität³¹⁾ polymerhomologer Polystyrole. Die Konstruktion von Flüssigkeitszellen für diese ersten Untersuchungen nichtwäßriger Lösungen in der Sedimentationsgeschwindigkeit

²⁸⁾ Vgl. auch Meyer, V. Susich u. Valkó, Kolloid-Z. 61, 370 [1932].

²⁹⁾ Vgl. Signer u. Gross, Helv. chim. Acta 17, 59 [1934].

³⁰⁾ Vgl. Signer u. Gross, ebenda 17, 335 [1934].

³¹⁾ Vgl. Signer u. Gross, ebenda 17, 726 [1934].

keitszentrifuge gelang nach mühevollen Versuchen durch Verwendung von Elastolith-Dichtungen und Gummiarabicum-Glycerin-Lamellen. —

E. Wedekind, Hann. Münden-Göttingen: „Zur Kenntnis des Kolloidsees bei Witzenhausen a. d. Werra³²⁾.“

Die einheitliche Natur des reversiblen Hydrosols (EisenIII-Aluminiumoxyd - Kieseläure - Verbindung) zeigt sich in den physikalischen Eigenschaften, besonders in der charakteristischen Strömungsdoppelbrechung, die bei einem natürlichen Gewässer eine große Seltenheit sein dürfte. Die Erscheinung, daß der See in den letzten trockenen Monaten eine häßliche bräunliche Färbung angenommen hat, ist auf eine starke Konzentrationsverminderung an Kolloidstoff zurückzuführen, indem durch die andauernde Trockenheit der Seespiegel so weit gesunken ist, daß die gelführenden Randschichten nicht mehr vom Wasser bespült werden.

Aussprache: Kohlschütter hat durch oxydatives Verblasen von Ferrosilicium ein Produkt erhalten, das ebenfalls reversible Sole mit Schlierenbildung gab. U. Hofmann: Die Analysen des Hydrogels des „roten Sees“ würden auf einen eisenhaltigen Bentonit hinweisen; diese zeigen gleichfalls Strömungsdoppelbrechung. —

³²⁾ Vgl. Oertel, Wedekind, diese Ztschr. 35, 368 [1922].

Herbsttagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten.

Hannover, 20. bis 22. September 1934.

Großer Hörsaal des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Die Tagung war von insgesamt etwa 200 Teilnehmern besucht, davon vier Ausländern. Am 20. September fand ein Empfangsabend im Künstlerhaus, am 21. September ein gemeinsames Abendessen in Kastens Hotel statt. Am Nachmittag des 22. September wurde die „Deurag“ (Gewerkschaft deutsche Erdöl-Raffinerie), Misburg, besichtigt. In den Räumen des anorganischen Instituts wurde eine Sammlung von Rheniumpräparaten und von organischen Fluorverbindungen gezeigt. (Besonderer Bericht über die Rheniuinausstellung folgt auf Seite 727.)

F. M. Jaeger, Groningen: „Über Präzisionsmessungen der spezifischen Wärme bei allotropen Metallen.“

Vortr. zeigt an Hand von Lichtbildern Handhabung und Leistungsfähigkeit des im Groninger Laboratorium benutzten Präzisions-Metallblock-Calorimeters und bespricht dann die verschiedenen Kurventypen für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur in jenen Fällen, wo es sich um allotrope Umwandlungen bei solchen hochschmelzenden Metallen, wie Eisen, Ruthenium einerseits, Rhodium andererseits handelt, bei denen sich die Veränderungen in der festen Phase mit genügend großer Geschwindigkeit vollziehen, im Gegensatz zu jenen merkwürdigen, in den letzten Jahren beobachteten, sehr träge verlaufenden Erscheinungen bei einer Anzahl Metallen, wie Beryllium, Zirkonium, Cer, Thorium, Chrom usw.

Ein erster Fall dieser Art wurde beim reinen, grobkristallinen Beryllium entdeckt¹⁾. Die gefundenen Erscheinungen weisen auf eine Änderung des inneren Zustandes des Metalles hin, der wenigstens zum größeren Teil anscheinend reversibel ist, obgleich die Untersuchung mittels X-Strahlen eine gewöhnliche Enantiotropie ausschließt und vielmehr auf den Aufbau des Metalles aus zwei oder mehr Pseudokomponenten schließen läßt. Die Erscheinungen sind obendrein von der Korngröße des grobkristallinischen Materials abhängig: Pulverförmiges Metall zeigt die Verzögerung der Wärmeabgabe nicht, und die Werte von c_p sind um so größer, je feiner das Metall verteilt ist. — Besonders merkwürdig sind die Verhältnisse beim Zirkonium, selbst bei den Einkristallen des reinen, „duktilen“ Zirkoniums, weil hier ein Fall von echter Enantiotropie mit einer Übergangstemperatur von 870° vorliegt und die Einzelheiten des Überganges $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Zirkonium gut studiert sind. Auch das Zirkonium erscheint, unterhalb 800° er-

hitzt, deutlich als ein „komplexes“ System, dessen innere Änderungen mit ungeheuren Verzögerungerscheinungen gepaart sind. Wiederholte Erhitzungen setzen hier die Werte der spezifischen Wärme bei jeder Temperatur allmählich herab; auch beim Zirkonium ist es unmöglich, einen unzweideutigen Wert für die spezifische Wärme bei einer bestimmten Temperatur anzugeben. Beim Cer und Chrom ist die Änderung des inneren Zustandes schon nach Aufbewahren der erhitzten Probe während einiger Tage bei Zimmertemperatur deutlich zu beobachten: beim Cerium durch Verringerung der Werte der spezifischen Wärme, beim Chrom durch die auffällige Veränderung der Erhitzungskurven des Calorimeters, d. h. der Verzögerung in der Wärmeabgabe des Metalles, während die spezifische Wärme selbst unverändert bleibt. Auch bei massivem Thorium²⁾ treten diese Verzögerungen auf; sie erscheinen im pulverförmigen Metall erheblich kleiner. Vortr. weist auf die neuen Arbeiten von Dehlingers³⁾, Graf u. a. hin, wobei die zeitliche Trennung der Prozesse des Umklappens der Kristallgitter und des Begebens der aufbauenden Atome an die richtige Stelle in den Vordergrund gestellt wird. Diese Prozesse pflegen mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten zu verlaufen, wodurch in größeren Kristallgebieten mehr oder weniger stabile „Zwischenphasen“ auftreten können; die gefundenen Erscheinungen könnten hiermit verknüpft sein. — Die mitgeteilten Ergebnisse versprechen, für die Vertiefung der Erkenntnis des metallischen Zustandes von großer Bedeutung zu werden. —

W. Klemm, Danzig: „Weitere Versuche, den inneren Aufbau der Stoffe durch magnetische Messungen aufzuklären.“ (Nach Messungen von H. Haraldsen und P. Henkel.)

Es werden Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Chalkogenide des zweiwertigen Mangans durchgeführt. Die berechneten effektiven magnetischen Momente zeigen in der Reihe ZuS, NiS, CoS, FeS, MnS, CrS, VS beim MnS ein spitzes Maximum. MnS ist demnach als wesentlich salzartiger als seine Nachbarn zu bezeichnen, was mit anderen Erfahrungen übereinstimmt. Wie zu erwarten, nähern sich bei allen Mn-Verbindungen mit steigender Temperatur die gefundenen Werte den für einen Aufbau aus Ionen berechneten. Dagegen ist die Abhängigkeit vom Anion nicht so, wie man erwartet hatte. Entsprechend der Zunahme des metallischen Charakters vom Oxyd

¹⁾ Vgl. Jaeger u. Zanstra, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36, 636 [1933]. Jaeger u. Rosenbohm, ebenda 37, 67 [1934].

²⁾ Vgl. auch Jaeger u. Veenstra, ebenda 37, 327 [1934].

³⁾ S. diese Ztschr. 47, 621 [1934].

zum Tellurid sollten die mittleren Momente in dieser Reihenfolge abfallen; in Wirklichkeit zeigte sich jedoch eine Zunahme vom Oxyd zum Selenid und erst dann ein starker Abfall zum Tellurid. Dieses Verhalten dürfte durch die Konkurrenz zweier Einflüsse zu erklären sein: Vom Oxyd zum Tellurid findet eine steigende Polarisation der Anionen statt, die zum metallischen Charakter führt. Das Absinken der Werte vom Tellurid zum Oxyd ist vielleicht auf die Ausbildung von Atombindungen zwischen den Metallionen zurückzuführen. Für diese Auffassung spricht, daß auch bei CuF_2 , NiF_2 und CoF_2 , namentlich bei tiefen Temperaturen, ein Abfall des Magnetismus gegenüber den Chloriden gefunden wurde, der ebenso zu erklären sein dürfte wie der Abfall vom MnS zum MnO . —

R. Fricke, Greifswald: „Gitterzustand und Energieinhalt aktiver EisenIII-oxyde.“ (Nach Versuchen zusammen mit P. Ackermann.)

Durch je einstündiges Entwässern von synthetischem $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (Nadeleisenerz) bei Temperaturen zwischen 240 und 600° wurden Präparate von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hergestellt. Bestimmung der Lösungswärme dieser Präparate ergab, daß ihr Energieinhalt um so höher war, je niedriger die Gewinnungstemperatur war, und zwar traten Energieunterschiede bis über 5 kcal auf. Durch längeres Tempern ließen sich die Erhöhungen des Energieinhaltes schon bei Temperaturen wenig oberhalb 200° stark reduzieren. Entsprechende Beobachtungen wurden bei den Oxyden in partiell abgebauten $\alpha\text{-FeO(OH)}$ -Präparaten gemacht. Nach röntgenographischen Untersuchungen lag das Oxyd in allen Präparaten im Typ des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristallisiert vor, und zwar ohne erhebliche Gitterweiterungen. Die energiereichen Oxyde besaßen auch nur wenig geringere Teilchendimensionen als die energiearmen. Vergleich der Intensitäten der niederen mit der höheren Ordnung je ein und derselben Interferenz zeigte jedoch, daß die Gitter der energiereichen Oxyde noch sehr ungeordnet waren; bei der Temperung ging der ungeordnete Zustand parallel mit dem Energieinhalt zurück. Die Annahme, daß in den energiereichen Präparaten einfach ein Nebeneinander von amorphem Material neben gut durchkristallisiertem vorliegt, wird den Befunden nicht gerecht, wohl aber die Annahme eines Nebeneinanders sehr verschieden gut durchgebildeter Gitterbezirke. Bei entsprechenden Untersuchungen an MgO (nach Versuchen zusammen mit J. Lüke) betrugen die beobachteten Energiedifferenzen bis zu 2,5 kcal. Die energiereichen Präparate haben hier aber nicht allein (neben schwach verringelter Teilchengröße) unvollkommene Gitterdurchbildung, sondern sie weisen auch, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen von Büssem und Köberich, Gitterweiterungen bis über 0,3% auf. —

H. Graue, Berlin-Dahlem: „Reindarstellung eines halben Grammes Protaklinium*.“ —

R. Tschesche, Göttingen: „Untersuchungen am antineuritischen Vitamin (B_1).“

Im Jahre 1931 haben Windaus, Tschesche, Ruhkopf, Laquer und Schultz über die Darstellung von antineuritischem Vitamin aus Hefe berichtet und gezeigt, daß das Vitamin eine schwefelhaltige Base ist, die Salze mit zwei Äquivalenten Säure zu bilden vermag; für das Vitamin wurde die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16(18)}\text{N}_4\text{OS}$ ermittelt. Inzwischen ist sowohl aus Hefe wie aus Reiskleie das Vitamin auch von anderer Seite kristallisiert erhalten worden, und es sind andere Formeln für das Vitamin aufgestellt worden, die sich von der unserigen durch ein Mebr an Wasserstoff und Sauerstoff unterscheiden; so vertritt Ohdake die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16(18)}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$, während van Veen die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ bevorzugt. Die Unterschiede in den Analysen sind möglicherweise auf Kristallwasser zurückzuführen, doch ist die Frage nach der Formel des Vitamins noch nicht ganz geklärt. Die Behauptung von Peters und von van Veen, daß ihr Vitamin-Material eine größere Wirksamkeit als das unserige entfalte und daß die Wirksamkeit der Kristalle beim Umkristallisieren noch eine Steigerung erfährt, halten wir für sehr unwahrscheinlich, wir werden aber auch auf diese Frage noch weiter eingehen.

Durch Abbau des Vitamins mit Salpetersäure hat R. Grawe zwei kristallisierte Abbauprodukte aus dem Vitamin erhalten. Das eine Spaltprodukt hat die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$; es

wird vermutet, daß es sich um eine Imidazol-Essigsäure oder Methyl-imidazol-carbonsäure handelt. Von den sechs möglichen Isomeren haben wir bisher vier dargestellt, keines der Isomeren war mit dem Bruchstück des Vitamins identisch. Es wäre noch an die Konstitution eines Methyl-dioxy-pyrimidins zu denken; für eine solche Formulierung spricht das Absorptionsspektrum dieser Verbindung, das große Ähnlichkeit mit dem eines Oxy- und Dioxypyrimidins hat, während Imidazol-derivate mehr im kurzwelligeren Gebiet absorbieren. Das zweite Bruchstück hat die Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}_2\text{S}$ und ist eine Säure, die einen gut kristallisierenden Methylester liefert. Von dieser Verbindung wird vermutet, daß es sich um eine Thio-pyrrol-carbonsäure handelt; in der Tat geben die Dämpfe, die beim Erhitzen der Säure mit Zinkstaub entstehen, eine positive Fichtenspanreaktion. Das Ultraviolettspektrum wird im gleichen Gebiet gefunden, in dem Pyrrol-carbonsäure und Thio-dimethylpyrrol-carbonsäure absorbieren. Durch die beiden Abbauprodukte sind 10 von den 12 Kohlenstoffatomen des Vitamin-Moleküls erfaßt worden; wir hoffen, diese Bruchstücke bald in ihrem Aufbau zu klären.

Aussprache: Windaus: In der Natur wurden bisher Thiopyrrole nicht aufgefunden, das Vitamin enthält also S in neuer Gruppierung. —

H. Lettré, Göttingen: „Über die Vorgänge bei der Bestrahlung des Ergosterins*.“

Die fünf, in kristalliner Form gefaßten Bestrahlungsprodukte des Ergosterins haben die gleiche Zusammensetzung wie das Ergosterin: $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$. Ergosterin, Lumisterin und die beiden Suprasterine enthalten drei, Tachysterin und Vitamin D vier Doppelbindungen. Das Defizit von 14 Wasserstoffatomen gegenüber einem Paraffinkohol $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}$ verteilt sich bei den erstgenannten Stoffen auf vier Ringe und drei Doppelbindungen. Tachysterin und Vitamin D mit vier Doppelbindungen enthalten nur drei Ringe. Bei der photochemischen Reaktion des Ergosterins oder Lumisterins wird eine C-C-Bindung eines Ringes geöffnet; anschließend tritt Umlagerung zu einem Stoff mit vier Doppelbindungen, zum Tachysterin ein. Über den Ort der Aufspaltung kann man keine sichere Aussage machen, so daß man zur Zeit nur Formeln von gewissem Wahrscheinlichkeitswert für das Tachysterin diskutieren kann. Tachysterin und Vitamin D lassen sich durch Hydrierung mit Natrium und Alkohol in das gleiche Dihydro-derivat verwandeln⁶⁾. Beiden Stoffen liegt das gleiche Kohlenstoffskelett mit drei Ringen zugrunde. Von den vier Doppelbindungen des Tachysterins sind drei konjugiert, die vierte liegt wie bei allen Bestrahlungsprodukten isoliert in der Seitenkette des Moleküls. Bei der photochemischen Bildung des Vitamins aus Tachysterin verschieben sich die Doppelbindungen, so daß zwei konjugiert, zwei isoliert liegen. Als Endprodukte der Bestrahlung entstehen aus dem Vitamin D die beiden Suprasterine, die vier Ringe und drei Doppelbindungen enthalten. In dieser Stufe der photochemischen Reaktion tritt innermolekularer Ringschluß ein, der zugleich bedingt, daß die drei Doppelbindungen isoliert liegen. Bei der Erhitzung auf 190° geht das Vitamin in zwei Stoffe, Pyrocalciferol und Iso-pyro-vitamin über. Beide Stoffe von der Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ enthalten nur drei Doppelbindungen. Auch bei dieser Reaktion des Vitamins ist Ringschluß eingetreten, die Reaktionsprodukte enthalten aber im Gegensatz zu den Suprasterinen noch zwei konjugierte Doppelbindungen. Physiologisch wirksam, antirachitisch oder toxisch, sind die Stoffe, die das Kohlenstoffskelett mit drei Ringen und bei freier Hydroxylgruppe mindestens zwei konjugierte Doppelbindungen enthalten. —

Dr. Theodor Bersin, Marburg: „Thiolverbindungen und Enzyme.“

Der zuerst von Graßmann erkannte Schwefelgehalt des eiweißspaltenden Papains ist mit der Aktivität dieses

⁵⁾ Vgl. hierzu Dane, Sterine und Gallensäure, diese Ztschr. 47, 354 [1934], u. Lüttringhaus, Vitamin D, diese Ztschr. 47, 552 [1934].

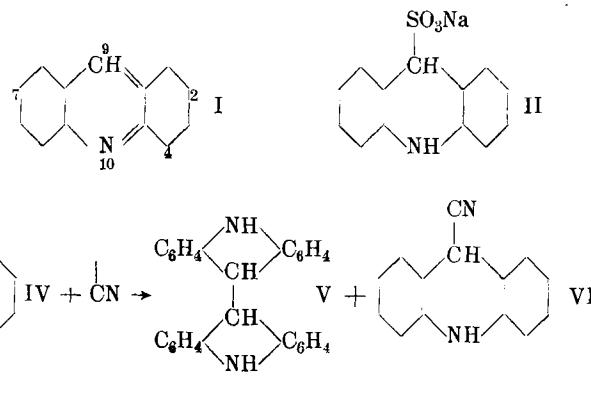
⁶⁾ Nach einem Befund von Herrn Dr. F. v. Werder (Forschungslaboratorium der Firma E. Merck, Darmstadt).

* Vgl. Graue u. Käding, diese Ztschr. 47, 650 [1934].

Pflanzenenzyms eng verknüpft. Das Handlensenzym enthält außer einem Sterin und Kohlenhydraten auch leichtlösliche, dialysierbare HS- und SS-Verbindungen. Es wurde gefunden, daß 1. von dialysierbaren und alkohollöslichen Verbindungen befreites aktivatorfreies aktives Papain je nach dem Grad seiner Aktivierung eine mehr oder weniger große Anzahl mit Jod titrierbarer HS-Gruppen enthält; 2. reversibel inaktiviertes Papain Disulfidcharakter besitzt und 3. in dem durch oxydierende Destruktoren irreversibel inaktivierten Papain der Schwefel wahrscheinlich in einer noch höheren Oxydationsstufe vorliegt. Es wird angenommen, daß die HS-Gruppe die Spaltung der CO-NH-Bindung des Substrats bewirkende prosthetische Gruppe des Enzyms — vermutlich durch Dipolinduktion — aktiviert. Mit dieser Auffassung sind die bekannten und neu gefundenen Aktivierungsscheinungen (durch HCN, KHSO_3 , NaSH, RAsO, RAs = AsR, Licht, Dehydrase + H-Donator) am besten in Einklang zu bringen: es handelt sich stets um eine Umwandlung von S.S in SH. — Die durch Dialyse und Fällung von begleitenden Kohlenhydraten gereinigte Alco-Urease ist in aktivem Zustand ebenfalls HS-haltig. Sie kann durch milde Oxydationsmittel ebenfalls reversibel zu einem Disulfid inaktiviert werden und wird durch Destruktoren, wie SeO_2 , entgegen den Befunden von Jacoby, der mit ungereinigten Enzympräparaten gearbeitet hat, irreversibel geschädigt. Die dialysierbaren Begleitstoffe schützen das Enzym bis zu einem gewissen Grade vor der Einwirkung von Fermentgiften (HN_3 , JCH_2COOH , SeO_2). Wie beim Papain kann Aktivierung durch RAs = AsR (Solu-Salvarsan), HCN, GSH, Succinodehydrase + Succinat u. a. erreicht werden. — Cytochromeoxydase, deren Substratspezifität nicht sehr groß zu sein scheint, wird von Reduktionsmitteln wie Glutathion und Ascorbinsäure so lange gehemmt, bis letztere durch Oxydation verbraucht sind. — Die Beeinflussung von Enzymwirkungen durch Glutathion kann chemisch wie folgt gedeutet werden: 1. Es werden nach der Gleichung: $\text{RSSR} + 2\text{GSH} \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{RSR}$ im Enzymmolekül HS-Gruppen in Freiheit gesetzt, die die spaltende Gruppe in R aktivieren (Papain, Kathepsin, Urease, Thrombin). 2. Es wird das Substrat durch GSH in eine Verbindung übergeführt, die erst dann dem Angriff des Enzyms unterliegt (Methylglyoxalase). Dazu würde auch die Umwandlung von S.S-Gruppen des Substrats durch GSH in HS-Gruppen gehören (Papain). 3. Bei einem großen Überschuß an GSSG bzw. dauernder Regeneration durch Oxydationsmittel wird nach dem Massenwirkungsgesetz die die Spaltungsreaktionen aktivierende HS-Gruppe des Enzyms in eine S.S-Gruppe verwandelt, wodurch synthetische Leistungen zutage treten (Papain). 4. Es tritt eine vorübergehende Hemmung von Oxydationsenzymen infolge Substratkonzurrenz ein (Cytochromeoxydase). 5. Es können Mercaptid bildende sowie oxydationskatalytisch wirkende destruktive Metallionen durch Komplexbildung mit GSH entfernt werden. — Die Aktivierung durch Schwermetalle + Thiol scheint nur vorübergehend und von einer Destruktion gefolgt zu sein. —

K. Lehmann, Braunschweig: „Über Anlagerungsreaktionen des Acridins.“

Acridin (I) addiert leicht an 9 und 10 nascierenden Wasserstoff, metallorganische Verbindungen, Alkalimetalle, Natriumbisulfit und Blausäure; es geht dabei in das energieärmeres, aromatisch abgesättigte System des Dihydro-acridins über. — Bisulfit vereinigt sich mit Acridin zum Salz der Dihydrosulfinsäure (II), welches mit Alkali wieder in die Base übergeht. Das Acridiniumsalz von (II) ist als merchinoides Salz rot gefärbt. — Blausäure bildet in alkoholischer Lösung zunächst ein Acridiniumsalz (III). Die beiden sehr schwach polaren Ionen (III) entladen sich: unter Bindungsverschiebung entsteht ein Dihydro-acridyl-Radikal (IV) neben einem Cyanradikal. Diese stabilisieren sich zu Dicyan, Tetrahydro-di-acridyl (V) und Dihydro-cyan-acridin (VI). In Flüssigkeiten von anderer Dielektrizitätskonstante verläuft die Reaktion anders.



So erfordert sie in Benzol wegen Zurückdrängung der Ionenspaltung eine zwölfmal längere Zeit; außerdem wird viel mehr V gebildet. Der Einfluß der Basizität der angewandten Acridine auf den Reaktionsverlauf zeigt nachstehende Tabelle.

	Dissociation constants 25,0°	Tetrahydro-diacydyle in % d. Th. in HCN in Alkohol	Tetrahydro-diacydyle in % d. Th. in Benzol	Bisulfite addition in Aether	
Acridin . . .	4,8 · 10 ⁻¹²	7—10	35	60	vollständig
2-Methoxy acridin	1,3 · 10 ⁻¹¹	12	22	43	
2,7-Dimethyl-acr.	6,0 · 10 ⁻¹¹	8	9	11	
4-Methyl-acridin	6,0 · 10 ⁻¹¹	2,5	5	6	
N-Methyl-acridiniumchlorid ⁷⁾	sehr groß	0			unvollständig

— Acridin⁸⁾ addiert Natrium am Stickstoff viel energischer als am 9-Kohlenstoff. Deshalb entsteht die N.N'-Dinatriumverbindung von V. Diese wird durch weiteres Metall zum Dinatrium-dihydro-acridin aufgespalten. Alkoholyse ergibt die entsprechenden Wasserstoffverbindungen (Spalte 5). Mit steigender Basizität der Acridine werden die Radikale immer unedler. Daß aber außer der Basizität noch andere Faktoren mitspielen, geht aus dem verschiedenen Verhalten der gleich stark basischen 2,7-Dimethyl- und 4-Methyl-Verbindungen hervor. Nur das Acridin reagiert glatt mit Bisulfit, bei den stärker basischen Abkömmlingen bildet sich ein Gleichgewicht aus; dies ist für die technische Gewinnung von Acridin aus Anthracenöl von großer Bedeutung. —

H. Margaretha, Wien: „Modellversuche zur Viscosität stäbchenförmiger Suspensionen.“ (Gemeinsam mit Dr. F. Eirich⁹⁾)

Zur Nachprüfung der Rechnungsergebnisse von Einstein und Jeffery wurden Viscositätsmessungen an Modellsuspensionen von Glaskugeln ($d = 0,16 \text{ mm}$), Glassstäbchen ($d = 30 \text{ bis } 50 \mu$, $l/d = 1:4 \text{ bis } 1:40$), Seidenstäbchen ($d = 50 \mu$, $l/d = 1:5 \text{ bis } 1:24$), Hefe und Asbest im Kugelfallviscosimeter, Ostwald-Viscosimeter und im Couette-Apparat ausgeführt¹⁰⁾. Die Suspensionen erfüllten die Voraussetzungen für die hydrodynamischen Rechnungen. In den meisten Fällen ergaben die Messungen Übereinstimmung mit der Rechnung und untereinander; Abweichungen zwischen den Messungen in den einzelnen Apparaten dürften auf die verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten zurückzuführen sein. Vortr. hofft, von den Suspensionen ohne Brownsche Bewegung auf solche mit schwacher Brownscher Bewegung (Hefe, Asbest) und auf kolloide Lösungen übergehen zu können. Zuerst wird aber wohl eine weitere Verfeinerung der Apparate (besonders des Couette-Apparats) nötig sein, um die bei großen Achsenverhältnissen der Teilchen erforderlichen hohen Verdünnungen erreichen zu können.

Aussprache: Staudinger hält einen Übergang von den Modellversuchen zu den kolloiden Lösungen der Fadenmoleküle, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in einer Richtung von kolloiden, in der anderen Richtung von molekularen Abmessungen sind, für sehr schwierig. —

⁷⁾ Mit Kaliumcyanid umgesetzt.

⁸⁾ Schlenk u. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 300 [1928].

⁹⁾ Vgl. auch Eirich, diese Ztschr. 47, 359 [1934] (Aussprache zum Vortrag Staudinger).

E. Jänecke, Heidelberg: „*Kalimodelle. Räumliche Darstellung der Sättigungsverhältnisse von Kalisalzen.*“

Vortr. zeigt an Hand von Lichtbildern die räumliche Wiedergabe der Sättigung von drei Salzen und ihrer Gemische. Anwendung auf die Sulfate von Kalium, Natrium und Magnesium ergibt einen dreiseitigen Turm, dessen Höhe der Temperatur entspricht. Die Untersuchungen, die bei vier verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, werden durch vier Stockwerke des Turms dargestellt, in dessen Flächenräume sich die verschiedenen vorkommenden Salze teilen. Da die Fassaden des Turmes bekannt sind, welche die Sättigung zweier Salze angeben, ist es möglich, den Turm vollständig zu konstruieren. Vortr. zeigte das Drahtmodell des Turmes; wenn noch eine Darstellung des Wassergehaltes der gesättigten Lösungen zur Temperatur hinzugenommen wird, können alle Gleichgewichte mit den vierzehn verschiedenen einfachen Salzen und Doppelsalzen als Bodenkörper bis etwa 200° angegeben werden. Vortr. zeigt dann noch zwei andere Drahtmodelle, die die Sättigungsverhältnisse der ozeanischen Salze nach van 't Hoff und seinen Schülern darstellen, ebenfalls in Form eines dreiseitigen Turmes, aber noch komplizierter im Innern, und weist darauf hin, daß das erste Modell der Sulfatmischungen eine kleine Korrektur der van 't Hoff'schen Angaben nötig macht. —

W. Geilmann, Hannover: „*Zur analytischen Untersuchung kulturgeschichtlich bedeutsamer Funde.*“

Bei der chemischen Untersuchung kulturgeschichtlich wichtiger Proben sollten nur die genauesten Analysemethoden verwandt und vor allem die in geringer Menge vorhandenen Nebenbestandteile berücksichtigt werden. An einer größeren Zahl spektrographischer Untersuchungen vorgeschichtlicher Bronzen konnte gezeigt werden, daß sich nur in den Nebenbestandteilen wichtige Unterschiede ausprägen, die für Herkunftsbestimmungen usw. brauchbar sind. Ebenso lassen exakte Analysen alter Gläser mit vorwiegender Berücksichtigung der Nebenbestandteile noch Erkenntnisse zu, die aus weniger genauen Untersuchungen nicht zu gewinnen sind, wie an einigen ägyptischen, arabischen und römischen Glasproben gezeigt werden konnte. Weiter wurde über die Ergebnisse der Untersuchung von Malereien in einer Kirche aus dem elften Jahrhundert berichtet. An Farben sind verwandt: Malachit, natürlicher Ultramarin, Eisenoxyd, Zinnober und Ocker verschiedener Tönung; graue und schwarze Töne wurden durch Kohle erzeugt. —

E. Hertel, Bonn: „*Induzierende Wirkung von Substituenten.*“ — Referat fehlt.

G. Wittig, Braunschweig: „*Auftreten freier Radikale bei Isomerisationen¹⁰⁾.*“ —

A. Schleicher, Aachen: „*Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie¹¹⁾.*“

Bei der Entwicklung eines Analysenganges müssen zwei Forderungen erfüllt werden: 1. eine möglichst alle Elemente umfassende Reaktion (Erfassungsreaktion), 2. eine möglichst große Zahl von Identifikationen. Die chemischen Analysengänge verwenden als Erfassungsreaktion z. B. die Schwefelwasserstofffällung; durch Stufung mittels Änderung der Wasserdioxidenkonzentration wird sie in Trennungreaktionen zerlegt, an welche sich alsdann die Identifikationsreaktionen anschließen. Die Entwicklung eines solchen Analysenganges für kleinste Mengen ist bisher nur in kleinem Umfang erfolgt. Bei den physikalischen Methoden — z. B. der polarographischen von Heyrovsky und seiner Schule — und bei den spektrographischen übernimmt der energetische Vorgang die Rolle der Erfassungsreaktion, so daß hier aus der Beobachtung der Potentiale bzw. Spektrallinien die Identifikation erfolgen kann. Sie sind beide nicht nur spezifisch, sondern auch empfindlich und eignen sich daher auch für die Mikroanalyse. Da die Spektralanalyse von Lösungen die Möglichkeit einer Stufung der Erfassungsreaktion nicht bietet, wurde der elektrolytische Vorgang zur Stufung angewandt und die spektrographische Bestimmung zur Identifikation angeschlossen. In gemeinsamen Arbeiten mit Nora Kaiser zeigte sich, daß

¹⁰⁾ Wittig u. Petri, inzwischen erschienen Liebigs Ann. Chem. 153, 26 [1934].

¹¹⁾ Vgl. auch A. Schleicher, diese Ztschr. 47, 405 [1934].

dieses Verfahren durch Verwendung kleinerer Flüssigkeitsmengen und den Fortfall der Wasserbanden empfindlicher und sicherer ist als dasjenige der direkten Verdampfung von Lösungen. —

C. Trogus, Berlin-Dahlem: „*Die Bedeutung der Knechtverbindung für die Nitrierung der Cellulose¹²⁾.*“

Nach den Untersuchungen von Heß und Mitarbeitern ist die Nitrierung von Cellulose mit den bekannten Nitrigemischen eine komplexe Reaktion, bei der als Reaktionszwischenstufe eine lockere, mit Wasser leicht zerlegbare Additionsverbindung von Cellulose mit Salpetersäure (Knechtverbindung) eine Rolle spielt. Nach Knecht sowie Heß und Katz kommt dabei auf 1 C₆H₁₀O₅ 1 HNO₃; nach Andreß auf 2 C₆H₁₀O₅ 1 HNO₃. Mit Hilfe der Bodenkörperanalyse nach Schreinemaker fanden wir 1 C₆H₁₀O₅ : 1 HNO₃. Die Knechtverbindung bildet sich nur in dem Konzentrationsbereich, in dem nach Küster und Kremann (thermische Analyse) das Monohydrat der Salpetersäure zugegen ist. Erhebliche Nitrierung erfolgt erst nach Überschreitung des Bereiches zunehmender Konzentration an Salpetersäure-Monohydrat, also bei Gegenwart erheblicher Mengen an freier Salpetersäure. Für die Knechtverbindung wird daher die Zusammensetzung C₆H₁₀O₅ · HNO₃ · H₂O angenommen. — Die Knechtverbindung läßt sich röntgenographisch auch im System HNO₃ — H₂SO₄ — H₂O nachweisen. Schwefelsäurehaltige Nitrigemische enthalten demnach in gewissen Konzentrationsbereichen das Salpetersäuremonohydrat. Die heterogene Natur der Umsetzung bedingt unter Umständen, daß durch die eigentliche Veresterungreaktion am Reaktionsort so hohe lokale Wasserkonzentrationen auftreten, daß die örtlichen Reaktionsbedingungen denen für die Bildung der Knechtverbindung entsprechen. Die intermediäre Bildung der Knechtverbindung ist demnach auch bei Verwendung wasserärmer Nitrigemische nicht sicher auszuschließen. —

Dr. W. Stollenwerk, Bonn: „*Kolloidchemische Regeln bei der Nährstoffaufnahme der Pflanzen.*“

Bei Darbietung in Form von anorganischem Dünger nimmt die Pflanze Kationen und Anionen im allgemeinen nicht in äquivalenten Verhältnissen auf, sondern bevorzugt je nach der Art der Salze das eine oder andere Ion. Quantitative Verfolgung des Aufnahmeprozesses an Getreidepflanzen ergab Gültigkeit der Hofmeisterschen Reihen, d. h. Abnahme in der Reihenfolge NH₄ > K > Na > Mg und NO₃ > Cl > SO₄. —

G. Hahn, Frankfurt a. M.: „*Grundgedanken zu einer weitgehend anwendbaren Elektronentheorie der Valenz¹³⁾.*“

Es werden die bei einer Bindung X—Y aufeinanderstoßenden und durch ein oder mehrere Elektronenpaare zusammengehaltenen Kernfelder der Liganden in den Vordergrund der Betrachtung gerückt; dabei wird folgende Vorstellung über die Valenz zugrunde gelegt: Werden zwei positive Felder mit je einem darum kreisenden Elektron so weit einander genähert, daß sich die Kernfelder überschneiden, dann werden die vorher frei um die Kerne beweglichen Elektronen nunmehr in dem erhöht positiven Überschneidungsgebiet zu lokalisierter Schwingung gezwungen. Ihre anziehende Kraft auf die Kerne bewirkt den Zusammenhalt. Das Spiel anziehender (die Elektronen auf die Kerne, zusätzlich der Heitler-Londonschen Anziehung der antiparallelen Spinimpulsvektoren der Elektronen) und abstoßender Kräfte (die Kerne aufeinander) führt zu Schwingungen, die die Bindung auf Zug und Druck beanspruchen. Es werden nun die anziehenden Kräfte — sofern nur stets die gleiche Anzahl Elektronen an der Bindung beteiligt ist — als konstant angesehen, als variabel dagegen die positiven Felder, und zwar teils wegen ihrer verschiedenen Kernladung, teils wegen eingetretener Deformation. Während sich die Kernfeldstärke der Ladung nach aus dem periodischen System, beziehungsweise der Anregungsspannung ergibt, wird der Deformationseffekt — zunächst nur qualitativ — beim Kohlenstoff z. B. folgendermaßen abgeleitet:

¹²⁾ Vgl. auch Trogus u. Heß, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 193 [1934].

¹³⁾ G. Hahn, Die homöopolare Bindung. Eine allgemein anwendbare Elektronentheorie der Valenz. Verlag W. Isensee, Frankfurt a. M., 1934.

Das C-Feld — entsprechend der Auswirkung seiner Valenzen in Tetraederecken — in vier Segmente geteilt, ist nur dann in allen Teilen als gleich stark positiv zu betrachten, wenn die Elektronen symmetrisch darin verteilt sind. Befinden sich dagegen vier Elektronen im Segment I, dann muß die Verarmung der übrigen Segmente an Elektronen zu einer relativen Erhöhung ihrer Positivität führen.

In Segment II und III mit dem C-Atom verbundene Reste stoßen somit dort auf ein erhöht positives, im Segment I gebundene Reste dagegen auf abgeschwächt positives Feld. Reste, die an der Verknüpfungsstelle ein erhöht positives Feld besitzen, werden als Elektronen-Azeptoren bezeichnet, solche mit abgeschwächt positivem als Elektronen-Donatoren.

Die Aussagen über die Stärke der jeweils aufeinanderstoßenden positiven Felder, vermitteln nun die wichtigsten Erkenntnisse über den Bindungscharakter. Wächst z. B. die Positivität der beiden Felder einfach gebundener (ein Elektronenpaar) Liganden kontinuierlich an, dann vermehren sich die abstoßenden, bei gleichbleibenden anziehenden Kräften; d. h. die Bindfestigkeit nimmt ab, der Kernabstand zu. Die Bindung bleibt dabei in allen Phasen streng homöopolar, wenn die Felder gleich stark bleiben. Sie erhält ein permanentes Dipolmoment, wenn sie verschieden werden. Der positive Pol dieses Momentes liegt dabei natürlich auf der Seite des stärksten positiven Feldes. Im Extrem geht dieser Typus in die Elektrovalenz über. — Als Beispiel der Ermittlung des Deformationseffektes, wird die Doppelbindung beim Kohlenstoff erläutert.

Die Deformation des Kernfeldes durch Einführen starker positiver Felder führt weiter zu einer Vorstellung der Radikaldissoziation.

O. Neunhöffer, Greifswald: „Ringsspaltung an o-Nitrophenolen.“

Schultz¹⁴⁾ fand, daß bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf o-Nitro-p-kresol eine stickstoff- und schwefelfreie Säure entsteht, Pauly¹⁵⁾ wies nach, daß es sich hierbei um Methyl-mukonsäure handelt. Diese Ringsspaltung wurde auf eine größere Anzahl aromatischer o-Nitrooxyverbindungen mit Erfolg angewendet. Die Reaktion verläuft unter Umständen so leicht, daß sie trotz möglicher Sulfurierung zur Hauptreaktion wird. Sie bietet die Möglichkeit zur präparativen Darstellung einer großen Anzahl substituierter Mukonsäuren, Hydromukonsäuren und Adipinsäuren. Über den Verlauf der Reaktion konnte festgestellt werden, daß die von Pauly wahrscheinlich gemachte Zwischenstufe einer Hydroxamsäure in jedem Fall auftritt und isolierbar ist. Als weiteres Zwischenprodukt wurde ein gemischtes Anhydrid zwischen den Muko-mono-hydroxamsäuren und Schwefelsäure wahrscheinlich gemacht. Die Schwefelsäure kann nicht durch konz. HCl oder HClO₄ ersetzt werden; H₃PO₄ ist — bei Anwendung höherer Temperaturen — ebenfalls brauchbar. —

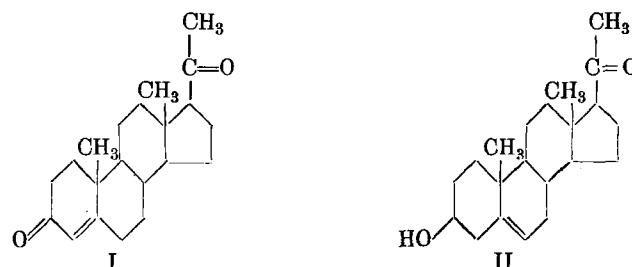
M. Ehrenstein, Berlin: „Zur Kenntnis der katalytischen Dehydrierung cyclischer Verbindungen.“

In Gemeinschaft mit Wilhelm Bunge wurde das Verhalten der stereoisomeren Dekahydro-Chinoline bei der Dehydrogenisationskatalyse studiert. Die cis-Form läßt sich sowohl durch Platin wie durch Palladium dehydrieren; in der Geschwindigkeit ist das Platin dem Palladium überlegen. Die trans-Form läßt sich im Widerspruch mit der Theorie von Balandin¹⁶⁾ ebenfalls dehydrieren, aber nur mit Platin, nicht mit Palladium. Bei den positiv verlaufenen Dehydrierungen konnte eine interessante Zwischenstufe, das Benz-tetrahydrochinolin gefaßt werden. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um diese sonst nur schwer zu erhaltende Base leicht in größerer Menge herzustellen. Bei den am Stickstoff methylierten Verbindungen ergab sich hinsichtlich der Wirksamkeit der Katalysatoren eine Analogie zu den entsprechenden, nicht methylierten Basen. Man gelangt hier durch Dehydrierung

zum N-Methyl-py-tetrahydro-chinolin. — Die beiden Dekaline lassen sich leicht dehydrieren; die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei der cis-Verbindung größer als bei der trans-Verbindung. Auch hier ist Platin als Katalysator wirksamer als Palladium. —

U. Westphal, Danzig-Langfuhr: „Über das Hormon des Corpus luteum“¹⁷⁾.

Aus einem vorgereinigten Gelbkörperextrakt wurde ein Semicarbazongemisch gefällt, das sich nach der Spaltung in mehrere einheitliche Stoffe zerlegen ließ. Unter diesen befand sich das Hormon des Corpus luteum vom Schmp. 128,5°. Es bewirkt im Test am infantilen Kaninchen mit einer Gesamtdosis von 0,75 mg die drüsige Umwandlung der proliferierten Uterusschleimhaut. Seine Bruttozusammensetzung beträgt C₂₁H₃₀O₂; die beiden Sauerstoffatome ließen sich durch Darstellung eines Dioxims als zwei Ketogruppen angehörend charakterisieren¹⁸⁾. In Analogie zum Pregnandiol und den in ihrer Konstitution sicher erkannten Keimdrüsenhormonen Androsteron und Follikelhormon wurde dem Corpus-luteum-Hormon die Formel I zuerteilt. Zur Prüfung dieser arbeitshypothetischen Formel wurde aus dem Stigmasterin das einfache ungesättigte Oxyketon II dargestellt¹⁹⁾ und einer vorsichtigen Oxydation unterworfen. Hierbei entstand ein Stoffgemisch,



das im physiologischen Test eine hohe Corpus-luteum-Wirksamkeit zeigte¹⁹⁾. Die Substanz mit der höchsten physiologischen Aktivität, die bisher daraus erhalten wurde, besitzt die Kaninchen-Einheit von 1,5 mg, während das ungesättigte Oxyketon II in Dosen bis zu 6 mg unwirksam ist. Ob in der bisher isolierten Substanz, die nicht mit dem natürlichen Hormon identisch ist, ein isomeres Diketon mit einer Doppelbindung in β-γ-Stellung vorliegt, müssen weitere Versuche entscheiden. Für das Hormon des Corpus luteum erscheint eine Konstitution vom Typus I nicht mehr zweifelhaft.

A. Treibs, München: „Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen.“

In Fortsetzung früherer Untersuchungen²⁰⁾ wurde die große Verbreitung der gefundenen Porphyrine — Desoxophyllerythro-ätioporphyrin und Desoxophyllerythrin als Chlorophylllderivate, Mesoätioporphyrin und Mesoporphyrin als Häminderivate — in einer Reihe von Erdölen, Ölschiefern und Kohlen bestätigt. Von besonderem Interesse ist das Vorkommen dieser Porphyrine in einigen sedimentären Phosphoriten, da deren Entstehung dadurch mit Zersetzungsprozessen organischer Substanz pflanzlicher und tierischer Herkunft in Verbindung gebracht werden kann. Die gefundenen Mengen sind z. T. überraschend groß. Die wichtigsten geologischen Folgerungen sind: die Annahme gleichartiger Entstehungsbedingungen der Erdöle und der Bitumenstoffe sowie Rückschlüsse auf ihre Bildungstemperaturen. Aus den Decarboxylierungstemperaturen der sauren Porphyrine zu den entsprechenden Ätioporphyrinen läßt sich ableiten, daß Maximaltemperaturen von 200° nicht überschritten werden sein dürfen; Destillation ist abzulehnen. Die Verschiedenartigkeit der Erdöle ist einerseits auf verschiedene Ausgangsstoffe, andererseits auf eine sich im großen Ausmaß vollziehende chromatographische Adsorptions-

¹⁷⁾ Vgl. auch Wadehn, Sexualhormone, diese Ztschr. 47, 562 [1934].

¹⁸⁾ A. Butenandt u. U. Westphal, Ber. dtsc. chem. Ges. 67, 1440 [1934].

¹⁹⁾ Näheres bei A. Butenandt, U. Westphal u. H. Cobler, ebenda 67, 1611 [1934].

²⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 509, 103; 510, 42 [1934].

¹⁴⁾ Ber. dtsc. chem. Ges. 40, 4324 [1907]; 42, 577 [1909].

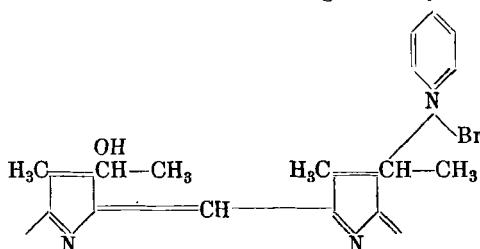
¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 403, 119 [1914]; 416, 1 [1918].

¹⁶⁾ Z. physik. Chem. Abt. B 3, 167 [1929]. J. Russ. phys.-chem. Ges. 62, 703 [1930].

analyse zurückzuführen. Die Porphyrine liegen als Metallkomplexsalze vor, als Vanadinsalze, die mittels chromatographischer Adsorptionsanalyse isoliert werden konnten, zum Teil auch als Eisensalze, mit FeII in Form besonderer Hämochromogene. —

K. Zeile, München: „Über den Atmungskatalysator Cytochrome²¹⁾.“

Einleitend wird unter Bezugnahme auf die Untersuchungen von MacMunn, Keilin, Warburg u. a. die allgemeine Verbreitung des Cytochroms, sein Charakter als Komplex von Häminderivaten und seine Funktion als Reaktionsvermittler zwischen dem sauerstoffübertragenden Ferment der Atmung und aktiviertem Zellsubstrat bei den biologischen Oxydationsreaktionen besprochen. Im Vordergrund des Interesses bei der Konstitutionserforschung steht die stabile Cytochromkomponente c. Das ihr zugrunde liegende Porphyringerüst ist identisch mit dem des gewöhnlichen Blutfarbstoffhämins, was durch Bromwasserstoff-Eisessig-Abbau und Überführung des erhaltenen kristallisierten Hämatoporphyrinchlorhydrats in Mesoporphyrin-(IX)-Ester bewiesen wurde. Das gesamte Cytochrom-c-System hat hochmolekularen Charakter, die kleinste Molgröße, bezogen auf 1 Mol Hämin, wurde durch ein Adsorptionsverfahren zu 18 700 ermittelt, das entspricht einem Hämingehalt von 3,5%, der in reinsten Präparaten mit 3,4% fast erreicht wurde und durch chromatographische Reinigung nicht gesteigert werden konnte. Der isoelektrische Punkt wurde bei pH 8,3 bestimmt; Histidin scheint eine besondere Rolle beim Aufbau des hochmolekularen Trägers zu spielen. Die Bindung des hochmolekularen Trägers an das Porphyringerüst ist sehr stabil; das Verknüpfungsprinzip ist auf Grund von Modellversuchen, die zu Produkten mit Cytochrom-c-ähnlichen Eigenschaften führten, als Absättigung der ungesättigten Seitenketten des Protoporphyrins durch Anlagerung von N-Ringbasen zu betrachten, nach Art des folgenden Pyridinadduktes:



Dagegen ergaben sich keine Anhaltspunkte für eine Verknüpfung von N-Basen über die Porphyrincarboxylgruppe nach Art von Peptidbindungen, die ebenfalls in synthetischen Versuchen realisiert wurden. —

K. Meisel, Hannover: „Eine Demonstration über die Abbildung von Debyeogrammen.“

Es wird eine mit sehr einfachen Mitteln auf rein photographischem Wege erzielte Abbildungsweise für Debyeogramme vorgeführt, die mit der meist üblichen zeichnerischen Darstellung die äußere Form (gerade Striche von je nach der Intensität verschiedener Länge) gemeinsam hat, ohne daß sie den Fehlermöglichkeiten der genannten Methode (Meß-, Zeichen- und Schätzfehler) unterliegt. Man durchleuchtet, ähnlich wie bei der Aufnahme von Registrierphotometerkurven, den Äquator der darzustellenden Debye-Aufnahme und bildet ihn durch einen dazu senkrecht stehenden Spalt auf einer photographischen Schicht ab. Benutzt man zur Abbildung einen Parallelspalt, so erhält man gerade Linien. Ein keilförmiger Spalt gibt die Linien als Keilbilder mit je nach Intensität verschiedener Höhe wieder. Versuche zur Erzielung besserer Zeichenschärfe und über photometrische Auswertung der Methode sind im Gange. —

W. Jost, Hannover: „Platzwechselvorgänge in Kristallen und Fehlordnungerscheinungen²²⁾.“

Nach einem kurzen Überblick über die zugrunde liegenden Beobachtungen (Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen an Festkörpern, Diffusionsbeobachtungen an

²¹⁾ Vgl. hierzu Reid, Fermenthämme, diese Ztschr. 47, 518 [1934].

²²⁾ Vgl. auch Jost, J. chem. Physics 1, 466 [1933]; Z. physik. Chem. 169, 129 [1934].

Salzen und Metallen, Reaktionen im festen Zustand) werden die vorliegenden Deutungsversuche besprochen. Wenn auch außer Zweifel zu stehen scheint, daß Grenzflächen und Struktur auf die Leitung von Einfluß sein können, so liegt doch kein einziges Experiment vor, das für einen ausschließlichen oder überwiegenden Platzwechsel an Grenzflächen spricht. Nimmt man eine Fehlordnung einzelner Bausteine im Kristall an, was zuerst Frenkel getan hat, und wofür später von Wagner und Schottky die allgemeine thermodynamische Theorie entwickelt wurde, so lassen sich Platzwechselvorgänge ohne weiteres verstehen. Vortr. konnte auf dieser Grundlage zeigen, daß sich so großenordnungsmäßig die beobachteten Platzwechselgeschwindigkeiten gut berechnen lassen, sofern man den Einfluß der Polarisationsenergie berücksichtigt; auch in Fällen, wo der temperaturunabhängige Faktor in der empirischen Leitfähigkeitsformel großenordnungsmäßig zu groß scheint, läßt sich unter gewissen Voraussetzungen bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Schwellenergie, die mit dem Platzwechsel verknüpft ist, eine plausible Deutung erzielen. Eine entscheidende Bestätigung der vom Vortr. entwickelten Theorie ist das Verhalten des α -Ag₂S. Die außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit des Ag₂S ist nicht mit einem normalen Ionenleitungsvorgang verträglich, trotz der dafür sprechenden Überführungsmessungen Tubandts. Die Deutung brachten Anlaufversuche von Wagner und seine darauf aufgebauten Theorie, die durch Überführungsmessungen von Josl und Rüter bestätigt wurde: im α -Ag₂S wird nur ein sehr kleiner Bruchteil des Stroms durch Ionen geleitet, und die von Tubandt beobachtete 100%ige Ionenleitung ist durch Sekundärvorgänge vorgetäuscht²³⁾. —

H. Braune, Hannover: „Über die Struktur der Moleküle von UF₆, WF₆ und MoF₆ nach Elektronenbeugungsversuchen.“ (Nach Versuchen von Herrn Dipl.-Ing. P. Pinnow.)

Im Anschluß an eine frühere Arbeit²⁴⁾, in der die Ergebnisse einer Untersuchung der Struktur von SF₆, SeF₆ und TeF₆ mitgeteilt wurden, sind nunmehr die Hexafluoride von U, W und Mo untersucht worden. Im Gegensatz zu den Fluoriden der Schwefelgruppe ließen sich die Interferenzbilder nicht mit einer Oktaederstruktur vereinigen, dagegen unter Zugrundelegung einer rhombischen Doppelpyramide deuten. Die von Prof. Beger durchgeföhrte kristallographische Untersuchung an UF₆ ergab ebenfalls rhombische Symmetrie. —

P. Henkel, Danzig: „Beiträge zur Fluorchemie²⁵⁾.“

Vortr. berichtet über Untersuchungen an Fluoriden. Reaktionsmessungen an leicht flüchtigen Fluoriden werden besprochen. In einer zweiten Untersuchungsreihe wurden die magnetischen Eigenschaften der Fluoride des Kobalts, Nickels und Kupfers geprüft. Bei der Darstellung des NiF₃ ergaben sich Anzeichen für das Vorhandensein eines höheren Nickelfluorids. Die Frage ist noch nicht endgültig geklärt und wird weiter untersucht. Vom Gallium und Indium wurden die wasserfreien Fluoride der dritten Wertigkeitsstufe sichergestellt; weiterhin wurde das Fluorid des vierwertigen Cers durch Umsetzung von CeCl₃ (wasserfrei), Ce₂S₃ oder Ce₂S₄ mit Fluor neu gewonnen. Analyse und magnetische Messung (es ist unmagnetisch) bestätigen das Ergebnis. CeF₄ wird bereits bei 300° zu CeF₃ reduziert. Es ist demnach wesentlich leichter reduzierbar als CeO₂. Beim Erhitzen im Hochvakuum gibt es bis 400° kein Fluor ab. Die Dichte wurde zu 4,77 bestimmt, was einem M.V. von 45,4 cm³ entspricht. Vom Praseodym und Neodym ließen sich keine Fluorverbindungen der vierten Wertigkeitsstufe darstellen. Danach nimmt das Cer dem Fluor gegenüber eine noch ausgesprochenere Sonderstellung ein als gegenüber dem Sauerstoff. —

G. Keppler, Hannover: „Kurze Mitteilungen über das Dubbs-Crack-Verfahren, zugleich Einführung für die Besichtigung der Deurag (Gewerkschaft Deutsche Erdöl-Raffinerie).“

²³⁾ Vgl. auch Tubandt u. Reinholt, Z. physik. Chem., Abt. B 24, 22 [1934]; Tubandt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 500 [1933].

²⁴⁾ Braune u. Knoke, Z. physik. Chem., Abt. B 21, 297 [1933]; diese Ztschr. 46, 224 [1933].

²⁵⁾ Vgl. auch Ruff, diese Ztschr. 47, 480 [1934].