

schiede bei verschiedenen CH-Gruppierungen festzustellen. Die Veränderungen, die die Ringbindung hervorrufen, müssen ebenfalls weiter untersucht werden, und beim Vergleich Gas-Flüssigkeit fehlen die quantitativen Absorptionsmessungen. Diese wenigen Beispiele dürften zur Genüge zeigen, was zunächst noch getan werden muß, bevor man ein abgerundetes Gesamtbild aus den vorliegenden Untersuchungen erhalten kann, und ich hoffe über das eine oder andere Problem in Kürze berichten zu können.

Zum Schluße sei aber nochmals betont, daß die im vorhergehenden gebrachten Probleme erst dann erfolgreich in Angriff genommen werden konnten, als es gelungen war — insbesondere durch die Arbeiten der Agfa — ein Plattenmaterial herzustellen, das in diesem für uns unsichtbaren und bisher nur dem Thermoelement zugänglichen Spektralgebiet in bezug auf Empfindlichkeit, Haltbarkeit und Gleichmäßigkeit allen Anforderungen des Spektroskopikers gerecht wurde.
[A. 53.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Chemische Gesellschaft, Berlin.

Sitzung vom 8. April 1935.

Prof. Dr. Bodenstein, Berlin: „Der Mechanismus der katalytischen Ammoniakverbrennung“.

Die Oxydation von NH_3 am Katalysator, die von Ostwald zuerst untersucht wurde, ist eine außerordentlich komplizierte Reaktion, deren Geschwindigkeit nicht durch ein geschlossenes Reaktionsschema dargestellt werden kann, wie es beim Bromwasserstoff möglich ist. Zur Klärung des Mechanismus wird ein Gemisch von NH_3 und O_2 an einem Platinkontakt vorbeigeführt, dessen Temperatur oberhalb von 1000° liegt. Die Ausbeute an den verschiedenen Oxydationsprodukten hängt sehr stark von Mischungsverhältnis und von der Verweilzeit der am Katalysator adsorbierten Gase ab. Die Endprodukte der Reaktion bestehen hauptsächlich aus NO, N_2 , etwas N_2O und H_2O . Die Bildung von NO überwiegt und kann 90% überschreiten, wenn das Verhältnis $\text{O}_2 : \text{NH}_3 > 1,2 : 1$ ist. Bei Überschuß von NH_3 tritt hauptsächlich N_2 -Bildung auf. Bodenstein und Andrussow nahmen an, daß am Katalysator zunächst NH_3 und O_2 unter Bildung von HNO miteinander reagieren und daß dieses HNO durch Reaktion mit O_2 , HNO_3 , mit NH_3 , N_2 und mit einem weiteren HNO N_2O zu bilden vermag. Dagegen nahm Raschig an, daß am Katalysator O-Atome entstehen, wie Langmuir nachgewiesen hat, und daß diese mit NH_3 nach der Formel $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ weiterreagieren. Dieses NH-Radikal kann in seinen Folgereaktionen dieselben Endprodukte liefern, wie das von Bodenstein angenommene HNO . Außerdem könnte es durch Reaktion mit NH_3 Hydrazin liefern, das aber niemals in den Reaktionsprodukten gefunden werden konnte. Eine Entscheidung zwischen den Mechanismen ließ sich nicht treffen, wenn es nicht gelang, die Radikale selbst zu isolieren. Bodenstein und Büttner arbeiteten zu diesem Zweck bei sehr kleinen Drucken und kühlten die Wände des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft, um eventuell die Zwischenprodukte aufzufangen. Außerdem wurden in einigen Versuchen die Wände des Reaktionsgefäßes mit Phenolen und ähnlichen organischen Verbindungen ausgekleidet, um den Zwischenprodukten HNO bzw. NH die Möglichkeit zu geben, weiter zu reagieren. Die ausgefrorenen Produkte wurden in Wasser gelöst und analysiert. Es ergaben sich keine Anhaltspunkte für die Existenz von NH , dagegen ließ sich ein reduzierend wirkendes Reaktionsprodukt feststellen und als Hydroxylamin identifizieren. Diese Tatsache macht die Primärreaktion $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_3\text{O}$ am Katalysator wahrscheinlich. Von Bodenstein und Krauß wurden die Versuche in der Weise fortgesetzt, daß außer den ausgefrorenen Reaktionsprodukten auch das restliche Gas analysiert wurde. Die Ausbeute an H_2NOH beträgt 2—3% und steigt mit der Temperatur des Katalysators. Das Maximum scheint bei 1260° erreicht zu werden. Außerdem lassen sich 12% HNO_3 und etwa 1% HNO_2 nachweisen. Die Gasanalyse ergibt hauptsächlich N_2 und etwas N_2O . Die Mengen sind auf durchgegangenes NH_3 bezogen. Alle Reaktionsprodukte lassen sich durch Folgereaktionen des primär gebildeten NH_3O mit O_2 , NH_3 und O-Atom erklären. Da die meisten dieser Reaktionen bimolekular verlaufen und zur Energieabgabe Dreierstöße benötigen, muß man annehmen, daß sie wegen der Seltenheit dieses Prozesses bei kleinen Drucken fast alle am Katalysator stattfinden. Die hohe Ausbeute an N_2 und N_2O , die im technischen Verfahren sehr ungünstig wäre, erklärt sich vor allem daraus, daß die Temperatur des Kontaktes 300 — 400° höher ist als in der Technik üblich.

Dr. W. Schlenk jun., Berlin: 1. „Einige Beobachtungen über den Fettstoffwechsel der Forellen.“

Es wurde festgestellt, daß — im Gegensatz zu Angaben von Tangl und McClendon — während der Embryonalentwicklung der Forelle nicht ein Aufbau, sondern ein Abbau von Fett stattfindet. Bemerkenswerterweise bleibt die chemische Zusammensetzung des vorhandenen Fettsäuregemisches, beurteilt nach dem Brombindungsvermögen, während der ganzen Entwicklungszeit vom unbefruchteten Ei bis zum fertig ausgebildeten Fisch konstant, während die absolute Menge der Fettsäuren bis auf ein Fünftel des Anfangswertes abnimmt. Die Fettsäuren enthalten im Durchschnitt 2,1 Doppelbindungen pro Molekül.

Das Brombindungsvermögen der Fettsäuren erwachsener Fische hängt dagegen stark von der absoluten Menge vorhandenen Fettes ab. Die Fettsäuren gut genährter Forellen besitzen ein viel geringeres durchschnittliches Brombindungsvermögen als die magerer Fische. Sinkt jedoch die Menge der vorhandenen Fettsäuren unter einen gewissen Schwellenwert, der morphologisch durch das Verschwinden der typischen Depotanlagen ausgezeichnet ist, so wird der mittlere Grad der Ungesättigung der Fettsäuren wieder konstant und entspricht genau der Zahl von 2,1 Doppelbindungen pro Molekül wie bei den Fettsäuren, die für die Embryonalentwicklung bereitgestellt werden.

Das gleiche Brombindungsvermögen findet sich schließlich bei denjenigen Fettsäuren, die der Organismus bis zum Zustand äußersten Hungers in konstanter Menge unter allen Umständen als offenbar lebenswichtig zurückbehält und unabgebaut läßt.

Nach diesen Ergebnissen scheint es, daß bei der Forelle einem ganz bestimmten, und zwar hoch ungesättigten Fettsäuregemisch einerseits für den Mechanismus des Abbaus und andererseits für die allgemeine Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge eine besondere Rolle zukommt. Ein näheres chemisches Studium des durch seine physiologische Sonderstellung hervorgehobenen Fettsäuregemisches würde begonnen.

2. „Biochemische Studien über Spermatozoenbewegung.“

Es ist eine allgemeine Erscheinung im Tierreich, daß die Spermatozoen auch nach der Erreichung des Zustandes völliger Reife zunächst unbeweglich sind und zur Auslösung der Bewegung eines besonderen Anstoßes bedürfen. Der Ablauf der Bewegung kann je nach den Umständen durch Vermischung des eigentlichen Spermias mit akzessorischen Sekreten des männlichen Individuums, durch die Vermischung mit Süßbeziehungsweise Meerwasser, oder schließlich erst durch Einwirkung von Sekreten des weiblichen Organismus veranlaßt werden. Immer aber scheint die Bewegungsauslösung daran geknüpft zu sein, daß eine chemische oder physiko-chemische Änderung des Milieus vor sich geht, in dem sich die Spermien befinden. Diese Tatsache sowie der Umstand, daß die Bewegung offenbar auf einem einmaligen Geschehensablauf beruht, der nicht durch Wiederauffüllung der zugrunde liegenden Energiequelle, das heißt durch „Erholungsprozesse“ — wie etwa die Muskelbewegung — kompliziert wird, bietet Aussicht, daß eine chemische oder physiko-chemische Deutung der Spermatozoenbewegung im Bereich der Möglichkeit liegt. Das Sperma der Forelle ist für Untersuchungen in dieser Richtung aus vielen Gründen ein besonders geeignetes Objekt.

Es ist Schlenk gelungen, zunächst die bis dahin völlig ungeklärte Erscheinung der Bewegungsauslösung der Forellenspermatozoen, die unter natürlichen Umständen bei der Vermischung des Ejaculates mit dem Wasser erfolgt, auf die Änderung der Acidität des Mediums zurückzuführen.

In gemeinsamer Arbeit mit H. Kahmann wurde eine Untersuchung der Kinetik des Bewegungsablaufes begonnen, um ein Bild über die als Ursache zugrunde liegende „Reaktion“ zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde eine besondere Methodik ausgearbeitet, die zum erstenmal eine exakte Messung von Geschwindigkeit und zurückgelegter Weglänge der Spermatozoen während des gesamten Bewegungsablaufes erlaubte. Die Methode besteht in mikrokinematographischer Registrierung der Bewegung und graphischer beziehungswise rechnerischer Auswertung der erhaltenen Filme. Es wurde dabei nicht nur das Bild der Spermatozoenbahnen in ihrem horizontalen Verlauf gewonnen, sondern es glückte, gleichzeitig die dritte Dimension zu erfassen. Durch eine besondere Anordnung der Optik des Mikroskops wurde erzielt, daß die Spermatozoen optische Beugungsbilder ergaben, aus deren Größe und Form die jeweilige Tiefenlage des einzelnen Spermatozoons recht genau (auf $\pm 4 \mu$) errechnet werden konnte. So gelang es, zu vollständigen räumlichen Bahnkurven der Spermatozoen zu kommen. Aus diesen ist unschwer die Geschwindigkeit für jeden Zeitpunkt zu errechnen. Betrachtet man nun die Geschwindigkeit als Funktion der Zeit, so ergeben sich recht einfache Kurven; sie sehen dem Bild des Ablaufs nonomolekularer Reaktionen nicht unähnlich. Für eine nähere Diskussion ist aber noch eine Erweiterung des bis jetzt ausgewerteten Versuchsmaterials notwendig.

Es konnte auch gezeigt werden, daß die Temperatur einen erheblichen Einfluß auf den Geschwindigkeitsabfall der Bewegung besitzt, jedoch reicht zur genauen Festlegung des Temperaturkoeffizienten, die natürlich nur auf Grund umfassender Mittelwertsbestimmungen erfolgen kann, der Umfang der bis jetzt errechneten Daten noch nicht aus.

Schließlich wurde die Befruchtungstüchtigkeit der Spermatozoen bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Phasen des Bewegungsablaufes, das heißt für verschiedene Momentangeschwindigkeiten untersucht. Dabei ergab sich, daß die Befruchtungstüchtigkeit, als Funktion des Zeitablaufes der Bewegung betrachtet, ein ganz überraschend getreues Abbild der jeweiligen Spermatozoengeschwindigkeit ist. Diese Tatsache zeigt einerseits, welcher Grad von Realität den erhaltenen Geschwindigkeitskurven zukommt, und erweist andererseits, daß die Ermittlung der Spermatozoengeschwindigkeit zu exakten Voraussagen über ihre Befruchtungstüchtigkeit befähigen kann.

Durch Vorführung eines Filmes wurden im Vortrag die Erscheinung der Bewegungsauslösung, der Einfluß der Acidität auf die Bewegung und das Prinzip der dreidimensionalen Lagebestimmung der Spermatozoen demonstriert.

209. Sitzung der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 4. Mai 1935.

Prof. Dr. G. Jander, Greifswald: „Über die Phosphorwolframsäuren und verwandte hochmolekulare anorganische Verbindungen.“

Nach einem kurzen Hinweis auf das neuerliche Interesse vieler Chemiker und Physikochemiker für diese Körperklasse und auf die zahlreichen, älteren Untersuchungen über die Heteropolysäuren, gab der Vortr. einen Überblick über die Bildungsweise, die analytische Zusammensetzung und die charakteristischen Eigenschaften der Heteropolysäuren und ihrer Salze. Es wurden kurz die Untersuchungsmethoden beschrieben, mit denen die Komponenten der Heteropolyverbindungen auf ihr Verhalten in wässrigen Lösungen bei verschiedener $[H^+]$ untersucht wurden.

Diese Methoden werden am Beispiel des Überganges der Monowolframationen (im alkalischen Gebiet) in die äußerst beständigen Hexawolframationen (im sauren Gebiet) erläutert.

Der Zusammenhang zwischen der Bildung der Hexawolframationen und der Bildung der Phosphorwolframsäuren aus den Hexawolframationen und den monomolekularen Phosphationen wird auf Grund spezieller Diffusionsmessungen erklärt. Als Bausteine der Phosphorwolframsäuren ergeben sich danach: 1. die Hexawolframsäure, 2. die 1-Hexawolframsäure-1-Phosphorsäure und 3. die Phosphorsäure.

Manche aus Lösungen verschiedener $[H^+]$ kristallisiert zu erhaltenen Salzen von Phosphorwolframsäuren scheinen auf

den ersten Blick ungeordnete, beliebige Verhältniszahlen von Metallsäure zu Metalloidsäure aufzuweisen. Es wird gezeigt, daß sich fast alle Formeln, auf Grund präparativer Untersuchungen, in ein neues Schema einordnen lassen, in dem die 3 oben erwähnten Bausteine in verhältnismäßig einfachen, ganzzähligen Verhältnissen den Verbindungen zugrunde liegen. Der Vortr. berichtet dann über die Kondensation der 1:12- und 2:18-Phosphorwolframsäuren und ihre speziellen Reaktionen.

Auf Grund ausgedehnter Messungen der Lichtabsorption an sauren und alkalischen Lösungen der Metalloidsäuren (Kiesel säure, Tellursäure) wird, in ähnlicher Weise wie das Hantzsch für die Salpetersäure gezeigt hat, das Vorhandensein zweier Säureformen gefunden. Eine Form mit normalen sauren Eigenschaften, die andere Form, die im sauren Gebiet auftritt, mit Hydroxylgruppen mehr alkoholischen Charakters, die der völligen Kondensation, z. B. mit der Hexawolframsäure, zugänglich sind. Die sauren Eigenschaften der Heteropolysäuren gehen nicht aus von den Stammsäuren, sondern von OH-Gruppen der umgebenden Metallsäuren.

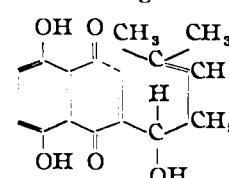
Die Molati-Copaux-Rosenheimsche Theorie, die sich für die Bildung z. B. der Phosphorwolframsäure 1:12 auf die Wernersche Koordinationslehre, eine Phosphorsäure vom Typ $P(OH)_6$, und auf das Vorhandensein von Pyrowolframsäuregruppen stützt, ist durch die Gesamtheit der Untersuchungen als überholt und experimentell unbeweisbar abzulehnen. Die 1:12-Phosphorwolframsäure ist aus 2 Hexawolframsäuren und einer Phosphorsäure durch Kondensation entstanden.

Die röntgenographischen Untersuchungen Keggins lassen an der 1:12-Phosphorwolframsäure erkennen, daß die 4 Ecken des Phosphorsäuretetraeders mit je 3 Wolframsäureoktaedern besetzt sind. Außerdem haben je 3 Wolframsäureoktaeder unter sich gemeinsame Kanten und zwei gemeinsame Ecken mit den nächsten 3 Wolframsäureoktaedern. Die bevorzugte Stellung der Hexawolframsäure kommt noch nicht restlos zum Vorschein; möglicherweise sind die äußerst schwierigen und langwierigen Bestimmungen aus den Röntgenogrammen für die erörterte Struktur doch noch nicht endgültig richtig, und die Diskussion einer anderen Struktur, die der Hexawolframsäure besser entspricht, bleibt vorläufig offen.

Aussprache: Tammann, Bauthin, Manegold, Wedekind und Windaus. —

Dr. Hans Brockmann, Göttingen: „Über die Konstitution des Shikonins und Alkannins.“

Aus der Alkannawurzel wurde zum ersten Male Alkannin in reinem Zustand isoliert. Es kristallisiert in braunroten Blättchen vom Schmp. 148°. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen stimmen auf die Formel $C_{16}H_{16}O_5$. Bei der Iso-propylidenbestimmung nach Kuhn und Roth werden 0,8—0,9 Mol Aceton erhalten. Alkannin besitzt also eine Iso-propylidengruppe. Beim oxydativen Abbau mit Ozon entsteht 1,4-Dioxy-phthalsäure. Alkannin ist, was bisher unbekannt war, optisch aktiv, die spezifische Drehung für das Licht der Cadmium-Quecksilber-Lampe beträgt $[\alpha]_{D} = -168^{\circ}$. Spektroskopisch ähnelt das Alkannin auffällig dem Naphthazarin. Durch oxydativen Abbau mit Permanganat wurde α -Methoxy-iso-amylsäure erhalten, die durch oxydativen Abbau zu Iso-capron-aldehyd nachgewiesen wurde. Für Alkannin ergibt sich daraus folgende Formel.



Alkannin ist isomer mit dem von Majima und Kuroda aus der Shikonwurzel isolierten Shikonin. Shikonin stimmt in allen Eigenschaften mit Alkannin überein, dreht aber nach rechts und besitzt die spezifische Drehung $[\alpha]_{D} = +137^{\circ}$. Es schmilzt bei 143°. Die von Majima und Kuroda aufgestellte Formel kann wegen der optischen Aktivität nicht richtig sein. Alkannin und Shikonin gehen bei der Behandlung mit 2%iger methylalkoholischer Salzsäure in ein und denselben Methyläther vom Schmp. 107° über. Daraus und aus den übereinstimmenden chemischen Eigenschaften ist zu schließen, daß