

FACHGRUPPENSITZUNGEN

Die mit einem Stern gekennzeichneten Vorträge fanden als Veranstaltung der einzelnen Fachgruppen in einer Reihe „Zusammenfassende Fachvorträge“ vor sämtlichen Hauptversammlungsteilnehmern statt.

I. Fachgruppe für analytische Chemie.

Vorsitzender: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden.

Sitzung am 5. Juli 1935 (etwa 65 bis 80 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. K. Blumrich, Frankfurt a. M.-Höchst: „*Einige calorimetrische Methoden.*“

Von der Möglichkeit, mit Hilfe von calorimetrischen Messungen quantitative Analysen auszuführen, wird bisher kaum Gebrauch gemacht, obwohl damit gegenüber gravimetrischen Bestimmungen bedeutende und für die Technik oft wichtige Zeiteinsparungen erzielt werden können. Die Methoden benutzen vorteilhaft spezifische Reaktionen, deren Ausmaß entweder durch Titration mit thermometrischer Endpunkts-Beobachtung oder durch Messung der auftretenden Wärmetönung festgestellt wird.

Für Titrations mit thermometrischer Endpunktsanzeige wird die Titrierlösung etappenweise zugesetzt, die Temperatur nach gleichen Zeiten abgelesen und der Endpunkt, der sich im Diagramm als Knick darstellt, rechnerisch oder graphisch ermittelt. Auf diese Weise werden in der I.-G. Farbenindustrie laufend Schnellbestimmungen von Sulfation durch Titration mit Bariumchloridlösung ausgeführt. Ferner ist die Arbeitsweise für die Fällung von Calciumsalzen mit Oxalaten (und umgekehrt), die eine recht große Wärmetönung hat, sehr geeignet. Etwas weniger genau, aber viel schneller als nach der üblichen Destillationsmethode, lassen sich Ammonsalze mit Natronlauge thermometrisch titrieren.

Für chemische Vorgänge, die wenigstens mit einem Überschuß von Reagens vollständig und genügend rasch verlaufen, kann die Messung der Wärmetönung für die quantitative Bestimmung in Frage kommen. Das Reagens wird zweckmäßig auf Calorimetertemperatur gebracht, indem man es in eine Pipette einsaugt, diese mit Kollodium unten verschließt und in die vorgelegte Lösung einsenkt. Dann durchsticht man den Verschuß mit einem Draht und hebt die Pipette. Durch Eichung und Arbeiten unter stets gleichen Bedingungen fallen alle wesentlichen Fehler heraus. So wird Phosphation nach dieser Methode bestimmt, indem man die gelöste und neutralisierte Probe mit einem konstanten Überschuß an Ammonium- und Magnesiumchlorid versetzt, auf ein Volumen auffüllt und im Calorimeter allmählich einen Überschuß von Ammoniak zusetzt. Die Temperatur stellt sich schnell ein und wird am Beckmann-Thermometer abgelesen. Alle Punkte der Eichkurve liegen dann auf einer sehr wenig gekrümmten Linie.

Durch Messung der Wärmetönung wurden ferner bestimmt: Kleine Wassergehalte in Lösungsmitteln durch Mischen mit wasserfreiem Gips und kleine Gehalte an acetylierbaren Basen¹⁾ durch Mischen mit Essigsäureanhydrid. Lösungswärmen können zur Bestimmung wasserfreier Salze benutzt werden. Ein praktischer Apparat zur Bestimmung von Verdampfungswärmen, den Vortr. beschreibt, erscheint auch zur Messung von Wärmetönungen bei höheren Temperaturen geeignet, so daß quantitative Bestimmungen von Stoffen, die erst heiß genügend schnell reagieren, möglich werden.

Dr. H. Hohn, Erlangen: „*Chemische Analysen mit dem Polarographen.*“

Unter den neueren physikalischen und physikochemischen Analysenmethoden hebt sich die von Heyrovsky und seiner Schule in den letzten Jahren eingehend bearbeitete Polarographie besonders hervor, da sie die qualitative und quantitative Analyse eines Substanzgemisches ohne zeitraubende analytische Trennungsoptionen, wie Fällungen, Kristallisieren, Destillieren, in kurzer Zeit und auf automatischem Wege durchführt.

Das Wesen der polarographischen Methode besteht in der elektrolytischen Reduktion einer gelösten Substanz an einer Kathode. Jedes reduzierbare Kation besitzt ein Reduktionspotential von charakteristischer Größe; wird dieses Potential an der Kathode erreicht, so setzt Stromfluß ein. Die Größe des fließenden Stroms ist andererseits der Ionenkonzentration proportional. Also bedeutet die Spannung, bei welcher Stromfluß einsetzt, die qualitative, und die schließliche Endstromstärke die quantitative Kennzeichnung einer Lösung: die polarographische Analyse besteht in der Aufzeichnung einer Stromspannungskurve.

Erst die Verwendung einer Kathode aus tropfendem Quecksilber durch Kučera machte die Feinregistrierung der Elektrolyse zu einer analytischen Methode. Durch die Konstruktion eines automatischen Apparates wurde die an sich umständliche Aufnahme einer Stromspannungskurve innerhalb weniger Minuten möglich; die an die Elektrolysenanordnung gelegte Spannung wird stetig vergrößert und der fließende Strom durch ein Galvanometer mit Spiegelablesung in seiner Abhängigkeit von der Spannung auf photographischem Wege aufgezeichnet. Das Elektrolysensystem ist dabei nach bestimmten Gesichtspunkten zusammengestellt, so daß die Überspannung des Wasserstoffs möglichst hoch ist und die Polarisierung der Anode vermieden wird.

Die große Anhaftbarkeit vieler Substanzen an Quecksilber gestattet auch die Bestimmung von Substanzen, die keine Kationen bilden, wie von Säuren, manchen Hochpolymeren oder auch Gasen. Auf Grund der bekannten Maxima der Polarisationskurven von Quecksilberkathoden ist auch die Analyse von Grenzflächenerscheinungen und damit die quantitative Charakterisierung von Farben und Netzmitteln durchgeführt worden.

Die Konzentration der zu bestimmenden Ionen schwankt innerhalb der Grenzen 10^{-2} und 10^{-7} Mol/l, die Grenze der Nachweisbarkeit liegt für manche Substanzen um zwei Zehnerpotenzen niedriger. Viele polarimetrische Reduktionen erfolgen an der Quecksilberkathode reversibel; aber auch bei irreversiblen Reduktionen bedeutet die geringe Stromstärke (meist 10^{-5} A), daß die Lösung durch die Untersuchung nicht merklich verändert wird.

Dr. W. Seidel, Leverkusen: „*Studien mit dem Polarographen.*“

Im Experiment wird die Analyse eines technischen Cadmiumschlammes vorgeführt. Der Hauptvorteil der Methode liegt in der außerordentlich raschen Fertigstellung von sonst nicht ganz einfachen Analysen. Der Grund dafür ist der, daß eine ganze Anzahl von Kationen nebeneinander ohne vorherige chemische Trennung bestimmt werden kann, während bei der chemischen Analyse die Trennung in die Einzelbestandteile fast immer unerlässlich ist.

Als Störungsquelle ist das Auftreten der Maxima zu betrachten, das man auf Adsorption an der Hg-Oberfläche zurückgeführt hat und demgemäß durch Anwendung von adsorbierenden Farbstoffen und dgl. zu unterdrücken versucht. Man kann nun die Maxima auf Konvektionsströmungen an der Hg-Oberfläche zurückführen; solche Strömungen können so heftig werden (Demonstrationsversuch), daß selbst Sand in starke Bewegung gerät. Auf Grund dieser Versuche hat sich ergeben, daß die Maxima durch Zusätze bestimmter Kolloide vollständig beseitigt werden können: Wirksam ist Zusatz von Agar-Agar, aber in besonders starkem Maße von Leim und Colloresin. Durch diese Zusätze wird auch das immerhin umständliche Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre überflüssig.

Eine weitere sehr häufige Störungsquelle war bisher die Unsicherheit des Anodenpotentials, wenn die Lösung dem Quecksilber gegenüber nicht vollständig indifferent ist. (Ein Versuch demonstriert das Zustandekommen der Wackelpotentiale.) Man vermeidet dies in einfachster Weise durch

¹⁾ Vgl. Berl-Lunge, 8. Aufl., 5. Bd., S. 1233.

Verwendung eines besonderen Diaphragmas mit minimaler Diffusion, aber geringem elektrischen Widerstand. Die Handhabung der Methode wird dadurch sogar noch vereinfacht.

Die im Bild gezeigten Diagramme lassen erkennen, was sich bei Benutzung der richtigen Grundlösungen erreichen läßt. (Beispiele: Bestimmung von Fe und von As, Sb, Cu und Pb nebeneinander.)

Was der polarographischen Methode noch fehlt, ist die Ausarbeitung von Analysenvorschriften, die in jedem Einzelfall sofort zum Erfolg führen.

Aussprache:

Hohn, Erlangen: Der große Konzentrationsbereich, der durch die polarographische Analyse bestrichen wird, ermöglicht den Nachweis auch von kleinsten Mengen von Verunreinigungen; so wurden in Lithiumchlorid, rein, folgende Fremdstoffe bestimmt: 0,006 % Pb, 0,001 % Al, 0,0003 % Fe, 0,0005 % Zn. Die polarographische Spurensuche ist aber nur dann möglich, wenn die Spuren früher angezeigt werden als die Hauptmenge. — Sihvonen, Helsinki, erkundigt sich nach der allgemeinen Anpassungsmöglichkeit des Polarographen für die Analyse des kathodischen Reaktionsmechanismus bei komplizierteren Reduktionsvorgängen. Auf Grund einer Analyse der Potentialsprünge hat Heyrovsky den Reduktionsvorgang der Salpetersäure bei der Bildung von Ammoniak eingehender behandelt. — Heyne, Berlin.

Dr. J. Krönert, Berlin: „Einige neue elektro-physikalische Meßmethoden in der analytischen Chemie.“

Zur p_H -Messung sind in der analytischen Chemie zahlreiche colorimetrische und elektrometrische Meßmethoden in Gebrauch. Neben den tragbaren, diskontinuierlich arbeitenden Geräten sind für die Betriebsmessung besonders kontinuierlich anzeigende oder schreibende p_H -Messer von Bedeutung. Ein solcher p_H -Schreiber mit Durchlauf-Elektrode wird gezeigt. Die Bestimmung der Elektrolytleitfähigkeit, besonders für laufende Betriebsmessungen, hat sich weitgehend eingebürgert. Es wird die Messung der Leitfähigkeit konzentrierter Säuren, besonders von Schwefelsäure, gezeigt. Der Feuchtigkeitsgehalt von Papier wird bestimmt durch Messung der Papierleitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstanten des Papiers, wie an einer besonderen Methode gezeigt wird. Diskontinuierliche Methoden zur Bestimmung der Feuchtigkeit von Holz sind in verschiedenen Formen als Leitfähigkeitsmessungen in Gebrauch. Eine neue Methode durch Erzeugung von Glimmentladungen unter Bestimmung der Ladezeit mittels eines Zählwerks wird erwähnt. Allgemeine Bedeutung in der chemischen Industrie hat die Bestimmung der absoluten und relativen Feuchtigkeit von Gasen gewonnen. Die elektro-psychrometrischen und -hygrometrischen Methoden werden erwähnt, besonders in Hinblick auf kontinuierliche Anzeige bzw. Aufzeichnung. Die elektrische Gasanalyse ist durch Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Gasgemische heute nicht mehr auf die Rauchgasüberwachung beschränkt. Man kann kleine Mengen Sauerstoff in Wasserstoff feststellen, ebenso organische Dämpfe, wie Benzin, Aceton u. dgl.

Von elektro-optischen Messungen unter Verwendung von Thermoelementen oder Photozellen ist besonders die Bestimmung der Rauchstärke erwähnenswert. Außerdem sind Trübungsmesser für Flüssigkeiten zur Einzelmessung oder zur kontinuierlichen Anzeige und Registrierung in Gebrauch. Ein solcher Trübungsschreiber für Trink- und Gebrauchswasser wird gezeigt. Von den verschiedenen elektrischen Methoden zur Material-Untersuchung seien die Röntgen-Grob- und -Feinstrukturmethode nur kurz erwähnt. Eine immer größere Bedeutung gewinnt für die Untersuchung der elektrischen Isolierstoffe, besonders auch der in Gebrauch befindlichen Isolierstoffe, die Bestimmung des dielektrischen Verlustfaktors bzw. des dielektrischen Verluststroms. Hier wird eine neue Methode und deren Anwendung eingehender erörtert. Über die besonderen Eigenarten der Ferromagnetika gibt die Bestimmung der Hysteresekurven, besonders der Wechselstromhysteresesehr wertvolle Aufschlüsse. Eine Methode zur raschen Aufzeichnung von Hysteresekurven und deren Ergebnisse bei verschiedenen neueren hochpermeablen Legierungen wird erörtert. Besonders in der Papierfabrikation hat sich die Bestimmung der Stoffdichte zäher Flüssigkeiten

und die selbsttätige Regelung der Dichte von Papierbrei eingebürgert. Es wird eine derartige Methode als Beispiel erwähnt.

Dr. K. W. Fröhlich, Stuttgart: „Elektrolytische Spurensuche, ein neuer Nachweis von Metalloiden in Metallen.“

Enthält ein Metall mehr oder weniger geringe Beimengungen von Sulfiden, Arseniden, Antimoniden, Phosphiden, Telluriden, Seleniden, so gelingt es, durch Einwirkung kathodisch entwickelten Wasserstoffs diese metalloiden Elemente in die betreffenden Hydride zu überführen; letztere sind im Kathodengas enthalten und lassen sich darin nachweisen, wenn man es z. B. über geeignetes Reagenspapier streichen läßt. Die zu untersuchende, als Kathode geschaltete Metallprobe bleibt dabei unzerstört.

Die Methode liefert somit eine sehr empfindliche Handhabung zum Nachweis von hydridbildenden Metalloiden in Metallen, und zwar gerade von solchen, die vorzugsweise als schädliche Verunreinigungen in metallischen Werkstoffen aufzutreten pflegen. Die dinglichen Hilfsmittel und die Ausführung des Verfahrens sind denkbar einfach. Sofern das Kathodenmaterial nicht mehr als etwa 1% an metalloider Verunreinigung enthält, läßt sich durch Vergleich mit Kathoden bekannten Gehalts eine größenordnungsmäßige, meist sogar eine noch genauere quantitative Erfassung des Gehalts an der betreffenden Verunreinigung ermöglichen. Auch wenn mehrere der hydridbildenden Elemente im Gemenge vorliegen, ist eine Erkennung der einzelnen Wasserstoffverbindungen neben- bzw. nacheinander sehr wohl möglich. Die Wahl des Elektrolyten ist hierbei von Wichtigkeit. — An Hand einiger Lichtbilder wird die Ausführung der elektrolytischen Spurensuche erläutert; weiter wird die Abhängigkeit von den Elektrolysedaten, von dem Bearbeitungszustand des Kathodenmaterials usw. besprochen und schließlich eine kritische Betrachtung über Vor- und Nachteile des Verfahrens im Vergleich zu anderen z. B. spektralanalytischen Methoden angestellt.

Prof. Dipl.-Ing. E. Deiß und W. Böhm, Berlin-Dahlem: „Die Korrosionen an verzinkten Stahlwaren und an Zinkblechteilen (Zinkblechabdeckungen, Rinnen) und die Erkennung ihrer Ursachen.“ (Vorgetragen von E. Deiß.)

Zur Klärung der verschiedenen, die Entstehung von Korrosionsprodukten des Zinks und ihre chemische Zusammensetzung betreffenden Fragen wurden Untersuchungen ausgeführt und die Ergebnisse mit Beispielen aus der Praxis verglichen.

Die auf Zink an der freien Atmosphäre sich ausbildende Schutzhaut besteht aus wasserhaltigem Gemisch von Zinkoxyd bzw. Zinkhydroxyd, Zinkcarbonat und nicht unwesentlichen Mengen Zinksulfat; auf bleihaltigem Zink wird auch die Schutzhaut bleihaltig. Auf gewalzten Zinkblechen finden sich außer einer sehr geringen Schutzhaut (Oxyd und Carbonat) im allgemeinen keine wesentlichen Mengen fremder Verunreinigungen vor. Auf feuerverzinkten Stahlwaren lassen sich fast stets kleine Mengen Chlorid und Ammonium nachweisen, die auch in den Ausscheidungen beschädigter Stücke sich vorfinden. Außerdem sind in wechselnden Mengen nachweisbar: Sulfate, Natrium, Calcium, Magnesium.

In feuchter Luft, durch Schweißwasser u. dgl. auf Zink entstandene Ausscheidungen sind in der Hauptsache wasserhaltige Gemische von Zinkoxyd (Zinkhydroxyd) und Zinkcarbonat stark wechselnder Zusammensetzung. Bei mangelnder Luftzufuhr (z. B. zwischen gestapelten Blechen) kann das Produkt sehr arm an Carbonat ausfallen, bei Zutritt sulfathaltigen Wassers sulfathaltig werden. Die durch Seewasser auf Zink entstandenen Ausscheidungen bestehen aus wasserhaltigen Gemischen von Zinkoxyd (Zinkhydroxyd), Zinkcarbonat, basischem Zinkchlorid und Natriumcarbonat von stark wechselnder Zusammensetzung. Falls außerdem Schweißwasser einwirken konnte, kann der Natriumcarbonatgehalt erheblich vermindert sein.

Zinkchloridlösung (Reste des sog. Flusses bei der Feuerverzinkung) wirkt auf Zink zerstörend unter Bildung von basischem Zinkchlorid, das von Wasser nicht gelöst wird; es entstehen Ausscheidungen aus wasserhaltigen Gemischen

von Zinkoxyd (Zinkhydroxyd) und basischem Zinkchlorid. Kennzeichnend ist das Fehlen von Carbonat.

Eine geeignete Versuchsanordnung zur Erzeugung von Korrosionsprodukten des Zinks besteht darin, daß zwischen zwei im Abstand von 1 bis 2 mm gehaltenen Versuchsplatten eine kleine Menge der Lösung gebracht wird, deren Wirkung auf das Zink untersucht werden soll. Die Platten werden in einem Schrank untergebracht; die obere Platte wird gekühlt und die untere mit Hilfe von Glühlampen leicht erwärmt, gleichzeitig wird durch Verdampfen von Wasser für genügende Luftfeuchtigkeit im Schrank gesorgt. Nach 8 bis 14 Tagen haben sich zwischen den Platten in der Regel reichliche Mengen Korrosionsprodukte gebildet.

Nach diesen Ergebnissen ist es möglich, auf Grund analytischer Untersuchung in den meisten Fällen die Entscheidung zu treffen, welche Art von Zinkbeschädigung in einem gegebenen Fall vorliegt.

Aussprache:

Klemm, Danzig: Da die analytische Untersuchung allein nicht immer ein einwandfreies Bild liefern kann, in welcher Weise die festgestellten Bestandteile zu Salzen vereinigt sind, empfiehlt es sich vielleicht, röntgenographische Methoden mit heranzuziehen, um die wirklich vorhandenen Kombinationen festzustellen. — Zwicker, Kirchmöser (Havel): Bestätigung der Beobachtungen aus der Praxis bei der Reichsbahn. — Blumrich, Frankfurt a. M. — Eisenstecken, Dortmund.

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Klemm, Danzig.

Sitzung am 4. Juli 1935.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Prof. Dr. W. Klemm, Danzig: „Magnetismus und Chemie“¹⁾.

Jedem Zustand eines Atoms kommt ein bestimmtes magnetisches Moment zu. Diese Momente sind für die isolierten Atome und Ionen theoretisch berechenbar; wie es jedoch im Molekül- und namentlich im Kristallverband ist, läßt sich in der Regel nicht ohne weiteres vorhersagen. Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften ist daher ein wichtiges Hilfsmittel, um etwas über den Bindungszustand einzelner Atome in Verbindungen usw. zu sagen. Besprochen werden nur paramagnetische Eigenschaften. Der einfachste Fall liegt dann vor, wenn das Curiesche Gesetz erfüllt ist:

$$\chi \cdot T = \text{Const.} \quad (\chi = \text{Suszeptibilität}).$$

Es ist dann ein von der Temperatur unabhängiges Moment vorhanden, das meist leicht interpretiert werden kann. Beispiele: Verbindungen der seltenen Erden, höhere Chromsauerstoffverbindungen, Radikale, Komplexverbindungen u. a. Es wird jedoch am Beispiel des K_2O_4 gezeigt, daß die Aussage unter Umständen nicht eindeutig ist und der Ergänzung durch andere Methoden bedarf. In diesem Zusammenhange wird auch die Möglichkeit besprochen, Dissoziationsgleichgewichte, Phasengrenzen im festen Zustande u. a. zu ermitteln. Nicht-erfüllung des Curieschen Gesetzes läßt auf Änderung von Gleichgewichten mit der Temperatur schließen; Beispiele: NO, Dissoziation organischer Radikale. Bei festen Stoffen geht dies oft Hand in Hand mit Abweichung der gefundenen Momente von den theoretisch berechneten. Dies ist besonders häufig in der Eisengruppe. An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß man hier Atombindungen zwischen den Metallionen annehmen muß, die von den Gitterabständen, Gitterstruktur u. a. abhängig sind. Damit kommt man unter Umständen vom Paramagnetismus zum Ferromagnetismus. Das magnetische Verhalten von metallischen Stoffen wird kurz besprochen (vgl. dazu Vortrag Vogt). Schließlich wird auf die besondere Bedeutung magnetischer Untersuchungen für die Beurteilung aktiver Zustände hingewiesen.

Prof. Dr. G. Grube, Stuttgart: „Neuere Methoden und Ergebnisse über den Nachweis intermetallischer Verbindungen.“

Bei dem systematischen Studium der Metallegierungen werden neben der thermischen Analyse und der mikroskopi-

schen Untersuchung der Schliffe folgende Methoden angewandt:

1. Röntgenographische Messungen,
2. Die Bestimmung der thermischen Ausdehnung der Legierungen,
3. Die Messung des elektrischen Widerstandes der festen Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur,
4. Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur der Legierungen.

Es werden die theoretischen Grundlagen und einige Anwendungen der Methoden 2 und 3 besprochen. Die Grenzen der Anwendbarkeit der dilatometrischen und elektrischen Methode sind dadurch gegeben, daß die entwickelten Apparaturen Temperaturen über 1000° nicht aushalten, und daß für die Messungen Probekörper von bestimmten Dimensionen hergestellt werden müssen.

Handelt es sich um Legierungen aus ferromagnetischen Metallen, so ist man in der Lage, das Auftreten von neuen Legierungsphasen durch Aufnahme der Temperatur-Magnetisierungskurven festzustellen. Bei Legierungen aus paramagnetischen oder diamagnetischen Komponenten ist die Bestimmung der spezifischen magnetischen Suszeptibilität der Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur eine aussichtsreiche neue Methode. Man ist bei dieser Methode unabhängig von der Form der Legierungsprobe und kommt mit kleinen Gewichtsmengen aus. Die Aufstellung der Isothermen der spezifischen magnetischen Suszeptibilität der Legierungen gibt in ähnlicher Weise wie die Untersuchung der Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit Aufschluß über die Bildung und Zersetzung neuer Kristallarten und ihre Temperatur- und Konzentrationsgrenzen.

Ein für solche Messungen gebauter starker Elektromagnet und die verwendete Meßmethode werden beschrieben, und es werden einige nach dem Verfahren bei der Untersuchung der Palladium-Mangan-Legierungen erhaltene Ergebnisse mitgeteilt.

Zum Schluß wird die Systematik der intermetallischen Verbindungen kurz erörtert, und auf Grund der Überlegungen von Zintl werden am Beispiel der intermetallischen Verbindungen des Lithiums und Magnesiums die Grenzen der valenzmäßig zusammengesetzten Verbindungen und der Legierungsphasen, für die die Valenzgesetze nicht gelten, im periodischen System dargelegt.

Priv.-Doz. Dr. G. Hägg, Stockholm: „Die Strukturen intermetallischer Verbindungen.“ (Verlesen durch Prof. Dr. Klemm, Danzig.)

Wahrscheinlich besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen intermetallischen Verbindungen und festen Lösungen. Als intermetallische Verbindung pflegt man eine Phase mit engem Homogenitätsgebiet zu bezeichnen. Alle Übergänge zwischen solchen Phasen und den typischen festen Lösungen sind bekannt. Das allgemeine Vorkommen von ausgedehnten Homogenitätsgebieten bei intermetallischen Phasen beruht auf der Elektronneutralität der Gitterbausteine, wodurch die Ladungsverteilung des Gitters durch Variation der Zusammensetzung nicht verändert wird. Wegen des oft nur geringen Dimensionsunterschiedes der Metallatome sind Substitutionslösungen am gewöhnlichsten. Bei metallartigen Phasen in Metall-Metalloid-Systemen, wo größere Dimensionsunterschiede vorhanden sind, kommen aber Zwischenraumlösungen (Additions- oder Subtraktionslösungen) vor.

Phasen mit großen Homogenitätsgebieten findet man sehr oft bei den Legierungen zwischen Cu, Ag, Au und den Übergangsmetallen untereinander. In Systemen von Cu, Ag, Au, sowie Übergangsmetallen mit Metallen der B-Untergruppen ist oft die sog. Regel von Hume-Rothery erfüllt. Hiernach ist die Valenzelektronenkonzentration für die Ausbildung gewisser Strukturen ausschlaggebend. Es ist bemerkenswert, daß die Übergangselemente dabei mit keinen Valenzelektronen beitragen und also als nullwertig auftreten.

Werden die typischen Übergangselemente mit den halbmetallischen oder nichtmetallischen Gliedern der B-Untergruppen legiert, so entstehen in vielen Fällen intermediäre,

¹⁾ Vgl. hierzu Klemm, „Die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen“, diese Ztschr. 44, 250 [1931].

metallartige Phasen. Als typischer Vertreter der Strukturtypen solcher Phasen dient der NiAs-Typ. Bei diesen Phasen sind Zwischenraumlösungen in mehreren Fällen bekannt.

Eine wichtige Klasse von metallischen Phasen findet man in den Systemen zwischen Übergangsmetallen und kleinatomigen Metalloiden wie H, B, C und N. Wenn in diesen Phasen die Metalloidatome genügend klein im Verhältnis zu den Metallatomen sind, so entstehen Strukturen, die als Einlagerungen von Metalloidatomen in den Zwischenräumen von sehr einfachen Metallatomgittern angesehen werden können. Bei größerem relativem Metalloidatomradius entstehen komplizierte Strukturen wie z. B. Fe_3C .

Die Strukturen der Phasen in Systemen von Alkalimetallen oder alkalischen Erdmetallen mit Metallen der B-Untergruppen oder Übergangsmetallen sind von der stöchiometrischen Zusammensetzung abhängig. Die Valenzelektronenkonzentration hat also für die Ausbildung dieser Phasen keine Bedeutung. Bei den Verbindungen zwischen Alkalimetallen und den letzten Gliedern der B-Untergruppen (eine bis vier Stellen vor den Edelgasen) hat Zintl eigentümliche salzartige Ammoniakkomplexe gefunden, die bei Entfernung des Ammoniaks in Legierungsphasen übergehen.

Prof. Dr. W. Biltz, Hannover: „Über Energie- und Raumfragen bei der Bildung intermetallischer Verbindungen.“

Die Affinität der Bildungsreaktionen fester intermetallischer Verbindungen läßt sich in Sonderfällen beurteilen, wenn ein Partner einer Verbindung wesentlich leichter flüchtig ist als der zweite; man bestimmte die Affinität an den Verbindungen von Quecksilber mit Gold und mit Cer durch Dampfdruckmessungen, genau so, wie man sonst tensionsanalytisch verfährt²⁾. Aber das sehr viel ausgiebigere Verfahren³⁾ bedient sich der Bestimmung der Bildungswärmen als Differenzen von Lösungswärmen. Hierüber wurde zuerst 1924⁴⁾ zusammenfassend vorgetragen, ohne daß indessen diese oder die anderen Veröffentlichungen hierüber in der Metallkunde eine irgend nennenswerte Resonanz gefunden hätten. Die Lösungs calorimetrie ist im Laufe der Untersuchungsreihe dem Zwecke verschiedentlich angepaßt worden, neuerdings (1934) unter Ausgestaltung des Arbeitens mit dem Hochtemperatur-Calorimeter. Ein wesentliches Ergebnis lautet: Ein Vergleichsmetall bindet ceteris paribus ein unedles Metall mit größerer Affinität als ein edleres. (Bildungswärme ZnAu 11 kcal; SnAu 8 kcal.) Hierdurch ist ein Einfluß der Edelart, d. h. des Elektronenzustandes der Metalle auf die Affinität der Legierungsbildung erwiesen.

Die Raumchemie der Legierungen⁵⁾ erwies die Zuständigkeit des Additivitätsprinzips. Die Volumina der Legierungen sind nahezu gleich den Summen von Partialräumen, die für die Partner charakteristisch sind. Diese Partialräume (Inkrementen) sind bei unedlen, weiträumigen und mechanisch stark komprimierbaren Metallen meist wesentlich kleiner als die Atomvolumina; bei anderen, vorzugsweise bei Cu, Ag und Au nur wenig kleiner als die Atomvolumina. Die Grenzbedingungen (Differenz der Edelart der Partner; Mengenverhältnis der Partner) des genannten Additivitätssatzes werden erläutert.

Die Energetik und die Raumchemie der Legierungen weisen unabhängig auf eine gemeinsame Ursache hin: Änderung des Elektronenzustandes. Diese Änderung besteht nicht, wie bei der Salzbildung, in einem Übertritt eines Elektrons von einem Atom auf ein anderes, sondern in einer Verdichtung des freien Elektronengases durch Eintritt fremder, positiver Partikel hoher Feldwirkung.

²⁾ W. Biltz, F. Meyer, 1928.

³⁾ W. Biltz und Mitarbeiter seit 1922.

⁴⁾ Hauptversammlung des V. d. Ch., Rostock; diese Ztschr. **37**, 391 [1924].

⁵⁾ W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe 1934, L. Voss, Leipzig; Kompression der Metalle bei der Bildung intermetallischer Verbindungen, Hauptversammlung der deutschen Ges. f. Metallkunde 1934; W. Biltz, Fr. Weibke, Über den besonderen Zustand der Materie in gewissen Legierungen, raumchemisch beurteilt, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Dozent Dr. E. Vogt, Marburg/Lahn: „Magnetismus und chemische Bindung in intermetallischen Phasen.“⁶⁾

Die metallische Bindung wird durch Elektronen bewirkt, die zu mehreren Atomen in gleichartiger Bindungsbeziehung stehen, und zwar gehören diese Bindungselektronen nicht paarweise fest zu einem bestimmten Paar von Nachbaratomen (wie bei der homöopolaren Valenzbindung), sondern als Leitungselektronen zur Gesamtheit der Atome des Metalls. Was man unter „chemischer Bindung“ in einer metallischen Phase verstehen kann, ist demnach näher zu kennzeichnen durch die Zahl der Valenzelektronen pro Atom. Kennzeichnend ist ferner der Quantenzustand, dem diese Metallelektronen im freien Atom angehören würden. — Hierüber gab in einigen Fällen unmittelbaren Aufschluß das magnetische Verhalten der Metalle. Es zeigte sich dabei, daß der Quanten- und Ionisationszustand eines Elements keineswegs für alle Metallphasen, an denen es beteiligt ist, der gleiche ist, sondern von der Art der umgebenden Atome abhängt. — Palladium z. B. ist als neutrales Atom diam., als Ion paramagnetisch. Das Reinelement Pd muß natürlich Ionen enthalten, da ja Leitungselektronen abgespalten sind; es ist daher paramagnetisch. In den Edelmetallen Cu, Ag, Au dagegen löst sich Pd diamagnetisch, also nichtionisiert. Der Diamagnetismus der Palladium-Wasserstoff-Legierungen weist auf ein komplexes PdH^+ -Ion hin. Diese Vorstellungen werden gestützt durch das magnetische Verhalten der übrigen Übergangsmetalle in ihren Legierungen mit Cu, Ag, Au. — Auch an ferromagnetischen Legierungen gibt der Magnetismus Aufschluß über die Ionisationsstufe von Zusatzmetallen, sofern sie mit dem ferromagnetischen Grundmetall (Nickel oder Kobalt) Mischkristalle bilden. Bemerkenswert ist, daß in Nickel das Palladium sich nicht als neutrales Atom, sondern als Pd^+ -Ion löst. — Ohne voll befriedigende Deutung blieb lange ein Typ von extrem hohem Diamagnetismus, der nur bei wenigen Kristallphasen auftritt, z. B. bei Wismut und γ -Messing, und der durch geringe Fremdmetallzusätze in charakteristischer Weise gestört werden kann. Kürzlich scheint auf quantenmechanischem Wege eine Deutung dieses auffälligen Verhaltens gelungen zu sein. — Die Beispiele zeigen, wie der Magnetismus in den letzten Jahren zu einem wichtigen Mittel der Konstitutionserforschung metallischer Systeme geworden ist.

Aussprache zu den Vorträgen Grube, Hägg, Biltz, Vogt:

Masing, Berlin: Das Hereinbringen des üblichen Begriffes der Verbindung in das Studium der metallischen Systeme hat mehr historische als sachliche Berechtigung und zum Teil scholastischen Charakter. Zum Methodischen ist zu bemerken, daß immer wieder zweckmäßig erscheint, die beiden Fragestellungen, nämlich die phasentheoretische, die als Vorarbeit im Zustandsdiagramm zunächst nur die Existenzgebiete verschiedener Phasen feststellt, und die atomistische, die einen ganz anderen Charakter hat und viel tiefergehend ist, scharf von einander zu trennen. Man beobachtet gelegentlich bis heute, daß durch Vermischung beider Gesichtspunkte Unklarheit und Verwirrung entstehen. — Außer den bisher in der Hauptsache behandelten 2 Mischkristalltypen, nämlich des Substitutions- und des Einlagerungsmischkristalles, möchte ich mit allem Nachdruck auf den dritten Typus von Mischkristallen mit Lückenbildung hinweisen, wie sie von Schottky und Wagner vorausgesehen und später an manchen nichtmetallischen Phasen nachgewiesen worden sind. — Grube, Stuttgart: Die Schwierigkeit bei intermetallischen Verbindungen, die durch ein Maximum auf der Leitfähigkeitsisotherme ausgezeichnet sind, ist, daß das Maximum manchmal nicht bei genau stöchiometrischer Zusammensetzung liegt, z. B. bei der Verbindung CuAu nicht bei 50 At.-% Au, sondern bei 49,0 %. — Vogt, Marburg: Eine Untersuchung von H. Jaffe⁷⁾ gibt eine schöne Ergänzung zu den Volumenverhältnissen bei den Alkalimetallen. Die metallisch leitende Flüssigkeit der Formel $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ (flüssig zwischen -80° und $+20^\circ$) hat eine Dichte von nur 0,495. Das „komplexe Metall“ $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ würde sich danach an das Cs anreihen mit dem Ionenraum 80 cm^3 und

⁶⁾ Vgl. Vogt, „Magnetismus und Atomzustand metallischer Mischkristalle“, diese Ztschr. **47**, 588 [1934].

⁷⁾ Z. Physik, **93**, 741 [1935].

dem Elektronenraum 60 cm³. — Klemm, Danzig: Bei der Auswertung der magnetischen Messung liegt leider noch eine Schwierigkeit darin, daß verschiedene Wertigkeitsstufen das gleiche Moment besitzen. Ferner sollte man zu noch kleineren Konzentrationen heruntergehen, um die Wechselwirkungen noch weiter auszuschalten.

Dr. habil. F. Weibke, Hannover: „Über die Legierungen des Kupfers mit Gallium und mit Indium und zur Systematik der Bronzen.“

Die Legierungen des Kupfers mit den Metallen der zweiten, dritten und vierten Nebengruppe des Periodischen Systems zeigen hinsichtlich ihrer Zustandsdiagramme und ihres Gitterbaues weitgehende Ähnlichkeiten. Die kürzlich aufgestellten Diagramme der Systeme Cu-Ga⁸⁾ und Cu-In⁹⁾ ordnen sich einer allgemeinen Systematik der Bronzen gut ein. Die Stabilität der intermetallischen Phasen der Kupferlegierungen nimmt mit steigendem Atomgewicht des Legierungspartners in derselben Gruppe des Periodischen Systems ab, wie sich aus dem Vergleich der Bildungswärmen ergibt. Die Affinität von Thallium und Blei zu Kupfer ist offenbar so gering, daß intermetallische Verbindungen nicht mehr gebildet werden. Eine Zusammenstellung der in den einzelnen Systemen auftretenden Phasen nach ihrer Lage im Zustandsdiagramm läßt erkennen, daß für die Bildung der Verbindungen die folgenden Atomverhältnisse bevorzugt sind:

	2.	3.	4. Gruppe
Cu:Me	2:1 bis 1:3	3:1 bis 1:1	7:1 bis 3:1

Der Wechsel in der Valenz des Partners beim Übergang von einer Nebengruppe zur benachbarten wirkt sich also in ganz charakteristischer Weise aus. Ähnliches ist für bestimmte Gittertypen nach Hume-Rothery bekannt, indessen liegt hier eine Verallgemeinerung vor. Innerhalb ein und derselben Gruppe ist eine Abhängigkeit der Lage der intermetallischen Verbindungen von dem Atomgewicht des Partners nicht in dem Maße deutlich wie in anderen Legierungsreihen¹⁰⁾. Eine raumchemische Auswertung der Substitutionsmischkristalle im Kupfergitter (α -Phasen) zeigt, daß die Ausdehnung dieser Mischkristallgebiete außer von der Valenz des Substituenten von dessen Größe entscheidend beeinflusst wird. Metalle mit extrem großen Legierungseinkrementen (z. B. Ca mit 18,8) werden von Kupfer in festem Zustande nicht gelöst. Als ein Kriterium für das Auftreten von Ausscheidungshärtungen (Vergütung) gilt die Bildung von bei Zimmertemperatur übersättigten Mischkristallen (Abnahme der Löslichkeit des Partners mit sinkender Temperatur), darüber hinaus scheint jedoch auch die Größe der sich ausscheidenden Komponente im Vergleich zur Größe des Wirtmetalles von maßgebendem Einfluß zu sein. Vergütungserscheinungen sind im Falle des Zutreffens des ersten Kriteriums nur zu erwarten, sofern die Volumina des die Kristallstruktur bestimmenden Metalles und des substituierenden Partners stark voneinander abweichen. So zeigen Cu-Be-Legierungen (Cu = 7,05; Be = 5,19) und Duraluminium (Al = 9,9; Cu = 7,05) Ausscheidungshärtung, Kupfersilicide (Cu = 7,05; Si = 7,5) dagegen trotz des „rück-springenden“ Verlaufes der α -Phasengrenze kaum.

Prof. W. J. Müller, Wien: „Über das elektrochemische (anodische) Verhalten von Legierungen und intermetallischen Verbindungen.“

Die ausgedehnten Untersuchungen über das anodische Verhalten von Metallen in unserem Laboratorium haben zu dem eigenartigen Resultat geführt, daß es eine allgemeine Eigenschaft von freien Metalloberflächen ist, anodisch in Lösung zu gehen. Ein Nichtinlösgehen, was bisher wohl allgemein als charakteristisch für Edelmetalle angesehen wurde, beruht auch bei diesen darauf, daß die Metalle mit einer Oxydschicht bedeckt sind. An dieser vollziehen sich anodische Prozesse wie Sauerstoffentwicklung, Chlorentwicklung u. a.

⁸⁾ Fr. Weibke, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 293 [1934].

⁹⁾ Fr. Weibke u. H. Eggers, ebenda **220**, 273 [1934].

¹⁰⁾ W. Biltz, Fr. Weibke u. H. Eggers, ebenda **219**, 128 [1934].

Auf dem Gebiete der anodischen Behandlung von Legierungen und intermetallischen Verbindungen beschränken sich fast alle bisherigen Arbeiten auf die Feststellung einer Änderung des Potentials der Legierung ohne anodische Beanspruchung (z. B. beim System Zink-Kupfer), ohne daß sich dabei klare Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Potential herausstellten. Die Gründe dafür liegen weniger darin, daß man die Legierung nicht gegen in ihrer Ionenkonzentration geeignet zusammengesetzte Lösungen der Legierungskomponenten untersuchen kann, wie Herschkowitz meint, sondern hauptsächlich, wie schon Haber betont hat, darin, daß Deckschichten einen unkontrollierbaren Einfluß auf das Potential besitzen können. Durch unsere Arbeiten ist es gelungen, diesen Einfluß formelmäßig zu erfassen; die Potentialveredelung hängt in erster Linie von dem Verhältnis der freien Oberfläche des Metalls zur Oberfläche der Deckschicht ab. Den Einfluß von Poren in der Deckschicht gibt die von uns als Korrektionskoeffizient bezeichnete Funktion an

$$\frac{K'F}{K'F + K(Fo - F)}$$

(F bedeutet die abgedeckte Fläche und ihre spezifische Leitfähigkeit, Fo—F die Porenoberfläche, in welcher das Metall freiliegt, K die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren.)

Da also Potentialangaben über den Vorgang bei der anodischen Behandlung nichts aussagen, haben wir in einer Reihe coulometrischer Versuche, bei welchen Dr. Freissler und Dr.-Ing. Plettinger mitgewirkt haben, versucht, in verschiedenen Elektrolyten die Art des Inlösgehens bei Legierungen und besonders einigen intermetallischen Verbindungen festzustellen. Die Resultate der Messungen, welche interessante und von dem normalen Verhalten reiner Metalle abweichende Resultate ergaben, werden im Vortrag in Kurven und Tabellen wiedergegeben.

Aussprache:

Grube, Stuttgart: 1. Der Unterschied im anodischen Verhalten des Platins in Schwefelsäure und Salzsäure ist darauf zurückzuführen, daß in schwefelsaurer Lösung die hydrolytische Dissoziation leichter eintritt als in salzsaurer. 2. Die Potentialmessung des Messings gegen eine gemischte Lösung von CuSO₄ und ZnSO₄ gibt deswegen undefinierte Werte, weil die Elektrode aus der Lösung Kupfer ausfällt. — Vortr.: Die gegen gemischte Lösungen ermittelten Potentiale weisen eine bisher ungekannte Konstanz auf; die Bedeutung allerdings kann vorläufig noch nicht abgeschätzt werden. — Masing, Berlin: Eine homogene Legierung mit innerem Platzwechsel kann nur mit einer bestimmten Lösung im elektrochemischen Gleichgewicht sein. Diese Konzentration ist dadurch gegeben, daß die Potentiale beider Bestandteile der Legierung gegen die Lösungen ihrer Ionen gleich sein müssen. Da diese Bedingung bei den Versuchen von Müller nicht erfüllt ist, handelt es sich bei den von ihm gemessenen Potentialen nicht um Gleichgewichtspotentiale. Bei Legierungen ohne inneren Platzwechsel, die unterhalb der Resistenzgrenze liegen, erscheint nur ein Angriff im Ganzen möglich. Die Abweichungen in den Befunden sind auf sekundäre Effekte, etwa auf Wiederabscheidung der edleren Komponente, oder auf einen Mangel der Homogenität der Legierung, wie das Müller beim geglühten V2A-Stahl gezeigt hat, zurückzuführen. — Vortr.: Daß bei Legierungen ohne Platzwechsel das Inlösgehen im Verhältnis der Komponenten eintreten soll, ist weder zu bestreiten noch absolut zu bejahen. Jedenfalls können die Resultate des inhomogenen Inlösgehens von Messing entweder durch Wiederabscheidung von Kupfer oder durch Herauslösen des Zinks erklärt werden. Für letzteres spricht die außerordentliche Festigkeit des zurückbleibenden Kupfergerüsts, während sekundär abgeschiedenes Kupfer leicht abwischar erscheint.

Dr. F. Laves, Göttingen: „Bauprinzipien metallischer Verbindungen, insbesondere solcher des Magnesiums.“¹¹⁾

Die röntgenographischen Untersuchungen der anorganischen Kristalle haben gezeigt, daß man in den seltensten Fällen in der Lage ist, im Kristallbau endliche Moleküle der Zusammen-

¹¹⁾ Vgl. a. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-nat. Kl. **1**, 59 [1934].

setzung, wie sie dem ganzen Kristall zukommt, zu erkennen. Das Wesen des Kristalles ist eben eine ins Unendliche reichende Verknüpfung. Es wird gezeigt, wie sich diese an sich nicht neue Behauptung in physikalisch sinnvoller Weise mathematisch überprüfen läßt. Es wird eine Methode mitgeteilt, welche gestattet, die geometrisch wichtigsten Eigenschaften einer Kristallstruktur, die Bauzusammenhänge, kurz zur Darstellung zu bringen. Es werden als Hauptmerkmale einer Struktur Bauinseln, Bauketten, Baunetze und Baugitter angesehen (nicht zu verwechseln mit den *Weißberg'schen* Inseln, Inselketten, Inselnetzen und Inselgittern, denen vorwiegend ein mathematischer, aber nur untergeordnet physikalischer Sinn zukommt). Bestimmt man bei den metallischen Stoffen die Bauzusammenhänge, so erkennt man das Vorherrschen gitterhaften Aufbaus.

Diese Betrachtungsweise zeigt für den speziellen Fall der Magnesiumlegierungen die große Verwandtschaft des kubischen MgCu_2 - und des hexagonalen MgZn_2 -Typs. Beide Strukturen lassen sich als Durchdringung zweier Baugitter auffassen, des Mg-Gitters mit dem Cu- bzw. Zn-Gitter. In beiden Fällen sind die Koordinationszahlen gleich, und in beiden Fällen sind die kürzesten Abstände innerhalb der einzelnen Baugitter denen im elementaren Zustande vergleichbar. Aus dieser geometrischen Betrachtungsweise ergeben sich experimentell nachprüfbar Folgerungen bezüglich isomorpher Ersetzbarkeit des Cu und Zn durch Atome ähnlicher Größe wie Al, Ni, Co, Fe. Von den Ergebnissen sei kurz einiges aufgeführt. MgNi_2 hat eine Struktur, die als Zwischentyp zwischen dem MgCu_2 - und dem MgZn_2 -Typ aufgefaßt werden muß. MgNiZn hat den MgCu_2 -Typ, MgCuAl den MgZn_2 -Typ. Auf dem quasibinären Schnitt MgCu_2 — MgCuAl gibt es eine Konzentration, die bei hoher Temperatur MgCu_2 -Struktur, bei tiefer Temperatur hingegen MgNi_2 -Struktur besitzt.

Es wird an weiteren Beispielen nachgewiesen, daß dem Baugitterbegriff für das Verständnis des metallischen Kristallbaus allgemeinere Bedeutung zukommt.

Aussprache:

Klemm, Danzig — Vortr. — Ebert, Breslau: Die Verkürzungen der Abstände $A \longleftrightarrow A$, bzw. $B \longleftrightarrow B$ einerseits, die Konstanz der Abstände $A \longleftrightarrow B$ andererseits weisen darauf hin, daß auch bei intermetallischen Verbindungen in gleicher Weise die Bausteine als Rotationsellipsoide, nicht mehr als Kugeln, angesehen werden müssen, wie ich es an Sauerstoffionen in Spinellgittern nachweisen konnte¹²⁾. Bei den intermetallischen Verbindungen wäre meine dort angewandte Arbeitshypothese zu prüfen, ob auch hier das Volumen des Rotationsellipsoids gleich dem Volumen der Kugel mit dem aus dem Atomgitter ermittelten Radius ist.

Dr. W. Oelsen, Düsseldorf: „Die Auswirkung der Silicid-, Phosphid- und Carbidbildung im flüssigen Eisen auf seine Gleichgewichte mit Oxyden.“¹³⁾

Im Rahmen seiner Untersuchungen über Metall-Schlacken-Reaktionen hat sich das K.-W.-I. für Eisenforschung auch das Ziel gesetzt, die Auswirkung der Verbindungsbildung zwischen den im flüssigen Stahl und Roheisen enthaltenen Elementen auf ihre Gleichgewichte mit den Oxyden der Schlacken festzustellen. Ausgegangen wurde von den Gleichgewichten der Reaktionen der Stahlerzeugungsverfahren mit sauren Schlacken, d. h. der Reaktionen zwischen Mangan und Silicium enthaltenen Eisenschmelzen und flüssigen Eisenoxydul-Manganoxydul-Silicaten bei Gegenwart fester Kieselsäure. Diese Gleichgewichte lassen bei höheren Mangan- und Siliciumgehalten der Metallschicht bereits den Einfluß der Bildung von Eisen- und Mangansiliciden erkennen, der sich darin äußert, daß die Fähigkeit des Eisens und des Mangans, weiteres Silicium aus fester Kieselsäure zu reduzieren, mit steigendem Siliciumgehalt immer mehr abnimmt. Die hierdurch angezeigte erhebliche Beständigkeit der Silicide in den Schmelzen konnte auch durch Untersuchungen über die Bildungswärmen der kristallisierten und der flüssigen Eisen-Silicium-Legierungen bestätigt werden. Zusätze von Phosphor oder Kohlenstoff zur Metallschicht wirken sich auf ihre Gleichgewichte mit den Schlacken in

der gleichen Richtung aus; auch hier nehmen die Siliciumgehalte der Metallschicht erheblich ab. In der Metallschicht treten dann neben den Siliciden auch noch Phosphide oder Carbide des Eisens und des Mangans auf, und damit büßen beide Metalle einen erheblichen Teil ihrer Fähigkeit ein, Silicium zu reduzieren.

Diese Feststellungen kennzeichnen die Silicide, Phosphide und Carbide des Eisens und des Mangans als auch in den Metallschmelzen sehr beständig; bei der Beurteilung des Reaktionsvermögens der in den Stahlschmelzen enthaltenen Elemente darf also die Bildung dieser Verbindungen nicht außer acht gelassen werden.

Prof. Dr. A. Stock, Karlsruhe: „Zur Darstellung der Borwasserstoffe.“

Bis vor kurzem bildete die Zersetzung des sog. Magnesiumborides, des Reaktionsproduktes von Bortrioxyd und Magnesium, mit Säure den einzigen praktisch brauchbaren Zugang zum Gebiete der Borhydride und der aus diesen zu erhaltenden Borverbindungen. In dem so darzustellenden Gas befindet sich B_4H_{10} in größerer, B_5H_{10} in kleiner Menge, neben Siliciumhydriden, Kohlendioxyd usw. Die Isolierung und Reinigung des B_4H_{10} , besonders die Befreiung von den ähnlich flüchtigen Silanen, sind mühsam und mit erheblichen Verlusten verbunden. Durch Erhitzen des B_4H_{10} wurden die anderen einfachsten Borane, B_2H_6 , B_3H_9 , B_5H_{11} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, mit kleinen Ausbeuten gewonnen.

Neuerdings ergab die Einwirkung einer Hochspannungsentladung auf ein strömendes Gemisch von Wasserstoff und Bortrichlorid (*Schlesinger* und *Burg*) oder besser von Wasserstoff und Bortribromid (*Stock* und *Sütterlin*) ein einfacheres Verfahren zur Darstellung von B_2H_6 , das man so in reinem Zustande, vor allem frei von Silanen, in größerer Menge gewinnen kann.

Nach Untersuchungen von *Kurzen*, *Mathing* und *Sütterlin* läßt sich das B_2H_6 mit Vorteil zur Gewinnung anderer Borane benutzen, wenn man es bei schneller Strömung, unter Benutzung einer Gaszirkulationspumpe, der dunklen elektrischen Entladung oder kurzer Erhitzung unterwirft. Durch die elektrische Entladung ist das Diboran praktisch vollständig in einen festen, gelben, durch Wasser zersetzbaren Borwasserstoff von der Formel $(\text{BH})_x$ zu verwandeln; durch die Erhitzung, ebenfalls fast quantitativ, in B_4H_{10} , B_5H_9 oder B_5H_{11} , deren Mengenverhältnis von den Versuchsbedingungen abhängt. Beim längeren Erwärmen von B_5H_{11} im Einschlußrohr bekommt man $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, eine Bestätigung der früher ausgesprochenen Vermutung, daß die Entstehung dieses festen Boranes über die Zwischenstufe der Pentaborane geht. Die genannten Borhydride sind damit ebenfalls verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Für die Darstellung des B_4H_{10} in größerer Menge und des B_5H_{10} behält die Reaktion von Magnesiumborid mit Säure vorläufig noch ihre Bedeutung.

Unsere Versuche bilden eine für die Gewinnung der Borwasserstoffe wesentliche Erweiterung der Arbeiten von *Burg* und *Schlesinger* über die Zersetzungsprodukte des B_2H_6 .

Aussprache:

Heinrich, Königsberg.

Doz. Dr.-Ing. habil. E. Wiberg, Karlsruhe: „Zur Darstellung gemischt-substituierter Borverbindungen des Typus BX_2Y und BXY_2 .“

Die durch Einwirkung berechneter Mengen Alkohol auf Borchlorid in quantitativer Ausbeute gewinnbaren Boralkoxychloride BCl_2OR und $\text{BCl}(\text{OR})_2$ zeigen auch bei erhöhter Temperatur keine merkliche Neigung zur Disproportionierung nach $2\text{BCl}_2\text{OR} \rightleftharpoons \text{BCl}_3 + \text{BCl}(\text{OR})_2$ und $2\text{BCl}(\text{OR})_2 \rightleftharpoons \text{BCl}_2\text{OR} + \text{B}(\text{OR})_3$ bzw.

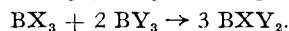
$3\text{BCl}_2\text{OR} \rightleftharpoons 2\text{BCl}_3 + \text{B}(\text{OR})_3$ und $3\text{BCl}(\text{OR})_2 \rightleftharpoons \text{BCl}_3 + 2\text{B}(\text{OR})_3$.

Daß dies nicht etwa auf eine zu geringe Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen ist, sondern durch die Gleichgewichtslage bedingt ist, geht daraus hervor, daß es durch Abfangen eines der beiden Disproportionierungsprodukte (z. B. des BCl_3 durch Äther, des BCl_2OR durch Trimethylamin) leicht gelingt, die obigen Gleichgewichte quantitativ nach rechts zu verschieben.

¹²⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 406 [1934].

¹³⁾ Auszugsweise veröffentlicht Naturwiss. 22, 395 [1934].

Dies legte den Gedanken nahe, solche gemischt-substituierten Borverbindungen des Typus BX_2Y und BXY_2 in einfacher Weise von der Seite der Disproportionierungsprodukte BX_3 und BY_3 her darzustellen:



Die zunächst am Beispiel des Borchlorids und Borsäuremethylesters durchgeführte Untersuchung zeigte, daß sich die erwarteten Reaktionen in der Tat außerordentlich leicht und schon bei Zimmertemperatur abspielen. Weitere Arbeiten ergaben die vielseitige Anwendbarkeit dieses Verfahrens zur Darstellung gemischt-substituierter Borverbindungen.

Die Untersuchungen erfolgten wegen der großen Feuchtigkeits- und Fett-Empfindlichkeit der Ausgangssubstanzen und Reaktionsprodukte in einer Stockschen Hochvakuumapparatur. Und zwar diente dafür eine schon bei anderen Untersuchungsreihen bewährte Universalanordnung, die wegen ihrer allgemeinen Verwendbarkeit bei der Untersuchung flüchtiger empfindlicher Stoffe an Hand einiger Diapositive näher erläutert wird.

Aussprache:

Ruff, Breslau. — Pohland, Berlin: Auf welche Temperatur ist das BCl_3BBr_3 -Gemisch erhitzt worden? Französische Autoren geben an, beim Erhitzen von BJ_3 mit BBr_3 auf hohe Temperaturen gemischte Borhalogenide erhalten zu haben. — Vortr.: Die Umsetzung zwischen Borchlorid und Borbromid wurde bei Zimmertemperatur studiert. — Die genannten französischen Autoren untersuchten nicht die Reaktion von Borjodid sondern von Jodwasserstoff mit Borbromid. Die dabei entstehenden Borbromjodide BBr_2J und $BBrJ_2$ konnten nur in unreiner Form und mit sehr geringer Ausbeute gewonnen werden.

Dr. R. Juza und Dr. K. Fasold, Danzig: „Über die Amide der 1. und 2. Gruppe des Periodischen Systems.“

Es wurden die Amide von Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium und von Zink und Cadmium nach verschiedenen Methoden hergestellt; dabei erwies sich die Darstellung der letztgenannten Präparate als recht schwierig. Von diesen Amidien wurden Bildungswärmen, Molekularvolumina und Schmelzpunkte gemessen; zum Teil wurde auch die thermische Zersetzung untersucht. Diese Messungen, kombiniert mit einigen Angaben der Literatur, gestatten einen Überblick über die Eigenschaften der Amide der 1. und 2. Gruppe. Die Alkalimetalle geben Amide, deren Stabilität durch die Reihe der Bildungswärmen: Li 43, Na 34, K 27, Rb 27, Cs 28 kcal charakterisiert wird; Calcium, Strontium und Barium bilden gleichfalls eine Reihe von Amidien mit fallender Stabilität (91, 82, 78 kcal). Die Bildungswärmen des Zink- und des Cadmiumamides liegen wesentlich tiefer (35, 13 kcal). Ein Vergleich der Bildungswärmen der Amide, Oxyde und Hydroxyde zeigt, daß die Amide des Kupfers, Silbers, Goldes und Quecksilbers durchweg zum Teil stark negative Bildungswärmen haben müssen; diese Amide sind auch tatsächlich unbekannt oder nur sehr unrein erhalten worden. Das Amid des Magnesiums und noch mehr das des Berylliums müssen wesentlich instabiler sein als das des Calciums.

Die Versuche gestatten auch, einige Angaben über die Konstitution der Alkaliamide zu machen. Es handelt sich bei diesen zweifellos um Ionenverbindungen; die Schmelzpunkte liegen sehr niedrig, sie schließen sich in ihrem Gang, wie auch zu erwarten, den Hydroxylen weitgehend an. Es ist anzunehmen, daß in den Amidien die NH_2^- -Gruppe eine ähnliche Rolle spielt, wie die OH^- -Gruppe in den Hydroxyden. Das Volumen der NH_2^- -Gruppe ist sehr ähnlich dem des Ammoniak. Auf Grund des Ganges der Molekularvolumina und nach Röntgenaufnahmen ist es wahrscheinlich, daß in der Reihe der Amide zwischen Natrium- und Kalium- und zwischen Rubidium- und Caesium-Amid Gitterwechsel auftreten. Schließlich wurde, indem man die Gitterenergie der Amide aus denen der Chloride und Fluoride abschätzte, mit Hilfe eines Kreisprozesses die Protonenaffinität der NH_2^- -Gruppe zu 386 kcal abgeschätzt (für OH^- 375, für I^- 364 kcal). Aus den Einzelheiten der Rechnung kann

man gut die Einflüsse von Ionengröße und Polarisation erkennen.

Aussprache:

Ruff, Breslau.

Dr. W. Rüdorff u. Dr. U. Hofmann, Berlin: „Neue Graphitverbindungen (Nitrat, Perchlorat, Phosphate).“ (Vorgetragen von U. Hofmann.)

In konz. Schwefelsäure wird Graphit bei Gegenwart von Oxydationsmitteln wie CrO_3 , HNO_3 u. a. unter Volumvergrößerung längs der c-Achse (Quellung) in ein blauglänzendes Bisulfat übergeführt¹⁴⁾. Graphit + H_2SO_4 + $\frac{1}{2}O =$ Graphit + HSO_4^- + $\frac{1}{2}H_2O$. Das Verhältnis $HSO_4^-:C$ beträgt höchstens 1:29 (= 22% H_2SO_4). Die HSO_4^- -Ionen sind zwischen den Kohlenstoffschichtebenen gebunden, im blauen Bisulfat zwischen jeder 2., in nicht vollständig oxydierten schwarzen Produkten zwischen jeder 3. oder 4. oder 5. usw. Mit abnehmendem Sulfatgehalt wandelt sich der gequollene Graphit diskontinuierlich über diese Zwischenstufen in Graphit um.

Als heteropolare Verbindung, in der die C-Schichtebenen als Makrometallionen aufzufassen sind, läßt sich das Bisulfat durch konzentrierte starke Säuren zu analogen Verbindungen umsetzen. Rote rauchende HNO_3 verdrängt die HSO_4^- -Ionen vollständig. Dieses grünstichig-blaue Graphitnitrat zeigt im Röntgendiagramm bis auf Intensitätsunterschiede das gleiche Bild wie das Bisulfat. Konzentrierte H_2SO_4 gibt mit dem Nitrat wieder das Bisulfat. Etwa 80%ige $HClO_4$ gibt mit Graphitbisulfat das Graphitperchlorat. Diese Umsetzungen erfolgen wegen der starken Dissoziation der HNO_3 und $HClO_4$ sehr leicht. Mit konzentrierter H_3PO_4 erfolgt dagegen nur eine unvollständige Umsetzung. Nach tagelangem Auswaschen enthält das blaue Produkt noch etwa 10% H_2SO_4 . Pyrophosphorsäure vermag nicht, bemerkenswerte Mengen Bisulfationen zu verdrängen, und eignet sich daher am besten, gequollenen Graphit zur Analyse von der von der Darstellung anhaftenden Säure zu befreien.

Graphitnitrat, -perchlorat und -phosphat, desgleichen ein Pyrophosphat lassen sich auch direkt herstellen. Bei längerem Schütteln von feinem Graphit mit roter rauchender HNO_3 wird ein grünschimmerndes Produkt erhalten, das im Röntgenbild dieselben Linien zeigt wie das nicht ganz vollständig gequollene Bisulfat. In H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$, mit CrO_3 als Oxydant erfolgt die Quellung zu den analogen Phosphaten erst bei stärkerem Erwärmen. Bei Oxydation in konzentrierter $HClO_4$ entsteht ein vollständig gequollenes blaues Perchlorat.

Blaue Graphitbisulfatblättchen reagieren unter konzentrierter H_2SO_4 mit Graphitblättchen erst bei Berührung unter Bildung der schwarzen Zwischenstufen. Die Reaktion tritt ohne Berührung ein, wenn beide Partner mit einem Pt-Draht verbunden werden. Diese Reaktion spricht für den heteropolaren Bau der Verbindung. Die EMK zwischen Graphit und Graphitbisulfat beträgt über 1,1 V. Das metallische Leitvermögen dieser Graphitverbindungen erklärt den in der Aufsicht blauen Glanz, der bei der Durchsicht die komplementäre Farbe Braunrot zeigt.

Sitzung am 5. Juli 1935.

Geschäftliche Sitzung.

Festsetzung eines freiwilligen Jahresbeitrags von etwa RM. 2.—.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. F. Ebert, Breslau: „Neue Anschauungen über niedere (violette) Wolframoxyde ($W_4O_{10}(OH)_2$, $W_{12}O_{32}(OH)_2$ und W_4O_{11})“¹⁵⁾.

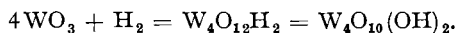
Die bisher vorliegenden Ergebnisse über die zwischen WO_3 und WO_2 möglichen violetten Wolframoxyde befriedigen bis jetzt in keiner Weise. Auch wir hatten durch Anwendung einer Titrationsmethode versucht, Oxydationswerte bei Reduktion von WO_3 mittels aktiven Wasserstoffs durch Glühentladung zu ermitteln, konnten jedoch nichts darüber aus-

¹⁴⁾ Vgl. hierzu Frenzel u. Hofmann, diese Ztschr. 47, 504 [1934].

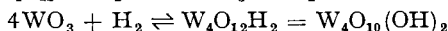
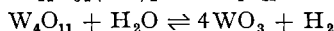
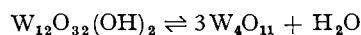
¹⁵⁾ Vgl. hierzu auch Ebert u. Flasch, Z. anorg. allg. Chem. 217, 95 [1934].

sagen, in welchem Umfange H_2O oder OH -Gruppen am Aufbau dieser neuen Verbindungsstufen beteiligt sind. Erst nach Anwendung der zwar viele Nachteile mit sich bringenden, jedoch nicht mehr zu umgehenden gewichtsanalytischen Bestimmung in Verbindung mit röntgenographischen Strukturanalysen konnte folgendes eindeutiges Bild gewonnen werden:

Bei der Reduktion von WO_3 mittels aktiven Wasserstoffs durch Glimmentladung bei Zimmertemperatur erfolgt zunächst eine Wasserstoffanlagerung nach der Gleichung



Aus diesem Ergebnis ziehen wir die Schlußfolgerung, daß auch in anderen Fällen die Reduktion mit Wasserstoff über eine Wasserstoffanlagerung verläuft. Diese strittige Frage hat hier zum erstenmal eine experimentelle Bestätigung im obengenannten Sinne gefunden. Ferner kann nachgewiesen werden, daß diese Wasserstoffanlagerung über das stöchiometrische Verhältnis $4\text{WO}_3 : 1\text{H}_2$ auch nach doppelter Einwirkungszeit nicht hinausgeht und somit zu einer definierten Verbindungsbildung geführt hat, die durch ein eigenes Gitter gekennzeichnet ist. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Atomlagen wurde gleichfalls eingehend durchgeführt. Mit dieser neugewonnenen Ausgangssubstanz $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ gelangten wir durch isobare Abbauprobe beim Druck $p = 10^{-4}$ mm Hg zu einer neuen Verbindung $\text{W}_{12}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$, nach der auf 3 Mol $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 2 Mol H_2O abgegeben werden. Diese Verbindung bleibt zwischen 170° und 500° konstant und besitzt wiederum ein eigenes Gitter, das ausgewertet werden konnte. Oberhalb von 500° wird experimentell nur noch eine H_2 -Abgabe festgestellt. Aus dem gewichtsanalytischen und röntgenographischen Befund kommen wir zu folgender Auffassung über den Reaktionsmechanismus:



Diese Vorstellung deckt sich damit, daß röntgenographisch 2 Gitter gefunden wurden, welche W_4O_{11} und $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ zuzuordnen sind, und erklärt, daß WO_3 nicht beobachtet werden konnte, da das dauernde Abpumpen von H_2 eine Einstellung des Gleichgewichtes nicht zuläßt. Da jedoch bei dem letzteren Gitter das Verhältnis $4\text{WO}_3 : 1\text{H}_2\text{O}$ auf Grund des Analysenbefundes nicht erreicht wird, muß dieses Gitter einer Mischphase $\text{W}_5\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2$ für $1 > n > 0,5$ zugeordnet werden. Wolframoxyde der Formel W_5O_{14} oder W_5O_9 können nicht existieren.

Aussprache:

Schwarz, Königsberg.

Prof. Dr. R. Scholder, Halle: „Über Cadmiumarsenid.“

Bei der Einwirkung von AsH_3 auf neutrale oder ammoniakalische Cadmiumacetatlösung erhält man schwarze Niederschläge von Cadmiumarsenid wechselnder Zusammensetzung. Das Verhältnis Cd:As schwankt zwischen 1:0,50—0,67. Aus alkoholischer Cadmiumacetatlösung dagegen fällt quantitativ Cadmiumarsenid mit 0,67—0,82 As auf 1 Cd. Man bekommt also nur gelegentlich nach dieser Methode definiertes Cd_3As_2 . Die höchsten As-Verhältniszahlen erreicht man aus absolut-alkoholischer Lösung mit wasserfreiem Cadmiumacetat. Die As-Verhältniszahlen $< 0,67$ sind dadurch bedingt, daß das aus wäßriger Lösung gefällte Arsenid schon durch Wasser teilweise Hydrolyse zu $\text{Cd}(\text{OH})_2$ und AsH_3 erleidet. Das gebildete $\text{Cd}(\text{OH})_2$ kann aber durch NH_3 nicht oder nur unvollkommen herausgelöst werden. Diese Niederschläge enthalten daher nach dem Trocknen neben einigen Prozenten H_2O stets auch 1—2% Sauerstoff. In alkoholischer Lösung tritt eine solche Hydrolyse nicht ein. Die As-Verhältniszahlen $> 0,67$ sind durch die spontane Zersetzung von AsH_3 in As und Wasserstoff bedingt, die durch Cadmiumarsenid katalytisch erheblich gesteigert wird. Ob das elementare Arsen dem Arsenidniederschlag (Cd_3As_2) nur beigemengt ist oder im Entstehungszustand von Cd_3As_2 aufgenommen wird, muß offenbleiben.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Cadmiumarsenidniederschläge gegenüber verdünnter Salzsäure. Man kann

chemisch verschiedene Arsenide von der Zusammensetzung Cd_3As_2 darstellen. Das thermisch dargestellte geht mit Salzsäure völlig in Lösung und verliert diese Eigenschaft auch nicht; ein mit AsH_3 aus Lösung gefälltes löst sich nur frisch in gleicher Weise, erleidet jedoch nach kurzer Zeit Selbstzerfall in Cd_2As und As.

Aussprache:

Brühl, Wien: Die Hydrolyse des Cadmiumarsenids läßt sich zurückdrängen, wenn bei einem großen Gasüberschuß sehr verdünnte Cadmium-Lösungen zur Reaktion gebracht werden. Das über die Zusammensetzung Cd_3As_2 gebildete As-Metall kann durch die große Oberfläche des Niederschlages verursacht sein. — Vortr.: Nach dem Eintropfverfahren von Brühl erhält man nach unseren Versuchen ebenfalls nur angenähert $\text{CdAs}_{0,667}$; eine mäßige Hydrolyse ist auch so unvermeidlich. — Der gleichzeitige Zerfall von AsH_3 in As und Wasserstoff ist nicht nur eine Oberflächenreaktion, sondern auch stark abhängig vom Lösungsmittel; in Alkohol ist der Zerfall sehr viel stärker als in H_2O .

Priv.-Doz. Dr. K. Gleu, Jena: „Magnetochemische Untersuchungen an Peroxo-Kobaltaminen.“ (Nach Versuchen von K. Rehm.)

Die Reihe der grünen Peroxo-Kobaltamine leitet sich ab von dem Ion $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$. Nach dieser Formel enthält der Komplex das eine Kobaltatom normal in der dreiwertigen Stufe, während das zweite Kobaltatom vierwertig ist. Der Beweis dieser Behauptung wurde in zweierlei Weise geführt:

1. analytisch durch Bestimmung der Oxydationsstufe des Kobalts in dem Komplex;

2. magnetochemisch durch Messung des Paramagnetismus.

Für das magnetische Moment des Ions ergibt sich experimentell der Wert von 1,73 Bohrschen Magnetonen in Übereinstimmung mit der Theorie, die für den Spin eines nicht-kompensierten Elektrons des vierwertigen Kobaltatoms den Wert $\sqrt{3} = 1,73 \dots$ Bohrsche Magnetonen verlangt.

Aussprache:

Klemm, Danzig.

Prof. Dr. A. Schleede, Leipzig: „Zur Kenntnis der Calciumphosphate und Apatite.“

Eine vom Vortr. gemeinsam mit W. Schmidt und H. Kind¹⁰⁾ ausgeführte Untersuchung hatte zu der Erkenntnis geführt, daß bei hinreichend lange durchgeführter Hydrolyse sämtliche Calciumphosphate in Hydroxylapatit übergehen, der bis zu einer Temperatur von 1400° beständig ist. Bei höherer Temperatur wird Wasser abgespalten, wobei die Apatitstruktur zerstört wird. In Fortsetzung dieser Untersuchung versuchte der Vortr. zusammen mit W. Schmidt und W. Rathje zu einer Synthese des in der Literatur mehrfach beschriebenen Carbonatapatits zu gelangen, und zwar durch Umsetzungen in wässriger Lösung und in der Schmelze ohne und mit Kohlensäuredruck. Es zeigte sich, daß man unter gewissen Versuchsbedingungen zu Produkten gelangen kann, die einen Kohlensäuregehalt aufweisen, der annähernd dem Carbonatapatit entspricht, doch weisen alle Kriterien darauf hin, daß in den untersuchten Fällen — falls Wasser nicht ausgeschlossen war — die Kohlensäure nicht als Carbonatapatit vorliegt, sondern als Calciumcarbonat.

Aussprache:

Franck, Berlin. — Fröhlich, Stuttgart: Entscheidend für die Ausnutzung der Düngewirkung von Phosphaten ist immer wieder die p_{H} -Zahl des Bodens; beträgt die Acidität 5,0 und darunter, so geht auch das Dicalciumphosphat entsprechend seiner Zusammensetzung in Lösung, während es sonst als Hydroxylapatit abgefangen, d. h. lahmgelegt wird. Nach einer früheren Beobachtung liefert sehr lange und sehr vorsichtig getrocknetes $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Berührung mit Wasser nicht den Bodenkörper Hydroxylapatit.

¹⁰⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 633 [1932].

Dr. L. Andrussow, Ludwigshafen: „Über die katalytische Oxydation von Ammoniak-Methan-Gemischen zu Blausäure.“¹⁷⁾

Leitet man ein Ammoniak-Methan-Luftgemisch bestimmter Zusammensetzung bei Temperaturen von etwa 1000° durch ein Platinnetz, so entsteht an Stelle von Stickoxyd Blausäure. Zu der bekannten Verbrennung des Ammoniaks zu Stickoxyd (bei Überschuß an Sauerstoff) oder zu Stickstoff (bei Überschuß an Ammoniak) ist also ein neuer katalytischer Oxydationsprozeß hinzugekommen, welcher nach der Bruttoformel $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 = \text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O}$ verläuft.

Die Bildung von Blausäure kann an Hand der von mir aufgestellten Nitroxyltheorie als Folge von Zwischenreaktionen dargestellt werden. Diese Reaktionen gehen am Katalysator mit unter sich durchaus verschiedenen Geschwindigkeiten vor sich, obwohl sich die Gesamtreaktion in einigen hunderttausendstel Sekunden abspielt. Die als Zwischenprodukte angenommenen Verbindungen, wie Nitroxyl, Diimid, Methylenimin (HNO , N_2H_2 , CH_2NH), sind noch nicht isoliert. Ihr Auftreten ist jedoch mit Sicherheit anzunehmen, denn auch bei der Betrachtung der Reduktionsprozesse, die von Stickoxyd zu Ammoniak und von Blausäure zu Methan und Ammoniak führen, ist die Bildung der genannten Zwischenprodukte eine zwangsläufige. Das mutmaßliche Zersetzungsprodukt des Nitroxyls, das Stickoxydul (N_2O), ist, wie seit Jahren bekannt, bei der Oxydation von Ammoniak in guter Ausbeute zu erhalten. Methylenimin konnte weder bei Oxydations- noch bei Reduktionsprozessen isoliert werden, was auf seine leichte Zersetzung in Blausäure und Wasserstoff nach $\text{H}_2\text{C.NH} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$ hindeutet. Das interessante Verhalten der Ammoniak-Methan-Luft-Gemische an Nickel, an welchem im Gegensatz zu Platin nur geringe Mengen Blausäure entstehen, spricht gegen die noch oft vertretene Auffassung, daß derjenige Katalysator, welcher am besten Ammoniak zu zersetzen vermag, auch die besten Ausbeuten an Stickoxyd liefern müßte.

Aussprache:

Schenk, Königsberg: Bei Einwirkung von O-Atomen entsteht, wie Hardeck gefunden hat, HNO , was die Theorie des Vortr. erhärtet.

Dr. P. W. Schenk und Dr. H. Platz, Königsberg: „Zur Photochemie des Zinksulfids.“

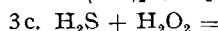
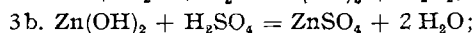
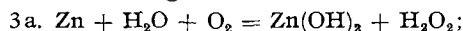
Zinksulfid, in der Form von Würtzit, wie es in der Lithopone vorliegt, erleidet durch Licht eine Verfärbung nach Grau, falls nicht durch Zusätze, deren Wirkungsweise im einzelnen noch ungeklärt ist, einer solchen Veränderung vorgebeugt wird. Über die chemischen Vorgänge bei der Verfärbung weiß man noch recht wenig. Durch die bisherigen Untersuchungen wurde qualitativ sichergestellt, daß die Verfärbung an die Anwesenheit von Wasser gebunden ist. Weiterhin wurde in den Reaktionsprodukten metallisches Zink, gelöstes Zink, elementarer Schwefel und gasförmiger Wasserstoff nachgewiesen. Die vorliegende quantitative Untersuchung ergänzt die qualitativen Befunde der früheren Autoren; die bei der Verfärbung sich abspielenden chemischen Vorgänge lassen sich in großen Zügen durch folgendes Reaktionsschema beschreiben:

1. $\text{ZnS} + h\nu = \text{Zn} + \text{S}$;
2. $4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{S}$;
3. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$;
4. $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Über Gl. 1., den photochemischen Primärprozeß, läßt sich noch wenig aussagen. Gl. 2. ist als Summe einer Reihe von Teilgleichungen aufzufassen und steht mit den bisher von anderen Autoren gemachten Erfahrungen nicht im Widerspruch. Gl. 3 erklärt das Auftreten von Wasserstoff bei der Belichtung. Gl. 4 verlangt das Entstehen von Zinkblende beim Belichten von feuchtem Würtzit.

Das Schema verlangt weiterhin das intermediäre Auftreten von Schwefelwasserstoff. Es gelang uns durch Belichten eines Gemisches von Würtzit und Cadmiumcarbonat eine Fällung von Cadmiumsulfid zu erhalten, wobei wir durch Blindversuche

feststellten, daß diese Fällung nur im Licht stattfindet. Quantitativ verlangt das Schema, daß auf 1 Mol gelöstes Zinksulfat 4 Mol Wasserstoff entstehen, was durch unsere Versuche bestätigt wird. Der unvollständige Verlauf von Gl. 2 veranlaßt, daß nicht alles abgeschiedene Zink wieder gelöst werden kann, was die Verfärbung bewirkt.



Die Gleichungen 3a—c geben die Deutung für das Ausbleiben der Verfärbung in Gegenwart von viel Sauerstoff. Sie verlangen, daß, da 3a mit 3 konkurriert, die Bildung von Wasserstoff geringer wird, was unsere Versuche auch bestätigen. Über die Produkte von Gleichung 3c läßt sich vorerst Bestimmtes nicht aussagen.

Aussprache:

Hooger — Linz — Schleede, Leipzig. — Pohnartz, Homberg/Rhein: Auch Schwefelzinkfällungen können je nach Fällungsbedingungen, ohne Glühung, durch Belichten stark verfärbt werden, so daß jedenfalls verschiedene Arten von Schwärzungen auftreten. Ferner wird auf die Schwärzung von Cadmiumsulfidfällungen — ebenfalls ohne Glühung — durch Belichten hingewiesen.

Doz. Dr. W. Kangro, Braunschweig: „Über die elektrolytische Abscheidung von Gold aus verdünnten Goldchloridlösungen.“ (Nach Versuchen von K. M. Wagner.)

Die elektrolytische Abscheidung von Gold aus sauren Lösungen von Goldchlorwasserstoffsäure bietet besonders dann ein technisches Interesse, wenn es gelingen sollte, die Abscheidung aus hochverdünnten Lösungen und unter Anwendung einer unlöslichen Anode mit guter Strom- und Goldausbeute durchzuführen. Aus früheren Versuchen geht hervor, daß sowohl Stromausbeute wie Goldausbringen beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen sehr ungünstig sind. Auf Veranlassung von Prof. Dr. W. Pfanhauser, Leipzig, wurde daher eine systematische Untersuchung der Goldabscheidung aus verdünnten sauren Lösungen durchgeführt. Wie bei der Abscheidung aus konzentrierteren Lösungen, steigt auch hier die Stromausbeute mit sinkender Stromdichte stark an. Die Konzentrationspolarisation ist sehr groß. Jedoch lassen sich die Ausbeuten an Gold durch lebhaftes Rühren erheblich steigern. Die Konzentration der Salzsäure übt keinen merklichen Einfluß aus. Durch geeignete Wahl der Stromdichte und der Rührgeschwindigkeit läßt sich aus Lösungen von etwa 20—40 mg Gold im Liter das Gold bis zu etwa 82% mit einer mittleren Stromausbeute von 66% herausselektrolysieren. Bei weiterer Verarmung der Lösung an Gold sinkt die Stromausbeute stark ab. — Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die direkte Goldgewinnung aus verdünnten sauren Lösungen technisch durchführbar und rentabel ist.

Aussprache:

Müller, Wien: Die Versuche von Kangro erklären sich einfach so, daß das Gold in diesen Lösungen als Anion vorhanden ist und infolgedessen nur durch Diffusion in die reduzierende Sphäre der Kathode gebracht wird. — Fröhlich, Stuttgart: Eine technische Bedeutung kann dem neuen Vergoldungsverfahren nicht zukommen, da die maximal anwendbare Stromdichte den Stromdichten bei den jetzt benutzten Elektrolyten um ein Vielfaches unterlegen ist.

Priv.-Doz. Dr. H. Grubitsch, Graz: „Über die Lösungsgeschwindigkeit von Eisen in geschmolzenem Zink“¹⁸⁾.

Bei Armco-Eisen und anderen Stahlsorten mit maximal 0,5% C treten 3 Temperaturzonen grundsätzlich verschiedener Lösungsgeschwindigkeit auf. Der Verlauf der Löslichkeit—Temperatur-Kurve zeigt unter 480° (1. Zone) und über 520° (3. Zone) auffällige Übereinstimmung. Die Logarithmen der Mittelwerte der gelösten Eisenmengen, in Abhängigkeit von der Temperatur, lassen sich durch eine einzige Gerade ausdrücken, die von 480—520° (2. Zone) unterbrochen ist. Die

¹⁷⁾ Vgl. dazu auch Bodenstein, „Der Mechanismus der katalytischen Ammoniakverbrennung“, diese Ztschr. 48, 327 [1935].

¹⁸⁾ Vgl. Stahl u. Eisen 51, 1113 [1931] und Mh. Chem. 60, 165 [1932]; 65, 122 [1934].

Größe des Maximums um 500° schwankt bei den untersuchten Stahlsorten erheblich, ohne daß hierfür ein Einfluß der Zusammensetzung des Stahles zu erkennen wäre. Die bis 480° einen dichten Überzug bildenden Legierungsschichten zerbrechen in der 2. Zone und wandern in Form von „Hartzinkkristallen“ (FeZn_2) in das Zinkbad ein; dadurch Verringerung der Dicke der Legierungsschichten, erhöhte Diffusion des Zinks zum Eisen und erhöhte Lösungsgeschwindigkeit. Bei Temperaturen über 520° wieder dichter Überzug der Legierungsschichten. Mit zunehmender Kaltreckung wird das Maximum anscheinend kleiner und in höhere Temperaturgebiete verschoben, während seine Breite zunimmt.

Bei der Untersuchung von Manganstählen wurde ein Stahl gefunden, der von 430—600° einen steten Anstieg der Lösungsgeschwindigkeit mit der Temperatur ohne Maximum aufweist. Die gelöste Eisenmenge ist — bei konstanter Temperatur — der Quadratwurzel aus der Einwirkungszeit proportional. Die Logarithmen der pro Zeiteinheit (1 h) gelösten Eisenmengen, in Abhängigkeit von der Temperaturstellen eine Gerade dar.

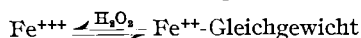
Da die Arbeitstemperatur von Verzinkungskesseln je nach dem Durchsatz, bei einer Zinkbadtemperatur von 440—470°, im ungünstigsten Temperaturgebiet bei 470—510° liegt, wird die Lebensdauer des Kessels stark herabgesetzt und das Zinkbad durch Hartzink stark verunreinigt. Durch Verwendung eines 2,6% Mn enthaltenden Werkstoffes für Verzinkungspfannen läßt sich deren Lebensdauer wesentlich erhöhen¹⁹⁾.

Aussprache:

Nießner, Wien: Die Schichten zwischen Eisen und Zink, welche vornehmlich das Hartzink darstellen, lassen im Vergleich mit der vom Vortr. aufgefundenen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Eisens im Zink erkennen, daß bei niedriger Temperatur unter 480° und Temperaturen über 520° die intermetallischen Verbindungen von Fe-Zn die Haftfähigkeit bzw. die Sprödigkeit nicht verbessernd beeinflussen können. Im Temperaturgebiet 480—520° läßt das Schliffbild Mischkristallbildung vermuten, was eine Herabsetzung der Sprödigkeit und Erhöhung der Haftfestigkeit des Überzuges verursachen müßte. Wie Vortr. bemerkt, trifft dies nicht zu, sondern gerade das Gegenteil. Es scheint daher, daß die Ursache für dieses Verhalten vornehmlich im Zink selbst zu suchen ist.

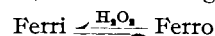
Prof. Dr. A. Simon, Dresden: „Über die katalatische Wirkung von Ferrisalzen.“

Bei früheren, mit Bezug auf die Zellatmung und die Quellaktivität bei Eisensäuerlingen durchgeführten Untersuchungen der katalatischen und peroxydatischen Wirkungen von einfachen und komplexen Ferrosalzen in Vergleich mit Hämoglobin und Blut war das Fe(II) -Ion als besonders wirksam erkannt worden²⁰⁾. Im folgenden werden Ergebnisse mitgeteilt, die die Vorstellung bestätigen, daß die Aktivität von Fe(III) -Salzen ebenfalls auf im pH abhängigen Gleichgewicht bei Gegenwart von H_2O_2 gebildeten Fe(II) -Ionen beruht. Mit Hilfe der Rhodanreaktion wird festgestellt, daß Ferri -Ionenkonzentration und katalatische Wirkung der Salze symbar gehen. Durch lichtabsorptionsmetrische Messungen wird sichergestellt, daß diese Steigerung der katalatischen Wirkung auf vermehrter Ferro -Ionenbildung beruht. Berücksichtigt man den Primärstoß der Ferro -Ionen, so sind die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bei übereinstimmenden sonstigen Bedingungen dieselben, gleichgültig, ob man vom Ferro - oder dem entsprechenden Ferrisalz ausgeht. Das



ist mit fallendem pH unter vergleichbaren Verhältnissen nach Fe^{+++} verschoben. Bei $\text{pH} > 5$ wird die Katalyse durch Hydrolyse heterogen. Die maximalen katalatischen Leistungen liegen bei pH 4—5. Die aus Fe(III) -Salzen bei Gegenwart von H_2O_2 und $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ entstehenden Fe^{++} reduzieren das Ferricyanid stets und bilden nun echtes Berlinerblau. Ausgehend von FeCl_2 und $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ ist durch Rhodan die intermediär gebildete

Ferristufe abfangbar. An Hand der Berlinerblau-Reaktion wird wahrscheinlich gemacht, daß der Übergang



nicht augenblicklich vor sich geht. Durch die α, α' -Dipyridyl- und o-Phenanthrolin-Reaktion wird erhärtet, daß auch bei Ferri -salzen die im Gleichgewicht durch H_2O_2 gebildeten Ferro -Ionen das wirksame Prinzip darstellen. Hier gelingt es, den von *Blau* und auch *Kuhn* beobachteten braunen Zwischenkomplex zu isolieren und als $[\text{Fe(III)Dip}]x_3$ zu identifizieren. Er kann nicht als „hochaktive“ Zwischenstufe aufgefaßt werden, sondern ist im Gegenteil ziemlich beständig und reaktionsträge.

Prof. Dr. A. Simon und Dr. W. H. Albrecht, Dresden: „Thermische und magnetische Untersuchungen am Mangano-hydroxyd“ (vorgetragen von Dr. Albrecht).

Das Hydrat kommt als Pyrochroit in der Natur vor, und seine Kristallstruktur ist von *Aminoff* vollständig bestimmt worden. Es gelingt nach einer Vorschrift von *De Schulten*, das kristallisierte Hydrat synthetisch herzustellen. Der isobare Abbau eines so hergestellten Präparates zeigt, daß das Hydrat bei etwa 165° isotherm zerfällt bis zum Halbhydrat. Durch Röntgenaufnahmen nach der Pulvermethode wurde festgestellt, daß das Gitter des synthetischen Hydrats mit dem des Pyrochroits identisch ist und dem Hexagonalsystem angehört. Kantenlänge: $a = 3,35 \text{ \AA}$ und $c = 4,67 \text{ \AA}$. Auch die Dichte, pyknometrisch gemessen, ist mit der Röntgendichte und der des natürlichen Pyrochroits identisch. Die Präparate oxydieren sich leicht an der Luft. Schon bei geringer Oxydation tritt das Gitter des Mn_2O_3 neben dem Hydroxydgitter auf. Es gelingt nicht, bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrat zu einer höheren Oxydationsstufe, etwa Mn_2O_7 , zu bringen. Das Hydrat wurde im Temperaturbereich von -180° bis $+18^\circ$ magnetisch untersucht. Dabei ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur. Es berechnet sich für das Mn^{++} -Ion 27,5 *Weißsche* Magnetonen und ein Θ -Wert von -10 . Theoretisch würden für Mn^{++} -Ion 29 Magnetonen zu erwarten sein. Doch ist der gefundene Wert identisch mit in der Literatur beschriebenen Werten für MnO und MnCl_2 . Wir haben ein aus Oxalat und ein aus dem Hydrat durch isobaren Abbau hergestelltes MnO gemessen und für das Oxydul dieselbe Magnetonenanzahl wie *Theodorides* gefunden. Zum Unterschied von Hydrat gibt aber das Oxyd sehr große Θ -Werte. Während wir also berechtigt sind, aus den magnetischen Daten für das Hydrat in Übereinstimmung mit der allgemeinen Auffassung eine Ionenbindung anzunehmen, müssen wir beim MnO auf Grund der hohen Θ -Werte auf einen Übergang von der Ionen- zur Kovalenten-Bindung schließen. Interessant ist, daß schon eine geringfügige Oxydation des Hydrates genügt, um ein starkes Absinken des Magnetismus zu bringen. Während das reine Hydrat bei Zimmertemperatur eine Suszeptibilität von $\chi = 143 \cdot 10^{-6}$ hat, sinkt der Wert bei einem Präparat mit etwa 1% aktivem Sauerstoff auf $\chi = 99 \cdot 10^{-6}$ und nähert sich mit steigendem Sauerstoffgehalt immer mehr dem Wert für das Mn_2O_3 .

Prof. Dr. G. Wagner, Würzburg: „Polymorphe Umwandlungen bei einfachen Ionengittern.“ (Nach Messungen mit Ludwig Lippert.)

Unsere Kenntnisse über die Erscheinung der Polymorphie sind gerade bei den einfachsten heteropolaren Verbindungen vom Typus der Alkalihalogenide noch sehr spärlich. Nur bei NH_4Cl , NH_4Br und NH_4I sind zwei kubische Modifikationen vermessen worden; die bei tieferer Temperatur stabile kristallisiert im CsCl -Gitter, während oberhalb des Umwandlungspunktes das NaCl -Gitter stabil ist.

Wir haben nun untersucht, ob die polymorphe Umwandlung: $\text{CsCl-Gitter} \rightleftharpoons \text{NaCl-Gitter}$ bei allen Salzen vom Alkalihalogenid-Typus zu erreichen ist und unter welchen Bedingungen. Als Ergebnis haben wir:

1. die Umwandlung: $\text{CsCl-Gitter} \rightarrow \text{NaCl-Gitter}$ bei allen in Rede stehenden Salzen, nämlich: CsCl , CsBr , CsJ , TlCl , TlBr , TlI bekommen und die Gitterkonstanten der β -Modifikationen gemessen. Spontan wandelt sich allein das CsCl um, bei den andern Verbindungen ist dazu der Einbau in einen passend gewählten Mischkristall notwendig.

¹⁹⁾ Öst. Pat. Nr. 142 230, DRP. ang.

²⁰⁾ Diese Ztschr. 46, 658 [1933].

2. Die umgekehrte Umwandlung eines unter normalen Bedingungen stabilen NaCl-Gitters in die CsCl-Modifikation haben wir bisher nur für das RbCl nachgewiesen und die Gitterkonstante des α -RbCl gemessen. Die nach den Druckmessungen von *Bridgman* für diesen Übergang erforderliche starke Erhöhung der Dichte (um etwa 20%) erreichten wir durch Aufkondensieren des RbCl auf eine geeignet ausgewählte Unterlage.

III. Fachgruppe für organische Chemie und Biochemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. Weitz, Gießen.

Sitzung am 4. Juli 1935 (etwa 200 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

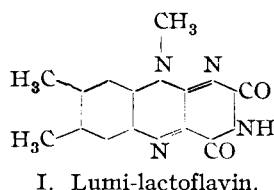
Vorstandswahl: Stellvertretender Vorsitzender: Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg, Schriftführer: Prof. Dr. Krollpfeiffer, Gießen, Beisitzer und Verbindungsmann: Doz. Dr. R. Weidenhagen, Berlin. Beitragsfestsetzung erfolgt später.

Wissenschaftliche Sitzung:

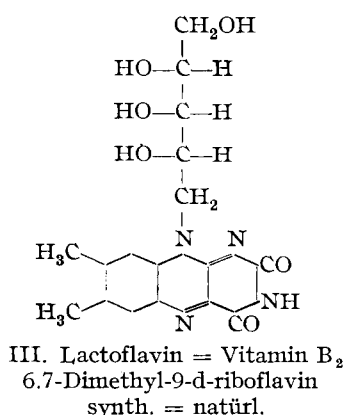
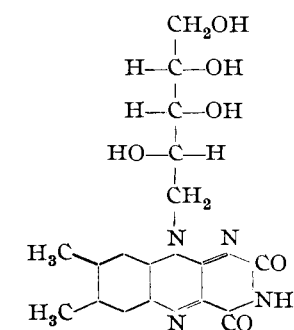
* Prof. Dr. A. Binz, Berlin: „*Biochemie und medizinische Bedeutung neuerer Pyridinderivate.*“¹⁾

* Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg: „*Flavine und Vitamin B₂*“²⁾.

Das vor 2 Jahren in Heidelberg isolierte Vitamin B₂ ist ein gelber, grün fluoreszierender Farbstoff der Formel C₁₇H₂₀N₄O₆, der sich vom Flavin = Iso-alloxazin ableitet. Eine einfache Synthese für Flavine wurde in der Kondensation von N-monosubstituierten o-Diaminen mit Alloxan in saurer Lösung aufgefunden. Sie ermöglichte zunächst die Synthese des Lumi-lactoflavins (I, 6.7.9-Trimethyl-flavin) C₁₃H₁₂N₄O₂,

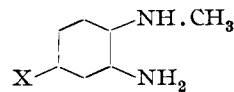


das aus dem Lactoflavin unter Abspaltung einer zuckerähnlichen Seitenkette im Licht bei alkalischer Reaktion entsteht (dabei tritt die Methylimidgruppe auf!). Die Synthese des 6.7-Dimethyl-9-l-araboflavins (II) ergab das erste künstliche Flavin mit Wachstumswirkung an B₂-frei ernährten Ratten, und bald darauf konnte die Synthese des Lactoflavins (III, Vitamin B₂) in gleicher Weise mit d-Ribose an Stelle von l-Arabinose durchgeführt werden.



Die Ausbeuten an Vitamin waren leider nicht größer als 5–10% d. Th., während sie beim Lumi-lactoflavin noch 95% d. Th. überschritten. Eine systematische Untersuchung über den Einfluß der Substituenten auf die Ausbeuten bei der Flavinsynthese hat ergeben:

Ausbeuten an Flavin bei Kondensation von Alloxan mit



X = OH 0%, X = NO₂ ~0%, X = CH₃ ~100%,
X = OCH₃ 0%, X = H ~100%, X = COOH ~100%.

Durch Zusatz von Borsäure läßt sich die Ausbeute an Nitroflavin (nicht an Hydroxy- und Methoxy-flavin) außerordentlich steigern. Zufällig liegen die Verhältnisse beim Diamin mit dem d-Riboserest genau so wie bei der Nitrogruppe. In Gegenwart von Borsäure steigt die Ausbeute an Vitamin B₂ auf 95% d. Th. Aus Borsäure (2 Mol) und Alloxan (1 Mol) bildet sich eine bei 152° schmelzende Verbindung, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Für die Flavinchemie kommt der Borsäure eine ähnliche Bedeutung zu wie für die Anthrachinonchemie seit der Entdeckung von R. E. Schmidt.

Prof. Dr. R. S. Hilpert, Braunschweig: „Über die Zusammensetzung der pflanzlichen Gerüstsubstanz.“³⁾

Nach heutiger Auffassung besteht die Gerüstsubstanz der Pflanzen aus Cellulosefasern, welche durch Inkrusten verkittet sind. Zu diesen gehört als wichtigster Bestandteil das Lignin, das botanisch durch Farbreaktionen nachgewiesen wird, chemisch durch Behandeln des Pflanzenteils mit starken Säuren („Totalhydrolyse“), wobei das Lignin hinterbleibt. Dementsprechend werden die zur Herstellung von Cellulose verwandten Agenzien — Natronlauge, Bisulfit, schweflige Säure — als Lösungsmittel für Lignine aufgefaßt. Unter den üblichen Bedingungen der Totalhydrolyse gehen auch die Zucker in ligninähnliche Stoffe über, die als Huminsäuren bereits bekannt sind. Diese Einwirkung der Säure wird bei tiefen Temperaturen sehr gering.

Unter Übertragung dieser Erfahrung auf Stroh gelang es, dieses bis auf 2% mit Säuren in Lösung zu bringen, ohne daß Lignin entstand. Die Hölzer sind gegen Säuren sehr empfindlich, doch wurden von Weißbuchenholz 62% in Lösung gebracht, ohne daß der Rückstand seine Zusammensetzung geändert hatte. Aus den Hydrolysaten wurde ein methyliertes Celluloseanhydrid isoliert, das durch Säurebehandlung bei höherer Temperatur in normales Lignin überging.

Aus Stroh werden durch verdünnte Alkalien etwa 30% gelöst, wobei die Hälfte des scheinbaren Lignins (10%) im Rückstand bleibt. Durch dessen Acetylierung entsteht fast quantitativ eine Substanz, die nach Analyse und Essigsäurebestimmung das Triacetat einer Cellulose sein muß. Bei der Verseifung mit Säure hinterbleibt ein unlöslicher Rückstand, der in Zusammensetzung und Methoxylzahl annähernd dem im Ausgangsmaterial enthaltenen Lignin entspricht.

Damit ist nachgewiesen, daß Lignine aus Kohlenhydraten durch Behandlung mit Säuren entstehen. Es müssen in ihnen aber noch unbekannte, zur Kohlenhydratreihe gehörige Substanzen vorhanden sein, die man bisher durch zu stark wirkende Agenzien zerstört hat.

Nach ihrer Gesamtzusammensetzung läßt sich die pflanzliche Gerüstsubstanz als ein Anhydrid von Kohlenhydraten auffassen, wobei in der Wasserabspaltung die Stufe der Cellulose fast immer überschritten wird (meist zwischen 2 C₆H₁₀O₅ — H₂O und 3 C₆H₁₀O₅ — 2 H₂O). Durch Verminderung der freien Hydroxylgruppen wird die Substanz gegen chemischen Angriff widerstandsfähiger, also auch gegen Fermente. Dadurch unterscheidet sie sich von den Reservestoffen, wie Stärke usw., welche durch Fermente leicht in Lösung gebracht werden müssen, um transportiert zu werden. Zur weiteren Fixierung dienen Acetyl- und Methoxylgruppen. Schon bei ganz jungen Fasern ist die Wasserabspaltung häufig sehr weit fortgeschritten, während sich Methoxyl erst bei älteren Geweben anreichert, die dann das unveränderliche Gerüst bilden.

³⁾ Vgl. hierzu Hilpert u. Littmann, „Über Ligninbestimmung bei tiefen Temperaturen und die vollständige Hydrolyse des Strohes“, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 16 [1935]; Hilpert u. Wagner, „Über das scheinbare Lignin und die Gerüstsubstanz der Pflanzenblätter“, ebenda S. 371; Hilpert u. Hellwage, „Buchenholz-Lignin, ein Reaktionsprodukt der Kohlenhydrate bei der Ligninbestimmung“ ebenda S. 380.

¹⁾ Inzwischen ausführlich veröffentlicht diese Ztschr. 48, 425 [1935].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 105, 833 [1934].

Reine Cellulose tritt nach den bisherigen Ergebnissen in der Natur ganz selten auf: in Samenfäden und in den Bastfasern, wie Ramie und Flachs. Sonst geht bei den Gerüstsubstanzen die Wasserabspaltung über die Cellulosestufe hinaus. Bei den technischen Aufschlußmethoden handelt es sich hauptsächlich um hydrolytische Vorgänge, die im sauren und alkalischen Medium ganz verschieden verlaufen. Die dem Aufschlußmittel widerstehende Restfaser ist stets noch kompliziert zusammengesetzt.

Der Wert der botanischen Färbemethoden wird durch die neue Auffassung nicht berührt. Nur dürfen aus den Anfärbungen keine Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Gerüstsubstanz gezogen werden.

Prof. Dr. K. Freudenberg, Heidelberg: „Die chemische Konstitution des Fichtenholzlignins.“

Fichtenholzlignin wurde unter Vermeidung starker Mineralsäure in möglichst schonender Weise isoliert. Es darf als erwiesen gelten, daß von 10 C-Atomen des Lignins jeweils 6 Benzolkernen angehören, während sich eines in einer Methoxy- oder Methylen-dioxy-gruppe und 3 in einer Seitenkette befinden. Aus der Chemie anderer hochpolymerer Substanzen darf entnommen werden, daß auch das Lignin regelmäßig wiederkehrende Bausteine besitzt, die allerdings in gewissen Grenzen variieren und auf verschiedene Weise kondensiert sein können. Der Grundkörper dürfte Dihydro-eugenol (Propyl-guajacol) sein, in dessen Seitenkette 3 H-Atome durch OH oder O ersetzt sind. Für die Verknüpfung dieser Einheiten ist maßgebend, daß das Fichtenholzlignin keine freien Phenolgruppen besitzt, und daß auf 10 C-Atome ungefähr ein Brückensauerstoff-Atom entfällt. Zahlreiche Befunde sprechen dafür, daß dieses O-Atom an einem Benzo-furan- oder einem Benzopyran-System beteiligt ist, das aus dem Sauerstoff und Benzolkernen des einen und 2 oder 3 C-Atomen aus der Seitenkette des nächstfolgenden Grundbausteins gebildet ist. Die von H. Erdman aufgeklärte oxydative Kondensation des Iso-eugenols führt tatsächlich zu solchen Systemen.

P. Klason legt dem Lignin den hydratisierten Coniferylaldehyd zugrunde. Er hat gleichfalls das Prinzip der Ketten angenommen und will die paraständige Phenolgruppe derart unterbringen, daß er sie in Halbacetalbindung mit der Aldehydgruppe des nächsten Bausteins treten läßt. Solche Additionsprodukte von Aldehyden und Alkoholen (Halbacetale) kommen jedoch wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in Frage. Das Halbacetal zwischen Acetaldehyd und Äthylalkohol, das in der Mischung beider angenommen werden darf (Meerwein), wird bereits durch Destillation in seine Bestandteile zerlegt. Halbacetale zwischen Phenolen und Aldehyden sind überhaupt noch nicht aufgefunden, was wohl auch mit ihrem leichten Zerfall zusammenhängt, wenn sie überhaupt existenzfähig sind. Bestände das Lignin aus einer Folge halbacetalartig verknüpfter Moleküle des Coniferylaldehyds, so wäre es ein leichtes, die Bindung zwischen den Einheiten zu trennen. Es ist vielmehr ein Kondensationsprodukt, in dem eine Einheit mit der nächsten durch C-C-Bindung irreversibel verknüpft ist. Dies wird bewiesen durch die Isolierung der Isohemipinsäure aus den Methylierungsprodukten teilweise abgebauten Lignins.

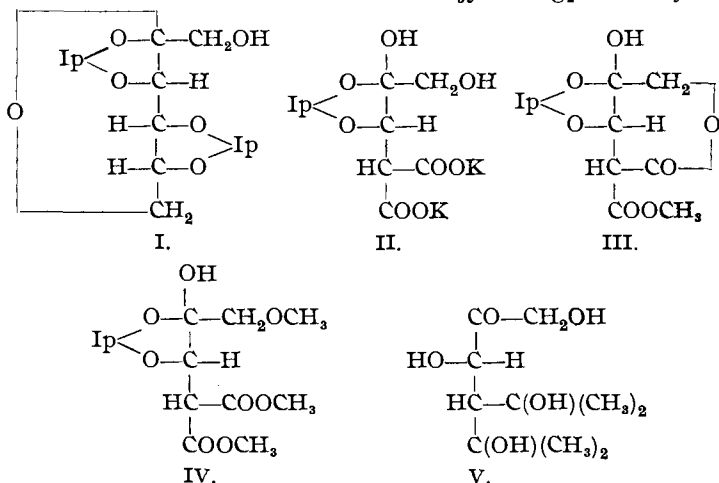
Aussprache zu den Vorträgen Hilpert und Freudenberg:

Rassow, Leipzig, berichtet über Versuche, bei denen er aus Willstätter-Lignin durch Alkalischesmelze in Gegenwart von Zinkstaub bis 20% Protocatechusäure und durch kalte Salpetersäure mehrere Prozente Pikrinsäure erhalten hat. — Hilpert, Braunschweig: Zucker, insbes. Fructose, geben in Dioxan oder mehrwertigen Alkoholen mit ganz geringen Mengen von Säuren unlösliche Substanzen, die von wirklichen Ligninen nicht zu unterscheiden bzw. zu trennen sind. — Freudenberg, Heidelberg: Die sog. Lignin-acetale (1893 von Klason entdeckt) sind Abbau- und Kondensationsprodukte mit Alkoholen (mit Benzylalkohol tritt Gewichtsvermehrung ein), in denen Ringe aufgespalten sind unter Freilegung von einzelnen Phenolhydroxylen. Die mit einfachen Alkoholen, Glykol, Dioxan, Glycerin usw. hergestellten „Lignin-acetale“ sind analytisch noch schwieriger zu behandeln als Lignin selbst, da diese Lösungs- oder Kondensationsmittel bei der Bestimmung nach Zeisel Methoxyl vortauschen. — Voss, Breslau: Mit Methanol/HCl hergestelltes sogenanntes „Methylignin“, das anfänglich vollkommen in

Methanol löslich war, ist nach Abtrennen und Aufbewahren in trockenem Zustande etwa nach 6 Monaten nicht wieder in Alkohol und anderen Lösungsmitteln zu lösen. — Trénel, Berlin: Bekanntlich steht die Geologie auf dem Standpunkt, daß die Cellulose das Ausgangsmaterial der Steinkohle ist, während Franz Fischer auf Grund chemischer Untersuchungen dem Lignin die entscheidende Rolle zuweist. Die neuen Untersuchungen von Hilpert würden die beiden bisher entgegenstehenden Auffassungen überbrücken. — Helferich, Leipzig: Die Verwendung der an sich schon schlecht definierten Bezeichnung „Lignin“ auf andere Substanzen sollte vermieden werden, auch dann, wenn der Prozeß (z. B. Behandlung mit hochkonzentrierten Säuren) der gleiche ist. Insbesondere faßt man Produkte aus Zuckern mit Säuren unter dem Sammelnamen „Humussäuren“ (bzw. Humussubstanzen) zusammen. — Erasmus, Ohlau: Verzuckert man Pflanzen nach ihrer Stellung im Stammbaum (z. B. Algen, Moose, Farne, Schachtelhalme, Moose), so findet man als „Unverzuckerbares“ alle Übergänge zwischen den Kohlenhydraten (44% C) und dem Lignin (etwa 65%).

Prof. Dr. H. Ohle, Hohen-Neuendorf: „Die Oxydation von Acetonzuckern und ihre Bedeutung für die Biochemie“⁴⁾.

Während bei der Oxydation von β -Diacetonfructose (I) selbst bei anfangs neutraler Reaktion früher keine definierten Produkte gefaßt werden konnten, führte die systematische Bearbeitung aber endlich doch zur Isolierung eines gut kristallisierten Oxydationsproduktes der Formel $C_8H_{14}O_8K_2 \cdot H_2O$ (II), das die typische Zerfallsreaktion der Furtonsäure-derivate zeigte. Bei der Säurespaltung entstanden neben Aceton Methylglyoxal, Glykolsäure und CO_2 . Sie geht ebenso leicht vor sich wie bei den übrigen Analogon, aber in quantitativer Hinsicht nicht so befriedigend. Von anderen Oxydationsprodukten konnte bisher nur Diacetonglucosonsäure nachgewiesen werden. II gibt gut kristallisierte, aber ziemlich leicht lösliche Ba- und Ca-Salze und ein wenig lösliches Silber-salz. Dieses lieferte beim Kochen mit CH_3J und Ag_2O 2 Methyl-



ester, den Monomethylester des Monoaceton-furtondisäure-lactons (III) und den Dimethylester der 1-Methyl-monoaceton-furtondisäure (IV). Die Halbacetal-OH-Gruppe am C-Atom 2 in diesen beiden Estern konnte weder methyliert noch acetyliert werden. Bei der alkalischen Verseifung gab III das Ausgangsmaterial II zurück, IV das Dikaliumsalz der 1-Methyl-monoaceton-furtondisäure, das gleichfalls bei der Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure unter Bruch der Kohlenstoffkette zerfällt. III reagiert mit Methylmagnesiumjodid nicht glatt, doch ließ sich eine ditertiäre Ketose V isolieren. Sie ist in neutralem Medium beständig und sogar im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. Die merkwürdige Stabilität der Halbacetalform in der Gruppe der Monoaceton-furtondisäuren wird also nicht — oder jedenfalls nicht in erster Linie — durch einen negativen Substituenten in Stellung 1 oder 3, sondern hauptsächlich durch die Malonester-Struktur der unteren Molekülhälfte bedingt.

Aussprache:

Freudenberg, Heidelberg — Weitz, Gießen.

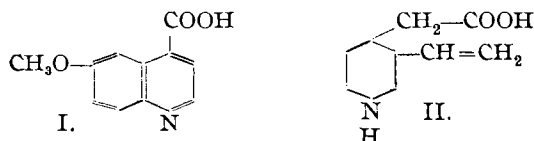
⁴⁾ Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2804, 2810 [1931].

Sitzung am 5. Juli 1935 (100 Teilnehmer)

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg.

Dozent Dr.-Ing. habil., Dr. med. W. Dirscherl, Heidelberg: „Über die Bestandteile des Chinoidins.“ (Gemeinsam mit H. Thron.)

Aus der Mutterlauge der kristallisierbaren Chinaalkaloide erhält man einen Sirup, den Sertürner 1828 als Chinoidin oder Chinoidin bezeichnete. In seiner Wirkung bei Malaria sollte es dem Chinin überlegen sein. Das bestätigte auch Liebig, der weiterhin feststellte, daß das Chinoidin etwa die gleiche Zusammensetzung wie Chinin habe und bei der Destillation mit Alkali Chinolin liefere. Weder diesen noch späteren Bearbeitern gelang es, das Chinoidin oder eines seiner Salze kristallisiert zu erhalten. Wir haben das Chinoidin nach Entfernung noch beigemengten Chinins einem Verfahren unterworfen, nach dem die Vinylbasen ($R-CH=CH_2$) der Chinaalkaloide von den Äthylbasen ($R-CH_2-CH_3$) getrennt werden können⁵). Denjenigen Anteil des Chinoidins, der die Vinylbasen enthält, haben wir näher untersucht. Die Vinylgruppe läßt sich bei gemäßigter Oxydation durch Bildung von Ameisensäure nachweisen. Durch energische Oxydation erhält man aus Chinoidin in guter Ausbeute Chininsäure (I) und beim Abbau des Chinoidins nach einem Verfahren, das von P. Rabe am Cinchonin und von A. Kaufmann mit einigen Abänderungen am Hydrocinchonin durchgeführt worden ist, über das entsprechende Toxin Chininsäure und Merochinen (II), das in Form des salzsauren Äthylesters identifiziert wurde. Diese beiden Spaltstücke können nur aus Chinotoxin entstanden sein; wir konnten dieses auch in dem aus Chinoidin bereiteten Toxin nachweisen. Dieses Chinotoxin kann in unserem Chinoidin nicht ursprünglich enthalten gewesen sein. Für seine Bildung kommen bei Abwesenheit von Chinin und Chinidin nur Epichinin und Epichinidin in Frage. Wir haben nachgewiesen, daß ein großer Teil des Chinoidins aus Epichinin und Epichinidin besteht, die sich aus dem Chinoidin als kristallisierte Salze abscheiden lassen. Damit sind diese von P. Rabe vor einigen Jahren künstlich dargestellten Isomeren des Chinins und Chinidins zum erstenmal in der Natur aufgefunden worden.



Aussprache:

Helferich, Leipzig: Das Vorkommen aller möglichen optischen Isomeren in der Natur ist ungewöhnlich. Deutet dies auf die Entstehung dieser 4 Epimeren außerhalb des eigentlichen Lebensprozesses? — Vortr.: Es ist auf irgendwelche chemische Besonderheiten zurückzuführen, daß beim Chinin alle 4 Epimeren in der Natur vorkommen, ebenso wie man in vitro leicht alle 4 möglichen Isomeren erhalten kann. Im Falle des Ephedrins und Pseudoephedrins kommen zwar in der Natur nur 2 von 4 möglichen Isomeren vor, aber auch in vitro erhält man hier nicht alle Isomeren.

Dr. W. Voss, Breslau: „Über die Alkoholyse von Glykosiden.“ (Nach Versuchen mit Dr. W. Wachs.)

Bestimmte Beobachtungen bei der Untersuchung von Naturstoffen gaben Veranlassung, die übliche Hydrolyse von Glykosiden durch eine Spaltung in saurer methylalkoholischer Lösung zu ersetzen. Da über die „Alkoholyse“ der glykosidischen Bindung verhältnismäßig wenig bekannt ist, wurde eine kinetische Untersuchung dieser Spaltung an Phenolglykosiden durchgeführt. Die Phenolglykoside setzen sich unter Freiwerden von Phenol zu den entsprechenden Methylglykosiden um. Der zeitliche Verlauf der bei 25° untersuchten Reaktion wurde polarimetrisch und durch gleichzeitige titrimetrische Bestimmung des frei gewordenen Phenols verfolgt. Durch diese Parallelbestimmungen waren gewisse Aufschlüsse über den Mechanismus der Reaktion möglich. Bei der Alkoholyse erfolgt eine Waldensche Umkehrung, d. h. aus einem α -Phenolglykosid bildet sich primär das entsprechende

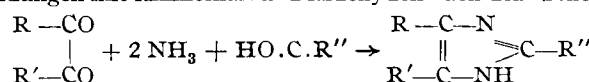
β -Methylglykosid und umgekehrt. Hieraus ist zu schließen, daß die Spaltung zwischen dem C₁-Atom des Zuckers und dem glykosidischen Brückensauerstoff zum Aglukon eingreift. Bei allen untersuchten Phenolglykosiden verläuft die Alkoholyse bei 25° schneller als die Hydrolyse; die Konstanten der α -Glykoside sind durchweg größer als die der β -Glykoside. Die Konstanten der Phenolglykoside und die der entsprechenden Tetraacetylderivate sind nicht sehr voneinander verschieden, während die Tetramethylderivate durchweg langsamer gespalten werden.

Bei Maltose und Cellobiose sind die Konstanten der α -Derivate ebenfalls größer als die der β -Derivate, und durch die Methylierung wird die Spaltungsgeschwindigkeit herabgesetzt.

Auch die „Acetolyse“ verläuft schneller als die „Hydrolyse“ (geprüft an Tetraacetyl- α - und β -Phenolglykosiden. Die Konstanten bei 25° sind von der gleichen Größenordnung wie bei der Alkoholyse; auch hier besteht das Verhältnis $K_{\alpha} > K_{\beta}$.

Priv.-Doz. Dr. R. Weidenhagen und Dr. R. Herrmann, Berlin: „Eine neue Synthese von Imidazolderivaten.“ (Vorgetragen von R. Weidenhagen.)

Die klassische Methode der Imidazolderstellung besteht in der Kondensation von Glyoxal und anderen o-Diketoverbindungen mit Ammoniak und Aldehyden nach dem Schema



R, R', R'' = H, Alkyl, Aryl.

Ihre Leistungsfähigkeit ist begrenzt durch die Schwerzugänglichkeit von 1,2-Diketoverbindungen und die mangelnde Ausbeute der Kondensationsreaktion selbst. Man gelangt demgegenüber in einfacher und ergiebiger Weise zu Imidazolderivaten, wenn man unter Umgehung der Isolierung der Diketone von den leicht zugänglichen 1,2-Oxyaldehyden oder besonders 1,2-Oxyketonen ausgeht. Bringt man diese in der Wärme im stöchiometrischen Verhältnis mit einer aldehydhaltigen ammoniakalischen Kupferoxydlösung zusammen, so bildet sich unter intermediärer Oxydation der 1,2-Oxyketone zu den entsprechenden 1,2-Diketonen sofort die Imidazolverbindung, die sich als unlöslicher Kupfer-(I)-Komplex aus der Lösung abscheidet. Die Umsetzung des Kupferkomplexes zur freien Base gelingt leicht mit Schwefelwasserstoff. Der Vorteil der neuen Arbeitsweise liegt besonders darin, daß ammoniakalische Kupferlösung ein so gelindes Oxydationsmittel darstellt, daß man alle, auch empfindliche Substituenten vorher in die Oxyketoverbindung einführen kann, und erst zuletzt den Imidazolring schließt. Die Darstellung von Imidazolderivaten ist damit geknüpft an die Bildung der Gruppe $-CO.CH_2$. Halogen, die durch Verkochen in wäßriger Lösung leicht in $-CO.CH_2OH$ übergeht, oder nach Umsetzen mit Kaliumacetat auch als Acetat direkt für die neue Synthese verwendbar ist, da die ammoniakalische Reaktionslösung auch die Verseifung gleichzeitig besorgt. Die nunmehr in großer Zahl zugänglichen Imidazolderivate zeichnen sich durch ihr gutes Kristallisationsvermögen aus. (Beispielsweise: 4 (5)-Phenylimidazol, p-Aminophenylimidazol, p-Acetaminophenylimidazol, o- und p-Oxyphenylimidazol, p-Anisylimidazol, p-Carboxyphenylimidazol, p-Tolyl- und p-Äthylphenylimidazol, deren 2-Homologe sowie viele andere Derivate.) Eine Reihe dieser Substanzen besitzt physiologische Wirksamkeit. Es hat sich gezeigt, daß mit dem neuen Verfahren noch weitere Stoffe mit pharmakologischen Eigenschaften der Synthese zugänglich sind.

Prof. Dr. O. Spengler und Dr. A. Pfannenstiel, Berlin: „Oxydation von reduzierenden Zuckern mittels elementaren Sauerstoffes.“ (Vorgetragen von O. Spengler.)

Glucose, Fructose und Mannose werden nach den bekannten Arbeiten von Nef durch Metalloxyde oder Luft in alkalischer Lösung zu einer unübersehbaren Menge von Säuren oxydiert, die alle nur in geringer Menge entstehen und sehr schwer isolierbar sind. Nef hat diesen Befund mit einem in der Lösung vorhandenen Gleichgewicht von allen theoretisch

⁵) Liebig Ann. Chem. 515, 252 [1935].

möglichen Enol- und Ketoformen der Zucker erklärt. Wir haben nun gefunden, daß bei Oxydation mit Sauerstoff in 75 % Ausbeute d-Arabonsäure entsteht. Dadurch entfällt die Notwendigkeit, ein vorgebildetes Gemisch von vielen Tautomerieformen der Zucker anzunehmen. Es wird gezeigt, daß sich die Ergebnisse auch ungezwungen durch Oxydation der in Ringform vorhandenen Zucker erklären lassen, wenn man annimmt, daß die primäre Oxydation an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zu Dienolformen führt. Am Beispiel der Glucose wird dargetan, daß aus dem primären 1,2-Dienol durch weitere Oxydation Ameisensäure und d-Arabonsäure entstehen müssen, während aus theoretisch denkbaren anderen primären Oxydationsprodukten Säuren entstünden, die experimentell nicht gefunden werden.

Notwendig ist eine innige Durchmischung des Sauerstoffgases mit der alkalischen Zuckerlösung. Bei Verwendung von Filterkerzen erreicht man sogar mit Luft sehr gute Ergebnisse, während bei *Nef* infolge der langen Dauer der Versuche Nebenreaktionen, auch solche, die auf Alkaliwirkung allein beruhen, in den Vordergrund rückten. — Da auch Invertzucker eine sehr hohe Ausbeute an d-Arabonsäure gibt, ist diese Substanz nach dem zum Patent angemeldeten Verfahren leicht zugänglich geworden. Auch andere Säuren aus reduzierenden Zuckern sind auf gleiche Weise leicht herzustellen.

Aussprache:

Kuhn, Heidelberg: Wie weit sind Katalysatoren, etwa Spuren von Schwermetallverbindungen, für die erzielten Ausbeuten von Bedeutung? — Helferich, Leipzig: *Paal* hat zahlreiche Arbeiten über Oxydation von Zuckern mit Sauerstoff bei Gegenwart von Katalysatoren in den letzten Jahren durchgeführt, die größtenteils als Doktordissertationen (in Leipzig) aber sonst nicht in der Literatur veröffentlicht sind. — Vortr.: 1. Spuren von Eisen bewirken, daß *Fehlingsche* Lösung auch Saccharose in Gegenwart von reduzierendem Zucker angreift. Nimmt man Katalysatortengifte, wie KCN u. a., so sinkt der Kupferwert der Saccharose auf praktisch Null. Z. Zt. sind Untersuchungen im Gange über die Einwirkung verschiedener Katalysatoren. 2. In Gegenwart von konz. Laugen entstehen mehr Nebenprodukte, u. a. mehr Oxalsäure, weil die konz. Lauge die Bildung der verschiedenen Isomeren begünstigt.

Priv.-Doz. Dr. Th. Lieser und Dr. R. Schweizer, Königsberg: „*Spezifität der Zuckerhydroxyle*.“ (Vorgetragen von R. Schweizer.)

Die einfache Betrachtung des Formelbildes der Zucker lehrt, daß die einzelnen Hydroxyle chemisch voneinander verschieden sind, mithin ein verschiedenes reaktionskinetisches Verhalten zeigen müssen. Bei der Benzoylierung konnten ohne besondere Umwege durch äquivalente Anwendung des Acylierungsmittels bei niedriger Temperatur dargestellt werden: 2,6-Dibenzoyl- α - und β -methyl-glykosid (von denen das eine schon früher auf einem Umwege von *Brigl* dargestellt wurde), 6-Benzoyl-glucose-äthylmercaptal (unabhängig von uns jüngst von *Brigl* dargestellt), 2-Methyl-6-benzoyl-äthyl- und -benzylmercaptal, 6-Benzoyl-galaktose-mercaptal, 2,6-Dibenzoyl-thioäthylglykosid, 5-Benzoyl-arabinose-mercaptal. Beim Methylglykosid zeigten also das 6-ständige primäre und das 2-ständige sekundäre Hydroxyl die größte Neigung, durch Benzoyl substituiert zu werden. Anders verhielten sich die Mercaptale, bei denen eine Benzoylierung in 2-Stellung nur gewaltsam erreicht werden kann⁶⁾. Dagegen kann 2-Monomethylmercaptal leicht erhalten werden⁷⁾. Diese Befunde legten den Gedanken nahe, daß die Substitution am 1-ständigen C-Atom die weitere Substitution in besonderer Weise beeinflußt⁸⁾. Demgemäß konnte zwar kein Monobenzoat des Methylglykosids, wohl aber durch direkte Benzoylierung ein 6(?)-Monobenzoylphenolglykosid leicht dargestellt werden. Das vorhandene abgestufte Reaktionsvermögen der Hydroxyle erfährt also durch den Substituenten an C₁ eine Verstärkung bzw. Diri-

gierung. — Es darf die Hoffnung ausgesprochen werden, daß bei weiterer Verfeinerung der immerhin groben Substitutionsmethodik und Wahl geeigneter Substituenten am glykosidischen C-Atom ein Beitrag zum Eindringen in den eigentlichen Feinbau des Zuckermoleküls möglich sein wird.

Aussprache:

Helferich, Leipzig: Ein weiterer Fall der Beeinflussung von 1. und 6. Stelle an Hexosen: 6-Trityläther der freien Zucker sind alkalispaltbar, 6-Trityläther der Glucoside sind alkalibeständig. —

Vorsitzender: Prof. Dr. Staudinger, Freiburg.

Priv.-Doz. Dr. Th. Lieser, Dr. E. Leckzyck und R. Thiel, Königsberg: „*Zucker-xanthogenate, eine neue Klasse von Zuckerderivaten*“⁹⁾. (Vorgetragen von Th. Lieser.)

Entgegen den Angaben der Literatur konnte mit Hilfe einer neuen Methode glatt das Xanthogenat der Glucose in Form des Cupro-xanthogenates des Methyl-glykosids dargestellt werden. Mittels Ba(OH)₂ ließ sich nicht mehr als ein Dithiocarbonatrest pro Glucosemolekül einführen. Zur Aufklärung der Konstitution des relativ beständigen Methyl-xanthogenates wurden Derivate dargestellt. Bei Einhaltung milder Bedingungen entstand ein Monobenzoat, dann ein Triacetat und ein Tribenzoat. Nach vielen vergeblichen Versuchen ließ sich durch Schwermetallsalze der Xanthogenatrest unter Erhaltung des übrigen Zuckerrestes abspalten. Die Abspaltung führte z. B. vom Monobenzoyl-methylxanthogenat unter successiver Entfernung der S-Atome in übersichtlicher Reaktion zu einem Monobenzoyl-methylglykosid. Die Frage der Einheitlichkeit der Xanthogenatreaktion dürfte für das Phenolglykosid zu bejahen sein, da bei diesem Zuckerderivat über das Monoxanthogen hinweg ein kristallines einheitliches Abbauprodukt in über 50 %iger Ausbeute erhalten werden konnte. Indes läßt sich ein Analogieschluß hier nicht ohne weiteres auf das Methylglykosid ziehen. Bei Verwendung von starken Alkalien an Stelle von Baryt gelang es, eine zweite Dithiocarbonatgruppe in das Methylglykosid einzuführen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Xanthogenate der Glucose nicht nur für den Verlauf der Viscosereaktion der Cellulose von größtem Interesse sind, sondern daß sie sich auch als Vertreter einer neuen Klasse von Zuckerderivaten vorstellen, die noch mancher Umwandlungen fähig sein werden.

Aussprache:

Helferich, Leipzig: Vielleicht ist die Isolierung des 2-Xanthogenats darauf zurückzuführen, daß ein zunächst auch entstehendes 6-Xanthogenat im alkalischen Milieu des Reaktionsgemisches zu unbeständig ist.

Priv.-Doz. Dr. Th. Lieser und Dr. E. Leckzyck, Königsberg: „*Zur Kenntnis der Cellulose-xanthogenate*“⁹⁾. (Vorgetragen von E. Leckzyck.)

Das Konstitutionsproblem des Cellulose-xanthogenates zerfällt in folgende Teilfragen: 1. Verläuft die Xanthogenatbildung einheitlich, d. h. gehen ein bestimmtes Hydroxyl oder wahlweise mehrere Hydroxyle die Xanthogenatreaktion ein? 2. Welches bzw. welche Hydroxyle gehen die Xanthogenatreaktion ein? 3. Wieviel Dithiocarbonatgruppen können im Maximum in ein C₆H₁₀O₅ eingeführt werden? — Um bei der Beantwortung dieser Fragen die Schwierigkeiten, die in dem hochpolymeren bzw. kolloidalen Charakter der Cellulose liegen, zu umgehen, begannen wir das Studium der Xanthogenatreaktion der Glucose, dabei die Berechtigung der Analogieschlüsse auf die Cellulose voraussetzend. Dieses Studium führte zunächst zur Darstellung eines wohldefinierten Monoxanthogenates des Methylglykosids. Mit Hilfe konzentrierter Laugen gelang es dann, mehr als einen Xanthogenatrest in das Glucosemolekül einzuführen.¹⁰⁾ Bei Wahl geeigneter Methoden kann also auch mehr als ein Dithiocarbonatrest pro C₆H₁₀O₅ eingeführt werden. Es ist seither bekannt, daß durch Weitersulfidierung von gelöstem Cellulose-xanthogenat mit Hilfe der Jodtitration bzw. der Fällung mit

⁶⁾ Vgl. *Brigl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2885 [1930].

⁷⁾ *Lieser* u. *Leckzyck*, *Liebigs Ann. Chem.* **511**, 137 [1934].

⁸⁾ Vgl. *Helferich*, J. prakt. Chem., **142**, 15 [1930]; *Heß*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 982 [1935].

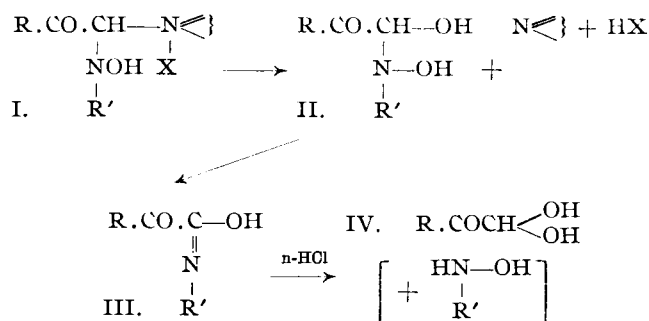
⁹⁾ Vgl. hierzu *Liebigs Ann. Chem.* **495**, 235 [1932]; **511**, 121 [1934].

¹⁰⁾ Vgl. das vorstehende Referat.

Diäthyl-chloracetamid (Fischer-Stahn-Matthes¹¹) Geiger, Faust) „ γ -Werte“ von 150—180 gefunden werden können. Nachdem unser Befund bei der Glucose feststand, begannen wir nach Methoden zu suchen, um die Cellulose unmittelbar in das höchstmögliche Xanthogenat überzuführen. Hierbei zeigte sich, daß organische Basen vom Typus des Tetraalkyl-ammoniumhydroxyds bei genügender Konzentration die Cellulose ebenfalls zu mercerisieren vermögen, und daß bei Verwendung von Basen höheren Molekulargewichtes die Cellulose in Lösung geht und sich sehr schnell mit Schwefelkohlenstoff umsetzt zu Polyxanthogenat. Es konnte in Form des Di-xanthogens ein Cellulosederivat von der Zusammensetzung eines Di-xanthogenates erhalten werden.

Dr. F. Kröhnke und E. Börner, Berlin: „Über die Einwirkung von Nitrosoverbindungen auf Phenacyl-cyclammioniumsalze und den Mechanismus der Kondensationen nach Sachs.“ (Vorgetragen von F. Kröhnke.)

Die Azomethine aus Nitrosoverbindungen und Verbindungen mit aktiver Methylengruppe werden bekanntlich durch Säuren nicht im Sinne ihrer Bildung gespalten, sondern so, daß Amin und Carbonyl-Verbindung entstehen. Diese zuerst von P. Ehrlich und F. Sachs aufgefundene Reaktion ist später mehrfach benutzt worden, z. B. zur Darstellung gewisser Aldehyde. — Es stellte sich nun heraus, daß erstens hierbei zunächst Azomethin-hydrate mit HC—N—OH entstehen, die sich in bestimmten Fällen isolieren lassen. Sachs hat sie offenbar in Händen gehabt, aber nicht richtig gedeutet. — Zweitens jedoch können die aus ihnen entstehenden Azomethine mit Säuren außer in der bekannten Weise noch unter Umständen anders gespalten werden, nämlich zu einem substituierten Hydroxylamin und zur Oxy-Verbindung. Diese zweite Reaktionsweise wurde aufgefunden bei der Einwirkung von Nitroso-Verbindungen auf N-Phenacyl-cyclammioniumsalze. Auf Alkalizusatz wird dabei zunächst ein Wasserstoffatom der schon früher als reaktionsfähig erkannten Methylengruppe im Phenacyl-Rest an die Nitrosogruppe abgegeben zum hier nicht isolierten Azomethin-hydrat (I). Während die Einwirkungsprodukte von Aldehyden auf die genannten Phenacyl-Salze, die Pyridinium-äthanole, nach Abspaltung des Säurerestes stabil sind, hydrolysiert I die tertiäre Base ab und verliert dann sofort Wasser zum intensiv roten Azomethin (II—III). Diese Vorgänge vollziehen sich schon bei 20° so rasch, daß bereits nach einer Minute mit der „Pikrylchlorid-Reaktion“ keine N-Phenacyl-Verbindung mehr nachweisbar ist. Das Azomethin III wird schon durch kalte n-Salzsäure sofort gespalten, aber nicht zur erwarteten Benzoyl-ameisensäure und zum Amin, sondern zum Glyoxal (IV) und einem Hydroxylamin-derivat, das nicht als solches isoliert wurde, sondern sofort durch Oxydation (Luft) in die Nitroso-Verbindung, bzw. durch Disproportionierung hierin und in Amin überging. — Diese zweite Säurespaltung der Azomethine verläuft in manchen Fällen sehr glatt und ist von keinen wesentlichen Nebenreaktionen, auch nicht von der „normalen“ Spaltung, begleitet.



Prof. Dr. O. Behaghel, Gießen: „Spaltung von Ketosulfid-carbonsäuren.“

Beim Umsatz von Benzoin mit Thioglykolsäure entstehen je nach den Reaktionsbedingungen zwei Produkte: Desyl-

¹¹) „Reifebestimmung und Ultrafiltration von Viscose“, diese Ztschr. 47, 602 [1934].

thioglykolsäure und Stilben-bis-thioglykolsäure. Während im allgemeinen Sulfidcarbonsäuren ungewöhnlich beständig gegenüber der Einwirkung von Säuren und Alkali sind, wird die Desyl-thioglykolsäure leicht gespalten, und zwar überraschenderweise in Desoxybenzoin und Sulfenessigsäure. Die Benzil-bis-thioglykolsäure zeigt dieselbe Umsetzung, jedoch läuft neben dieser noch eine zweite als Hauptreaktion ab, wobei das Molekül zwischen den beiden Äthan-C-Atomen gespalten wird, so daß Benzoesäure und Benzyliden-bis-thioglykolsäure entstehen.

Aussprache:

Staudinger, Freiburg. — Weitz, Gießen.

Dozent Dr. Eugen Müller, Danzig: „Magnetochemie freier Radikale.“

Die Quantentheorie fordert für Stoffe, die ein freies Elektron, unabgesättigtes Spinnmoment, besitzen, einen Paramagnetismus. Die Größe dieses Paramagnetismus ist bei $\sim 20^\circ \chi = +1260 \cdot 10^{-6}$. Die zweite Forderung der Theorie ist die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes: $\chi \cdot T = C$. Eine einwandfreie experimentelle Bestätigung liegt bisher noch nicht vor. Die Theorie konnte vielmehr durch Messungen an N-Radikalen nur in erster Näherung bestätigt werden, während für C-Radikale nur ganz rohe experimentelle Anhalte vorliegen.

Wegen der grundsätzlichen Wichtigkeit dieser oben genannten Bedingungen wurden

1. C und N-Radikale mit 100% Dissoziation auf ihr magnetisches Verhalten untersucht.
2. Die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes an C- und N-Radikalen über ein weites Temperaturgebiet (200°) geprüft. Überall erwies sich die Theorie als streng erfüllt.

Anwendungen der magnetochemischen Methode auf dem Gebiet der freien Radikale:

1. Dissoziationsgrad-Bestimmung in gelöstem und festem Zustand.
2. Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgrades und daraus Ableitung der Dissoziationswärmen.
3. Untersuchung von Stoffen, die man bisher als Biradiale formuliert hat.¹²⁾

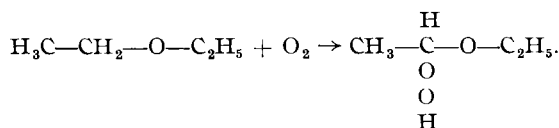
Aussprache:

Decker, Jena.

Vorsitzender: Prof. Dr. Helferich, Leipzig.

Dr. A. Rieche, Wolfen: „Modellversuche zur Autoxydation der Äther.“¹³⁾

Wie früher gezeigt wurde, ist das bei der Autoxydation von Äthyläther entstehende Peroxyd polymeres Äthylidenperoxyd $(\text{CH}_3\text{—CHOO—})_x$. Für den Bildungsmechanismus dieses Peroxyds gibt es mehrere Möglichkeiten. Bei seiner Entstehung muß eine Zwischenstufe auftreten, die die Ätherbindung in stark aufgelockertem Zustand enthält; denn die im autoxydierten Äther aufgefundenen Zersetzungsprodukte enthalten keine Ätherbindung mehr. Am wahrscheinlichsten ist die vorübergehende Bildung von Hydroperoxydiäthyläther, der aus einer labilen Anlagerungsverbindung von O_2 an Äther durch Zwischenschieben von Sauerstoff zwischen C und H entstanden sein könnte:

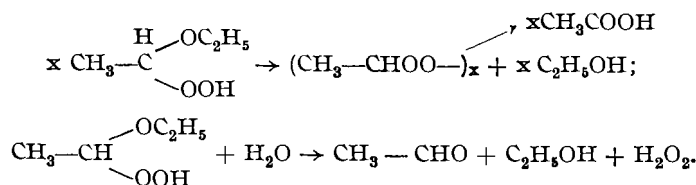


Durch thermischen Zerfall des Hydroperoxydiäthyläthers können Äthylidenperoxyd (daraus Essigsäure) und Alkohol,

¹²⁾ Vgl. Liebigs Ann. Chem. 517, 134 [1935]; Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1276 [1935].

¹³⁾ Vgl. hierzu Rieche, „Ätherexplosionen und Ätherperoxyd. Die Autoxydation der Äther“, diese Ztschr. 44, 896 [1931]; „Mehrfachmolekulare peroxydische Verbindungen des Acetaldehyds und Formaldehyds“, ebenda 45, 435 [1932]; „Alkylperoxyde und Ozonide“, ebenda 45, 441 [1932]; „Über Peroxyde des Formaldehyds“, ebenda 46, 397 [1933].

durch Hydrolyse Acetaldehyd, Wasserstoffperoxyd und Alkohol, also alle die bekannten Zersetzungsprodukte entstehen:



Hydroperoxydiäthyläther konnte nun durch Veräthern von Oxyäthylhydroperoxyd und Alkohol mit P_2O_5 in flüssigem Methylchlorid als Lösungsmittel gewonnen werden. Das Peroxyd ist ein dünnflüssiges, wenig explosives Öl, das in Wasser schwerlöslich ist. Es zerfällt beim Erwärmen für sich oder mit Wasser in der erwarteten Weise. Hierdurch ist wahrscheinlich gemacht, daß eine Einlagerung von O_2 zwischen C und H bei der Autoxydation von Äthern unter Bildung von Hydroperoxyäthern erfolgt. So wird dann auch erklärlich, weshalb die sonst so feste Ätherbindung bei der Autoxydation gelöst wird: Durch Aufnahme von Sauerstoff geht sie in die leicht spaltbare und hydrolysierbare Halbacetalbindung über.

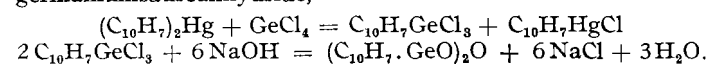
Aussprache:

Decker, Jena: Alle Äther der Fettreihe, z. B. auch Diisoamyläther, sind gegen Sauerstoff der Luft äußerst oxydationsempfindlich und geben schon einige Stunden nach ihrer Destillation über Na die Jodreaktion. Die mit Cl_2Ca -Rohr und Na-Draht versehenen, verschlossenen Flaschen entwickeln fortwährend H_2 , indem sich in der Gasphase die Oxydation vollzieht und das Wasser bzw. die Ätheroxyde sichtbar an dem oberen Teil der Flasche als Tropfen kondensieren, die dann weiter mit dem Na wieder unter H_2 -Entwicklung reagieren. Rationeller als ein Cl_2Ca -Verschluß wäre ein Hg-Ventil. Dibenzyläther ist so leicht oxydabel, daß man bei Durchleiten von Luft bei $150\text{--}200^\circ$ ohne weiteres in den ersten Fraktionen Benzylalkohol und Benzaldehyd isolieren kann. Die übliche Methode, mit gewöhnlichem Äther aus wäßrigen Lösungen ätherlösliche Verbindungen durch Schütteln an der Luft zu extrahieren, gelingt nur bei verhältnismäßig großen Mengen schwer oxydierbarer Substanzen. Kleine Mengen leicht oxydierbarer Substanzen werden hierbei oxydiert. Der Gebrauch von frisch mit Na gereinigtem Äther ist kein Schutz, denn der Äther nimmt schon bei Umschwenken mit Luft O auf und wirkt katalytisch. Empfohlen wird zum Ausschütteln thiophenfreies Benzol. — Kuhn, Heidelberg: Die Autoxydation der Äther macht sich auch bemerkbar bei Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs nach Zerevitinoff. In Übereinstimmung mit den Ausführungen von Rieche und Decker hat sich rein empirisch ergeben, daß es durch Einsmelzen unter Stickstoff (Ampullen) gelingt, die Reagenzien (iso-Amyläther, Methylmagnesiumjodid) beliebig haltbar zu machen.

Dr. K. Burschkies, Frankfurt a. M.: „Über organische Verbindungen des Germaniums“¹⁴⁾.

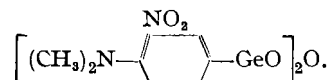
Durch Umsetzung von GeCl_4 mit Cyclohexylmagnesiumbromid entsteht als einziges Reaktionsprodukt nur R_3GeHlg , Tricyclohexylgermaniumbromid, während in der aliphatischen Reihe Verbindungen vom Typus GeR_4 entstehen. Bei der Einwirkung von GeBr_4 auf Phenylmagnesiumbromid entsteht neben Tetraphenylgermanium Hexaphenyldigerman. Die Verknüpfung zweier Metallatome tritt auch bei der Methode von Fittig auf. Läßt man p-Bromtoluol mit GeCl_4 bei Gegenwart von metallischem Natrium reagieren, so entstehen Hexa-p-tolyldigerman und Tetra-p-tolylgermanium.

Wenn Quecksilberdiphenyl und analoge Quecksilberverbindungen mit GeCl_4 in Xylol im Autoklaven mehrere Stunden auf höhere Temperatur erhitzt und sodann mit Alkalien behandelt werden, entstehen die entsprechenden Arylgermaniumsäureanhydride,



¹⁴⁾ Bauer u. Burschkies, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 956 [1932]; **66**, 1156 [1933]; **67**, 1041 [1934]. Vgl. hierzu Schwarz, „Über die Chemie des Germaniums“, diese Ztschr. **48**, 219 [1935].

Sie können auch durch Erhitzen von GeCl_4 mit substituierten Anilinen im Autoklaven hergestellt werden, wobei das Ge in p-Stellung zum Stickstoff in den Kern eintritt. Die Arylgermaniumsäureanhydride sind gegen Oxydationsmittel äußerst widerstandsfähig und lassen sich im Benzolkern substituieren. Bis-dimethylaminophenyl-germaniumsäureanhydrid läßt sich mit Salpeter-Schwefelsäure in Bis-nitro-dimethylaminophenyl-germaniumsäureanhydrid überführen:

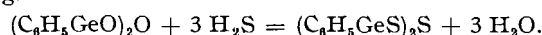


KMnO_4 wirkt auf Tolylgermaniumsäureanhydrid unter Bildung des Bis-carbonsäurephenyl-germaniumsäureanhydrids ein:

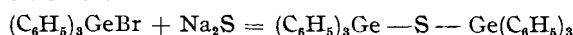


Dies ist deswegen von Interesse, weil die Verbindungen vom Typus GeR_4 wie Tetraphenyl- und Tetratolyl-germanium eine Nitrierung bzw. Oxydation nicht zulassen, ohne weitgehende Zersetzung unter gleichzeitiger Abspaltung des Germaniumatoms zu erleiden.

Germaniumsquisulfide entstehen durch Fällung der Arylgermaniumsäureanhydride mit H_2S in schwach saurer Lösung.



Zu einem anderen Typus von Germaniumschwefelverbindungen gelangt man, wenn Triarylgermaniumhalogenide in alkoholischer Lösung oder auch durch Zusammenschmelzen mit Na_2S umgesetzt werden.



Die angeführten Germaniumverbindungen wurden zu chemotherapeutischen Zwecken hergestellt. Prophylaktische Untersuchungen, die von Prof. Caspari im Staatlichen Institut für experimentelle Therapie, Frankfurt a. M., durchgeführt wurden, ergaben jedoch, daß durch die obigen metallorganischen Germaniumverbindungen Mäusekarzinom nicht oder nur gering beeinflusst wird.

Bakteriologische Untersuchungen wurden von Dr. Rothermund im Chemotherapeutischen Forschungsinstitut Georg-Speyer-Haus durchgeführt. Heilversuche wurden angestellt bei weißen Mäusen, die mit Trypanosomen und mit russischer Rekurrens sowie auch mit Streptokokken und mit Pneumokokken infiziert waren. Eine Beeinflussung dieser Infektion war jedoch selbst bei größeren Dosen nicht zu beobachten. Eine Verwendung des Germaniums als Chemotherapeutikum scheint nach diesen Untersuchungen stark in Frage gestellt zu sein.

Prof. Dr. K. Brass, Prag: „Über Chromverbindungen von Salicylsäure-azo-farbstoffen“¹⁵⁾

Aussprache:

Lange, Frankfurt/Main-Höchst: Azofarbstoffe aus solchen o-Aminophenolen, die in der OH-Gruppe durch CH_3 usw. besetzt sind, verhalten sich wie diejenigen aus den o-Aminophenolen selbst, d. h. sie werden bei der „Chromierung“ zum OH-Farbstoff verseift. Das scheint zunächst im Widerspruch zu stehen mit der Tatsache, daß man die Cr-Verbindung der o-Methoxy-benzoesäure herstellen kann, ohne daß die OCH_3 -Gruppe verseift wird. — Krzikalla, Ludwigshafen a. Rh.: Unter welchen Bedingungen wurde die o-Methoxy-benzoesäure chromiert? Denn nur bei sehr langer Chromierdauer oder Erhitzen unter Druck erfolgt entmethylierende Chromierung. Die Tatsache, daß nur kurze Zeit chromiert wurde, spricht dafür, daß die Methoxygruppe in der chromierten o-Methoxy-benzoesäure erhalten ist. — Vortr.: Die Analyse der Chromverbindung der o-Methoxy-benzoesäure beweist unzweifelhaft die Anwesenheit der Methoxygruppe, und gewisse Beobachtungen weisen auf die Bildung von labilen Vorstufen der Chromverbindung hin, die erst nach längerer Dauer der Reaktion zu den Verbindungen mit dem theoretischen Chromgehalt führen, die nun ihrerseits vollkommen stabil sind.

¹⁵⁾ Bereits referiert diese Ztschr. **48**, 424 [1935].

Priv.-Doz. Dr. K. Gleu, Jena: „Über 3-Amino-phthalsäure und das Leuchten des 3-Amino-phthalsäure-hydrazids“ (nach Versuchen von K. Pfannstiel).

Die 3-Amino-phthalsäure liefert zwei isomere cyclische Hydrazide $C_8H_7O_2N_3$:

1. eine gelbe Form, F: 257°, in der Kälte unlöslich in Alkali,

2. eine farblose Form, F: 330°, leicht löslich in Alkali.

Die gelbe Form geht durch Erwärmen mit konz. Salzsäure in das Chlorhydrat der farblosen Form über.

Nur das weiße Amino-phthalsäure-hydrazid liefert bei der Oxydation in alkalischer Lösung die bekannte intensive hellblaue Chemilumineszenz. Am schönsten tritt dieses Leuchten auf mit Wasserstoffsuperoxyd und Hämin als Katalysator.

IV. Fachgruppe für medizinische Chemie und pharmazeutische Chemie.

Vorsitzender: Dr. R. Berendes, Wuppertal-Sonnborn.

Sitzung am 4. Juli 1935 (150 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. H. Lettré, Göttingen: „Sterine als Ausgangsmaterial für Herzgifte, Hormone und andere physiologisch wirksame Stoffe.“¹⁾

Eine große Zahl von Arbeiten der letzten Jahre und Jahrzehnte hat uns genaue Kenntnis vom Aufbau der wichtigsten Sterine gebracht. Gleichzeitig ist man zu der Erkenntnis gelangt, daß viele physiologisch wirksame Substanzen des Tier- und Pflanzenreichs das gleiche Kohlenstoffskelett wie die Sterine enthalten, und zwar ist das charakteristische Merkmal dieser Stoffklassen, daß sie Derivate des Cyclopentano-perhydro-phenanthrens sind. Die Sterine selbst sind neutrale Alkohole. Ihre einzelnen Vertreter unterscheiden sich durch die Zahl der Doppelbindungen und durch den Aufbau einer längeren Seitenkette. Beim Cholesterin sind in der Seitenkette 8 C-Atome, beim Ergosterin 9 und beim Stigmasterin 10. Durch oxydative Verkürzung der Seitenkette von Sterinderivaten kommt man zu Carbonsäuren, die sich in Beziehung setzen lassen zu den natürlich vorkommenden Gallensäuren. In den Gallensäuren enthält die Seitenkette nur noch 5 C-Atome. Eine interessante Zwischenstellung zwischen Sterinen und Gallensäuren nimmt das Scymmol ein, das in der Haifischgalle vorkommt. Bei ihm hat der Eingriff in die Seitenkette des Cholesterins noch nicht zur Abspaltung von C-Atomen geführt, es sind lediglich mehrere Sauerstoffatome dort eingetreten. Ein Gebilde mit den gesamten C-Atomen der Seitenkette des Cholesterins liegt auch in den neutralen Saponinen Gitogenin und Digitogenin vor, doch hat ebenfalls schon eine Oxydation der Seitenkette stattgefunden, durch die mehrere Oxydringe entstanden sind. In den pflanzlichen Herzgiften enthält die Seitenkette nur noch 4 C-Atome, die sich zu der Gruppierung eines Aldehyd-enolactons zusammengeschlossen haben. Im Corpus-luteum-Hormon sind nur noch 2 C-Atome der Seitenkette als $-CO-CH_3$ -Gruppe vorhanden, und im Follikel- und Testikelhormon ist die gesamte Seitenkette verschwunden, an ihre Stelle ist ein Sauerstoffatom getreten. Diese Variationen der Seitenkette des Moleküls sind bei den einzelnen Stoffklassen von Änderungen des Vierringskeletts durch Substitutionen, Dehydrierungen usw. begleitet, doch bleibt stets in allen bisher besprochenen Stoffen das Cyclopentano-perhydro-phenanthren-Skelett erhalten.

Andersartig verläuft jedoch die Einwirkung des ultravioletten Lichts auf das Ergosterin: Hierbei bleibt die Seitenkette völlig unverändert, im Vierringskelett tritt aber eine Aufspaltung einer C—C-Bindung ein. Die entstandenen photochemischen Reaktionsprodukte zeigen antirachitische Wirkung oder die Wirkung des Collip-Hormons. Die Konstitution der Bestrahlungsprodukte des Ergosterins ist heute

¹⁾ Es sei verwiesen auf die ausführlichen Beiträge im „Fortschrittsbericht der physiologischen Chemie“: Dane, Sterine u. Gallensäuren, diese Ztschr. 47, 351 [1934]; Wade, Sexualhormone, ebenda 47, 559 [1934]; Laquer, Drüsenhormone, ebenda 47, 571 [1934]; Lüttringhaus, Vitamin D, ebenda 47, 552 [1934]; und auf den Aufsatz von Tschesche, Die Konstitution der pflanzlichen Herzgifte, ebenda 47, 729 [1934].

weitgehend gesichert. Es ist gelungen, in Sterine zwei Doppelbindungen so einzuführen, daß das charakteristische System zweier konjugierter Doppelbindungen, wie es im Ergosterin vorliegt, entsteht. Diese synthetischen Produkte lassen sich ebenso wie das Ergosterin in antirachitisch wirksame Stoffe verwandeln.

Prof. Dr. K. Zipf, Königsberg/Pr.: „Über Chemie und Wirkung neuerer Schlafmittel.“

Die moderne Schlafmittelsynthese hat auszugehen von den Forderungen der ärztlichen Praxis. Ihr Ziel ist die Schaffung von Mitteln zur Behandlung von Einschlafstörungen (Einschlafmittel), des Greisenschlafes oder der eigentlichen Schlaflosigkeit (Durchschlaf- und Dauerschlafmittel) und des oberflächlichen Schlafes (Mittel zur Schlafvertiefung). Eine weitere Aufgabe ist die Synthese von anti-epileptisch wirkenden Verbindungen und von Narcotica, welche für die rektale und intravenöse „Basisnarkose“ und unschädliche Kurznarkose geeignet sind. Die Durchführung dieser Aufgaben wird erleichtert durch die Kenntnis der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution einerseits und hypnotischer Wirkung, wertvollen und schädlichen Nebenwirkungen und Verhalten der Verbindungen im intermediären Stoffwechsel andererseits. Der Zusammenarbeit von Chemiker und Mediziner ist die Synthese wertvoller Hypnotica und Narcotica gelungen, welche in zahlreichen Punkten den ärztlichen Forderungen entsprechen. Die endgültige Lösung der gestellten Aufgaben ist das Ziel chemischer und pharmakologischer Forschung.

Prof. Dr. H. Emde, Königsberg: „Haffkrankheit und Harzsäuren des Fichtenholzes.“²⁾

Die Haffkrankheit läßt sich bis jetzt nicht in die sonst bekannten Krankheiten einordnen. Bei ihrem ersten Auftreten 1924 wurden angeblich arsenhaltige Gase, die sich aus Haffschlamm entwickeln sollen, als Ursache angesehen. Aber Lockemann und Mitarbeiter wiesen nach, daß diese Gase arsenfrei sind und daß der Arsengehalt des Haffwassers und des Haffschlammes den für Wasser und Schlamm des Berliner Bezirks nicht übersteigt. Entscheidend für die Erkrankung ist vielmehr der Genuß von Fischen aus dem Frischen Haff, die Haffgift gespeichert haben.

Beim zweiten Auftreten der Haffkrankheit 1932 bezeichnete Stoeltzner als Haffgift die Harzsäuren des Fichtenholzes, die mit den Fabrikabläugen in großen Mengen in das Haff gelangen sollen.

Mit Scharfner hat Vortr. die Ablauge der Königsberger Zellstofffabriken auf Fichtenharzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ untersucht. Sie enthalten keine nachweisbaren Mengen davon. Entgegenstehende Befunde aus der chemischen und medizinischen Literatur über den Harzgehalt von Sulfitablauge beruhen auf ungenügender Differenzierung von Extraktivstoffen und stützen sich auf unspezifische Farbreaktionen. Papierholz (Fichte), wie es die Königsberger Zellstofffabriken verarbeiten, enthält an Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ neben Lävopimarinsäure und Abietinsäure auch Pyroabietinsäure, rechtsdrehend, besonders in Kernholz. Die Pyroabietinsäure gibt die Farbreaktionen der beiden anderen Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ nicht. Die Konstitution der drei Fichtenharzsäuren wird besprochen. Sie bleiben beim Zellstoff und gehen nicht in die Ablauge über. Sulfitlaugenlacton, bis jetzt nur aus den Abläugen der Sulfitzellstofffabriken bekannt, ist ein Bestandteil des Fichtenharzes aus Papierholz, vermutlich ein Alterungsprodukt des Pinoresinols aus Fichtenjungharz. Nach Untersuchungen von Danneel enthalten zwar petrolätherische Auszüge aus Sulfitablauge in sehr geringer Menge Stoffe, die auf Fische und Mückenlarven physiologisch wirken, aber die Wirkung ist eine andere als die von Kolophonium, Fichtenharz und Abietinsäure.

Es ist demnach sicher, daß Harzsäuren des Fichtenholzes nicht die Ursache der Haffkrankheit sind, und wenig wahrscheinlich, daß die Abwässer Königsbergs ein primäres Gift in das Haff bringen. Wahrscheinlich ist, daß erst sekundär durch biochemische Vorgänge bei längere Zeit anhaltender warmer und ruhiger Witterung im Haff das hypothetische Haffgift entsteht. Dieses Haffgift zu isolieren und chemisch zu identifizieren, sind zurzeit die Aussichten gering.

²⁾ Vgl. Emde, diese Ztschr. 48, 129 [1935].

Prof. Dr. Domagk, Wuppertal-Elberfeld: „*Chemotherapie der bakteriellen Infektionen.*“

Die Chemotherapie der bakteriellen Infektionen strebt eine kausale Therapie an, sie will nicht nur die Symptome einer Krankheit beseitigen, sondern auch ursächlich auf die Erreger wirken. Lange Zeit hindurch war man der Ansicht, daß nur Protozoeninfektionen chemotherapeutisch angreifbar wären, bakterielle Infektionen galten als nicht heilbar durch Chemikalien. In neuerer Zeit ist es uns gelungen, namentlich bei den häufigsten Wundinfektionen — den Streptokokken- und Staphylokokkeninfektionen des Menschen — wirksame Chemotherapeutica aufzufinden. Die ersten bei diesen Infektionen chemotherapeutisch wirksamen Verbindungen wurden von *Feldt* und *Domagk* in Goldverbindungen aufgefunden. Während die Schwermetallverbindungen noch manche Nachteile zeigten, gelang es *Domagk*, sehr ungiftige und chemotherapeutisch bei den Streptokokkeninfektionen besser wirksame Azo-Verbindungen aufzufinden, von denen eine, das salzsaure Salz des 4'-Sulfonamid-2,4-diaminoazobenzols, auch in der menschlichen Therapie, z. B. bei Wundrose, septischen Mandelentzündungen, Kindbettfieber, bei den durch Streptokokken bedingten Gelenkentzündungen usw., günstige Erfolge zeitigte. Die Verbindung erwies sich auch bei Staphylokokkeninfektionen als wirksam. Eine von *Schnitzer* bei experimentellen Streptokokkeninfektionen als wirksam befundene Nitro-acridinverbindung erwies sich bei der durch Streptokokken bedingten Euter-Infektion der Kühe als wirksam.

Bei Pneumokokkeninfektionen wurde als erste chemotherapeutisch wirksame Verbindung von *Morgenroth* das Optochin — das Äthylhydrocuprein — erkannt. Während es zur Behandlung von Pneumonien usw. wegen seiner Nebenwirkungen keinen dauernden Eingang in die Klinik fand, wird es hingegen noch heute auch in der Klinik zur Behandlung einer lokalen Pneumokokkeninfektion des Auges — des Ulcus serpens — angewendet. Von *Gundel* wurde in experimentellen Versuchen ein Fortschritt durch Auffindung des Äthylapochinin erzielt. *Feldt* und auch *Domagk* fanden bei experimentellen Pneumokokkeninfektionen wirksame Goldverbindungen.

Eine gewisse chemotherapeutische Wirkung bei experimentellen Gasbrandinfektionen wurde von *Bieling* einem anderen Chinaalkaloid als dem Optochin, nämlich dem Vucin — der Isooctylverbindung — zugeschrieben.

Die Chemotherapie der Tuberkulose ist noch ein ungelöstes Problem. Gewisse chemotherapeutische Effekte sind nach *Mollgard*, *Secher*, *Madsen* und *Morch* dem Sanocrysin (Natriumaurothiosulfat) zuzuschreiben. *Schröder-Schöenberg* schreibt einer von *Feldt* aufgefundenen Goldthioglucoseverbindung, dem Solganal B, die beste bisher erreichbare Wirkung zu.

Bei Coli-Infektionen der Harnwege werden Phenylazo-2,6-diamino-pyridin, 2-Butyloxy-pyridyl-5,5'-azo-2,6-diamino-pyridin und das 4'-Äthoxyphenyl-azo-2,4-diaminoazobenzol empfohlen. Zur Vernichtung von Typhusbazillen und Paratyphusbazillen sind bei Bazillenträgern bisweilen einige Hg-Verbindungen erfolgreich angewendet worden.

Mit Salvarsan und anderen Arsenbenzolverbindungen konnten in experimentellen Untersuchungen Effekte bei Milzbrand- und Rotlaufinfektionen erzielt werden.

VI. Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie.

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Fischer, Mülheim.

Sitzung am 4. Juli 1935 (60—90 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Jahresbericht, Kassenbericht, Beitragsfestsetzung 1,— RM. Besprechung über Vorsitz im nächsten Geschäftsjahr.

Wissenschaftliche Sitzung:

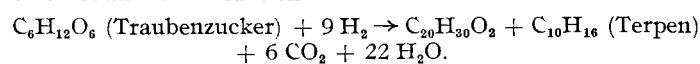
* Bergrat Loebner, Königsberg: „*Technik und Wirtschaft des Bernsteins*“¹⁾.

Die Industrie des Bernsteins ist wegen ihrer Vielseitigkeit und Eigenart für den Fernerstehenden nur schwer zu übersehen. Der Beginn der Bernsteinverarbeitung verliert sich in ge-

schichtlichem Dunkel. Jahrtausende liefert die Ostsee das Rohmaterial, bis seit der Mitte vorigen Jahrhunderts die Periode systematischer bergmännischer Gewinnung beginnt, die eine Vervielfachung der Erzeugung zur Folge hat. Hand in Hand mit dem Aufschwung des Welthandels gelangt die Bernsteinindustrie zu hoher Blüte. Seit dem Weltkriege befindet sie sich jedoch in einer schweren Krise, die durch die zur Zeit vorhandene Nachfrage in Deutschland zwar gemildert, aber nicht behoben ist. Dabei ist im Zusammenhang mit der Tagung des V. d. Ch. insbesondere auch die Frage von Bedeutung, welche Wirkung die Erfindung bernsteinähnlicher Kunststoffe auf den Absatz des Naturproduktes ausübt. Obwohl der Bernstein in seiner Absatzfähigkeit auf die Dauer hierdurch beeinträchtigt bleiben wird, zwingen politische und soziale Rücksichten dazu, die Industrie am Leben zu erhalten. Dies würde ohne weiteres möglich sein, wenn es gelänge, die Hauptmasse des Bernsteins, für die z. Zt. keine Möglichkeit einer lohnenden Verwertung besteht, einer solchen zuzuführen.

Dr. C. Plonait, Königsberg: „*Entstehung, Bau und chemische Verarbeitung des Bernsteins.*“¹⁾

Einleitend wird darauf hingewiesen, daß die Schwierigkeiten der technischen Verwertung des Bernsteins wesentlich dadurch mitbestimmt sind, daß Bernstein kein einheitliches Mineral ist, sondern ein Sammelname für fossile Harze. Es werden bisher 6 Bernsteinarten unterschieden, deren Eigenschaften sehr wechseln, oft sogar innerhalb eines Stückes, so daß man sie nur als Grenzfälle der Ausbildung und Umbildung von Harzen bezeichnen kann, deren Abstammung und Werdegang noch wenig erforscht ist. „Succinit“ ist die Hauptmenge der Bernsteinförderung. Er stammt nach *Conwentz* von mehreren Kiefernarten (*pinus succinifera*). Die physiologischen Bedingungen und Organe der Harzbildung fand *C.* analog der rezenten Kiefernharzbildung. Die Hauptmenge des Bernsteinbalsams, der anfangs dünnflüssig gewesen ist, bildete sich aus den Reservestoffen der Pflanze, wie z. B. Traubenzucker gemäß einer *Cannizzaro*-Reaktion:



Dabei ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß sich nach diesem Schema auch mehrbasische Harzsäuren und auch als Nebenprodukt Bernsteinsäure bilden können. Freie Bernsteinsäure ist in den trüben Bernsteinstücken neben Terpenöl nachweisbar. Die Härtung des Bernsteinharzbalsams fand zunächst im tropisch-feuchten Urwaldboden, dann im faulenden Meeresschlamm der späteren blauen Erde und schließlich unter dem Druck der diluvialen Eismassen statt. Diese Umwandlung ist der Härtung von Alkyd- und Vinyl-Kunstharzen vergleichbar und beruht in erster Linie auf kolloidchemischen Vorgängen der Aggregation und Polymerisation sowie Veresterung der Oxy-Harzsäuren untereinander. Auch die Veresterung der Terpenölreste mit Bernsteinsäure spielt dabei eine Rolle. Die wechselnde Härte und Zähigkeit des Succinit erklärt sich aus der mehr oder weniger fortgeschrittenen „Durchhärtung“ der einzelnen Succinitstücke. Dem Vortr. ist neuerdings ein vorsichtiger Abbau des Succinit zu löslichen Oxyssäuren gelungen, die zur Umsetzung mit anderen chemischen Rohstoffen geeignet sind. Durch vorsichtige Erhitzung und Wasserabspaltung lassen sich solche Oxyssäuren polymerisieren, so daß sie unlöslich und unschmelzbar werden. (Zers.-P. 360°.) Das technisch übliche Schmelzen des Bernsteins ist ein thermischer Abbau wie Kopal-schmelzen und Kohlenverkokung, die mit Kohlensäure- und Öl- abspaltung verbunden ist. Da aus Gründen der Entstehungsgeschichte des Bernsteins die einzelnen Stücke sehr weit auseinanderliegende Schmelzpunkte haben, sind Überhitzungen nicht zu vermeiden, welche die Farbe verschlechtern und die Ausbeute mindern. Durch die dabei gleichzeitig stattfindende Abspaltung von Bernsteinsäure und Schwefelwasserstoff unterscheidet sich das Bernsteinschmelzen wesentlich vom Kopal-schmelzen. Die nähere Untersuchung der Temperaturbeständigkeit der Bernsteinbestandteile hat ergeben, daß die löslichen Bestandteile des Bernsteins schon von 200° an Kohlensäure, Bernsteinsäure und Bernsteinöl abspalten, während die unverseifbaren Bestandteile erst von 380° an zerfallen. Durch bessere Ausgestaltung der Wärmeübertragung und durch Vorquellung des Bernsteins ist es gelungen, die Ausbeute an Lackrohstoffen

¹⁾ Vgl. hierzu *Plonait*, Probleme der Bernsteinforschung, diese Ztschr. 48, 184 [1935].

zu steigern. Da geschmolzener Bernstein immer unter der Konkurrenz anderer Lackrohstoffe zu leiden hat, bleibt das Ziel der Bernsteinverwendung die Verarbeitung der gereinigten Bernsteinharzmasse zu einem Kunststoff, bei dem die hochwertigen elektrischen Eigenschaften des Bernsteins mit den guten Eigenschaften anderer Kunststoffe aus chemischen Rohstoffen vereinigt sind.

Aussprache:

Fischer, Mülheim, erörtert die Möglichkeit der Hydrolyse und der Regeneration des Bernsteins. Die Frage, ob in der blauen Erde außer dem Bernstein Wachse gefunden werden, wird verneint. — Bube, Halle: Sind die Unterschiede zwischen Kern und Rinde des Bernsteins, welche durch große Unterschiede des O_2 -Gehalts charakterisiert sind, schon näher untersucht worden? — Vortr.: Dies war bisher nicht möglich, weil die Unlöslichkeit des größten Teiles der Bernsteinharzmasse jede derartige Arbeit sehr schwierig machte.

Führung durch die Verarbeitungsstätten der staatlichen Bernsteinwerke in Königsberg.

Die Ausführungen der Herren der Preußischen Bergwerks- und Hütten A.-G., Bergrat Loebner und Dr. Plonait, wurden durch Besichtigungen der staatlichen Bernsteinwerke in Königsberg in bester Weise ergänzt, in denen die Verarbeitung des Bernsteins zu Preßbernstein und zu Schmuckgegenständen verfolgt werden konnte. Im einzelnen wurden unter sachkundiger Führung die Handsortierung und die verschiedenen Handelswaren des Rohbernsteins, die vielgestaltigen Stufen der Verarbeitung bei der Herstellung von Schmuckgegenständen wie Halsketten, Broschen, Finger- und Ohrringe, Zusammensetzungen zu größeren Gegenständen usw. vorgeführt sowie die Gewinnung des Preßbernsteins durch Pressen von gereinigten und erwärmten Bernsteinstücken durch Düsen in stählerne Formen unter Anwendung hoher Drucke. Im Vortragssaal waren Ausstellungen der verschiedenartigen Rohprodukte sowie Halb- und Fertigfabrikate zu sehen, von denen besonders die Exportartikel für den Orient ihrer Eigenarten halber stärkere Beachtung fanden. Die mengen- und wertmäßige Gestaltung des Bernsteinumsatzes in der Vor- und Nachkriegszeit, die kurvenmäßig dargestellt waren, zeigten die Einwirkung der Unterbindung des Außenhandels während der Kriegszeit und den in der Folgezeit für die Bernsteinindustrie sehr schädlichen Einfluß der Konkurrenz der künstlichen Preßmaterialien in sehr anschaulicher Weise. — Von einer Besichtigung der Bernstein-Gewinnungsanlagen in Palmnicken wurde aus betriebstechnischen Gründen abgesehen.

Prof. Dr. K. André, Königsberg: „Über den Bernstein und seine wissenschaftliche Bedeutung.“

Der Bernstein ist als Baumharz tertiärer Urwaldbäume entstanden, wie aus den Formen seines Auftretens geschlossen werden muß. Bernstein kann nicht als Mineral angesprochen werden, da z. B. seine physikalischen und chemischen Eigenschaften größeren Schwankungen unterworfen sind. Bestimmte Eigenschaften lassen die Unterscheidung von verwandten Harzen zu und ermöglichen die Feststellung von Fälschungen.

Es wird auf die geologische und paläogeographische Bedeutung des Bernsteinvorkommens im Alttertiär des Ostbaltikum näher eingegangen und eine Erklärung für das massenhafte, lokal begrenzte Vorkommen gegeben.

Über das Leben des Bernsteinwaldes geben die zahlreichen Bernsteininklusionen von Pflanzen und Tieren Aufschluß. Untersuchungen über die Erhaltungsweise der Inklusionen ergeben Anhaltspunkte für die Feststellung von Inklusionsfälschungen. Von großer Bedeutung sind die Inklusionen für die Probleme der Artumwandlung und für die Stammesgeschichte der fossilen und rezenten Insekten. Sie bilden eine Fundstätte für die Forschung auf biosoziologischem und paläobiologischem Gebiet.

Nach kurzem Hinweis auf die heutige Verwendung des Bernsteins werden vor- und frühgeschichtliche Funde näher beschrieben, die Aufschluß geben über alte Handelswege und die volkskundliche sowie kultur- und kunstwissenschaftliche Bedeutung des Bernsteins.

Anschließend fand eine etwa einstündige Führung durch die berühmte **Bernsteinsammlung der Albertus-Universität** statt (Prof. André), die bei ihrer Reichhaltigkeit einen einzigartigen

Einblick in die wissenschaftliche Bedeutung des Bernsteins bietet. Besondere Beachtung fanden u. a. die ausgestellten zahlreichen Pflanzen- und Tiereinschlüsse sowie die altertümlichen Funde von zu Schmuck und Gebrauchsgegenständen verarbeiteten Bernsteinstücken. Zugleich wurde eine Übersicht über die geologisch-paläontologische Sammlung des Institutes gegeben.

Prof. Dr. H. Steinbrecher, Freiberg, Sa.: „Die fossilen Harze der Braunkohlen.“²⁾

Die in Braunkohlen mit liptobiolithischem Charakter enthaltenen fossilen Harze lassen sich auf Grund ihres verschiedenartigen Vorkommens und ihrer unterschiedlichen physikalischen Natur ganz roh in Bitumenharze und Retinite einteilen. Unter Bitumenharzen werden alle die Braunkohlenharze zusammengefaßt, die in wechselnden Mischungen mit fossilem Wachs als extrahierbares Braunkohlenbitumen in der Kohle ziemlich gleichmäßig verteilt und mit der Kohlensubstanz innig vermengt sind; unter Retiniten werden diejenigen Braunkohlenharze verstanden, die ohne Wachseinmengen in Form von Splintern oder Körnern ganz ungleichmäßig in die Kohle eingelagert sind. Diese Unterschiede im Vorkommen beider Harzarten prägen sich auch deutlich einerseits in Farbe und Löslichkeit und andererseits in der chemischen Natur aus, obwohl sie übereinstimmend als Gemische von hauptsächlich Säuren, Estern und Kohlenwasserstoffen erkannt wurden. Ob die Abweichungen in ihrem Aussehen und Verhalten lediglich durch eine quantitative Verschiebung dieser Stoffgruppen oder durch den Aufbau des Materials aus verschiedenartigen Substanzen bedingt werden, läßt sich z. Zt. noch nicht mit Sicherheit aussagen. Nach den bisherigen Feststellungen scheinen die genannten fossilen Braunkohlenharze wie Bernstein, mit dem sie chemisch weitest gehende Übereinstimmung zeigen, aus den Harzen früherer Koniferen hervorgegangen, und die Unterschiede zwischen Bitumenharzen und Retiniten durch verschiedenartige Einwirkungen auf das Urmaterial vor und während der Inkohlung veranlaßt worden zu sein. Die Retinite sind im Aussehen sowie im physikalischen und chemischen Verhalten dem Bernstein vollkommen gleich und somit offenbar auch wie dieser entstanden, während die nach mehrfachen Richtungen stark abweichenden Bitumenharze, die der Gruppe der Resinsäureretine angehören, auf Grund der Umbildung desselben Urmaterials vorwiegend durch die Inkohlungsprozesse in einen anderen Zustand gebracht wurden. Letztere geben bei der Verschmelzung der sie enthaltenden Braunkohlen kreosotreiche Öle, weshalb sie im Gegensatz zu den paraffinreichen Öle liefernden fossilen Wachsen für diese Verwendung in größeren Mengen unerwünscht sind. Im isolierten Zustande dürften aber die Bitumenharze bestimmter deutscher Braunkohlen auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften brauchbare inländische Rohprodukte für die Lackindustrie, die Papierleimung und die elektrotechnische Industrie sein.

Aussprache:

Fischer, Mülheim, fragt nach der Herkunft des italienischen Lignites, der nur reines Harz ergibt, und nach den Holzarten für den Bernstein. — Vortr.: Das Harz des italienischen Lignits ist ein ausgesprochenes Bitumenharz, das den deutschen Braunkohlenharzen ganz ähnlich ist und vermutlich auch aus Coniferen stammt. — Winter, Bochum: Schon der Bernstein ist so außerordentlich vielseitig und verschieden, daß man annehmen darf, daß auch, wie bei den rezenten Harzen, eine Reihe von Pflanzenklassen an der Harzbildung der Braunkohle teilgenommen hat, wenn es auch an direkten Beweisen dafür fehlt. — Schick, Berlin: Die Angabe, daß flüchtige schweflige Säure nur das Montanharz löse, möchte ich dahingehend einschränken, daß die Löslichkeit des Kohlebitumens in flüssiger SO_2 , ähnlich wie in einer Reihe anderer Lösungsmittel, ebenfalls weitgehend von Temperatur und Druck abhängig ist. Bei Steigerung der Lösetemperatur kann man außer dem Harzanteil auch das sogenannte Montanwachs bzw. ähnliche und andere Bitumenanteile in Lösung bringen. Will man andererseits den Harzanteil rein, besonders wachsfrei, gewinnen, so ist die Einhaltung möglichst tiefer Extraktionstemperaturen erforderlich. — Bube, Halle, regt an,

²⁾ Vgl. hierzu Braunkohlenarch. 1926, Nr. 11, S. 41.

Harze aus teilweise inkohlten Bäumen in Wald-Naturschutzgebieten oder tropischen Urwaldsituationen (Niederl.-Indien) zu untersuchen. Man hätte vielleicht Aussicht, Übergänge zu finden zwischen rezentem Harz und auf etwa 30 Millionen Jahre alt geschätzten Braunkohlenharzen. — Müller-Neuglück, Essen: Die Harzerfahrungen der Chemiker in den Tropen sind erfahrungsgemäß recht gering. — Pohl, Berlin: Reagiert das zur Extraktion benutzte Pyridin mit Kohleninhaltsstoffen? — Vortr.: Mit dem Bitumen jedenfalls reagiert das Pyridin sicherlich nicht. Die Pyridinextraktion diene lediglich der mengenmäßigen Bestimmung und nicht der Gewinnung von Material zur chemischen Untersuchung. — Vortr. antwortet auf Anfrage von Mallison, Berlin: Die Unterschiede zwischen den Braunkohlenharzen sind offenbar nur durch eine quantitative Verschiebung der das Material aufbauenden Stoffgruppen bedingt; auf Anfrage von Carlsohn, Leipzig: Die chemische Beschaffenheit der Braunkohlenharze läßt erkennen, daß während der Kohlenbildung keine höheren Temperaturen geherrscht haben können; auf Anfrage von Plonait, Königsberg: Härtebestimmungen sind an Retiniten noch nicht vorgenommen worden.

Dr. H. Winter, Bochum: „Die Harze der Steinkohlen“³⁾.

Die Harze, die zu den Bitumenanteilen der jüngeren und älteren Steinkohlen zu zählen sind, verraten durch gelbe bis braune Farbe ihre Gegenwart, wobei „Schlieren“ im Mikrobild darauf hinweisen, daß wir es auch bei den fossilen Harzen nicht mit einfachen Verbindungen zu tun haben, vielmehr mit hochmolekularen Estern, deren Verwandtschaft mit den Fetten, Wachsen und Terpenen naheliegt. Sie neigen schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Sauerstoffaufnahme und üben einen unverkennbaren Einfluß auf die Koks- und Teerbildung sowie auf die Hydrierung aus. Ihre mittlere Zusammensetzung entspricht ungefähr einem Gehalt von 81,7% C, 8,6% H und 9,7% O; Stickstoff scheinen fossile Harze im allgemeinen nicht zu enthalten, während bisweilen ein geringer Gehalt an Schwefel nachgewiesen worden ist. Dem fossilen Harz der Braunkohle gegenüber besitzen die Harze der Steinkohle mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff und Sauerstoff; es handelt sich bei ihnen wohl immer um Gemische verschiedener chemischer Verbindungen von meist sehr verwickelter Natur (Resinolsäuren, Resinole, Resinotannole, Resene u. a. m.). Selbst in demselben Harz wechseln die Mengen der einzelnen Bestandteile erheblich. Im ultravioletten Licht der Quarzglasanalyselampe leuchten die Harze mancher Steinkohlen im bläulichen Fluoreszenzlicht schön auf, so daß man ihre Verteilung in der Kohle gut erkennt.

Die die Harzeinschlüsse der Kohle umgebende Grundmasse ist oft Faserkohle, Fusit (Lichtbilder), dessen Entstehung in diesem Falle vielleicht in ursächlichem Zusammenhang mit dem Harzgehalt steht. Das Gefüge des Steinkohlenharzes selbst weist oft wie auch das des Bernsteins Gerinnungsstruktur auf (Lichtbilder), ein Zeichen dafür, daß man diese Harze als verfestigte Gele im Sinne des Wortes aufzufassen hat.

Aussprache:

Hoffmann, Bochum: Die Schlieren im Harz werden als Ergebnis der Differenzierung bei der Koagulation der Harzkolloide aufgefaßt. Das Harz findet sich in Ruhrkohlen vielfach in sehr kräftigen Streifen, für deren Zustandekommen eine direkte genetische Ursache nicht anzunehmen ist, so daß an synaeretische Vorgänge zu denken ist.

Prof. Dr. K. André, Königsberg: „Der estnische Brandschiefer, sein Vorkommen, seine Gewinnung und Verwendung.“

Estland ist ein rohstoffarmes Land; deshalb findet unter den wenigen vorkommenden Naturstoffen neben Kalkstein, Phosphoriten, Torf, Erdgas und (von untergeordneter Bedeutung) Asphalt besonders der Ölschiefer größere Beachtung. Im baltischen Untersilur (Ordovicium) finden sich zwei Ölschieferschichten, von denen der Dictyograptus-Schiefer vorläufig nicht abgebaut wird. Das andere Vorkommen, der Kuckerssche Brandschiefer, ist während der deutschen Herrschaft im Weltkrieg durch deutsche Geologen und Techniker eingehend untersucht worden. Er ist kein Mineral, sondern ein Ölschiefer, also ein Sedimentgestein,

das zu den Kaustobiolithen gehört. Der Name „Kuckersit“ ist daher hinfällig oder mindestens entbehrlich, da er eine Mineralnatur des Materials vortäuscht. Der Brandschiefer ist ein ziemlich weiches Schichtgestein von hellgelbbrauner Farbe, dessen Stücke sich leicht (z. B. durch ein Streichholz) entzünden lassen und die dann unter starker Rußentwicklung mit leuchtender Flamme verbrennen (Versuch). Über die Verbreitung und Mächtigkeit im Profil des estländischen Untersilurs gaben Lichtbilder eine Übersicht, gleichzeitig wurde auf die paläogeographische und allgemein-geologische Deutung des Gesteins näher eingegangen.

Der Brandschiefer wird unter und über Tage bergmännisch abgebaut und verarbeitet, und diese Anlagen stellen einen wesentlichen Teil der estländischen Industrie dar. Schon von weitem macht sich die Verwendung von Brandschiefer als Brennmaterial an den gewaltigen Rauchfahnen der Kamine bemerkbar. Neben der Verwendung in der Industrie und auf den estländischen Eisenbahnen als Heizmaterial wird der Brandschiefer zur Herstellung von Benzin, Ölen u. dgl. in größerem Umfang verschwelt.

Der Vortrag wurde durch spätere Vorführungen zahlreicher Lichtbilder im geologisch-paläontologischen Institut der Universität wesentlich ergänzt.

Dr. W. Bielenberg, Freiberg/Sa.: „Der Selbstentzündungsvorgang bei Kohle“⁴⁾.

Die Autoxydation der Kohlen setzt bereits bei niedrigen Temperaturen ein. Die dabei auftretende Wärmetönung kann auf Grund der außerordentlich schlechten Wärmeleitfähigkeit je nach den herrschenden Verhältnissen zu mehr oder weniger großen Temperatursteigerungen in der lagernden Kohle führen. Hierdurch tritt eine Beschleunigung der Reaktion ein, die zu neuen Temperatursteigerungen führt usw. An Hand von im Laboratorium aufgenommenen Zeit-Temperatur-Kurven wird dies veranschaulicht und der Charakter solcher Kurven besprochen. Es ergeben sich daraus Richtlinien für die Methode zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit von Kohlen.

Aussprache:

Vortr. antwortet auf Anfrage von Bube, Halle: Die Capillarität spielt eine gewisse Rolle, aber nur in Verbindung mit leicht oxydablem Material. Das gilt sowohl für Braunkohlenkoks wie auch für Holzkohle, bei denen offenbar das Vorhandensein oxydabler Substanz von der Garungstemperatur und -dauer abhängt. — Schroth, Dresden: Wird in der experimentellen Handhabung auf die Korngröße der Kohle besonders geachtet? Ihr Einfluß ist wenigstens bei Steinkohlen als erheblich gefunden worden. — Vortr.: Die Methodik des Selbstentzündungsversuchs (nach *Dennstedt*) ist für Steinkohle und Braunkohle etwas unterschiedlich. — Faber, Berlin: Bestehen Zusammenhänge zwischen Selbstentzündung und Zündpunkt? — Vortr.: Gewisser Parallelismus scheint zu bestehen; die Unterscheidung der Kohlen nach ihrer Selbstentzündlichkeit ist an Hand des Zündpunktes unzulässig; man muß vielmehr das Verhalten der Kohle gegen O₂ bei möglichst niedriger Temperatur prüfen. Die Durchführung von Großversuchen über Selbstentzündung ist schwierig, da es eben ganz besonderer Wärmeschutzverhältnisse bedarf, um die äußerst geringe Wärmemenge nicht verlorengehen zu lassen. — Wiesler, Frankfurt a. M.

Dr. W. Wielandt, Elisabethfehn i. O.: „Moornutzung und Torfverkohungsindustrie“⁵⁾.

Der Bestand an abbauwürdigen Mooren in Deutschland beträgt immer noch 3½% der Gesamtbodenfläche und enthält schätzungsweise 1,9 Milliarden Tonnen lufttrockenen Torfes. Da der Materialverkaufswert des Torfes je Hektar rund 30 000,— RM. beträgt und weit höher als der landwirtschaftliche Nutzungswert ist, sollte an Stelle einer Oberflächenskultur unbedingt zunächst Abtorfung durchgeführt werden, durch deren Ertrag gleichzeitig die zwischen 500,— und 800,— RM. je Hektar betragenden Kultivierungskosten bestritten werden können. Bisher wurde, abgesehen von der nur die oberste Schicht verwendenden Torfstreuindustrie,

⁴⁾ Braunkohle 27, 453 [1928].

⁵⁾ Vgl. auch Boye, Probleme der Torfverwertung, diese Ztschr. 48, 347 [1935].

³⁾ Vgl. Glückauf 65, 1405 [1929].

der Torf im wesentlichen nur als mit Baggern gewonnener lufttrockener Torf für Brennzwecke verwandt. Brikettierung hat sich trotz zahlreicher Versuche noch nicht als wirtschaftlich durchführbar erwiesen, da die Entfernung des Wassers aus dem Moor zu schwierig ist. Für eine großindustrielle Abtorfung kommt daher nur die Torfverkokung in Betracht. Der bei Trockendestillation unter 550—600° gewonnene Torfkoks ist schwefel- und phosphorarm und hat einen sehr reaktionsfähigen Kohlenstoff, so daß er sehr geeignet ist einerseits für Kupferschmiedezwecke, chemische Prozesse, Stahlhärtung, Eisenaufkohlung und Feineisenherstellung im Holzkohlenhochofen, anderseits als aktive Kohle und für Verbrennung in fahrbaren Generatoren, wie sie neuerdings zum Lastwagenantrieb zwecks Ersparung ausländischen Benzins gebaut werden. (1—1,3 kg Torfkoks an Stelle von 1 l Benzin; Verringerung der Brennstoffkosten auf ein Viertel.) Die erheblichen Schwierigkeiten für jede Torfverkokung liegen in der Ungleichmäßigkeit und Sperrigkeit des Materials und dem hohen Wassergehalt. Als Verkokungsmethode hat sich bisher nur die Verkokung in geschlossenen Retorten mit Außenbeheizung durch das selbsterzeugte Gas nach dem seit 1905 in Elisabethfehn i. O. angewandten System Dr. Wielandt bewährt, bei welchem die in der Trocknungsphase entwickelten Wasserdämpfe die Verkokungszone automatisch durchstreichen. Die Versuchfabriken, die Naßverkohlungen, elektrische Beheizung, Halbkoksherstellung und Innenbeheizung durch in einem selbständigen Generator erzeugte Rauchgasspülung versuchten, sind eingegangen.

Die Torfverkokung kann daher jetzt wesentlich beitragen zur Erreichung des Zieles, durch eine großzügige Abtorfung der deutschen Moore einerseits den landwirtschaftlich nutzbaren Boden Deutschlands um mehr als $\frac{1}{10}$ zu vermehren, anderseits einen bisher ungenutzten Bodenschatz zu heben und schließlich Menschen und Industrien aufs Land zu verbringen und mit der Scholle wieder zu verbinden.

Aussprache:

Foedisch, Königsberg: Daß alles Land unter den Hochmooren nach der Abtorfung als Siedlungsland geeignet sei, trifft nur dann zu, wenn der Boden oberhalb einer guten Vorflut zur Wasserabführung liegt. Vortr. benutzt für seine Verkokung Torf mit nur 25—30% Wasser. Die Gewinnung eines solchen Torfes wird nur in 4—5 Monaten im Jahr möglich sein. — Engelhardt, Frankfurt/M.: Der Anregung eines Vordrängers, in Deutschland die Herstellung von Aktivkohle auf Torfbasis einzurichten, wird bereits seit etwa 1922 entsprochen. — Schultes, Essen, fragt nach der mechanischen Festigkeit des Torfkokes und nach seinem Widerstand gegen Zerstörung durch Sturz oder Abrieb beim Transport, da für den Wert im Fahrzeug-Generator nicht die Stückgröße maßgebend ist, mit der er erzeugt wird, sondern die, mit der man ihn in den Generator bekommt. — Bube, Halle: Wenn als Voraussetzung wirtschaftlicher Torfkoksherstellung ein Abwerkerlös von 55—60 RM. je Tonne Torfkoks genannt wurde und man hoffe, auch mit 45 RM. je Tonne auskommen zu können, so fragt sich, wieviel Torfkoks bisher jährlich zu ähnlichen Preisen abgesetzt werden konnte. Können erheblich größere Mengen (als etwa 8000 t Torfkoks im Jahr) ähnliche Erlöse erzielen? Wird nicht die Rentabilität neuer Anlagen gefährdet sein, wenn die Konkurrenz anderer generatorfähiger Brennstoffe mit beträchtlich geringeren Tonnenpreisen auskommen sollte? — Vortr.: Die Koksjahreserzeugung betrug bisher höchstens 8000 t, da wenig Absatz. Die Generatorkoksnachfrage ist fühlbar steigend. Beim Vergleichspreis von 25—30 RM. je Tonne Holz wird der Preis von 45 RM. einhaltbar sein.

Direktor Dr. C. Gerdes, Berlin: „Pintsch-Hillebrand-Wassergas-Verfahren“⁽⁶⁾. (Vorgetragen von Dipl.-Ing. Domann.)

Wassergas wird dadurch erzeugt, daß Wasserdampf an glühendem Kohlenstoff in Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure zersetzt wird. Der Prozeß verläuft wärmebindend. Während bei Koks-wassergasanlagen abwechselnd geblasen und gegast wird, ist diese Betriebsweise für sehr reaktionsfähige Brennstoffe, wie Braunkohle oder Torf, nicht anwendbar. Diese eignen sich wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit besser

für einen ununterbrochenen Betrieb. Beim *Pintsch-Hillebrand-Verfahren* wird dem Wasserdampf Wassergas als Wärmeträger beigemischt; dieses Gemisch wird in Wärmespeichern auf hohe Temperatur vorgewärmt und im Gaserzeuger dem zu vergasenden Brennstoff im Gegenstrom zugeführt. Die fühlbare Wärme des Gasdampfesgemisches, welches sich von 1300 auf 700° abkühlt, liefert die für die Wassergasbildung erforderliche Wärme, wobei sich ein Teil des im überhitzten Wassergas-Wasserdampf-Gemisch enthaltenen Dampfes in Wassergas umsetzt. Die Gaszusammensetzung und Klargastemperaturen hängen ab von der Sättigung, dem Durchsatz, der Wälzgastemperatur und der Brikettart. Höhere Sättigung ergibt eine niedrigere Klargastemperatur. Der Wirkungsgrad und die Gasausbeute hängen hauptsächlich ab von dem Temperaturgefälle zwischen der Temperatur des in den Gaserzeuger eintretenden Wälzgases und des aus dem Gaserzeuger austretenden Klargases; das Temperaturgefälle muß so groß wie möglich gestaltet werden. Der Temperatur des eintretenden Wälzgases ist eine Grenze gezogen durch den Schmelzpunkt der Asche und den Erweichungspunkt der Steine. Die Temperatur des austretenden Klargases ist begrenzt durch die Reaktionsfähigkeit des Brennstoffes und durch den Wasserdampfgehalt des in den Generator eingetretenen Wälzgases. Bei dem jetzigen Betrieb beträgt der Vergasungswirkungsgrad 51%, der thermische Wirkungsgrad 61%. Die Hamburger Anlage läuft seit vielen Monaten einwandfrei und gleichmäßig, so daß gegen die Errichtung weiterer Anlagen keine Bedenken bestehen.

Wird die Aufheizung der Regeneratoren nicht mit dem im Betrieb erzeugten Wassergas, sondern mit Fremdgas durchgeführt, so läßt sich die Gasausbeute auf 1,2—1,3 m³/kg Brikett steigern; ferner wird die Leistung je Einheit auf das Doppelte gesteigert, während die Anlagekosten, bezogen auf die abgegebene Menge Wassergas, ganz wesentlich gesenkt werden. Die Verwendung von Rohbraunkohlen und Braunkohlenhalbkoks, Torf ist nur in stückiger Form möglich. Höherer Wassergehalt stört nicht. Vorteilhaft ist, daß das Gas nur geringen Stickstoff- und Kohlenwasserstoffgehalt, dagegen hohen Wasserstoff- und geringen Kohlenoxydgehalt aufweist.

Sollte das Wassergas für die Synthese nach *Franz Fischer* verwendet werden, so ist das *Pintsch-Hillebrand-Verfahren* anderen Verfahren überlegen, da man das Verhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff = 1:2 erzielen kann und da außerdem das bei der Synthese anfallende Restgas vollständig für die Beheizung der Regeneratoren Verwendung finden kann, so daß dadurch der Brennstoffaufwand je Kilogramm erzeugtes Benzin stark gesenkt wird. Dieselbe vorteilhafte Anwendung des Restgases ist auch bei der Hydrierung nach dem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. möglich.

Dr. W. Allner, Berlin: „Die Kasseler Gleichstrom-Kammer System Bubiag-Didier und ihre Kohlensäurewaschanlage“⁽⁷⁾.

Braunkohle und andere jüngere Brennstoffe erfordern entsprechend ihrem hohen Sauerstoffgehalt und ihrem höheren Wassergehalt zur Stadtgasherstellung grundsätzlich neue Wege gegenüber den bekannten Verfahren der Leuchtgasherstellung aus Steinkohle. Die Braunkohle wird in senkrechten, von außen auf hohe Temperatur beheizten Kammern entgast. Am unteren Ende der Kammer wird der entgaste Koks, der nach Ausnutzung seiner Eigenwärme vollkommen abgekühlt ist, kontinuierlich abgezogen; er wird im eigenen Verfahren zur Beheizung verwendet. Die entstehenden Gase werden im Gegensatz zum Steinkohlengasofen im Gleichstrom mit dem glühenden, soeben gebildeten Koks nach unten geführt, dabei aufgespalten und im unteren Teil der Kammer gemeinsam mit dem Wassergas abgeführt. Das Wassergas entsteht durch Einführen von Wasserdampf von unten her in die glühende Kokssäule. Diese überraschend einfache Lösung gestattet die Gaserzeugung in einem einzigen Arbeitsgang, und zwar ohne jeden Anfall von lästigen Zwischenprodukten, wie Schwelgas, Schwelwasser, Schwelteer usw. Das erzeugte Gas wird wie Steinkohlengas einer Teer-, Ammoniak- und Schwefelreinigung unterworfen. Eine vollkommen automatisch arbeitende Kohlensäurewäsche neuer Bauart, die auf Grund von Versuchen der Bubiag (Ausgestaltung der Waschtürme, Wasch-

⁽⁶⁾ Vgl. Braunkohle 34, 193 [1935].

⁽⁷⁾ Erscheint demnächst ausführlich in „Chem. Fabrik“, Vgl. auch Allner, „Stadtgas und Synthesegas aus Braunkohle“, Gas- u. Wasserfach 78, 438 [1935].

effekt von Füllkörpern, Regenerationsvorgang) von der Bamag-Meguín A.-G. entwickelt wurde, vermindert den Kohlensäuregehalt des Gases durch Auswaschung mit Pottaschelösung so weit, daß das Gas in Zusammensetzung und Verhalten dem Steinkohlengas entspricht.

Das auf dem Gelände des Gaswerks Kassel nach Übereinkunft mit der Stadt Kassel errichtete Braunkohlengaswerk hat eine Jahresleistung von 2,5 Millionen m³. Es ist seit nunmehr 8 Monaten in ununterbrochenem störungsfreiem Dauerbetrieb. Es ist das erste deutsche Braunkohlengaswerk und liefert (als einziges Produkt) normgerechtes Stadtgas an die Kasseler Verbraucher. Der niedrige Rohstoffpreis und die hohen Gasausbeuten aus Braunkohle gewährleisten eine konkurrenzfähige Wirtschaftlichkeit.

Sitzung am 5. Juli 1935 (80 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. Lambris, Aachen: „*Methodisch Neues zur schnellen und exakten Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von festen und flüssigen Brennstoffen.*“

Das Prinzip der eigenen Methode ist kurz das folgende: In der calorimetrischen Bombe wird eine bestimmte Menge der Substanz (etwa 0,5 bis 1 g) unter Sauerstoffdruck verbrannt. Die Menge des bei der Entspannung der Bombe dampfförmig austretenden Wassers wird unter Kenntnis von Temperatur, Druck und Bombeninhalte an Hand einer neu aufgestellten Formel genau berechnet. Mittels vorher in die Bombe eingebrachten Bariumcarbonats werden dann in dem Kondensat die Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure) neutralisiert. Als dann wird die Bombe mit einem annähernd absoluten Alkohol, für den vorher eine Eichkurve aufgestellt ist, ausgespült und der Alkohol samt Wasser und Niederschlag gewogen. Die Bestimmung des Wassers (und damit des Wasserstoffes) erfolgt nach der Entmischungsmethode von Dolch, die bisher nur zur Ermittlung des Feuchtigkeitwassers von Brennstoffen und anderen Stoffen dienen konnte.

Die Genauigkeit der eigenen Methode, die auch für schwefel- und stickstoffhaltige Substanzen gilt, übertrifft die der normalen Elementaranalyse. So ergab eine große Zahl von chemisch reinen organischen Substanzen — Rohrzucker, Benzoesäure, Salicylsäure, Naphthalin, Harnstoff, Diphenylthioharnstoff — Wasserstoffgehalte, die je innerhalb weniger hundertstel Prozent mit dem theoretischen Wert übereinstimmten. Andererseits lagen die Wasserstoffgehalte von festen und flüssigen Brennstoffen und technischen Ölen — Braunkohle, Steinkohle, Teer, Pech, Anthracenöl, Xylol, Gasöl, Paraffinöl — bei Parallelbestimmungen je um höchstens 0,1 % auseinander. Dabei ist die Methode in ihrer Handhabung einfach und in kurzer Zeit (etwa 1 bis 1½ h) durchführbar. Da sie außerdem die gleichzeitige Bestimmung des Schwefelgehaltes gestattet, dürfte sie sich als neue Bestimmungsart in Fachkreisen schnell einführen.

Aussprache:

Koetschau, Hamburg: Eine Verkürzung der Zeit würde für Handelslaboratorien von großem Wert sein.

Dr. E. Hoffmann, Bochum: „*Mikrotektonische und Ausgasungsuntersuchungen an Steinkohlen des Ruhrbezirks, Studien zur Umwandlung der Kohle durch Druck, Ursachen der Gebirgsschläge.*“

Ausgasungsuntersuchungen mittels Interferometer, Gasuntersuchung und Wettermengenmessung sowie Inkohlungsversuche haben ergeben, daß die Höhe der Ausgasung 1. vom Inkohlungsgrad, 2. vom Druck und 3. von der petrographischen Zusammensetzung abhängt. Die Auswertung der Einzelergebnisse läßt nachstehende Schlußfolgerungen zu.

Ein großer Teil der bei der Feststellung der Ausgasung ermittelten Gase ist nicht in der Kohle selbst vorhanden, sondern entsteht durch Einwirkung sehr starker Drucke. Der Inkohlungsgrad kann hierbei als Maßstab für die Stärke der Bindung gewisser Seitenketten der Kohlenwasserstoffe aufgefaßt werden. Durch starke Druckeinwirkung gelingt es, einen Teil dieser Seitenketten abzutrennen, wobei sich vornehmlich CH₄ bildet, ein Vorgang, der das Wesen der Inkohlung überhaupt darstellt. Das Freiwerden dieser Gase erfolgt bei der Druckentlastung oder wie wahrscheinlich bei Ge-

birgsschlägen dann, wenn die Spannung der Gase innerhalb der Kohle die Eigenfestigkeit der Kohle übersteigt, wodurch der Ausbruch zustande kommt. Das Kohlengefüge wird hierbei zerstört: Mylonitbildung. Diese Umwandlung des Kohlengefüges läßt sich im Mikrobild zweifelsfrei erkennen, wobei der Unterschied gegenüber einer mikrotektonisch gestörten Kohle klar zutage tritt. Die Beziehungen zum Inkohlungsgrad ergeben sich aus dem Verhalten der Kohle im polarisierten Licht. Diese Ansichten werden gestützt durch zurückliegende Versuche des Mülheimer Forschungsinstituts, bei denen die Ausgasung durch Zerkleinerung der Kohle auf μ -Feinheit festgestellt wurde. Hierbei sind bei gewissen Kohlen Gasmengen festgestellt worden, die nicht mechanisch von der Kohlensubstanz eingeschlossen gewesen sein können. Die auf Glanz- und Mattkohlenlagen ausgedehnten Interferometermessungen haben gezeigt, daß bei den Inkohlungsstufen, die als besonders stark CH₄-führend bekannt sind, also der Gaskohle und oberen Fettkohle, die Protobitumina der Mattkohlen vornehmlich für die CH₄-Bildung in Frage kommen. Erst bei den mageren Kohlen ist die Glanzkohle offenbar in erster Linie für die CH₄-Bildung maßgebend. Diese Feststellungen decken sich mit der mikroskopischen Erscheinungsform der Gefügebestandteile.

Aussprache:

Bahr, Mülheim: Es ist nicht anzunehmen, daß diese Ergebnisse wie auch die bei der Inkohlung auftretenden Erscheinungen auf die Wirkung des Drucks unmittelbar zurückzuführen sind, sondern auf die gleichzeitig auftretenden lokalen Temperaturerhöhungen. Es sind in der organischen Chemie z. B. bei den Hochpolymeren keine Fälle bekannt, daß allein durch Druckwirkung Moleküllspaltungen, Abspaltungen von Seitenketten usw. eintreten. — Bube, Halle: Sollte man nicht als Ursache für die Methanbildung Flächenverschiebung und dadurch bedingte flächenweise Überhitzungen mit einer Art Ankokung in Betracht ziehen? Überschlägt man z. B., daß 4—6% der Braunkohle bei ihrer Formung unter der Druck- und Reibungsauswirkung zu Glätte verkoken können, so wäre je Tonne Brikettiergut eine Gasbildung von 4—6% von etwa 150 m³ Schmelzgas/t Briketts nicht ausgeschlossen. Führen ähnliche Betrachtungen zur Erklärung der Methanbildung bei Steinkohlen? — Nedelmann, Essen: Aus der Genetik der Steinkohlen ist bekannt, daß bei starken Faltungen und Störungen des Gebirges der Inkohlungsgrad der Kohlen eine sprungweise Veränderung erleidet. Diese ist in der Hauptsache durch den hierbei auftretenden Druck bedingt. Eine Temperaturerhöhung braucht nicht einzutreten. Aus diesen bisherigen Erkenntnissen ergibt sich eine Stütze für die Ansicht des Vortr. — Kröger, Breslau: Ob eine exotherme chemische Reaktion durch plötzliche starke Druckunterschiede oder durch die dabei auf inneren Gleitebenen der Stoffe erhaltenen Temperaturerhöhungen ausgelöst wird, wird schwer experimentell zu entscheiden sein (Explosivstoffe). — Müller, Wien: Initialzündung kommt nur durch Erwärmung zustande und ist mit der langsamen Drucksteigerung bei den Versuchen des Vortr. nicht zu vergleichen. Ob das abgegebene Gas vorgebildet und nur befreit wird oder durch Abbau gebildet wird, könnte gegebenenfalls durch zeitliche Ausdehnung der Versuche entschieden werden. — Schultes, Essen: Die Druckwelle, die zur Fortpflanzung der Initialzündung der Sprengstoffe über größere Entfernungen führt, ist ein thermodynamischer Verdichtungsstoß, der eine sehr beträchtliche adiabatische Verdichtungsenergie auf den Sprengstoff überträgt; diese, nicht die Druckwelle an sich, führt zur Initialzündung des Sprengstoffs. — Vortr.: Bei den Druck-Inkohlungsversuchen ist die Drucksteigerung so langsam vorgenommen worden, daß irgendwelche merklichen Temperatursteigerungen nicht anzunehmen sind. In dieser Weise wurde vorgegangen, weil sich bei ähnlichen Versuchen unter Anwendung höherer Temperaturen keine der natürlichen Inkohlungssteigerung entsprechende Änderungen des Kohlenmaterials ergeben haben. Ähnliche Bildungen wie bei der Braunkohlenbrikettierung wurden nicht beobachtet. — Die Druckapparat selbst ist so ausgebildet, daß die Gase während des Versuches entweichen können. — Bei den ganzen Betrachtungen des Vortrages ist von der Geologie der Steinkohlenlagerstätten auszugehen, bei der eine klare Abhängigkeit des Inkohlungs-

grades von der tektonischen Einwirkung festzustellen ist, die zweifellos so langsam vor sich gegangen ist, daß keine hohen Temperaturen zustande gekommen sind. Haben bei Kohlenlagerstätten nachweislich höhere Temperaturen vorgelegen, so sind anormale Steinkohlen gebildet worden. — Hinsichtlich der Auffassung, daß gemäß den Versuchen allein durch mechanische Druckeinwirkung eine gewisse chemische Umwandlung der Kohle herbeigeführt wird, wird nachdrücklich auf Arbeiten von H. Stach und Bergius hingewiesen.

Dipl.-Ing. G. Lorenzen, Bochum: „Technische Modellverkokung.“

Da die Verkokung in der Praxis wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Kohle verhältnismäßig langsam verläuft und infolgedessen der Wärmeausgleich große Zeit beansprucht, so können Versuche mit wenigen Gramm Kohle in kleinen Apparaten, in denen sich der Wärmeausgleich sofort einstellt, keinen richtigen Anhalt geben.

Um ferner aus Probeverkokungen etwas über die Güte des im Großbetrieb zu erwartenden Kokes voraussagen zu können, muß verlangt werden, daß schon der Probekoks in einer Stückgröße und Menge anfällt, daß man dieselben oder sehr ähnliche mechanische Prüfungen mit ihm anstellen kann wie im Großbetrieb.

Auf der anderen Seite zwingen die sehr großen Kosten der Versuche in großtechnischem Maßstabe dazu, mit möglichst kleinen Mengen und möglichst kleinen Apparaturen brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Einige Grundsätze für die Bemessung derartiger Versuchskammern werden näher besprochen, die sowohl durch die Kohlenmenge bedingt sind als auch durch den richtigen Wärmefluß. Eine nach diesen Grundsätzen gebaute Versuchsanlage der Firma Dr. C. Otto & Comp. GmbH. wird unter Vorführung von Lichtbildern beschrieben. Ferner werden die für den anfallenden Koks benutzten Prüfmethoden, insbesondere eine Trommelprobe, geschildert und mit den bekannten Prüfmethoden des Großbetriebes verglichen. Dann wird die Leistungsfähigkeit solcher Kammern für verschiedene Studienzwecke, insbesondere für Hoch- und Mitteltemperaturverkokungen und für die Bestimmung der Nebenprodukte, besprochen. — Vorführung der Anlage im Film.

Aussprache:

Vortr. erwidert auf Anfrage von Radmacher, Essen: Energieverbrauch ist infolge der großen abstrahlenden Flächen verhältnismäßig hoch, etwa das 2—3fache einer Großraumverkokung.

Dr. H. H. Müller-Neuglück, Essen: „Die Berechnung der Temperaturkorrektur bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung.“

Bei der Berechnung des oberen Heizwertes von Brennstoffen aus der Temperaturerhöhung des Calorimeters muß der Wärmeaustausch zwischen dem Calorimeter und seiner Umgebung berücksichtigt werden. Hierfür stehen verschiedene graphische und rechnerische Methoden zur Verfügung, von denen die Formeln nach Regnault-Pfaundler bzw. die daraus abgeleitete vereinfachte Formel nach Langbein besonders verbreitet und auch bei der Normung der Heizwertbestimmung berücksichtigt sind. Bei einer kritischen Prüfung dieser Formeln wurde von Schultes und Nübel⁹⁾ die vereinfachte Formel nach Langbein für wissenschaftliche und technische Brennstoffuntersuchungen als zu ungenau abgelehnt. Gleichzeitig wurden zwei neue Formeln zur Ermittlung der Temperaturkorrektur in Vorschlag gebracht. Zur praktischen Nachprüfung dieser Arbeit wurden vom Verf. verschiedene Brennstoffe — Kohle, Koks und Heizöl — in Calorimeter verbrannt und die Heizwerte vergleichsweise unter Benutzung der vier angegebenen Gleichungen für die Ermittlung der Temperaturkorrektur errechnet. Für die Auswahl der Brennstoffe war in der Hauptsache die Höhe des Heizwertes in der lufttrockenen Probe maßgebend, außerdem wurde aber darauf geachtet, daß sie möglichst verschieden in ihrem Aufbau waren. Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß sich bei Verwendung der Gleichung nach Langbein zur

Errechnung der Temperaturkorrektur hohe Streuungen im Heizwert der Brennstoffproben ergeben können, während mit den beiden Gleichungen nach Schultes und Nübel sowie der Gleichung nach Regnault-Pfaundler hinreichend übereinstimmende Werte erzielt werden. Die Streuungen sind abhängig von dem Verlauf der Verbrennung im Calorimeter und rufen u. U. wesentlich größere Fehlwerte hervor, als sich im allgemeinen durch Verschiedenheiten der Apparatur oder der Arbeitsmethode ergeben. Es scheint also ratsam, die vereinfachte Formel nach Langbein nicht mehr zur Errechnung der Temperaturkorrektur bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung zu verwenden. Als Ersatz dafür eignet sich die einfachere Gleichung von Schultes und Nübel auch für laufende Untersuchungen gut, während die Formel nach Regnault-Pfaundler in ihrer Anwendung für laufende Untersuchungen ebenso wie die zweite Formel von Schultes und Nübel zu umständlich ist.

Aussprache:

Roth, Braunschweig: Rechnet man bei Eichung und Verbrennung nach der gleichen Formel für den Wärmeaustausch, so heben sich alle Unsicherheiten weitgehend heraus, ausgenommen, wenn die Verbrennungsgeschwindigkeiten sehr verschieden sind. Bei genauen Messungen rechnet man in Deutschland nur noch nach Regnault-Pfaundler oder nach Roth (Integration mit dem Rechenschieber). Beide Methoden geben fast identische Resultate, die Methode nach Roth hat den Vorzug, daß man die „Apparatkonstante“, die „spezifische Gangänderung“ erhält und danach kontrollieren kann, ob der Versuch einwandfrei war. Nach Langbein rechnet man in der Wissenschaft schon lange nicht mehr. — Schultes, Essen.

Priv.-Doz. Dr. R. Heinze und Dipl.-Ing. W. Obenaus, Berlin: „Über die Veränderung analytischer Kennzahlen bei der Alterung von Mineralölen.“ (Vorgetragen von Dipl.-Ing. Obenaus.)

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, den Verlauf der künstlichen Alterung von Schmier- und Transformatorenölen, wie er sich in den verschiedenen Kennzahlen ausdrückt, zeitlich zu verfolgen. Von den verschiedenen Methoden zur künstlichen Alterung wurde die Arbeitsweise nach Ramsbottom gewählt, die auch vom Britischen Luftfahrtministerium verwendet wird. Nach den scharfen Bedingungen dieser Methode war innerhalb der vorgesehenen Prüfzeiten von 12 h dieser zeitliche Verlauf mutmaßlich am besten zu erkennen.

Die Veränderungen der untersuchten Öle mit der Alterungszeit wurden durch die jeweilige Ermittlung der Elementaranalyse, des Verkokungsrückstandes, der Viscosität, Verseifungszahl usw. kurvenmäßig festgelegt. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus den gefundenen Werten kaum ableiten, doch hat es den Anschein, als ob die Ermittlung des Verkokungsrückstandes nach Conradson Anhaltspunkte für dieselbe Wertbeurteilung hinsichtlich Alterungsneigung der Öle gestattet, wie sie die Praxis feststellt. Hierbei kommt nicht nur die Menge, sondern auch die Art des Verkokungsrückstandes in Frage. Die von Evers und Schmidt bei den in ihrem Oxydator⁹⁾ gealterten Ölen gefundene konstante Beziehung von

$$\frac{\text{In verseifbarer Form aufgenommener Sauerstoff}}{\text{Aufgenommener Gesamtsauerstoff}} = 0,34$$

konnte nicht bestätigt werden. Meist ist die in verseifbarer Form vorliegende Sauerstoffanteil geringer. Vermutlich stellt sich bei Evers und Schmidt dieses konstante Verhältnis durch die reichliche Anwendung von Silicagel als Katalysator ein.

Der in einem Transformatorenöl als Alterungsprodukt ausfallende Schlamm wurde besonders untersucht; er zeichnet sich durch hohen Sauerstoffgehalt und durch eine große Verseifungszahl aus. Mit fortschreitender Alterungszeit gleicht sich die theoretisch errechenbare Verseifungszahl dieses Schlammes mehr und mehr der praktisch ermittelten an. Nach 12stündiger Alterung decken sich beide Werte. Aus der Verseifungszahl und dem zugehörigen Molekulargewicht lassen sich Schlüsse auf die Zahl der verseifbaren Gruppen je Molekül ziehen.

⁹⁾ Vgl. Evers, Die Untersuchung von Ölen nach dem Oxydatorverfahren, diese Ztschr. 46, 331 [1933].

⁸⁾ Wärme 58, 15 [1935]; Brennstoff-Chem. 15, 466 [1934].

Aussprache:

Baum, Essen: Solange es an einem einwandfrei arbeitenden Prüfgerät zur Feststellung der Schmierfähigkeit fehlt, versucht man, sich u. a. auch mit Verfahren zur Feststellung der Alterung zu helfen. Der *Conradson-Test* hat sich in Deutschland nicht eingeführt, da seine Ergebnisse mit den Betriebserfahrungen nicht übereinstimmen. Der *Ramsbottom-Test* ist in Deutschland noch zu wenig nachgeprüft worden. Die vorliegende Arbeit ist daher zu begrüßen, auch wenn die Ergebnisse nicht eindeutig für den *Ramsbottom-Test* zu sprechen scheinen. Seine Arbeitsweise macht in keiner Weise die betrieblichen Verhältnisse nach. Die kritische Temperatur liegt bei Mineralölen zwischen 100 und 110°; höhere Temperaturen sind daher bei Versuchen zu vermeiden. Auch die Verwendung eines Korkes ist zu verwerfen. Bei Versuchen mit deutschen Ölen ist eine Angabe der Herkunft der Rohöle unbedingt nötig, da sich die vielen Rohölsorten stark voneinander unterscheiden. Ich betone hier ausdrücklich, daß sich deutsche Öle im Betriebe durchaus bewährt haben. — v. Philippovich, Berlin: Man muß unterscheiden zwischen Schmierfähigkeit und Beständigkeit der Öle. Die Oxydationsprüfung soll nur die letztere prüfen. Dafür sind die Werte der Air-Ministry-Oxydation nicht gut brauchbar. Allerdings ist die verwendete Menge Öl sehr gering, und es ist deshalb notwendig, nur bei einer einzigen Prüfbedingung (t, O₂, Zeit) zu arbeiten. Demgegenüber geht man neuerdings dazu über, das Oxydationsverhalten über die Zeit zu untersuchen bzw. Kurven der Öleigenschaften bei der Oxydation unter verschiedenen Bedingungen aufzunehmen. — Vortr.: Schon die große Zahl von Alterungsmethoden, es sind 20—30, in den einzelnen Ländern zeigt, daß das Problem der Bestimmung der Güte eines Öles durch „künstliche Alterung“ noch nicht geklärt ist. Es sollte nicht gesagt sein, daß deutsche Öle immer schlechter sein müssen als pennsylvanische Öle. Die beschriebenen Unterschiede ergaben sich eben nur bei den für die Untersuchungen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Ölen.

Priv.-Doz. Dr. R. Heinze und Dipl.-Ing. H. Pohl, Berlin. „Die Oxydation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen mittels Perpropionsäure.“ (Vorgetragen von Dipl.-Ing. Pohl.)

Die Möglichkeit, die Raffination von Mineralölerzeugnissen mit Persäuren vorzunehmen und deren einzelne ungesättigte Bestandteile durch Untersuchung ihrer Oxydationsprodukte festzustellen, hat die Anregung gegeben, die Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen mittels einer Persäure systematisch zu untersuchen. Die bisher bekannten Arbeiten an Kohlenwasserstoffen befaßten sich meist mit der Oxydation von einfachen Doppelbindungen; konjugierte Systeme sind kaum untersucht worden.

Als typische Vertreter wurden die Kohlenwasserstoffe Cyclopentadien, Isopren und Cyclohexadien-(1,3) mit der auf eine Doppelbindung berechneten Menge Perpropionsäure oxydiert; als Lösungsmittel dienten Propionsäure, Äthylchlorid und Äther. Der Verlauf der Oxydationsvorgänge wurde durch Titration festgestellt. Die Oxydationsprodukte wurden daraufhin untersucht, ob Oxyde, Ketone, Diole oder deren Ester vorlagen. Auch über die Oxydation der zweiten Doppelbindung wurden einige grundlegende Versuche durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die erste von zwei konjugierten Doppelbindungen in derselben gesetzmäßigen Weise reagiert, wie dies bei den einfachen Doppelbindungen der Fall ist, d. h., der Verlauf des Oxydationsprozesses ist von den Oxydationsbedingungen abhängig, z. B. von der Wahl des Lösungsmittels. Wie erwartet werden konnte, wurden in erheblichem Maße höhermolekulare Produkte erhalten, die als Polymere der einfachen Oxydationsprodukte anzusehen sind. Die Oxydation der zweiten Doppelbindung erfolgt wesentlich langsamer. Neben der normalen Addition an die Doppelbindung treten — insbesondere beim Isopren — Nebenreaktionen auf, deren Ergebnisse jedoch nicht erfaßt wurden, die aber auf einer stärkeren Einwirkung der Persäure zu beruhen scheinen.

Für die Anwendbarkeit der Persäuremethode kann der Schluß gezogen werden, daß sich eine qualitative Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen auch auf die Vertreter mit kon-

jugierten Doppelbindungen anwenden läßt. Eine quantitative Bestimmung muß im Hinblick auf die bei konjugierten Systemen stets in erheblicher Menge auftretenden Polymerisationsprodukte vorerst als unmöglich bezeichnet werden. Aussichtsreich erscheint eine quantitative Trennung der ungesättigten von den paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Dr. H. Brückner, Karlsruhe: „Neuerungen auf dem Gebiet der technischen Gasanalyse.“¹⁰⁾

Bei der technischen Gasanalyse unter Verwendung von Absorptionslösungen konnten verschiedene Verbesserungen getroffen werden. Bei der Absorption der Kohlensäure mit Alkalilauge kann die Absorptionsgeschwindigkeit durch Zugabe oberflächenspannungsniedrigender Stoffe erhöht werden; zugleich wird das lästige Schäumen der Lauge vermindert. Für die Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe hat sich eine 1%ige Lösung von Silbersulfat in konzentrierter Schwefelsäure als sehr geeignet erwiesen; sie beschleunigt auch die Sulfonierung von Benzoldampf erheblich und kommt der von 10%igem Oleum gleich.

Für die Absorption des Sauerstoffs mittels alkalischer Pyrogallollösungen sind in der Literatur die verschiedenartigsten Konzentrationsverhältnisse angegeben. Exakte Messungen der Absorptionsgeschwindigkeit sowie des Gesamtaufnahmevermögens in Abhängigkeit von dem Konzentrationsverhältnis ergaben die beste Wirksamkeit bei einem molaren Verhältnis Pyrogallol zu Kaliumhydroxyd 1:1,5. Bei den zumeist in der Praxis gebräuchlichen stärker alkalischen Lösungen oder Ersatz des Kaliumhydroxyds durch Natriumhydroxyd ist die Absorptionsgeschwindigkeit erheblich geringer. Die Abspaltung von CO aus Pyrogallollösungen bei der Absorption von hochprozentigem Sauerstoff ist um so höher, je langsamer das Gas durch die Absorptionslösung perlt. Dieser Nachteil wird bei Anwendung einer alkalischen Oxyhydrochinonlösung nach *Henrich* vermieden, wobei das optimale Konzentrationsverhältnis Oxyhydrochinon zu Alkali 1:5,5 ist. Die Absorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in alkalischer Hydrosulfitlösung ist im Vergleich zu der von Pyrogallol und Oxyhydrochinonlösungen (1,5 Mol O₂/Mol Trioxybenzol) wesentlich geringer.

Für die CO-Absorption ist eine neutrale Kupfer-I-Chlorid-Ammoniumchloridlösung sowohl hinsichtlich der Absorptionsgeschwindigkeit als auch des Gesamtaufnahmevermögens den bisher gebräuchlichen salzsauren oder ammoniakalischen Lösungen überlegen.

VII. Fachgruppe für Fettchemie.

Gemeinsam mit der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (Wizöf).

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Schrauth, Berlin.

Schriftführer Dr. M. Pflücke.

Sitzung am 4. Juli 1935 (110 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Vorsitzender Prof. Dr. W. Schrauth, Berlin (berufen von Prof. Duden am 1. Januar 1935), Schriftführer: Dr. M. Pflücke, Potsdam, Kassenwart: Oberreg.-Rat Dr. Schmiedel, Stuttgart. Beitragsfestsetzung: für das nächste Jahr keinen Beitrag. Anschließend Jahresbericht des Vorsitzenden. Bei künftigen Tagungen vertritt den Vorsitzenden der Fachgruppe in den gemeinsamen Sitzungen der jeweilige Vorsitzende der Wizöf.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Prof. Dr. H. H. Franck, Berlin: „Die Bedeutung katalytischer Reaktionen auf dem Gebiete der Fettchemie.“

Der Begriff „Fettchemie“ hat zunächst historisch einen analytischen Arbeitsbereich: Vorkommen, Zusammensetzung und Arten der Fette und Öle werden analysiert mit dem Ergebnis einer völligen Konstitutionsaufklärung (*Chevreul*,

¹⁰⁾ Erscheint in Gas- u. Wasserfach.

Krafft, Fischer). Eine „synthetische“ Periode versucht die Fette, in erster Linie die Fettsäuren, aus einfachen Bestandteilen organischer Natur aufzubauen. Sie benutzt dabei die üblichen Methoden der organischen Chemie. Eine Einwirkung auf den Arbeitsbereich der Technik hat auch diese Periode nicht.

Als erstes und auf Jahrhunderte einziges chemisches Verfahren, das in der Technik ausgeführt wird, kann man die mit der „Verseifung“ der Fette verknüpfte Herstellung der Seifen bezeichnen — wobei nicht verkannt werden soll, daß in Raffination und Bleichung der Öle und Fette auch chemische Reaktionen stecken.

Geht man dem Problem der in der Verseifung enthaltenen Fettsäure Spaltung näher nach, so stellt man fest, daß neben der alkalischen Verseifung, die als stöchiometrisch äquivalente Umsetzung zwischen Ester und Lauge zu formulieren ist, in der „Autoklavenspaltung“, im „Acidifikationsverfahren“, im Spalten mit *Twitchealls* Reagens und in der fermentativen Spaltung Verfahren vorliegen, denen allen gemeinsam ist, daß die Abspaltung des Glycerins und die Freimachung der Fettsäure erfolgt unter Zutritt eines nicht in Äquivalenzbeziehung zu den Ausgangsmolekülen stehenden Reaktionspartners — ein Reaktionsschema, das wir als „Katalyse“ bezeichnen.

Es überrascht, festzustellen, daß alle chemischen Verfahren, die seitdem in der Öl- und Fettindustrie in großem Maßstabe durchgeführt sind, dem gleichen Begriff zuzuordnen sind. Es wird eine kurze Übersicht über Fetthärtung, Hochdruckhydrierung, Paraffinoxydation zu Fettsäuren, Fettersäuresynthese gegeben. Sämtlichen Verfahren ist der katalytisch beschleunigte Ablauf der Reaktionen gemeinsam.

Sucht man nach Wegen, auf denen durch chemische Verfahren Fette oder Fettstoffe erzeugt werden können, so ergibt sich als einziges Rohmaterial die Kohle, von der aus über Carbid—Acetylen—Acetaldehyd—Aldolkondensation oder durch carboligatische Prozesse Fettsäureketten aufgebaut werden können. Ein zweiter Weg von der Kohle könnte etwa über eine besonders geführte Kohlehydrierung zu den Kohlenwasserstoffen führen, deren oxydativer Abbau die Carbonsäuren ergäbe, die dann die „synthetischen“ Fettsäuren darstellen. Dieser Weg ist zwar Zukunftsmusik, aber er steht im Bereich realer Betrachtung.

Die Gewinnung des Glycerins ist bereits auf enzymatischem, d. h. katalytischem Wege erfolgt.

Überblickt man tatsächlich Vorhandenes und als Problem oder Programm zu Behandelndes, so fällt das Überwiegen der katalytischen Prozesse auf. Es wird als Erklärung auf die prinzipielle technologische Bedeutung der katalytischen Prozesse für die großtechnische Erzeugung im allgemeinen hingewiesen.

Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig: „Ziele und Aufgaben der Fettforschung“¹⁾.

Es wird zunächst ein Überblick über die Probleme der Fettforschung gegeben, die immer dann besonders vordringlich erscheinen, wenn aus irgendwelchen Gründen die Einfuhr von ausländischen Fetten oder Ölsaaten erschwert ist. Aus der Fettnot der Kriegsjahre heraus entstand nach dem Kriege die „Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung“. Die Einschaltung Deutschlands in den internationalen Fettmarkt nach dem Kriege brachte die rege Beteiligung der „Wizöff“ an den Fragen der Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten und Ölen, die in der bekannten Methoden-Sammlung der Deutschen Methoden ihren Ausdruck fand. Durch die rasche und gründliche Arbeit der hierzu gebildeten Analysenkommission der Wizöff waren die deutschen Methoden in vielen Fällen für die internationalen Methoden richtunggebend.

Bei den geringen für Fettforschungszwecke der Wizöff zur Verfügung stehenden Mitteln konnten umfassende Forschungsarbeiten neben der Arbeit im Interesse der Einheitsmethoden nicht in Angriff genommen werden. Schon vor mehreren Jahren hat Vortr. einen Plan vorgelegt zur allgemeinen Aufnahme von Forschungsarbeiten durch die Wizöff. Dieser Gedanke mußte notwendigerweise durch die sich aus der all-

gemeinen Wirtschaftskrise ergebende Schwierigkeit der Belieferung des deutschen Fettmarktes mit Fetten besondere Wichtigkeit erlangen. Es wird also für den seit Frühjahr dieses Jahres offiziell ins Leben gerufenen Forschungsausschuß, in dem die Wizöff und die Fachgruppe für Fettchemie bestimmend vertreten sind, eine Reihe von Aufgaben entstehen, die in engster Fühlung mit der einheimischen Fettversorgung sind.

Der Fettchemiker wird zusammen mit dem Pflanzenbauer die Aufgabe haben, besonders hochwertige Ölpflanzen zu züchten. Es wird hierbei nicht die absolute Ölausbeute allein bestimmend sein, es wird auch ein besonderer Nachdruck darauf zu legen sein, daß das gewonnene Öl seinem Verwendungszweck am besten entspricht. In Fällen, in denen die Pflanze nicht bloß Öl produziert, sondern auch Lieferant für andere technische Produkte ist, muß auf Grund chemischer Untersuchungen eine Auslese besonders wertvoller Sorten erfolgen. Vortr. berichtet über seine Untersuchungen von verschiedenen Leinsorten aus der Ernte 1934.

Es wird sich also in erster Linie um die züchterische Auswahl von ölliefernden Pflanzen handeln, die in Deutschland heute schon angebaut werden, und um ihre bestmögliche technische Verwendung, in zweiter Linie erst um den Anbau neuer ölliefernder Pflanzen. So entstehen der chemischen Fettforschung zahlreiche Probleme, die im Interesse der deutschen Fettversorgung gelöst werden müssen, die aber nur durch großzügige Unterstützung aller beteiligten Kreise gelöst werden können.

Aussprache:

Schrauth, Berlin: Deutschland braucht etwa 1 Million t Fett für Ernährungszwecke und 250 000 t für technische Zwecke; besondere Aufmerksamkeit muß auch dem synthetischen Verfahren der Fetterzeugung zugewendet werden. Erinnert sei an die während der Kriegsjahre begonnenen Arbeiten über die Paraffinoxydation. — Heller, Magdeburg: Der Forschungsausschuß darf engster Fühlungnahme mit Handel und Industrie nicht entraten. Aufgabe der Wizöff wäre es seit Jahren gewesen, sich zur Sammelstelle aller Bestrebungen zur Förderung der Öl- und Fettchemie zu machen. — Franck, Berlin, stimmt den Ausführungen von Heller zu. Mehr Synthese, weniger Analyse in engem Zusammenhang mit der Industrie. Begriffsbestimmungen notwendig. — Kelber, Heilbronn: Die Oxydation der Paraffine krankt doch nur an zwei Problemen: I. Mangel an Fabriken zur Herstellung von hydrierten Kohleprodukten, II. Kein Anreiz, da Weltmarktpreis zu niedrig. Möglich ist heute schon eine Verarbeitung von 20—30% synthetischen Fettsäuren aus Paraffinen.

Priv.-Doz. Dr. W. Leithe, Wien: „Ein neues refraktometrisches Fettbestimmungsverfahren in Ölsaaten.“²⁾

Aussprache:

Schrauth, Berlin: Die Fachgruppe legt besonderen Wert darauf, mit den im Ausland tätigen Kollegen Verbindung zu halten und ist besonders erfreut darüber, wenn ihr unter den heutigen Verhältnissen Mitteilungen wie die vorliegenden gemacht werden, die ein besonderes Licht auf die unserer Disziplin zufallenden Aufgaben werfen. — Heller, Magdeburg: Die Methode hat vielleicht die Nachteile, daß Benzin keine definierte Substanz ist, und daß die Refraktion des reinen Öls nennenswerten Schwankungen unterworfen ist. Es wird auf die Arbeiten von *Kaloyereas* verwiesen.

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster i. W.: „Die gleichzeitige Spaltung und Hydrierung von Fetten.“

Um die in trocknenden Ölen enthaltenen Fettsäuren für die Herstellung von Kernseifen brauchbar zu machen, wurden bisher die Öle zunächst gehärtet und dann gespalten. Seltener erfolgte zunächst Spaltung und dann Hydrierung der Fettsäuren. Der Vortr. hat erstmals das Problem verfolgt, beide Prozesse in einem Arbeitsgang zu vereinen. Die zu erwartenden Vorzüge einer derartigen Arbeitsweise werden erörtert und experimentell geprüft. An mehreren Beispielen wird der Verlauf der „Hydrierspaltung“ durch quantitative Bestimmung der jeweils gebildeten Fettsäuregemische verfolgt. Die erzielten

¹⁾ Vgl. hierzu den Bericht über die Hauptversammlung der Wizöff, diese Ztschr. 48, 250 [1935] und über die Vortragsstagung des Reichsnährstandes, ebenda S. 176.

²⁾ Vgl. hierzu diese Ztschr. 47, 734 [1934]; 48, 414 [1935].

säuren bei der präparativen Herstellung der Fettsäuren keinen Wert legt und also nur die Hauptmenge der Fettsäuren gewinnt und wenn man andererseits die Bromierung mit in Äther gelöstem Brom vornimmt. Trotz dieser Vereinfachungen werden gleich hohe Werte erhalten wie bei der genauen Arbeitsweise nach *Eibner-Muggenthaler*. Im Gegensatz zu der bekannten Bestimmungsweise erfordert die neue Modifikation im ganzen nur einige Stunden Zeit, so daß man die Hexabromidzahl eines Öles innerhalb eines halben Tages erhalten kann.

Sitzung am 5. Juli 1935 (100 Teilnehmer)

Gemeinsam mit der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung (Wizöff) und der Fachgruppe für Färberei- und Textilchemie.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden: „Zusammensetzung der Seife und ihre Wirkung auf die Wäsche im Hinblick auf die neuen Vorschriften der Reichsregierung.“

Da in erster Linie die Fettversorgung für die Ernährung sichergestellt sein muß, sind der fettverarbeitenden Industrie Sparmaßnahmen auferlegt worden. So ist der Fettsäuregehalt aller nicht zur Körperpflege benutzten Seifen je nach ihrer Art beträchtlich herabgesetzt worden. Zwar sind keine Vorschriften darüber erlassen worden, wie dieses Defizit zu decken ist, die Industrie hat aber in der Regel zu dem schon früher benutzten Wasserglas gegriffen. In den beteiligten Kreisen ist nun ein Streit darüber entstanden, ob dieser Wasserglasgehalt der Seife für die Wäsche schädlich ist oder nicht. Die Schädlichkeit sollte darin bestehen, daß sich in der Wäsche nach und nach scharfkantige Kristalle ausscheiden, die den Aschegehalt der Wäsche enorm vermehren und die Wäsche zermürben. Die anderen leugnen diese Befunde. Der Streit ist aber nur dadurch entstanden, daß die einen mit hartem, die anderen mit enthärtetem Wasser gewaschen haben.

Hieraus ist die selbstverständliche Forderung zu ziehen, daß zur Vermeidung oder wenigstens Herabsetzung dieser schädlichen Wirkung der wasserglashaltigen Seife (wie ja auch zur Vermeidung von Seifenverlusten) unbedingt nur enthärtetes Wasser zum Waschen der Wäsche benutzt werden darf. Enthärtung kann in Großbetrieben z. B. mit Permutit, im Haushalt nur mit chemischen Mitteln erreicht werden. Dieselbe Forderung ist auch für die Beschaffenheit des Spülwassers zu stellen. Kann sie nicht erfüllt werden, so muß die Wäsche vor dem Spülen durch starkes Auswringen, -quetschen oder -schleudern von der Hauptmenge des anhaftenden Seifwassers befreit werden. Die beste Enthärtung wird durch Permutit erreicht, weil sie im Wasser keine Niederschläge erzeugt und bis auf Null Grad enthärtet. Die chemische Enthärtung erreicht keine vollkommene Enthärtung und erzeugt Niederschläge von Calciumcarbonat; diese können sich, wenn sie nicht aus dem Waschwasser entfernt werden, unter Umständen, namentlich in der Kälte, wieder mit der Seife mindestens zu einem Teil zu Kalkseife umsetzen, sie machen außerdem einen Teil der Seife, den nämlich, der diese Kalkseife dispergiert, unfähig, Emulsionswirkung auszuüben.

Eingehende, von verschiedener Seite ausgeführte Waschversuche haben bisher gezeigt, daß wasserglashaltige Seife bei Verwendung enthärteten Wassers eine nur sehr geringe Aschegehaltvermehrung der Wäsche herbeiführt, und daß auch die Wäscheschädigung nicht größer ist als beim Waschen mit wasserglasfreier Seife.

Dr. G. Steinhoff, Berlin: „Über kohlenhydrathaltige Seifen.“

Die Verwendung von Kohlenhydraten bei der Herstellung von Seife ist keineswegs neu. Vor allem das Kartoffelmehl wurde vor dem Kriege in großen Mengen zum Füllen von Schmierseife benutzt. Während des Krieges war mit Rücksicht auf unsere schwierige Ernährungslage die Verwendung von Kartoffelmehl verboten. Als nach dem Kriege für technische Zwecke die Verwendung von Kartoffelstärke wieder freigegeben wurde, war diese jedoch als Rohstoff in der Seifenindustrie mehr oder weniger in Vergessenheit geraten.

Infolge des Rohstoffmangels in der Seifenindustrie sah sich die deutsche Kartoffelstärkeindustrie veranlaßt, der Verwendbarkeit ihrer Produkte für die Herstellung von Seifen erneut ihre Aufmerksamkeit zu schenken. Nach längeren Versuchen gelang es, durch Veredelung der Stärke ein Spezialprodukt herzustellen, das sich für die Herstellung und Verbesserung der Seife als recht brauchbar erwies. Dieses Produkt wird unter dem Namen „Spezialindustriestärke“ in den Handel gebracht und eignet sich besonders für die Kernseifenfabrikation, hauptsächlich an den Stellen, wo größere Mengen an gehärteten Fetten verarbeitet werden. Aber auch zur Herstellung von Seifen auf halbwarmem Wege, von kaltgerührten Seifen, pilierten Seifen, Seifenpulvern usw. hat sich die Brauchbarkeit dieser neuen Stärke ergeben. Dabei ist die Verarbeitungsmöglichkeit nicht schwieriger als bei dem augenblicklich meist verwandten Wasserglas.

Die Stärke, die als heimischer Rohstoff in genügender Menge zur Verfügung steht, ist nicht als Füllmittel zu betrachten, sondern hat sogar eine Verbesserung der damit hergestellten Seifen zur Folge. Infolge der kolloiden Natur der Stärke wird die Waschwirkung gesteigert und die Schaumkraft der Seife erhöht. Auch tritt infolge der viel leichteren Ausspülmöglichkeit eine wesentliche Schonung der Wäsche ein.

Dr. W. Seck, Berlin: „Über mesomorphe Zustände bei Seifen und Waschmitteln.“

Es wird zunächst eine Übersicht über die feinbaulichen Zustände der Materie gegeben: Kristallin, mesomorph und amorph und auf besondere Ausbildungen innerhalb des mesomorphen Zustandes hingewiesen. Dann werden die Untersuchungsmethoden zur Erfassung mesomorpher Zustände erörtert und die Resultate der röntgenoskopischen Arbeiten des Vortr. bekanntgegeben. Danach wurde ermittelt:

A. Der Feinbau wasserfreier Seifen und Waschmittel, und zwar von Natriumstearat, Natriumoxystearat, Natriumoleat, Dinatriumsalz der sulf. Oxystearinsäure, Natriumsalz des sulf. Stearinalkohols.

B. Der Feinbau von Waschmittellösungen, und zwar von wäßrigen Lösungen einer Seife sowie eines sulf. Fettalkohols.

Bezüglich der wasserfreien Substanzen wurde im Gegensatz zu bekannten Arbeiten erstmalig die wirkliche (einfache) Molekülgröße experimentell ermittelt. Der Einfluß der SO_3H -Gruppe auf den Feinbau des Moleküls wird besprochen. Die Untersuchungen der Lösungen ließen die Anordnung des Waschmittels innerhalb der Lösungen erkennen. Es konnte zum ersten Male ein direkter experimenteller Beweis für die *Langmuir'sche* Orientierungstheorie erbracht werden.

Dr. K. Lindner, Berlin: „Wäscht dispergierte Kalkseife?“

Während die Nützlichkeit der gemeinsamen Anwendung von Schutzmitteln und Seife bei Anwesenheit von Härtebildnern in Spülprozessen allgemein bekannt ist, ist die Frage des Waschvermögens dispergierter Kalkseife stark umstritten. Es wurden daher in Reihenversuchen geschmälztes Teppichgarn, rohe Schweißwolle und künstlich angeschnitztes Baumwollgewebe teils nach Betriebsmethoden, teils nach einem bewährten Standardwaschverfahren mit und ohne Seife bzw. mit und ohne Schutzmittel in harten Wässern gewaschen und die Waschergebnisse ausgewertet. Hierbei stellte sich heraus, daß dispergierte Kalkseife kein nennenswertes Eigenwaschvermögen auf fest adhärierenden Schmutz ausübt und daß darüber hinaus auch das zur Kalkseifendispersierung benötigte Schutzmittel für den Waschprozeß praktisch verlorengeht. Eine Waschwirkung wird erst wahrnehmbar, wenn die Umwandlung in Kalkseife quantitativ erfolgt und überschüssige Seife bzw. überschüssiges Schutzmittel vorhanden ist. Leicht ausspülbare Verunreinigungen werden dagegen auch von dispergierter Kalkseife bis zu einem gewissen Grade entfernt.

Aus den systematischen Waschversuchen ergibt sich weiter, daß in Abwesenheit von Schutzmitteln Seife allein in praktisch tragbaren Mengen geradezu als Fixierungsmittel selbst für lose adhärierenden Schmutz wirkt. Ähnlich, wenn auch weniger ungünstig, wirkt die Soda allein, die erst bei stärkerer Dosierung über die Vorenthärtung des Wassers hinaus ein gewisses Waschvermögen ausübt, welches aber weder optimal noch der Faser

besonders zuträglich ist. In ähnlichem Sinne wirkt sich auch die gemeinsame Anwendung von Soda und Seife ohne Schutzmittel in hartem Wasser aus. Am günstigsten für reine Waschprozesse in harten Wässern ist die Anwendung von Fettalkoholsulfonaten oder Fettsäurekondensationsprodukten ohne Seifenzusatz bei optimaler Alkalität der Flotte. Die erzielten Waschergebnisse sind regelmäßig besser als bei gleichzeitiger Anwesenheit von Seife.

Aussprache:

Die nahezu 1½ Std. dauernde Aussprache, an der sich u. a. Schrauth, Berlin, Braun, Berlin, Sinner, Düsseldorf, Heinisch, Dresden, Lottermoser, Dresden, Seck, Berlin, Rietz, Berlin, Heller, Magdeburg, Löffl, Berlin, Lindner, Berlin, Steinhoff, Berlin, Sommer, Berlin, Münch, Krefeld, beteiligten, ergab eine Fülle von praktischen Anregungen und klärte manche aktuelle Frage. In erster Linie wurde die Frage der infolge der bekannten Maßnahmen der Regierung auf dem Gebiete der Fettwirtschaft immer bedeutungsvoller werdenden Fettstreckmittel bzw. Seifenzusatzmittel auf Grund der Vorträge von Lottermoser und Steinhoff sehr lebhaft diskutiert. Bei der Behandlung der Frage der Streckungsmittel für Seifen, das sei besonders hervor gehoben, wurde von verschiedenen Seiten der Wunsch nach einer objektiven *Fettforschungs- und Untersuchungsstelle* nachdrücklich geäußert. Sommer, Berlin, wies hierbei auf das Staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem (künftig Reichsamt für Werkstoffe) hin. Für diesen Aufgabenkomplex kommt ebenso der neugegründete *Forschungsausschuß der WIZÖff*, wie Schrauth, Berlin, besonders betont, in erster Linie in Betracht. Die Aussprache über Waschmittel im allgemeinen und über die neuen Wertstoffe auf diesem Gebiete (Fettalkoholsulfonate, Igepone) im besonderen gipfelte in dem Mahnwort des Vorsitzenden, daß künftighin sorgfältig bei allen Untersuchungen darauf zu achten sei, welche Typen dieser Wertstoffe (ob gesättigte oder ungesättigte, ob kurzkettige oder langkettige Verbindungen) der Untersuchung zugrunde gelegt werden und daß bei der Veröffentlichung besondere Angaben in dieser Richtung unbedingt nötig seien.

Dr. K. Löffl, Berlin: „Planung einer Seifenfabrik auf nationalwirtschaftlicher Grundlage.“

Referat fehlt.

VIII. Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe.

Stellv. Vorsitzender: Dr. E. Haager, Leverkusen.

Sitzung am 4. Juli 1935 (etwa 80 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. E. Lederle, Ludwigshafen: „Kristallstruktur und farbertechnische Eigenschaften von Bleichromatpigmenten.“

Es ist das Verdienst von H. Wagner¹⁾, gestützt auf die theoretischen und praktischen Arbeiten von H. G. Grimm und Mitarbeitern²⁾, endgültig geklärt zu haben, daß die sogenannten Sulfochromate Mischkristalle von Bleichromat und Bleisulfat sind. Somit war für den Wissenschaftler die Aufgabe gestellt, unabhängig vom Praktiker sich mit der Erforschung der Kristallstrukturen des Bleichromats zu beschäftigen. Wagner³⁾ hat kürzlich ein Verfahren zur Gewinnung monoklinen Chromgelbs angegeben, dessen Herstellung angestrebt wird, da es in der Lichtechtheit dem rhombischen überlegen ist. Durch unsere Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß alle Bleichromatpigmente zunächst als rhombische Kristalle ausgefällt werden und sich dann je nach den Versuchsbedingungen verschieden schnell und mehr oder weniger vollständig in die monokline Modifikation umwandeln. Im System Bleichromat-Bleisulfat besteht bei 0° völlige Mischbarkeit der beiden Partner, über 0° liegen die Umwandlungspunkte für den Übergang in die monokline Form, und zwar mit steigendem Bleisulfatgehalt, höher, Bleisulfat selbst ist monoklin nicht bekannt. Ober-

halb 60° existiert eine Mischungslücke, wir haben hier ein isodimorphes System mit beschränkter Mischbarkeit.

Noch interessanter werden die Verhältnisse, wenn man als dritte Komponente Bleimolybdat heranzieht, da dieses tetragonal kristallisiert, und tatsächlich gelingt, durch Wahl bestimmter Verhältnisse Chromat:Sulfat:Molybdat eine Umwandlung des zuerst rhombisch kristallisierten Niederschlags in die tetragonale Form⁴⁾. Überraschenderweise sind diese Produkte scharlachrot. Damit war auf der Basis des neutralen Bleichromats ein neues anorganisches Pigment gefunden, das sich als brauchbar für die Praxis erwiesen hat und dem eine gewisse Zukunft gehören dürfte. Die Farbe der drei Modifikationen des Bleichromats erfährt von rhombisch über monoklin zu tetragonal eine Verschiebung von Zitronengelb bis zu Scharlachrot. Die größte Lichtechtheit besitzt die stabile monokline Modifikation, während die rhombische am schlechtesten abschneidet.

Die Reflexionsspektren ergaben, daß zwei Absorptionsbereiche für eine Zersetzung durch Licht verantwortlich gemacht werden können, und zwar das Absorptionsgebiet der Chromatgruppe im Sichtbaren und im langwelligen Ultraviolett und die Absorption des Bleions im kurzwelligen Teil des Ultraviolett. Die größten Veränderungen erleidet die rhombische Modifikation durch das sichtbare Licht. Die Energie des sichtbaren Lichts genügt schon, um eine Umwandlung in die monokline Form herbeizuführen, die im Falle der Bestrahlung von einer Zersetzung begleitet ist. Hinsichtlich Deckkraft und Färbvermögen übertrifft die tetragonale Form ganz erheblich die beiden anderen, Ölbedarf und Trockenfähigkeit sind etwa die gleichen wie bei der rhombischen Modifikation.

Aussprache:

Scheifelé, Heidelberg: Nach amerikanischen Bewitterungsversuchen mit Ölanstrichen zeigte nadelförmiges Zinkoxyd für sich und in Kombination mit anderen Pigmenten erhöhte Haltbarkeit. Dies ist auffallend, da, wie auch Lederle angab, monoklines Chromgelb als nadelförmiges Pigment erhöhten Ölbedarf und beim Verstreichen im Bindemittel ungünstigen Richtungseffekt zeigt, wodurch die Wetterfestigkeit beeinträchtigt werden dürfte. — Haager, Leverkusen. — Grimm, Ludwigshafen.

Dr. E. A. Becker, Köln-Braunsfeld: „Über das Verhalten von Pigment-Suspensionen im elektrischen Hochspannungsfeld.“

Zu früheren Versuchen über die Wanderung von Pigmentteilchen im elektrischen Feld⁵⁾ wurde eine niedrige Spannung von 110 bzw. 220 V angewandt. Infolge der niedrigen Spannung konnten deutliche Effekte erst nach etwa 8 Tagen beobachtet werden. Bei den Versuchen wurde als Pigment ausschließlich Lithopone geprüft; die Lithoponeteilchen wanderten in Lack zur negativen Elektrode hin und müssen daher mit positiven elektrischen Ladungen versehen sein. In Leinöl war die Ladung von umgekehrtem Vorzeichen und wesentlich geringer ausgeprägt.

Für die neuen vorliegenden Versuche wurde eine spezielle Gleichhochspannungs-Apparatur geschaffen. Mit dieser Apparatur können Spannungen bis zu 20 000 V erzielt werden. Der Spannungsabfall zwischen den beiden Elektroden des Plattenkondensators betrug maximal etwa 7 000 V pro cm. Es wurde eine große Zahl von Weißpigmenten in verschiedenartigen Bindemitteln wie Leinöl, Öllack, Spirituslack, Celluloselack usw. geprüft. Mit der neuen Hochspannungs-Apparatur sind sehr deutliche Effekte in 2 bis höchstens 24 h zu erzielen. Die diesbezüglichen Versuche, die schon seit einigen Monaten laufen, sind noch in vollem Gange.

Aussprache:

Scheifelé, Heidelberg: Bei Kalkharzlack sind mit verschiedenen Pigmenten durchweg kathodische und bei Celluloselack anodische Abscheidungen eingetreten. Es wäre danach

¹⁾ H. Wagner, diese Ztschr. 44, 665 [1931].

²⁾ H. G. Grimm u. Mitarbeiter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 30, 467 [1924], D.R.P. 419 664.

³⁾ H. Wagner, a. a. O.

⁴⁾ I. G. Farbenindustrie, D. R. P. 574 379, 595 473. Vgl. auch H. Wagner, R. Haug u. M. Zipfel, Z. anorg. allg. Chem. 208, 249 [1932].

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 45, 761 [1932].

anzunehmen, daß im ersteren Fall das Ca-Ion, im letzteren das Nitrat-Ion für die Wanderung im elektrischen Spannungsfeld maßgebend ist. — Pohnartz, Homberg/Nrhn. — Nettmann, Berlin.

Dr. P. Nettmann, Berlin: „*Mechanismus der Haftkraft von organischen Überzügen auf metallischen Unterlagen.*“

Die reaktionskinetischen und strukturchemischen Vorgänge an der Grenzschicht flüssig—fest bzw. fest—gas sind ortsggebundene bzw. topochemische Reaktionen. Die Oberfläche des festen Körpers entsteht durch künstliche Entblößung (Bearbeitung) des ursprünglich vorhandenen statistisch geformten Haufwerks. Die Oberfläche muß daher gekennzeichnet werden als ein Zufalls-Fugbild, bestehend aus zertrümmerten Kristalliten und Grenzkorn-Material. Die Schwirung der Oberflächen-Molekeln ist auswählend ortsggebunden, und zwar in der Flüssigkeit freier als auf dem festen Körper, wo sie nur auf ausgezeichnete Stellen beschränkt ist. In diesem Sinne beruht der Mechanismus der Haftfestigkeit vorwiegend auf der auswählenden Orientierung der Flüssigkeits-Molekeln auf dem Oberflächengefüge des festen Körpers. Der Vortr. erläutert diese Anschauungsweise an Molekül-Modellen.

Für die unmittelbare Messung sind drei Verfahren entwickelt worden. Metallzylinder werden beim ersten Verfahren in den flüssigen Film getaucht, dann getrocknet und später durch Stahldüsen gepreßt, die den Anstrich abschieben. Das zweite Verfahren sieht einen Metallbalken vor, der von einer Metallzunge durchdrungen wird. Zungen- und Balkenoberfläche werden genau gleichmäßig abgeschliffen und mit einem flüssigen Bezug versehen. Nach der Trocknung wird die Metallzunge unter Belastung unter dem verfestigten Film hinweggezogen. Beim dritten Verfahren kann die Kraftaufwendung auf den Bereich einer gewöhnlichen Briefwaage beschränkt bleiben. Es werden blankgeschliffene Stahlplatten zusammengelegt mit solchen, die eine kegelförmige Lochung tragen. Beide Platten werden mit einer Zwinde zusammengehalten und das Filmmaterial in den kegelförmigen Napf eingestrichen, so daß die Grundscheibe anhaften kann. Nach Verfestigung und Entspannung erfolgt das Abreißen. Aus den Belastungen, den mikroskopischen Befunden des zertrümmerten Films und der Filmreste im Metallgefüge wird ein Bild der tatsächlichen Haftkraft gewonnen.

Dr. W. H. Droste, Leverkusen: „*Untersuchungen über die Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Leinölanstrichen.*“

Die Witterungsbedingungen, die auf den entstehenden und jungen Leinölfilm einwirken, sind von grundlegendem Einfluß auf seine spätere Beschaffenheit. Anstriche, die bei schlechtem Wetter, insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit und Frost ausgeführt werden, haben infolge Auflockerung des Filmgefüges ein höheres Wasseraufnahmevermögen als Anstriche, die sich in trockener Atmosphäre und bei ausreichenden Temperaturen verfestigen konnten. Die höhere Quellbarkeit von bei ungünstigen Verhältnissen entstandenen Filmen ist dadurch zu erklären, daß abweichend vom normalen Verlauf, Menge und Zusammensetzung der durch die Oxydation des Leinöls entstehenden Abbauprodukte verändert werden. In jedem Leinölfilm entstehen wasserlösliche Substanzen. Je nach dem Ungünstigkeitsgrad der Witterung und dem Alter des Films steigt sein Gehalt an Wasserlöslichem, bei ungünstiger Lagerung konnten Mengen bis zu 8% Wasserlösliches, bezogen auf den Bindemittelanteil, in Leinölanstrichen nachgewiesen werden. Die wasserlöslichen Stoffe bestehen im wesentlichen aus einem Gemisch von Spaltsäuren, dessen Molekulargewicht, zwischen 60 und 100 liegend, ermittelt wurde. Die Entstehung der wasserlöslichen Substanzen im Leinölfilm ist unabhängig von der Wahl des Pigmentes. Bei Gegenwart von basischen Pigmenten, wie Bleimennige, Bleiweiß, Zinkweiß, werden die wasserlöslichen Säuren neutralisiert, die entstehenden Metallseifen bleiben aber größtenteils wasserlöslich. Die Lebensdauer der Leinölanstriche wird in vielen Fällen durch die Bildung wasserlöslicher Stoffe nachteilig beeinflusst.

Aussprache:

Becker, Köln-Braunsfeld, berichtet in Anlehnung an die Versuche von Droste, wonach durch Zusatz von 20% Leinöl-

standöl zum Leinöl die Bildung wasserlöslicher Filmbestandteile nicht wirksam gehemmt wird, über Quellungsversuche von Leinöl und Leinölstandölgemischen. Durch geringe Standölzusätze (10—20%) geht die Quellung zwar etwas zurück, sehr wirksam (auf etwa den 4. Teil des standölfreien Films) erst bei sehr hohen Standölgehalten. Dies legt die Möglichkeit nahe, an Stelle von Leinöl Leinölstandöl-Sangajol-Gemische von gleicher Konsistenz wie Leinöl zu verwenden. Obwohl man bei den hohen Verdünnungsmittel-Gehalten mit besonders porigen und somit besonders quellfähigen Filmen rechnen sollte, ergibt die praktische Prüfung, daß die Quellfähigkeit sehr gering ist. — Heering, Berlin. — Scheifele, Heidelberg.

Prof. Dr. M. Hessenland, Königsberg/Pr.: „*Harznutzung in deutschen Wäldern nach einem neuen Verfahren.*“

Deutschland führt jährlich für 10—15 Millionen Mark Terpentinen und Terpentinprodukte (Terpentinöl und Kolophonium) ein. Die Hauptbezugsländer sind Frankreich und die Vereinigten Staaten. Das beste Material wird durch die Harzung am lebenden Stamm gewonnen. Dies geschieht in der Weise, daß die Bäume verwundet werden, und das austretende flüssige Harz, der sogenannte Balsam, aufgefangen wird. Dieser enthält im wesentlichen 2 Bestandteile, nämlich das Terpentinöl und das feste Harz (Kolophonium). Durch Destillation werden beide getrennt.

Im Jahre 1932 hat das Institut für forstliche Arbeitswissenschaft in Eberswalde die Idee der Harznutzung aus eigenen Wäldern wieder aufgegriffen und hofft die Schwierigkeit der Preisfrage, derentwegen man nach dem Kriege das Verfahren eingestellt hatte, mit Hilfe des Arbeitsdienstes zu überwinden.

Dasselbe Ziel, d. h. die Harznutzung wirtschaftlich zu gestalten, haben wir auf anderem Wege erstrebt, nämlich durch Erhöhung der Ausbeute unter Anwendung von chemischen Reizmitteln. Durch Benetzen der frischen Wunde mit geeigneten Chemikalien steigt die Ausbeute je Auriß etwa auf das Doppelte. Dadurch verbilligt sich der Arbeitslohn ganz wesentlich. Es steht zu hoffen, daß 1 kg Kiefern Balsam für etwa 18—20 Rpf. geliefert und ein erheblicher Teil des Bedarfes an Kolophonium und Terpentinöl aus deutschen Wäldern gewonnen werden kann.

Durch die Reizmittel (z. B. 25%ige Salzsäure) wird der Balsam selbst nicht verändert. Das aus dem Balsam gewonnene Kolophonium neigt allerdings zur Kristallisation, jedoch läßt sich dieser Übelstand beheben. — Ein Nachteil des aus Kiefern gewonnenen deutschen Terpentinöls, der aber von der Anwendung der Reizmittel unabhängig ist, besteht allerdings darin, daß sein Pinengehalt (besonders an α -Pinen) geringer ist als derjenige ausländischer Sorten. Der Siedepunkt von amerikanischem Terpentinöl liegt bei 153—196° (bis 163° 90%), von deutschem Terpentinöl aus Kiefern bei 160—200° (bis 163° 50%).

Dr. H. Pfanner, Chemnitz: „*Wachse oder wachsähnliche Stoffe als Bestandteile von Anstrichmaterialien.*“

In der Natur findet man überall da, wo es auf bestmögliche Schutzwirkung durch dünnste Schichten ankommt, Wachs-körper vor (Carnaubawachs). Dagegen müssen Balsame und Latices schon in dicken Schichten auftreten, um einen länger dauernden Schutz zu gewähren. Öle (Leinöl) dagegen spielen beim pflanzlichen Organismus überhaupt nicht die Rolle eines Schutzstoffs, sondern den eines Reservenährstoffs. Vergleichende Untersuchungen über die Verwitterungserscheinungen und Gewichtsverluste dünner Schichten von Latex, Fichtenbalsam, Leinöl, Holzöl, Natur- und synthetischen Wachsen bestätigten die größere Wetterfestigkeit der Wachsschichten. Leider sind die bekannten Wachs-körper infolge starker Kontraktion bei niedriger und Klebrigwerden bei höherer Temperatur keine Bindemittel für Pigmente. Allerdings sind in dieser Richtung schon einige hoffnungsvolle Ansätze zu verzeichnen, da in den Chlornaphthalinen⁶⁾ wachsartige Stoffe vorliegen, die eine geringe Kontraktion von nur etwa 2—4% gegen 14—18% bei Naturwachsen besitzen. — Die gute Schutzwirkung der

⁶⁾ Vgl. hierzu Strauß, Fortschritte in der Herstellung und Verwendung der Kunstwachse, diese Ztschr. 48, 279 [1935].

bekannten Wachskörper kann aber nutzbar gemacht werden durch Kombination mit den üblichen Filmbildnern. Bei wäßrigen Farbenbindemitteln (Stärke-, Leim-, Casein-Lösungen) gelingt dies ohne weiteres auf dem Wege der Emulsion. Bei öl- und lackartigen Bindemitteln bringt der Zusatz von Wachsen eine starke Trocknungsverzögerung mit sich, teils durch Retention der Lösungsmittel, teils durch Erschwerung des Sauerstoffzutritts. Auch Verdickung und Verschlechterung des Verlaufs wird bewirkt. Diese Nachteile können aber vermieden werden durch Auswahl geeigneter Wachs-kombinationen (Kristallisationsvermögen, Unlöslichkeit im Filmbildner) und Art der Kombination mit Öl (Suspension statt Schmelze). Solche Wachsöl- und Wachslack-Filme haben gegenüber wachsfreien Filmen folgende Vorteile: 1. Die Quellfähigkeit in Wasser wird beträchtlich vermindert (bei Leinöl auf etwa $\frac{1}{10}$). 2. Die Ausbildung der Lamellenstruktur pigmentierter Filme wird verhindert. 3. Es wird eine Regenerationswirkung erzeugt, d. h. bei höheren Temperaturen verschließen sich durch Verwitterung entstandene Poren durch den ausschwitzenden Wachskörper. Dies ist vielleicht von Wichtigkeit für die Lebensdauer von Fassaden- und Rostschutzanstrichen; außerdem ist eine Einsparung von Leinöl möglich.

Aussprache:

Droste, Leverkusen, fand im Gegensatz hierzu, daß Wachszusätze zu Leinölfarben, wie z. B. Paraffin, Ceresin, Karnaubawachs, Bienenwachs, Chlornaphthaline, die Wasseraufnahme gegenüber reinen Leinölanstrichen beträchtlich erhöhen. Die Ursache ist wahrscheinlich in einem längeren anfänglichen Weichbleiben des wachshaltigen Anstrichs zu suchen. Nicht parallel mit der höheren Wasseraufnahme geht die Wetterbeständigkeit von chlornaphthalinhaltigen Leinölanstrichen. Während Zusätze von Bienenwachs, Ceresin usw. zum Leinöl eine Haltbarkeitsverschlechterung bewirken, erhöhen Zusätze von Chlornaphthalinen die Haltbarkeit von Leinölanstrichen erheblich. Bei einer Verarbeitung von 15 bis 20 % Chlornaphthalin, gelöst in Leinöl, dürften kaum Bedenken bestehen, daß der Maler gesundheitlich geschädigt wird. — Scheifele, Heidelberg. — Kern, Oschatz/Sa.: 1. Auf welchem Werkstoff ist die vorgebrachte verminderte Haftfestigkeit festgestellt worden? — Vortr.: Es wurde die Haftfestigkeit von reinen Wachsschichten und von wachshaltigen Leinölfilmen auf doppelt dekapiertem Eisenblech, Zement, Putz und Holz beobachtet. Für die reinen Wachsschichten wurde mit wenigen Ausnahmen ungenügende Haftfestigkeit, besonders bei tieferen Temperaturen, beobachtet. In der Regel ist die Haftfestigkeit hier um so schlechter, je härter das betreffende Wachs ist. — 2. Wie beeinflußt der Wachszusatz die Haftfestigkeit von Leinölfilmen allein? Nach eigenen Beobachtungen wird die Haftfestigkeit durch Wachszusatz erhöht; ebenso gegenüber der Mischung von einem trocknenden Filmbildner in Mischung mit einem nicht-haftenden Nichttrockner, wie Paraffinöl. — Vortr.: Wachshaltige Leinölfilme zeigten hinsichtlich der Haftfestigkeit ebenfalls starke Temperaturabhängigkeit und ein sehr uneinheitliches Verhalten, das auch von der Wachskonzentration abhing. Eine klare Gesetzmäßigkeit ließ sich aus den erhaltenen Werten nicht herauschälen, aber sie machen es wahrscheinlich, daß die Wachszusätze die Haftfestigkeit von Leinölfilmen nicht oder nicht bedeutend verbessern, unter Umständen aber sogar wesentlich verschlechtern.

Dr. B. Scheifele, Heidelberg: „Anstrichstoffe für Sonderbeanspruchungen, insbesondere in der Landwirtschaft.“

Auf den Anstrichfilm kommen verschiedenartige Faktoren zur Einwirkung, und zwar Licht, Wärme, Kälte, Gase, Wasser und im Freien noch Regen, Schnee, Hagel, Eis und Salzlösungen. Bei Anstrichen im Freien werden diese Einflüsse zu der normalen Beanspruchung gerechnet. Eine Sonderbeanspruchung liegt erst dann vor, wenn einer der einwirkenden Faktoren in seiner Stärke die anderen Einflüsse überwiegt, wenn z. B. der Anstrichfilm mit oder ohne gleichzeitige Einwirkung der Atmosphärien solcher von Säuren, Alkalien oder von sonstigen aggressiven Stoffen ausgesetzt ist. Während die sog. abgekürzte Bewitterungsprüfung der Anstriche im Laboratorium meist keine der natürlichen Bewitterung gleichlaufenden Ergebnisse

zeitigt, ist bei Anstrichen für Sonderbeanspruchung die Möglichkeit einer zuverlässigen Kurzprüfung und damit der Lebensdauervorhersage gegeben. Die Art der Laboratoriumsprüfung soll einfach sein und von klaren Voraussetzungen ausgehen.

Bei Sonderbeanspruchung können auf den Anstrich zur Einwirkung kommen: vorwiegend chemisch angreifende Stoffe, wie Alkalien, Säuren und Salze; hauptsächlich physikalisch einwirkende Stoffe, wie Wasser, Fette, Mineralöle und Lösungsmittel; intensive Energieeinwirkungen (Hitze, Kälte, Elektrizität, mechanischer Schlag, Stoß, Abschürfung usw.) und tierische und pflanzliche Organismen.

Die Zahl der Anstrichstoffe für Sonderbeanspruchung beschränkte sich vor etwa einem Jahrzehnt noch auf sog. sodafeste Leinöl-Holzöl-Standölfarben, für einigermaßen säurebeständige Anstriche auf Asphalt, Wasserglas, Bitumen, härtbare und spröde Phenol-Aldehydharze vom Bakelittyp und für mäßig alkaliresistente Anstriche auf Cumaronharz und Damar. Die Materialbasis wurde seitdem erweitert durch modifizierte Phenol-Aldehydharze, ölbrennende Alkylphenolharze, härtbare und dabei elastische Phenolharze, zähe Alkyd- oder Ölglyptalharze, Cyclohexanon-, Harnstoff-Formaldehyd- und Polyacrylsäureharze sowie durch niedrigviscose Nitrocellulose, resistente Celluloseäther (Benzyl- und Äthylcellulose) und schließlich durch den säure- und alkalibeständigen Chlorkautschuk.

An Beispielen von Sonderbeanspruchung für Anstriche im landwirtschaftlichen Betrieb werden aufgeführt Spezialanstriche für Molkereien, Motorschlepper, Spritzlaugengefäße, Holzschutzmittel und -anstriche, hitze- und feuerbeständige Anstrichstoffe sowie Anstriche für Grünfuttersilos und unterirdische Konstruktionsteile.

Aussprache:

Wagner, Nürnberg: Ergebnisse von Kurzversuchen von 14 Tagen bis 3 Wochen mit bituminösen Siloanstrichen: bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen gut, bei höheren Temperaturen (50°) schlechter. Auf Anfrage antwortet Vortr., daß Vergleichsversuche zwischen Chlorkautschuk- und Bitumenanstrichen unter ganz gleichen Bedingungen im Gang sind. — Haager, Leverkusen.

Dr. F. A. Schwiete, Gernsheim/Rhein: „Über eine neue öl-, wachs- und harzfreie Anstrichtechnik.“

Die heutige schnelle Bauweise vor allem der Betonbauten verlangt Anstrichmaterialien, die, auf den baufeuchten Untergrund aufgebracht, fleckenreine und waschfeste Anstrichflächen von größter Widerstandsfähigkeit hinsichtlich Stoß- und Reibwirkung geben, die ferner absolut wisch- und seifenfest sind. Bekanntlich scheiden wegen ihrer Verseifbarkeit die auf Ölbasis aufgebauten Anstrichstoffe aus. Die auf Kunstharzbasis aufgebauten Emulsionsbinder haben selbst bei Verwendung an sich alkalifester Harze als Emulsoid die daran geknüpften großen Erwartungen nicht erfüllt. Das alte, früher bewährte Mittel, nämlich der Kalkanstrich, genügt aber den modernen Anforderungen hinsichtlich Wisch- und Waschfestigkeit nicht, man wählt ihn auch heute nicht mehr als provisorischen Anstrich, der nach dem Austrocknen des Untergrundes durch einen endgültigen, wertvollen Anstrich ersetzt wird.

In den letzten 5 Jahren wurde eine neue Anstrichtechnik entwickelt, die bereits ihre 5jährige Bewährungszeit bestanden hat. Das Anstrichmaterial ist ein plastischer Silicatmörtel, der streichfertig geliefert wird. Meist begnügt man sich mit der weißen Fläche, der Silicatmörtel kann aber auch mit wasserglasechten Farben durchfärbt werden. Die Anstriche sind mit dem Untergrund (Putz und Beton) chemisch gebunden und trocknen mit demselben aus. Sie können direkt auf den ausgeschalteten, nassen Beton und auf baufeuchten Putz aufgebracht werden, ohne daß Fleckenbildungen und Ausblühungen eintreten. An Musterplatten, auf denen die Anstriche in $\frac{1}{2}$ mm Stärke aufgebracht waren, wurde die große Härte und Stoßfestigkeit gezeigt, die Anstriche lassen sich mit dem Nagel nicht ritzen, sie sind gegen chemische Angriffe weitestgehend widerstandsfähig, von Alkalien und Säuren werden sie nicht angegriffen. Sie sind polierfähig.

Das neue Material wird verwandt als Außenanstrich und als dauerhafte Wandbekleidung stark beanspruchter öffent-

licher- und Industriebauten, Bürohäuser usw. Dem schaffenden Künstler ist dadurch ein Material zur Verfügung gestellt, das weitestgehend gestaltungsfähig ist, und mit dem sicher neue architektonische Wirkungen erzielt werden können.

Der Anstrich wird aus rein inländischen Rohstoffen hergestellt und ist nicht teurer als ein Ölanstrich.

Aussprache:

Chall, Oppau (Pfalz): Die Anstrichmasse wird vollkommen streichfertig geliefert; worauf beruht nun die Verfestigung des Anstrichs? Handelt es sich um ein einfaches Austrocknen? Vortr. bejaht die Frage. — Frick, Krefeld, trat den Ausführungen des Redners, daß die Emulsionsbindemittel, und speziell die auf Basis neuer Kunstharze hergestellten, nicht den an sie gestellten Erwartungen entsprochen hätten, entgegen und wies kurz auf die diversen Anstrich-techniken und die ganz speziellen Anwendungsgebiete derselben hin. Auf die Frage, welcher Art spezielle Anforderungen Vortr. an die Qualität der erwähnten Emulsionsbindemittel stelle und in welchen Punkten sie versagt hätten, hatte Vortr. keine positive Erwiderung. Redner kritisierte den Vortrag als eine reine Reklame für die alt bekannte Silicatechnik, was auf den Titel des angekündigten Vortrages nicht passe. — Haager, Leverkusen.

Besichtigung des Harzungswaldes Bärwalde und des Bernsteinwerkes Palmnicken.

Zu der von Dr. C. Plonait, Königsberg, vorbereiteten Besichtigungsfahrt am 5. Juli fanden sich 28 Teilnehmer ein. Die Fahrt ging zunächst nach dem Harzungswald Bärwalde, wo Prof. Dr. M. Hessenland das neue Verfahren der Harznutzung unter Anwendung chemischer Reizmittel (25 Vol. %ige HCl) praktisch vorführte. Die frischen Anrisse werden mit HCl besprüht und der ausfließende Balsam in Töpfchen aufgefangen. Die Fahrt ging dann über die alte Ordensburg Lochstedt am Steilufer des Frischen Haffs nach Palmnicken, wo in den Bernsteinwerken Vorkommen und Gewinnung von Bernstein den Teilnehmern an Modellen erläutert wurden. Die Rückfahrt erfolgte über Warnicken und Rauschen.

IX. Fachgruppe für Färberei- und Textilchemie.

Vorsitzender: Dr. E. Klahre, Langenbielau.

Sitzung am 4. Juli 1935 (48 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Vorsitzender: Dr. Klahre, Langenbielau; Stellvertretender Vorsitzender: Direktor Teufer, Berlin; Schriftführer: Dr. Götze, Wuppertal-Elberfeld; Kassierer: Dr. Gensel, Leverkusen; Beisitzer: Prof. Dr. Haller, Riehen b. Basel, Dr. Franz, Leipzig. Beitragsfestsetzung RM. 2.—.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Dr. Erwin Schmidt, Mannheim-Waldhof: „Streiflichter aus dem Gebiet der Zellstoff- und Papierfabrikation.“

Es wird zunächst gezeigt, wie alt die Kunst der Papierherstellung ist und wie durch den immer mehr gesteigerten Papierverbrauch an Stelle des alten Fasermaterials, wie Hanf, Baumwolle, Leinen u. a. neue Wege zur Erschließung reicherer und billigerer Faserquellen gesucht werden mußten, die schließlich im Holzschliff und im Zellstoff gefunden wurden. Es wird gezeigt, welche Holzsorten in Deutschland und in welcher Menge diese zur Verfügung stehen und wieweit es möglich ist, sich in Deutschland von dem heute noch sehr großen Import von Holz freizumachen. Ferner wird ein Überblick gegeben über die Verteilung der Zellstoff- und Papierindustrie über Deutschland hin. — Anschließend wird an zahlreichen Bildern das für Deutschland wichtigste Sulfitzellstoff-Kochverfahren in seinen einzelnen Stufen gezeigt, wobei insbesondere auch die volkswirtschaftlich so wichtige Verwertung der Sulfita-blaue für Sulfitsprit und Gerbextrakte, sowie neuerdings auch für Flammenschutzmittel aufgezeigt wird. Auch die Bedeutung des Sulfitzellstoffs für Kunstseide und Viscosekunstmassen wird erwähnt, sowie die Weiterverarbeitung des Zellstoffs für das wichtigste Anwendungsgebiet, das Papier, mit

einigen Bildern illustriert. Die Ausführungen werden abgeschlossen mit einem kurzen Überblick über die wirtschaftliche Bedeutung der Zellstoff- und Papierindustrie im Rahmen der deutschen Gesamtindustrie.

Dr. E. Brauer, Berlin: „Über die Herstellung von Kunstspinnfaser.“

Die Kunstspinnfaser, früher Stapelfaser genannt, ist eine auf chemischem Wege hergestellte, verspinnbare Faser, die, wie z. B. die Samenhaare der Baumwolle, eine beschränkte durchschnittliche Länge hat. Stofflich unterscheidet sie sich nicht von der Kunstseide, und die Spinnlösung wird auf dieselbe Weise hergestellt, wie es in der Kunstseiden-Industrie üblich ist. Bei weitem am wichtigsten ist das Viscoseverfahren, das vom Sulfit-Zellstoff ausgeht. Dieser Rohstoff wird in ausreichender Menge und Qualität in Deutschland hergestellt. Das dazu notwendige Holz wird zum Teil eingeführt, kann aber im Notfall den deutschen Wäldern entnommen werden. Gute Erfolge mit deutschem Buchenholz liegen bereits vor. Weil die Kunstspinnfaser im Wettbewerb steht mit der billigen Baumwolle, muß das Herstellungsverfahren so billig wie möglich gestaltet werden. Die Herstellung der Viscose braucht nicht in der bewährten alten Weise zu erfolgen, bei Neugründungen wird man vielmehr ein abgekürztes Verfahren einschlagen. Die Spinnmaschine für die Herstellung des Fadens, hervorgegangen aus der Kunstseidenmaschine, besitzt statt der Zentrifugen oder Spulen ein endloses Band, dem die Fäden von sämtlichen Spinnstellen zugeführt werden. Das so erzeugte Fadenseil wird entsäuert, entschweifelt, gebleicht und in genau gleiche Längen zerschnitten. Die Faser wird endlich bis auf einen Wassergehalt von 11 % getrocknet. Das Schneiden kann auch unmittelbar an der Spinnmaschine erfolgen oder auch nach dem Trocknen. Sämtliche Arbeitsvorgänge müssen möglichst kontinuierlich verlaufen. Zum Schlusse wird die Faser einem Öffner zugeführt und sogleich in Ballen verpackt.

Aussprache:

Heinisch, Dresden.

Dr. H. Fink, Wolfen: „Über spezifische chemische und physikalische Eigenschaften der Kunstspinnfaser.“

Als typische Vertreter der Kunstspinnfasern werden die Vistra-, Cuprama- und Acetatfaser mit den wichtigsten Naturfasern verglichen. Die ausführlichsten Messungen liegen bezüglich Festigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität vor, während für andere wichtige Eigenschaften wie Scherfestigkeit usw. noch keine Normen ausgebildet sind. Für eine Spinnfaser sind die unter den Begriff der Morphologie fallenden Eigenschaften wie Faserlänge, Querschnitt, Kräuselung, Spinnstruktur neben den Materialkonstanten von ausschlaggebender Wichtigkeit. In der Gleichmäßigkeit übertrifft die Kunstspinnfaser jede Naturfaser, ebenso in der Variationsmöglichkeit der meisten morphologischen Eigenschaften. Die Baumwollfaser ist fester als die genannten Kunstfasern, Vistra und Cuprama wesentlich fester als Wolle. Im Garn liegen die Verhältnisse für die Kunstfaser günstiger, weil ihre größere Gleichmäßigkeit eine bessere Ausnutzung der Materialkonstanten gestattet. In Dehnung und Elastizität ist die Kunstfaser der Baumwolle gleich oder überlegen, der Wolle unterlegen, am nächsten kommt ihr die Acetatfaser. Z. T. werden minder günstige Eigenschaften der Kunstfaser wieder durch günstige kompensiert. Eine getreue Kopie der Naturfaser ist nicht Aufgabe der Kunstfaserindustrie, da die Naturfaser ursprünglich für andere Aufgaben geschaffen ist, als sie die Textilindustrie stellt.

Aussprache:

Krüger, Berlin: Während die bisherigen Messungen über das Warmhaltungsvermögen verschiedener Textilfasern an Garnschichten oder an käuflichen Web- oder Strickwaren ausgeführt worden sind und daher nicht den tatsächlichen Verhältnissen beim Tragen entsprechen bzw. wegen der verschiedenen Gewebedicke und Gewebestruktur nicht vergleichbar sind, hat Redner erstmalig Messungen an gleichartigen Trikots aus Garnen gleicher Stärke durchgeführt. Die Trikots aus Wollstra (50 % Wolle, 50 % Vistra) und

Acelan stimmten mit Naturwolle in bezug auf das Warmhaltungsvermögen praktisch überein. Vistra ist Viscose deutlich überlegen. — Vortr.: Zur Anfrage von Heinisch, Dresden: Für die Baumwollspinnerei wird durchweg die feinste Vistra mit E. T. 1,4 genommen, auch bei größeren Baumwollen. Ob es vorteilhaft ist, in der Wollspinnerei die Vistra so viel feiner zu halten, daß sie den Kern des Fadens bildet, erscheint noch nicht sicher. — Zur Anfrage von Münch, Mannheim: Knitterfest präparierte Faser ist schon für die Spinnerei verwendet worden, die Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen. — Zur Anfrage von Krüger, Berlin: Auch Wolle verliert ihren „warmen“ Griff, wenn die Garne für bestimmte Zwecke sehr scharf gedreht werden. — Sommer, Berlin: Das Warmhaltungsvermögen von Textilien ist nach den Erfahrungen des Staatl. Materialprüfungsamts Berlin-Dahlem nicht von der Substanz des Faserstoffs abhängig, sondern eine Funktion des Porenvolumens und der Größe der Gewebeporen, also vorwiegend durch den technischen Aufbau des Gewebes bestimmt. In ruhender Luft ist nur das Gesamtporenvolumen des Gewebes maßgebend, in bewegter Luft auch die Größe der einzelnen Gewebeporen (bzw. ihre Luftdurchgängigkeit).

Dr. W. Seck, Berlin: „Über die Ausrüstung von Geweben aus Kunstspinnfasern und Mischgeweben daraus.“

Es wird zunächst auf die ausrüstungstechnische Heterogenität der Kunstspinnfaser hingewiesen. Es gibt keine spezifische Kunstspinnfaserausrüstung, sondern die Bestrebungen gehen dahin, den Charakter des Gewebes den Standardausrüstungen: Seide, Wolle, Baumwolle anzupassen. Die Tatsache, daß Kunstspinnfaser vorwiegend in Mischgespinsten bzw. zu Mischgeweben verarbeitet wird, trägt dazu bei. — Der Vortr. geht auf die Ausrüstungstechnik der 3 Gruppen ein, unter besonderem Hinweis auf die durch die Anwesenheit von Kunstspinnfaser erforderlichen speziellen Maßnahmen.

Aussprache:

Vortr.: Auf die Bemerkung von Klahre, Langenbielau/Schlesien: Je vorteilhafter die textiltechnischen Eigenschaften von Kunstspinnfasern im Gebrauch sind, um so weniger haben wir Ursache, deren Vorhandensein im Mischgewebe ausrüstungstechnisch zu verdecken.

C. R. Merten, Krefeld: „Vorbehandlung und Ausrüstung von Vistra und Kunstfasern allein und in Verbindung mit anderen Fasern“.

Der erste Teil des Vortrages behandelt Gewebe aus Vistrafaser. Vorbereitung und Entschlichtung, das Bleichen und Färben und die Nachbehandlung werden eingehend besprochen. Anschließend kurze Angabe der dazu erforderlichen Apparaturen. Der zweite Teil behandelt Kunstspinnfasern in Verbindung mit den anderen vegetabilischen und tierischen Fasern und Kunstseiden. Vortr. berichtet von den Einwirkungen und Erfolgen durch Anwendung gewisser Arbeitsmethoden bei der Vorbereitung, Bleicherei, Druckerei und Appretur dieser Gewebe.

Dr. H. Münch, Mannheim: „Beiträge zur Struktur des Seidenfibroins“. (Nach Arbeiten von Dr. O. Ambros, Dr. A. Nies-Harteneck und Dr. C. Schöller 1928—1929.)

Ausgangspunkt der Arbeiten war ein textiltechnisches Ziel, nämlich die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Entbastung von Mischgeweben aus realer Seide und alkaliempfindlichen Fasern. Als besonders geeignet hierfür erwies sich aktiviertes Papain. Es wurden neue, für die Anwendbarkeit in der Praxis geeignete Aktivatoren für Papain gefunden, und zwar Natriumthiosulfat und Natriumhydrosulfid. Aktiviertes Papain ist streng spezifisch auf den Abbau des Sericins der Rohseide eingestellt und greift Fibroin nicht an; dieser Befund wurde durch Reißfestigkeitsmessungen bestätigt und dazu verwandt, den Übergang des Drüseninhaltes von *bombyx mori* zum Rohseidenfaden enzymanalytisch zu verfolgen. Der Drüseninhalt, der als Sol in Wasser löslich ist, konnte leicht durch Papaincyanhydrin gespalten werden. Ebenso erwies sich die Alkoholfällung des Sols zu 79% und die Essigsäurefällung

zu 85% als spaltbar. Im Gegensatz hierzu ist Rohseide nur entsprechend dem Sericinanteil, d. h. zu 25—30% hydrolysierbar. Ähnlich hohe Spaltbarkeit zeigten getrocknete Drüsen, die bis zu 98% durch Papaincyanhydrin abgebaut wurden. Entfernt man von getrockneten Drüsen durch Alkalibehandlung das Sericin, so erhält man den Fibroinkern der Drüse, der sich zu 87% als spaltbar erwies. In den meisten Fällen waren Drüsenpräparate mit stark ausgeprägter Faserstruktur (Röntgendiagramm) schwer spaltbar durch Papaincyanhydrin. Wurde eine Drüse nur schwach ausgezogen (Silkworm), so wurde sie zu 79% gespalten. Das Faserdiagramm dieses Präparats war schwächer ausgeprägt als das einer Drüse, die unter starker Dehnung ausgezogen und zu 43% spaltbar war. Frisch gesponnene Kokons sind zu 75% spaltbar; nach einer Woche sinkt die Hydrolysierbarkeit auf 55% und nach einem Jahr auf 47%. Seidenfibroin, das in Phosphorsäure oder Chlorcalcium gelöst und zu Fäden versponnen worden war, verhielt sich anders: es war zu rund 80% spaltbar, ganz gleich ob Material mit oder ohne Faserstruktur vorlag. Spaltungsversuche mit aktiviertem und nichtaktiviertem Trypsin ergaben den Parallelismus zwischen Faserstruktur und Enzymresistenz nicht. Auch bei anderen Substanzen (Viscose, Kollagen) wird das strukturlose Material leichter enzymatisch gespalten.

Aussprache:

Wagner, Krefeld: 1. Das Verhalten der Substanz in der Seidenraupe ändert sich vom 1. Tage der Auffüllung bis zur Spinnreife. Durch verschiedenes Verhalten gegenüber Farbstoff besonderer Art und auch gegenüber bestimmten Lösungsmitteln ist das nachweisbar. Sind die Versuche auch an den verschiedenen Stadien der Seidenraupe gemacht? — Vortr.: Nein, nur mit spinnreifen Raupen. — 2. Durch Aufzucht der Seidenraupe in stark sauerstoffangereicherter Luft während der Auffüllungszeit läßt sich ebenfalls ein Einfluß erzielen. Das Verhältnis von Sericin zu Fibroin wird stark zugunsten des Fibroins verschoben. Ist der Einfluß untersucht worden? — Vortr.: Nein. — 3. Wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, daß die Fibroinsubstanz im Sinne der Röntgenanalyse kein einheitliches Material darstellt? — Vortr.: Nein; es ist allerdings auch schwierig, wie aus dem Beispiel des Caseins hervorgeht, aus der leichten enzymatischen Hydrolysierbarkeit irgendwelche Schlüsse auf die Einheitlichkeit des Materials zu ziehen. — 4. Haben Sie bei Ihren Untersuchungen Beweise für eine Fibrillarstruktur (Kittsubstanz usw.) gefunden? — Vortr.: Nein; Versuche in dieser Richtung sind nicht angestellt worden.

X. Fachgruppe für Photochemie und photographische Chemie:

Vorsitzender: Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig.

Sitzung am 4. Juli 1935 (50 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. H. Kautsky, Heidelberg: „Chlorophyll-Fluoreszenz und Kohlensäureassimilation“.⁽¹⁾

Aussprache:

Jacoby: Müßte der mit einer gewissen Energie beladene Sauerstoff, im Vortrag O_2^* genannt, nicht länger beständig sein? — Vortr.: Es ist eine gewisse Stabilisierung vorhanden durch komplexe Bindung an das koordinativ 6 wertige Zentralatom (Mg). Im freien Zustand ist das O_2^* -Molekül nur einige Sekunden beständig. — Eggert, Leipzig: Wie ist die Energiebilanz des Assimilationsvorgangs? — Vortr.: Theoretisch etwa 3—4 hv.

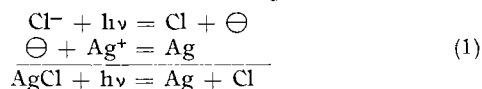
Prof. Dr. J. Eggert, Leipzig: „Vergleich der Reaktionsmechanismen phototechnischer Vorgänge.“⁽²⁾

Es werden die wichtigsten Reaktionen behandelt, die für phototechnische Zwecke in Betracht kommen. Der bekannteste Prozeß ist die Photolyse von in Gelatine verteiltem Halogen-

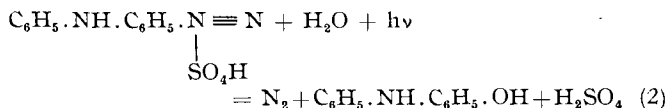
¹⁾ Bereits referiert diese Ztschr. 48, 329 [1935]; vgl. auch Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1762 [1932].

²⁾ Vgl. auch Eggert, Z. techn. Physik 15, 436 [1934].

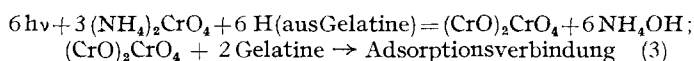
silber, die z. B. für Chlorsilber nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$\text{Cl}^- + \text{h}\nu = \text{Cl} + \ominus$$


Bei der Diazotypie, die dem Ozalidverfahren zugrunde liegt, verwendet man lichtempfindliche Diazonium-Salze, die in feuchtem Ammoniakgas mit einer in der Schicht bereits vorhandenen zweiten Komponente zu einem Azofarbstoff gekuppelt werden können; an den Stellen, an denen die Diazoverbindung durch Licht zerstört worden ist, ist diese Kuppelfähigkeit verloren gegangen. Es entsteht also nur an den unbelichteten Stellen eine Färbung, d. h. es handelt sich um ein Positiv-Verfahren. Ein Beispiel für einen solchen Vorgang liefert die Gleichung:



Ein dritter wichtiger phototechnischer Prozeß geht von der Chromatgelatine aus; man benutzt hier die verminderte Quellfähigkeit oder die verringerte Löslichkeit der im Licht entstehenden Adsorptionsverbindung aus Gelatine und dreiwertigem Chrom, um Anfärbungsunterschieden mit wasserlöslichen oder Pigment-Farbstoffen zu erzeugen (Quell- oder Auswaschreliefs für Druck-, Pigment-, Ätz-Verfahren u. ä.). Dieser Vorgang geht nach folgender Reaktionsgleichung vor sich:



Es wird gezeigt, daß die Quantenausbeute in allen Fällen praktisch gleich 1 ist bzw. in derselben Größenordnung liegt. Bei den unter (2) und (3) angeführten Prozessen wird das durch die photochemische Zersetzung gebildete Produkt direkt zur Bildgebung verwandt, während bei dem Prozeß (1) dies nur im Falle des Chlorsilbers (Auskopierpapiere) zutrifft; bei Bromsilbergelatine wird zur praktischen Auswertung stets ein Entwicklungsprozeß angeschlossen, wodurch die Lichtwirkung um ein Vielfaches erhöht wird. Es werden schließlich die Schwärzungskurven einiger phototechnischer Schichten angegeben, aus denen die nach den genannten verschiedenen Verfahren erzielbaren photographischen Wirkungen ersichtlich sind, und einige Belegbeispiele vorgeführt.

Aussprache:

Kautsky, Heidelberg: Kann man sich den Härtungsprozeß der Gelatine durch Chrom nicht so vorstellen, daß die Gelatinemoleküle in Form von Fäden gefällt werden und daß diese dann eine Verknüpfung erfahren ähnlich einem Vernetzungsprozeß? — Vortr.: Die angedeutete Möglichkeit besteht; jedoch ist Genaueres nicht bekannt.

Dr. E. Mankenberg, Wiesbaden: „Die photographischen Eigenschaften des Ozaphanfilms.“

Der in den letzten Jahren auf dem Markt erschienene Ozaphanfilm besteht aus Cellophan, in das ein Bild aus Azofarbstoffen eingebettet ist. Er ist ein silberloser Film. Die Empfindlichkeit des Films ist gering und liegt in der Größenordnung der Auskopieremulsionen. Dies ist nur für den Fabrikanten, nicht für den Verbraucher von Bedeutung. Direkte Aufnahmen in der Kamera sind nicht möglich; für Kopierzwecke bietet der Ozaphanfilm dagegen manche Vorteile. Im Gegensatz zu den Silberemulsionen ist die Gradationskurve positiv (Ausbleich-, nicht Schwärzungskurve). Infolge der Präzision der Gradationskurve ist der Ozaphanfilm zur Wiedergabe feinsten Helligkeitsdetails befähigt. Das Auflösungsvermögen ist infolge der Kornlosigkeit (Farbstoffe!) ganz erheblich größer als bei den üblichen Silberfilmen. Die Schärfe jeder Kopie ist abhängig von den Kopierbedingungen (Kontaktgüte, Dicke des Films, Apertur der Kopierbeleuchtung). Im Endeffekt hält die größere Schärfe des Silberfilms dem großen Auflösungsvermögen des Ozaphans etwa die Waage (an Lichtbildern und Filmvorführungen werden diese Eigentümlichkeiten gezeigt). Die geringe Empfind-

lichkeit des Films erfordert besondere Kopiervorrichtungen, welche eine sehr große Anzahl von Einzelbildern gleichzeitig belichten. Aus diesem Grunde wird die Perforierung des Films nach dem Kopieren auf Spezialmaschinen vorgenommen. Die Entwicklung des Films geschieht ähnlich wie beim Ozalidpapier auf trockenem Wege mit Ammoniak.

Aussprache:

Buss, Berlin: Wie verhält sich der Ozaphanfilm in den einzelnen Verarbeitungsprozessen (Sensibilisierung, Trocknung, Entwicklung) bez. der Schrumpfung? — Vortr.: Diese ist normal und hält sich in den üblichen Toleranzen auch für Tropenbedingungen. — Gentsch, Prag: Kann man Ozaphanfilm kleben? — Vortr.: Ja, nach vorheriger Entfernung der oberen Lackschicht ist das ohne weiteres, z. B. mit Gelatineleim, möglich.

Priv.-Doz. Dr. R. Hilsch, Göttingen: „Bericht über neuere Untersuchungen über photochemische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen.“

In der Einleitung wird eine Abgrenzung der photochemischen Untersuchungen in den Alkalihalogenidkristallen gegenüber den photographischen Untersuchungen mit anschließender Entwicklung gegeben. Es folgt ein kurzer Bericht über die ersten photochemischen Untersuchungen an Alkalihalogeniden mit einer noch undefinierten Lichtabsorption in dem Ausläufer der ultravioletten Eigenabsorptionsbanden. Diese Unsicherheit über die wirksame Lichtabsorption ist inzwischen behoben worden. Es sind für Alkalihalogenide zwei „Sensibilisierungsverfahren“ entwickelt worden, d. h. man hat in diese Kristalle Atome derart einbauen können, daß sie als wirksame Elektronenquellen dienen können. An solchen sensibilisierten Kristallen wird der Einfluß der Temperatur auf die photochemische Ausbeute für den Fall des Kaliumbromids ausgiebig untersucht. Die Ausbeute steigt bei etwa -100° von unmeßbar kleinen Werten bis zum vollen Quantenäquivalent bei etwa 500° . Das Reaktionsprodukt besteht im gesamten Temperaturintervall aus den heute allgemein bekannten „Farbzentren“. Im Bereich tiefer Temperatur reicht ihre zeitliche Stabilität für eine optische Mengenbestimmung, oberhalb von 400° ist die Lebensdauer sehr kurz. Dort wird ein neues elektrisches Beobachtungsverfahren angewendet. Zwischen 150° und 400° bleibt eine Lücke in den Beobachtungen. In diesem Temperaturbereich flocken die Farbzentren in kürzester Zeit zu Kolloiden zusammen, und damit nähert man sich wieder den Verhältnissen, die stets bei den Silbersalzen vorliegen. Die Übertragung dieser an Alkalihalogenidkristallen gewonnenen Ergebnisse auf die Silbersalze ist in Göttingen schon vor fünf Jahren in Angriff genommen, aber seither nicht gefördert worden. Doch ist das Thema inzwischen wieder aufgenommen worden. Es besteht Aussicht, in absehbarer Zeit die Verbindung dieser beiden Gebiete herzustellen.

Aussprache:

Kautsky, Heidelberg: 1. Wie ist der Vorgang der Flockung? — Vortr.: Es findet eine Elektronenverschiebung von K-Atom zu K-Atom statt; durch eine Häufung der Elektronen entsteht das Kolloid mit der blauen Farbe. — 2. Könnten im KBr nicht auch Br-Atome frei werden? — Vortr.: Nein; das ist nur der Fall bei der Beschießung mit Elektronen. — Eggert, Leipzig: Wieviel Teilchen flocken an einem Atom zusammen? — Vortr.: Etwa 10—20; es ist sogar eine gewisse Willkürlichkeit bei der Kolloidbildung möglich.

XI. Fachgruppe für Wirtschaftskemie und Allgemeine Chemische Technologie.

Vorsitzender: Dr. R. Koetschau, Hamburg.

Sitzung am 4. Juli 1935 (etwa 50 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Zuwahl von Prof. Dr. Henglein, Karlsruhe, in den Fachgruppenvorstand als Verbindungsmann zur DECHEMA, andererseits von Dr. Koetschau. Beitragsfestsetzung: Jahresbeitrag 1,— RM.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. R. Koetschau, Hamburg: „Wirtschaftskemie und Allgemeine Chemische Technologie als Arbeitsgebiet einer Fachgruppe des V. d. Ch.“

Die bisherige „Fachgruppe für Unterrichtsfragen und Wirtschaftskemie“ wurde auf der vorjährigen Hauptversammlung des V. d. Ch. in Köln umgewandelt in die „Fachgruppe für Wirtschaftskemie und Allgemeine Chemische Technologie“. Die Unterrichtsfragen werden jetzt von einer besonderen Stelle bearbeitet. Die Führung der umgegründeten Fachgruppe übernahm der Vortr., der auf der nunmehrigen ersten Tagung über das Arbeitsprogramm berichtete, das bereits in einer engeren Vorstandssitzung in Hamburg am 8. September 1934 eingehend besprochen worden war¹⁾. Es ist ein Doppelprogramm und betrifft die Wirtschaftskemie sowie die Allgemeine Chemische Technologie.

Während sich andere Fachgruppen vorwiegend auf Sondergebieten betätigen, sollen hier allgemeinere Fragen bearbeitet werden, die sich in der Allgemeinen Chemischen Technologie auf chemisch-technische Verfahrensweisen und Rationalisierungsprobleme erstrecken. Im Sinne der Bestrebungen von C. Kippenberger, H. H. Franck, G. Agde, H. Hoppmann u. a. soll so eine Systematik der Chemischen Technologie entwickelt werden, die, ohne sich in die Beschreibung von Einzelfabrikationen zu verlieren, an Hand konkreter Beispiele universell gerichtete Überblicke gibt. Die Betrachtung der rationellen Gestaltung der chemisch-technischen Güterproduktion führt in den Bereich der chemisch-technischen Ökonomik mit ihrer Fülle von Aufgaben, die sich nicht zuletzt auch auf das chemische Apparatewesen erstrecken. Hierbei wird in enger Fühlung mit der DecHEMA vorgegangen werden, mit der auch eine Verbindung der Vorstände eingeleitet ist.

Das Grenzgebiet der systematischen chemischen Technologie zur Wirtschaftswissenschaft zu bearbeiten, ist Sache der eigentlichen Wirtschaftskemie, die den besonderen Forschungsgegenstand der anderen Fachgruppen in neuartiger Beleuchtung ergänzt. Seit Jahren erhebt die Wirtschaftskemie den Anspruch einer selbständigen Disziplin, der in Deutschland durch H. Kretzschmar, A. Sulfrian und R. Koetschau in erster Linie vertreten wird. Die Fachgruppe bietet ein Arbeitsfeld zur Behandlung technologisch-chemischer Probleme in Beziehung zur Wirtschaft und wirtschaftswissenschaftlicher Fragen in Beziehung zur chemischen Technologie. Die nationale Rohstoffversorgung wird dabei Leitgedanke sein; jedoch stets im Hinblick auf das genannte Grenzgebiet, während rein wirtschaftswissenschaftliche Fragen nicht zur Debatte stehen. Der Vortr. verweist auf wirtschaftschemische Veröffentlichungen des Auslandes. Diese, z. B. in Frankreich L. M. Bernards Buch „La chimie économique“, unterstreichen die Aufgabe einer Fachgruppe des V. d. Ch., den zahlreichen Spezialisten als ein Bindeglied zu dienen, das durch die großen gemeinsamen Gesichtspunkte der Wirtschaftskemie und der Allgemeinen Chemischen Technologie gegeben ist.

Aussprache:

Henglein, Karlsruhe: In Karlsruhe wird in der Vorlesung über „Chemische Technik“ die Wirtschaftskemie eingehend behandelt, da die Studierenden sich stark dafür interessieren. Da Deutschland der Gebende auf dem Gebiet ist, müssen wir doch im Interesse unserer Ausfuhr vorsichtig sein, und wir werden zweckmäßig vor allem die Vorgänge in der ausländischen Wirtschaftskemie betrachten. — Vortr.

stimmt grundsätzlich den geäußerten Bedenken zu und glaubt, daß es dem persönlichen Takt des Chemikers gelingen wird, die durch die nationalen Interessen gebotenen Grenzen innezuhalten.

Priv.-Doz. Dr. A. Sulfrian, Aachen: „Die Stellung des Lehrgebietes Wirtschaftskemie in der chemischen Disziplin.“

Die Tätigkeit des Chemikers liegt auf zwei ursächlich auf engste miteinander verbundenen Gebieten, dem der wissenschaftlichen Forschung und dem der technischen Produktion.

Die akademische Ausbildung des Chemikers erfolgt aber ausschließlich an den Stätten der wissenschaftlichen Forschung. Aus natürlichen Gründen war damit eine Abstellung der Ausbildung auf reine Wissenschaft zwangsläufig verbunden, nahezu so einseitig, als erschöpfe sich reine Wissenschaft nur im Selbstzweck.

Einwendungen dagegen wurden mit der Verpflichtung zur Ehrfurcht vor historisch Gewordenem und historisch Bewährtem bekämpft und abgetan. Unter der nationalsozialistischen Wirtschaftsführung hat sich diese Einstellung geändert, da die nationalwirtschaftliche Bedeutung des Chemikers in der technischen Produktion liegt.

Als Gegenpol zur wissenschaftlich-chemischen Forschung steht nicht minder beachtlich die technisch-chemische Produktion, die daher beide, Forschung wie Produktion, gleichwertig der chemischen Disziplin zugehören.

Die wissenschaftliche Bearbeitung produktionstechnischer und produktionswirtschaftlicher Aufgaben ist die Zielsetzung des Lehrgebietes Wirtschaftskemie. Sie erweitert den Ausbildungsbereich des Chemikers um den produktionsbetonten Arbeitskreis der chemischen Disziplin.

Vortr. teilt den Arbeitsbereich der chemischen Disziplin in drei sich überschneidende, vor allen Dingen sich wechselseitig immens befruchtende und dadurch als zusammengehörig sich ausweisende Arbeitskreise. Es sind dies:

1. der funktionsbetonte Arbeitskreis, dem die Reine Chemie bzw. Angewandte Chemie (rein kausal bzw. kausal mit finalem Einschlag orientiert) angehören;
2. der reaktionsbetonte Arbeitskreis mit den Lehrgebieten Chemische Technologie (nach technologischer) und Technische Chemie (nach technischer Finalität orientiert); und
3. der produktionsbetonte Arbeitskreis. Zu diesem gehört die Wirtschaftskemie (rein produktionsbetont und nach wirtschaftlicher Finalität orientiert), welche die technische Rationalität der Produktion bezüglich sachlicher Ergiebigkeit (= Leistungswuchst) sowie zahlenmäßig errechenbarem Erfolg (= Wirtschaftlichkeit) berücksichtigt und dabei methodologisch durch Ausrichten nach statistischen und mathematischen Prinzipien bzw. organisatorisch bezüglich des technischen Ablaufes der Produktion wie der betriebswirtschaftlichen Faktoren vorgeht. Ferner gehört zu diesem Arbeitskreise die Chemiewirtschaft, welche, rein unternehmensbetont, nach dem Erfolgswert des Produktionsgutes im Rahmen der Wirtschaft orientiert ist.

Dr. H. W. Hoppmann, Leuna: „Zur Systematik der Chemischen Technologie“²⁾.

Für den Gesamtüberblick über das Tatsachen- und Erkenntnismaterial innerhalb der Chemischen Technologie ist es zweckvoll, die folgende Dreiteilung einzuführen: a) die stoffliche oder konsumptive, b) die verfahrensgemäße oder operative und c) die apparativ-konstruktive Seite.

Zu a) Um allen Schwierigkeiten einer systematischen Gliederung der stofflichen Seite zu begegnen, kann man durch Einteilung nach der Ziel- und Zwecksetzung des jeweiligen chemisch-technischen Produktionszweiges wieder eine Dreiteilung einführen:

1. Optimale chemische Ausnutzung einer Stoffquelle gleich welcher Art. Eine Freiheit in stofflicher und standortlicher Hinsicht existiert nicht.

²⁾ Vgl. hierzu auch Hoppmann, „Die rationelle Gestaltung der chemisch-technischen Produktion“, Verlag Chemie, Berlin 1934.

¹⁾ Diese Ztschr. 47, 836 [1934].

2. Produktion eindeutig definierter chemischer Stoffe. Eine Freiheit in stofflicher Beziehung besteht in der Hinsicht, daß die Ausgangsstoffe nur die Elemente des Fertigproduktes zu enthalten brauchen, gleich in welcher Bildungsform.
3. Produktion chemischer Stoffe mit bestimmten Eigenschaften ohne Festlegung der chemischen Natur. Es besteht in stofflicher Hinsicht Freiheit in jeder Richtung.

Hierdurch werden zwar Betriebsgruppen und Fabriktionen geschieden, die man bisher als zusammengehörig zu betrachten gewohnt ist. Das neue Schema hat aber den technologischen Vorteil, daß es außer der allgemeinen Zuordnungsmöglichkeit zugleich wichtige wirtschaftschemische Grundprinzipien herausstellen gestattet, z. B. die Fragen des Standortes, die Freiheiten in der Wahl der Ausgangsstoffe und Hilfsmaterialien, die Fragen der stofflichen Koppelung, den Anfall der Haupt- und Nebenprodukte.

Zu b) Die systematische Gliederung der verfahrensgemäßen, operativen Seite hat die bisher weiteste Durchbildung erfahren. Hiernach sind zu unterscheiden, die Verfahren der Materialbewegung, die Verfahren der Materialumsetzung mechanisch-physikalischer Art und die Verfahren rein chemischer Natur, gegliedert nach ihrem grundsätzlich gleichen technologischen Charakter im Sinne der Verfahrenstypen nach H. H. Franck.

Zu c) Bei der Unterscheidung nach grundsätzlich gleichen Arbeitsoperationen ergibt sich in logischer Weiterentwicklung die Möglichkeit einer Systematisierung der gesamten chemischen Apparaturen. Eine Systematik der eigentlichen chemischen Reaktionsapparate ist möglich bei einer Unterteilung vom energetischen Standpunkt. Für die Gesamtheit der Reaktionen mit Änderung der Wärmeenergie läßt sich unter Benutzung des Schemas von W. J. Müller die Gesamtheit der chemischen Reaktionsapparate zwanglos systematisch einordnen.

Aussprache:

Franck, Berlin, hebt hervor, daß in der vorgelegten Systematik zum ersten Male die Betrachtung sich über den rein chemisch-technischen Gesichtspunkt erhebt, da nämlich die chemische Technik nicht nur eine rein naturwissenschaftliche Angelegenheit ist, sondern in das Gebiet der Kulturwissenschaften übergreift. Diese Tatsache ist bewiesen durch die wechselnde Zwecksetzung chemischer Gütererzeugung in Abhängigkeit von der kulturellen, soziologischen und nationalpolitischen Lage der chemischen Industrien. Die methodische Betrachtung nach grundsätzlich gleichen Arbeitsprinzipien wird sich in ihrer Übertragung auf die apparativen Fragen fruchtbar auswirken. — Henglein, Karlsruhe, stimmt der systematischen Gliederung zu, weil sie aus der Wirklichkeit der Chemiewirtschaft abgeleitet ist — in Karlsruhe wird die chemische Technologie nach ganz ähnlichen Grundsätzen vorgebracht —, will aber im Rahmen einer chemischen Technologie innerhalb der vom Vortr. herausgeschälten Hauptstufe nur die Reaktionen mit Änderung der Molekelart behandelt wissen, faßt also didaktisch damit nur die Stoffumwandlung ins Auge. Gegen diese Auffassung werden jedoch von anderer Seite Bedenken erhoben, weil damit unter Umständen wichtige chemisch-technische Industriezweige keine Berücksichtigung finden würden, z. B. Zuckerindustrie, Lackindustrie usw. Das dargebotene Schema ist jedoch so beweglich, daß diesen mehr aus Zweckmäßigkeit vorgebrachten Vorschlägen Rechnung getragen werden kann. — Müller, Wien, stellt in seinen Vorlesungen aus pädagogisch-didaktischen Gründen die Reaktionsvorgänge an den Anfang und entwickelt daraus den chemisch-technischen Ablauf. M. erhofft aus den vorgebrachten Anregungen einen praktischen Gewinn für die Ausgestaltung der chemischen Technologie an den deutschen Universitäten und Hochschulen, wo sich im Gegensatz zu den österreichischen Verhältnissen ein erheblicher Niveauunterschied zeigt. — Fuchs, Darmstadt, unterstreicht die Anregung des Vortr., daß die zeichnerische Wiedergabe von Apparaturen in Patentschriften, Lehrbüchern, Aufsätzen usw. in ähnlich klarer, schematischer Ausgestaltung erfolgen möge wie z. B. auf dem Gebiete der Elektrotechnik. — Franck erklärt, daß auch die DECHEMA in diesem Sinne wirkt, und daß in dieser Richtung bereits ein erfreulicher Fortschritt zu verzeichnen ist. — Koetschau, Berlin: Schlußwort.

Dr. Th. Temme, Berlin: „Die wirtschaftstechnologische Bedeutung des Bitumens für die deutsche Industrie.“

Deutschlands Bedarf an Bitumen wird heute fast vollständig im eigenen Land erzeugt, und zwar durch die bei der Verarbeitung in- und ausländischer Rohöle anfallenden Mengen.

Während noch vor 1929 der größte Teil des deutschen Bedarfs an Bitumen eingeführt werden mußte, bewegte sich der Anteil der jährlichen deutschen Ausfuhr im Durchschnitt der letzten 3 Jahre um etwa 140 000 t.

Durch die Röhrendestillationsmethode wird das Bitumen unversehrt in seinen ursprünglichen Eigenschaften gewonnen. Für den Straßenbau, der einer der Hauptabnehmer des Bitumens ist, verwendet man die normalen dampfdestillierten Produkte. Für Spezialzwecke, z. B. für die Lack-, Kabel- und Gummi-Industrie kommen die sogenannten geblasenen Bitumenqualitäten zur Verwendung. Neben dem Straßenbau sind Hoch-, Tief-, Brücken-, Tunnel-, Kanal- und Wasserbau weitere Großabnehmer von Bitumen. Im Hausbau wird es in allen Teilen des Gebäudes verwandt, im Grundmauerbau für die Isolierung gegen eindringende Bodenfeuchtigkeit, in den höheren Teilen des Hauses als wasserundurchlässiger Belag. In einem Spezialgebiet der neueren Bautechnik, der Herstellung von Dämmstoffen, dient Bitumen als bindendes Mittel für die übrigen Bauteile. Schließlich wird Bitumen für korrosionsschützende Überzüge verwandt, insbesondere in der Röhrenindustrie.

Die Bitumenindustrie ist für die meisten Zwecke der industriellen Anwendung des Bitumens nicht die direkte Materiallieferantin, sondern nur die vorgelagerte Rohstoffindustrie. Die Spezialerzeugnisse werden von einer Reihe von Fabriken im Weiterverarbeitungsverfahren des Bitumens hergestellt. Die Dachpappenindustrie z. B. verarbeitet jährlich weit über 50 000 t Bitumen.

Die rostschützende Eigenschaft des Bitumens nutzt auch die Kabel-Industrie für die Herstellung von Isolier-Überzügen und Schutzummantelungen der Kabel aus.

Besonders wichtig ist in neuester Zeit die Verwendung des Bitumens als Weichmachungs- und Streckmittel in der Kautschuk-Industrie geworden. Untersuchungen haben erwiesen, daß fast bis 20% Bitumen zugesetzt werden können, ohne daß die elastischen Eigenschaften des Vulkanisats davon beeinflußt werden. Von den Bitumensorten haben sich insbesondere die geblasenen Qualitäten für diesen Zweck bewährt.

Dr. F. Evers, Berlin-Siemensstadt: „Alterungsprüfungen an Isolierölen in wirtschaftlicher Bedeutung.“ (Verlesen von Dr. Koetschau.)

Vortr. erläutert den wirtschaftstechnologischen Begriff des „Alterungsgrades“ von Isolierölen. Die mit dem Öl gefüllten elektrotechnischen Apparate müssen unter allen Umständen ihren Dienst versehen, z. B. müssen Schalter und Transformatoren unter schwersten Bedingungen, wie Blitzschlag, tiefe Kältegrade, dauernd betriebsbereit bleiben. Hieraus ergibt sich die große wirtschaftliche Bedeutung einwandfreier Alterungsprüfungen von Isolierölen.

XII. Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Stellvertretender Vorsitzender: Dr. A. Ullrich, Berlin.

(Dr. Spieß nicht anwesend).

Sitzung am 5. Juli 1935.

Wissenschaftliche Sitzung:

Patentanwalt Dr. A. Ullrich, Berlin, Mitglied der Akademie für Deutsches Recht: „Die Vorschläge des Ausschusses für gewerblichen Rechtsschutz der Akademie für Deutsches Recht zur Neugestaltung des Patent- und Gebrauchsmustergesetzes.“

An Hand des Berichtes des Vorsitzenden des Ausschusses (Geheimrat Duisberg) werden die wichtigsten Punkte besprochen.

1. Wegen der Schwierigkeiten, die bei der Errichtung von aus Technikern und Juristen zusammengesetzten Kammern und Senaten bei den ordentlichen Gerichten entstehen, setzt sich Vortr. für die Überweisung der Abhängigkeits- und Feststellungsklagen und Nichtigkeits- und Lizenzklagen in allen Instanzen an das Reichspatentamt ein. 2. Das Patentamt hat schon bei der Erteilung eines Patents im Anspruch nicht nur

den Gegenstand der Erfindung festzustellen, sondern soweit wie möglich auch die Grenzen des Schutzbereichs des Patents zu ziehen, so daß der Erfindungsgedanke, der dem Schutzrecht zugrunde liegt, sich ohne weiteres leicht aus diesem Anspruch erkennen läßt. 3. Bei der Frage nach der Schutzfähigkeit eines Kombinationselementes als auch bei der des selbständigen Schutzes eines Unteranspruchs sollte nach Ansicht des Vortr. bereits im Prüfungsverfahren der Anmelder zu einer eindeutigen Erklärung gezwungen werden. 4. Im Interesse der Rechtspflege ist sowohl die letzte Instanz in Verletzungsstreitigkeiten als auch in Nichtigkeitsklagen in die Hand ein und desselben Senats zu legen. Dem könnte, nach Ansicht des Vortr., durch die Zuweisung der Feststellungs- und Abhängigkeitsklagen und der Nichtigkeitsklagen in letzter Instanz an das Patentamt Rechnung getragen werden. 5. Im Interesse einer einwandfreien Rechtsprechung schlägt der Ausschuß der Akademie vor, die Präklusivfrist abzuschaffen. 6. Angestelltererfindung. 7. Schließlich hat sich der Ausschuß für die Drucklegung der bekanntgemachten Anmeldungen und 8. für die Zubilligung des Armenrechts an den Kläger in Nichtigkeitsklagen unter bestimmten Voraussetzungen ausgesprochen. 9. Das Gebrauchsmustergesetz soll Bestimmungen über die Verweisung von Lösungsklagen eines Gebrauchsmusters an das Reichspatentamt enthalten.

XIII. Fachgruppe für Wasserchemie, einschließlich Abfallstoff- und Korrosionsfragen.

Vorsitzender: Stadtamtsrat Wo. Olszewski, Dresden.

Sitzung am 4. Juli 1935 (81 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. A. Splitzgerber, Berlin: „Gewinnung von einwandfreiem Betriebswasser für Textilbetriebe aus verunreinigtem Flußwasser“. (Vorgetragen von Dr. Demmering, Glauchau/Sa.)

Die Textilveredlungsindustrie der Stadt Glauchau i. Sa. hat früher das für ihre zum Teil schon hundert Jahre alten Betriebe benötigte Wasser aus der Zwickauer Mulde entnommen und in jedem Betrieb besonders gereinigt. Die im Laufe der Zeit immer stärker gewordene Verunreinigung des Muldewassers hat zu Anfang des Jahres 1929 zur Gründung einer besonderen Betriebswasser-Genossenschaft zwecks Bau und Betrieb einer gemeinsamen Wasserversorgungsanlage genötigt.

Die dann aufgestellte, mechanisch arbeitende Kiesfilteranlage ohne vorgeschaltete Absitzbecken erfüllte die auf sie gesetzten Erwartungen jedoch nicht und wurde in den Jahren 1933/34 durch Zwischenschaltung einer mit chemischen Zuschlägen arbeitenden Entfärbungs- und Flockungsanlage erweitert.

Unter Bekanntgabe zahlreicher Unterlagen über die Wasserbeschaffenheit und die Art seiner Verunreinigung begründet der Vortrag im einzelnen die Notwendigkeit des Erweiterungsbaues und beschreibt seine technischen Einrichtungen und die nach der Fertigstellung im Dauerbetrieb in Übereinstimmung mit dem vierwöchigen Probetrieb erzielten weitgehenden Verbesserungen.

Dr. L. W. Haase, Berlin: „Trinkwasseraufbereitung mit dem Ziele der Werkstofferhaltung unter Verwendung einheimischer Rohstoffe“¹⁾.

Sehr viele Wässer in Deutschland, die zu Trink- und Brauchzwecken verwendet werden, sind nicht oder unsachgemäß aufbereitet, wodurch jährlich Werte der Allgemeinheit durch Korrosion und durch Krankheit verlorengehen, die viele Millionen betragen. Durch die Fortschritte der physikalischen Chemie hat man Kenntnisse gesammelt und angewandt, die dazu dienen, die Wässer zweckentsprechend aufzubereiten und dadurch dem Materialverlust zu steuern. Während auf der einen Seite der Kampf um die Erhaltung des Volksvermögens geführt wird, wird er auf der andern um die Einführung neuer und vor allen Dingen um die Verwendung einheimischer Rohstoffe geführt. Es wird gezeigt, wie durch scharfe Beurteilung der

einzelnen Fälle die Wassertechnik heute in der Lage ist, auch diesen neuen Wünschen gerecht zu werden und welche Wege in Zukunft zu beschreiten sind, um dem Worte Ersatz den Beigeschmack zu nehmen.

Dr. F. Hurdelbrink, Königsberg: „Beitrag zur Beseitigung der Zellstoffabwässer in Königsberg/Pr.“.

Bei Gründung der beiden Zellstofffabriken in Königsberg wurde die Ableitung der Sulfitaabwässer in den Pregel gestattet. Die Selbstreinigungskraft des Pregels reichte aber nicht aus, um diese Abwässer unschädlich zu beseitigen.

Zur Abstellung der Mißstände wurden 1910 von der einen Fabrik die Abwässer in die städtische Kanalisation eingeleitet; einige Jahre später wurde der anderen Fabrik aufgegeben, die Abwässer in Tankschiffen aufs Haff zu befördern. Während des Krieges mußte das aus Kohlenmangel unterbleiben, und erst spät nach dem Kriege wurden auch diese Abwässer in die städtische Kanalisation geleitet. Dadurch waren nach Ansicht der Landwirte die Abwässer zum Rieseln nicht mehr geeignet. Das Rieseln wurde verweigert und alle Abwässer, häusliche wie Zellstoffabwässer, gingen ins Haff, dessen Reinigungskraft durch die Absperrung der Nogat stark geschwächt war. Das führte zu Mißständen im Haff. Auch die Haffkrankheit wurde damit in Verbindung gebracht, ob zu Recht oder Unrecht, steht auch heute noch nicht fest²⁾.

Die Stadt hat nunmehr die beiden Abwässerarten zeitlich getrennt und beseitigt die Zellstoffabwässer in Mischung mit beschränkter Menge häuslichen Abwassers auf sogenannten Bodenfiltern. Der Ablauf dieser Bodenfilter wird vom Haff nunmehr ohne Schwierigkeit aufgenommen. Als der am meisten schädliche Bestandteil des Zellstoffabwassers ist der hohe Schwefelgehalt anzusehen. Durch die Trennung ist erreicht, daß nunmehr die häuslichen Abwässer vollständig verrieselt werden, entweder, wie früher, durch die Landwirte oder der Rest auf den Bodenfiltern. Es gelangt kein Abwasser mehr ins Haff, das nicht durch den Boden hindurchgegangen ist. Die Verunreinigung des Haffs ist dadurch auf Zonen von sehr geringer Ausdehnung zurückgegangen. Während sie früher sich kilometerweit erstreckte, ist sie jetzt nur ein geringer Streifen von etwa 200 m Breite. Der Einfluß der Zellstoffabwässer läßt sich aber durch den Gehalt auch des reinen Wassers an Schwefel, der noch nicht Schwefelsäure ist, weithin verfolgen.

Prof. Dr. H. Haupt, Bautzen: „Die Permanganatzahl bei Beurteilung der Zellstofffabrikabwässer.“

Die alleinige Ermittlung der Permanganatzahl muß bei der Beurteilung des Verschmutzungsgrades von Gewässern zu Trugschlüssen führen, wenn die Verschmutzungen verschiedenen Ursprungs sind. An zahlreichen Beispielen hat R. Schmidt nämlich nachgewiesen, daß gleiche Mengen organischer Stoffe so verschiedene Permanganatzahlen besitzen, daß die Abweichungen keinesfalls durch die verschiedenen Summenformeln der Stoffe erklärt werden können; von ausschlaggebender Bedeutung ist vielmehr die Konstitution des Moleküls.

Wir stellten nun fest, daß die organischen Stoffe in der Sulfitaablage zu den Körpern mit besonders hoher Permanganatzahl gehören. Unterhalb von Sulfitzellstofffabriken ist das ganze biologische Bild eines Gewässers und sein Sauerstoffhaushalt oft schon längst wieder völlig normal, während die Permanganatzahl noch ungewöhnlich hoch bleibt. Bei Laboratoriumsversuchen erfolgte der biologische Abbau der Verunreinigungen aus Hausabwässern rasch und weitgehend: In einem Monat waren 60%, nach 3 Monaten 75% der ursprünglichen Substanz, bei Sulfitaabwässern dagegen nur 20% und 30% abgebaut. In Gemischen beider Abwasserarten entsprachen die Abbauverhältnisse fast genau dem Mischungsverhältnis. Die Ermittlungen des biochemischen Sauerstoffbedarfes bestätigten dies: die Hausabwässer gaben hohe Werte und die verdünnten Zellstoffabwässer sehr niedrige. Auch Nolte stellte bei Einwirkung von Belebtschlamm auf Sulfitaabwässer fest, daß hierbei nur ein Drittel der gesamten organischen Stoffe abgebaut wird.

¹⁾ Vgl. hierzu Haase, „Aufgaben der Wasserchemie“, diese Ztschr. 48, 12 [1935].

²⁾ Vgl. Emde: „Haffkrankheit und Harzsäuren des Fichtenholzes“. Referat auf S. 479.

Bei den Untersuchungen zahlreicher Flußläufe fanden wir in Übereinstimmung mit den Laboratoriumsversuchen stets einen raschen und weitgehenden, mit Sauerstoffmangel im Vorfluter und all den üblen Begleiterscheinungen einhergehenden Abbau der organischen Stoffe bei Verunreinigungen durch häusliche Abwässer. Im Gegensatz hierzu zeigten die durch Zellstoffabwässer bis zu etwa gleich hoher Permanganatzahl verunreinigten Flüsse nur mäßige Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes und erträgliche Sauerstoffzehrung. Dieses Verhalten ist auf die große Widerstandsfähigkeit der im Zellstoffabwasser enthaltenen Stoffgruppen gegenüber dem natürlichen Abbau durch Mikro-Organismen zurückzuführen.

Dr. Imhoff, Essen: „Die chemische Abwasserklärung in Amerika.“

Die chemische Klärung war bis vor kurzem in Amerika fast unbekannt. Die beiden einzigen alten chemischen Kläranlagen in Worcester und Providence sind in biologische umgebaut worden. Seit zwei Jahren ist das Interesse für die chemischen Verfahren erwacht. Im ganzen soll die Zahl der im Bau oder Betrieb befindlichen Anlagen, in denen chemische Fällungsmittel verwendet werden, jetzt schon 50 betragen.

Veranlassung für den Umschwung der Meinungen haben Verbesserungen in der Technik der chemischen Klärung gegeben. Vor allem aber die Erkenntnis, daß man in sehr vielen Fällen den weitgehenden Reinheitsgrad nur wenige Monate im Jahre braucht und daß zur Anpassung an wechselnde Reinheitsanprüche die chemische Klärung besonders geeignet ist. Die chemischen Verfahren bieten auch dann Vorteile, wenn eine vorhandene Absetzanlage mit einfachen Mitteln in ihrer Wirkung gesteigert werden soll, oder wenn der Gehalt an gewerblichem Abwasser die biologische Reinigung des städtischen Abwassers gefährdet.

Die in Amerika beliebten Absetzbecken mit ständig laufenden Schlammkratzern und die Saugfilter zur Entwässerung des Schlammes eignen sich besonders auch für chemisch betriebene Kläranlagen. Der chemisch ausgefällte Schlamm kann auch in geheizten Faulräumen mit Erfolg behandelt werden. Nach den amerikanischen Erfahrungen wird sich die chemische Abwasserklärung auch in Deutschland wieder in manchen Fällen als zweckmäßig durchsetzen können, vorausgesetzt, daß es mehr als bisher gelingt, gewerbliche Abfallstoffe als Fällungsmittel zu benutzen.

Sitzung am 5. Juli 1935 (78 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Vorstand unverändert, in den erweiterten Ausschuß eingetreten Direktor Dr. Gollner, Chemnitz. Beitragsfestsetzung: wie bisher 3,— RM. Bericht über Absatz der Jahrbücher, die Zusammenarbeit mit anderen Verbänden, Stand der Bearbeitung der neuen Einheitsverfahren für Wasseruntersuchung. Zusammenarbeit mit dem Deutschen Normenausschuß hinsichtlich Normung von Wasseruntersuchungsverfahren. Zusammenarbeit mit der Deutschen Gesellschaft für Bauwesen, Abwasserfachgruppe.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. E. Seyb, Leuna: „Enthärtung mit Bariumsalzen.“

Die Literatur über die Enthärtung des Wassers mit Bariumsalzen ist annähernd 100 Jahre alt. Während des Krieges wurden Bariumsalze als in Deutschland vorkommendes Enthärtungsmittel an Stelle der damals knapp gewordenen Alkalien empfohlen. Am häufigsten wird Bariumcarbonat erwähnt, obwohl Bariumhydroxyd bei Wässern mit annähernd gleicher Carbonat- und Nichtcarbonathärte dem Bariumcarbonat dadurch überlegen ist, daß es ähnlich wie Natronlauge, nur in umgekehrter Reihenfolge, sowohl die Nichtcarbonathärte als auch die Carbonathärte gleichzeitig entfernt. Nach Leick²⁾ wird der Gegenwart der Kohlensäure bei der Umsetzung des Bariumcarbonates erhöhte Bedeutung beigemessen. Unsere Versuche ergaben, daß die zur Umsetzung des Bariumcarbonates in Bariumbicarbonat theoretisch notwendige Menge Kohlensäure ausreicht, und daß ein Überschuß an Kohlensäure das Ergebnis nicht beeinflußt. Unsere

Versuche mit einem sehr harten Wasser von 35° Ges.-Härte waren als Vorenthärtung für eine bestehende Permutitanlage gedacht. Bei der Temperatur von 35—40° ergab sich bei 15—20% Überschuß an Bariumcarbonat eine vollständige Umsetzung der Gipshärte in Carbonathärte. Diese wurde in bekannter Weise mit Kalk so weit entfernt, daß sich die Permutitnachteenthärtung in der bei uns üblichen Weise anschließen konnte. Dabei wurde der Abdampfrückstand des Rohwassers von 1600 mg/l auf 900 mg/l vermindert, während er bei einer normalen Kalk-Permutit-Enthärtung 1400 mg/l betragen hätte. Den Mehrkosten der Barytenthartung (pro m³ Wasser 10 Rpf. für Bariumcarbonat, etwa 5,5 Rpf. für die entsprechende Menge Soda) steht gegenüber, daß man bei Enthärtung nach dem Kalk-Permutit-Verfahren 48%, bei Anwendung des Bariumcarbonat-Kalk-Permutit-Verfahrens nur 29% des eingespeisten Wassers abschlämmen muß, wenn man für ein Kesselwasser in einem modernen Höchstdruckkessel als obere Grenze nur 3000 mg/l Abdampfrückstand zulassen will. Das gleiche Ergebnis wie mit Bariumcarbonat und Kalk konnte bei unseren Versuchen auch mit Bariumhydroxyd allein erreicht werden. Doch betragen hier die Kosten 20 Rpf./m³ Wasser. Bei den Versuchen mit Ba-carbonat wurde eine äußerst zweckmäßige, neuartige Kombination gefunden, die unter den vorliegenden Verhältnissen den wohl allein gangbaren Weg darstellt.

Dr. G. Ammer, Essen: „Beitrag zur Kalkhydratbehandlung des Kühlwassers von Oberflächenkondensatoren in Dampfkraftbetrieben.“

Zur Verhinderung oder wenigstens zur Hemmung der Bildung von störenden Steinansätzen an den Wandungen der Kühlrohre von Dampfkondensationsanlagen bedarf das Kühlwasser in vielen Fällen einer Reinigung. Da die erforderlichen Kühlwassermengen meistens verhältnismäßig groß sind, beschränkt man sich im Falle des Vorhandenseins von Rückkühlanlagen im allgemeinen auf die Enthärtung des infolge von Verdampfung fortlaufend benötigten Zusatzwassers. Zur möglichst weitgehenden Beseitigung der Carbonathärtebildner hat sich neben der Filtration über basenaustauschenden Stoffen, der Impfung mit Salzsäure und dem Zusatz von kolloiden Lösungen die Behandlung mit Kalkhydrat in Reinigeranlagen eingeführt. Die Aufbereitung mit Kalkhydrat erscheint besonders dann geeignet, wenn ein hoher und überwiegender Gehalt an Calciumbicarbonat und ein niedriger pH-Wert im Zusatzwasser vorliegen und wenn die Anwesenheit von festen Verunreinigungen (z. B. bei manchen Bach- und Grubenwässern) eine Klärung und Filtration ohnehin erforderlich macht.

Für die Bauart und Arbeitsweise von Kalkhydratreinigungsanlagen werden die beiden folgenden Beispiele gebracht: a) Eine unter Außenatmosphärendruck stehende mit besonderem Reaktionsbehälter und nachgeschaltetem Filter versehene Reinigeranlage, in der stündlich 30 m³ Zusatzwasser aufbereitet werden. Das Zusatzwasser besteht aus Brunnenwasser mit einer Gesamthärte von 12,1° d, einer Carbonathärte von 7,6° d und einem Gehalt an freier Kohlensäure von 11,5 mg/l. b) Eine lediglich aus Kalksättigern und Filtrationsbehältern bestehende Druckentcarbonisierungsanlage, die für einen stündlichen Höchstdurchsatz von 75 m³ Wasser gebaut ist. Das Zusatzwasser ist im vorliegenden Fall Grubenwasser mit einer Gesamthärte von 41,6° d, einer Carbonathärte von 18,5° d und einem Gehalt an freier Kohlensäure von ungefähr 15 mg/l.

An diesen Anlagen sind Betriebsversuche vom Laboratorium des Vereins zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen ausgeführt worden. In beiden Anlagen kann die Carbonathärte bis auf etwa 0,5—1° d herabgedrückt, die freie Kohlensäure restlos beseitigt und das behandelte Wasser vollkommen klar filtriert werden. Die entstehenden Chemikalienkosten sind verhältnismäßig gering.

Besichtigungen durch die Fachgruppe für Wasserchemie.

Am 4. Juli nachm. wurde von etwa 35 Teilnehmern die städtische Kläranlage Dorotheenhof (nebst angrenzenden Bodenfiltern) besichtigt, die in Flachbecken mit Schlamm-ausräumen und Frischschlammgewinnung (landwirtschaftliche

²⁾ „Vom Wasser“ VII; Verlag Chemie, Berlin 1933.

Verwertung) am Tage die bereits in einer ähnlichen Anlage (in Moditten) vorbehandelten städtischen Abwässer von Königsberg (etwa 40000 m³ Trockenwetterabfluß) und nachts ein „Mischwasser“ aus häuslichen Abwässern und tagsüber aufgespeicherten verdünnten Ablaugen von 2 Sulfitzellstofffabriken (letztere bis etwa 4000 m³ täglich) aufnimmt. Die vorgeklärten Tagesabwässer werden teils auf weit zerstreut liegenden, häufig amnoorigen Wiesenflächen (davon 700 ha der seit 1898 bestehenden Samländischen Rieselfelder-Genossenschaft und 100 ha der Stadt gehörig) verrieselt, teils durch den rund 30 km langen Königsberger Abwasserkanal (innerhalb des Baugebietes als geschlossener Mauerwerkskanal, dann als offener Vorflutgraben) in das Frische Haff (Fischhausener Wiek) abgeleitet. Für das vorgeklärte „Mischwasser“ sind Bodenfilter (im ganzen zurzeit 270 ha Sandboden, ohne Drainage) von der Stadt hergerichtet worden, die in jährlichem Wechsel beschildet und bebaut werden (mit Hackfrüchten, Hafer, Mais u. a.). Die Abflüsse dieser Bodenfilter fließen in Abzugsgräben und werden zusammen mit Grundwasser in den erwähnten Ableitungskanal übergepumpt. Trotz dunkler Farbe sind ihr Kaliumpermanganatverbrauch und ihr biochemischer Sauerstoffverbrauch erheblich gegenüber dem „Mischwasser“ vermindert. Sämtliche Anlagen werden technisch, chemisch und landwirtschaftlich überwacht.

Am 5. Juli nachm. wurde von etwa 25 Teilnehmern das *Städtische Wasserwerk Hardershof* besichtigt, das die nördlichen Stadtteile versorgt und sein Wasser aus mehreren, zum Teil noch aus der Ordensritterzeit stammenden Teichen und aus 2 Talsperren (etwa 20 km nordwestlich der Stadt, insgesamt rund 8 Mio. m³ Stauinhalt) mittels offener Gräben und gußeiserner Rohrleitungen bezieht. Das alkalisch reagierende Rohwasser (bis etwa 30000 m³ täglich), das eine Carbonathärte von etwa 4–7 D. Gr. und eine Nichtcarbonathärte von 1–2 D. Gr., ferner einen KMnO₄-Verbrauch von 30–60 mg/l sowie einen Eisengehalt bis etwa 1 mg/l aufweist, wird seit 1930 durch Zusatz von Fällungsmitteln (zuerst Aluminium-, später Eisensulfat oder Eisenchlorid) in Mischrinnen, 4–5stündigen Aufenthalt in 6 Absetzbecken (mit kurzer Belüftung), 12 Schnellfilter (Bauart Bamag-Meguín mit kombinierter Luft-Wasser-Spülung) und Kalkwasserzusatz (im Reinwasserkanal) aufbereitet, ferner zur Verbesserung des besonders im Frühjahr auftretenden („fischigen“) Geschmacks mit pulveriger Aktivkohle, auf den bis 1930 ausschließlich benutzten Langsamfiltern und durch Beeinflussung des Planktons in den Teichen (mit Hilfe von Kupfersulfat) behandelt. Das Werk ist mit zahlreichen Einrichtungen zur Überwachung des Betriebes sowie mit Laboratorien für chemische, biologische und bakteriologische Untersuchungen ausgestattet. Am Ende der Besichtigung wurde eine Schnellfilterspülung durchgeführt.

XIV. Fachgruppe für Landwirtschaftschemie.

Vorsitzender: Dr. F. Alten, Berlin.

Sitzung am 4. Juli 1935 (etwa 100 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Geschäftsbericht des Kassenwartes. Durch Neuherausgabe der „Ergebnisse der Agrikulturchemie“ konnte der Fachgruppe ein Betrag zur Verfügung gestellt werden, der zum Teil zur Erstattung von Fahrkosten für einige jüngere Kollegen, die an der Königsberger Tagung teilgenommen haben, verwendet werden soll.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Prof. Dr. K. Noack, Berlin: „Der Aufbau der pflanzlichen Zellwand und seine physiologische Bedeutung.“

Der Bau der pflanzlichen Zellwand hat in den letzten Jahren eine wesentliche Klärung erfahren, die nicht nur für die Kenntnis der Wand als solcher, sondern auch für die Stoffwechselphysiologie von Bedeutung ist. Polarisationsoptik, Röntgenspektrographie und Chemie sind gleichermaßen an der Zellwandforschung beteiligt und zeigten, daß die Cellulose in Form von fadenförmigen Makromolekülen vorliegt, die zu Kristalliten zusammengefaßt sind. Richtung der Fadenmoleküle und Längsachse der Kristallite fallen zusammen, so daß die Kristallite, wie sich auf Grund der Eigen- und Doppelbrechung ergibt, zur Zell-

achse parallel bzw. zu dieser mehr oder weniger geneigt verlaufen. Die Pektinsubstanzen und Hemicellulosen dienen zur Ausfüllung der intermicellaren Räume. Die verholzten Zellwände führen ebenfalls Cellulose-Kristallite, während das Lignin als ein hochmolekulares, aromatisches Kondensationsprodukt infolge dreidimensionaler Ausbildung seines Moleküls in ungerichteter Form die intermicellaren Räume ausfüllt. Der wichtigste Beweis für diese Orientierung beruht darauf, daß eine verholzte, von Cellulose befreite Zellwand im Querschnitt keine Eigendoppelbrechung, sondern nur Formdoppelbrechung zeigt, die auf den primär von den Cellulose-Kristalliten eingenommenen regelmäßig orientierten Hohlräumen beruht. Die pflanzliche Zellwand, besonders die verholzte, ist demnach nach dem Prinzip des Eisenbetonbaues konstruiert. In der nicht verholzten Zellwand sind die Kristallite zu Gruppen höherer Ordnung zusammengefaßt, die als Dermatosomen und die diesen übergeordneten Fibrillen bezeichnet werden.

Vom physiologischen Gesichtspunkt aus ist die Zellwand mit *Wiegner* als ein heterocapillar orientiertes System von außerordentlich großer Oberfläche zu bezeichnen, in dem infolgedessen Sorptionsvorgänge sich abspielen. So wurde auch schon für den Austritt der Atmungskohlensäure aus der Zelle eine Überlagerung von Diffusions- und Desorptionsvorgängen in der Zellwand nachgewiesen. Außerdem wurde in kutinisierten Wandsystemen toter Zellen Polarität der Ionenwanderung festgestellt, wie auch in bestimmten Fällen echte Semipermeabilität beobachtet wurde. Im großen ganzen verhält sich demnach unter den hier interessierenden Gesichtspunkten die Zellwand physiologisch wie das Protoplasma und wird in Zukunft mehr Beachtung finden müssen als bisher, da in zahlreichen Fällen die Aufladung der Zellwand bzw. ihr Ionengehalt von maßgebendem Einfluß auf die Stoffwanderung im ganzen sein wird.

* Priv.-Doz. Dr. L. Schmitt, Darmstadt: „Aus der Praxis der Bodenuntersuchung.“

Auf nur wenigen Gebieten ergeben sich so viel Schwierigkeiten wie auf dem der Bestimmung des Düngedarfs des Bodens. Agrikulturchemie und Bodenkunde verfügen zwar über zahlreiche Methoden zur Feststellung der Reaktionsverhältnisse und des Kalkzustandes des Bodens und über solche, die einen ungefähren Einblick in den Vorrat des Bodens an verfügbaren Nährstoffen gestatten. Sobald aber die hierbei erhaltenen Ergebnisse in die landwirtschaftliche Praxis übertragen werden, ergeben sich nicht selten Unstimmigkeiten. Diese lassen sich häufig dadurch überbrücken, daß die Untersuchung des Bodens sich nicht nur auf das Laboratorium beschränkt, sondern draußen am Ort der Bodenentnahme weitgehend die Faktoren studiert werden, die nach unserem heutigen Wissen irgendwie von Einfluß sein können. Besonders wichtig sind derartige Untersuchungen für den Weinbau. Der Winzer glaubt, Störungen im Wachstum der Reben häufig dadurch ergründen zu können, daß er Bodenproben an die Versuchstation schickt und eine Untersuchung des Nährstoffgehaltes beantragt. Die Erfahrungen der letzten Jahre haben in vielen Fällen gezeigt, daß solche Untersuchungen nicht zum Ziele führen.

Prof. Dr. E. A. Mitscherlich, Königsberg: „Die Stickstoffwirkung der Leguminosengründung.“¹⁾

Die Stickstoffmenge, die in den zur Gründung verwendeten Leguminosenbeständen ermittelt wurde, beträgt 100–200 kg/ha. — Pflanzenbaulich besagt diese Zahl aber nicht sehr viel, da die Nitrifikation des Stickstoffes der grünen Masse recht schnell vor sich geht und der Salpeterstickstoff in regenreichen Gebieten ausgewaschen wird. Der Salpeterauswaschung wegen ist die Wirkung der Stoppeln und der Stoppeln nebst der oberirdischen Substanz annähernd gleich, wie an Hand von umfangreichen Feldversuchen gezeigt werden konnte, obwohl in den Stoppeln natürlich eine viel geringere Menge an Stickstoff in den Boden gelangt. Das Klima ist gerade bei der Wirkung der Gründung recht ausschlaggebend.

An Hand von Gefäßversuchen konnten wir uns überzeugen, daß unter Ausschaltung der Auswaschung ein dem Nitrat- und Ammoniakstickstoff entsprechender Ertrag ge-

¹⁾ Vgl. *Landwirtsch. Jb.* 79, 941 [1934].

bildet wurde. Es konnte eine enge, in erster Annäherung geradlinige Beziehung zwischen den nach dem Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren berechneten physiologisch wirksamen Stickstoffmengen und den im Boden zur Zeit des Aufganges der Haferpflanzen in Form von Nitrat und Ammoniak vorliegenden Stickstoffmengen ermittelt werden. Dieselbe Beziehung konnte auch für die physiologisch wirksamen Stickstoffmengen „b“ und den Gehalt der oberirdischen Teile der Haferpflanzen an Stickstoff ermittelt werden. Auch bei Feldversuchen (Gründungs- und Stickstoffversuchen) konnten wir eine ähnliche Beziehung ermitteln; bei Feldversuchen ist der Fehler der Bestimmungen naturgemäß ein höherer als bei Gefäßversuchen. An zwei Gründungsversuchen, die in zwei klimatisch sehr unterschiedlichen Jahren durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, daß die Stickstoffwirkung einer Gründungs- in trockenen Jahren in dem regenreichen Klima Ostpreußens eine höhere ist als in normalen Jahren.

Dr. F. Scheffer, Harleshausen b. Kassel: „Die Aufgabe der Chemie bei der Silofuttermittelbereitung.“

Die Aufgabe der deutschen Silofuttermittelbereitung liegt in der Haltbarmachung eiweißreicher Futtermittel. Eiweißreiche Futtermittel lassen sich silieren, wenn es gelingt, die Reaktion des Futters auf einen p_H von rund 3,5–4,0 während der Einlagerungszeit zu halten, was durch Anwendung anorganischer und stärkerer organischer Säuren möglich ist. Der notwendige Säurebedarf eines Futters muß vor der Einlagerung bestimmt werden. Weiterhin verlangt der Bauer vom Chemiker eine Kontrolle der Brauchbarkeit des Futters. Das zuerst von Wiegner angewandte Untersuchungsverfahren erstreckte sich auf die Bestimmung von Essig-, Butter- und Milchsäuren und späterhin auf die Ermittlung der p_H -Zahl. Genaue Untersuchungen haben ergeben, daß die Bestimmung der Milchsäure nach Wiegner fehlerhaft, in vielen Fällen unbrauchbar ist. Unsere Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, daß es wertvoller ist, neben der Reaktion den Eiweißabbau im Silofutter zu verfolgen. Ein gut gelungenes, mit anorganischen Säuren siliertes Futter ist, tierphysiologisch gesehen, noch nicht brauchbar. Durch den Zusatz der starken Säuren ist die notwendige „Alkalität“ des Futters verschoben, die erst durch Beimischung von $CaCO_3$, Ca-acetat, Pottasche, Soda usw. wiederhergestellt werden kann.

Aussprache:

Henglein, Karlsruhe: Als langjähriger Bearbeiter des Silogebietes möchte ich folgendes bemerken: Meine Versuche nach Prof. Thiemann sind negativ ausgefallen. Die Menge an Säure muß verschieden sein, ob wir einen Holzsilos (mit Luftzutritt!) oder Zementsilo haben. Für Deutschland ist der Zementsilo das Gegebene. Heute ist die Organisation wichtiger als chemische Fragen, die gelöst sind. Die gut ausgearbeiteten Methoden müssen jetzt in die Landwirtschaft getragen werden. Versuche mit Holzzucker haben keine andere Wirkung als gewöhnlicher Zucker und zeigen schlechtere Resultate als Säurezusätze. — Sperling, Königsberg: Die Mineralsäurezugabe wirkt sich, wie wir bei Stoffwechselversuchen festgestellt haben, ungünstig auf die Calcium- und Phosphorbilanz aus, während eine gewöhnliche, milchsauer vergorene Silage keine derartigen Belastungen des Stoffwechsels hervorruft. Daher wäre die Einführung anderer naturgemäßer Zusatzmittel wünschenswert, wie z. B. des Holzzuckers. Es ist besser, geringe Nährstoffverluste in Kauf zu nehmen, als die Gesundheit der Tiere zu gefährden. In jedem Institut wird die p_H -Messung anders vorgenommen, der eine mißt unmittelbar nach dem Säurezusatz, im wässrigen Auszug, der andere in der gemahlten Pflanzenmasse, der dritte im Preßsaft usw. Eine Vereinheitlichung ist hier dringend notwendig. — Wieseler.

Dr. W. Wöhlbier, Rostock: „Über die Giftigkeit des Duwocks (*Equisetum palustre*).“ (Verlesen von Dr. Scheffer.)

Im Sumpfschachtelhalm (Duwock) ist ein Stoff enthalten, der auf die Milchsekretion bei Tieren eine nachteilige Wirkung ausübt. Nähere Angaben über die chemische Natur dieses Stoffes sind bisher in der Literatur noch nicht gemacht worden. Es sind deshalb Versuche über die Isolierung dieses sogenannten Equisetins durchgeführt worden, bei denen die Herstellung eines gut kristallisierten Goldsalzes gelungen ist.

Priv.-Doz. Dr. I. Schmitt, Darmstadt: „Alles und Neues zur Magnesiadüngungsfrage.“

In der Frage der Magnesiadüngung ist auch heute noch ein recht unklares Bild mit vielerlei irrtümlichen Ansichten zu finden, obwohl schon vor einigen Jahrzehnten durch Sachs und Knop mit Hilfe des Wasserkulturversuchs der einwandfreie Nachweis für die Unentbehrlichkeit des Magnesiums erbracht wurde. Eine genaue Durchsicht des einschlägigen Schrifttums ergibt, daß Ergebnisse von Versuchen mit ungenügendem Bodenmaterial mitunter verallgemeinert wurden. Auch fanden in der Grunddüngung manchmal Düngemittel (Kalk) Verwendung, die nicht frei von Magnesium waren. Seit Mitscherlich wissen wir aber, daß der Wirkungsfaktor von Magnesium sehr groß ist, geringe Mengen magnesiumhaltiger Salze also genügen, um höchste Wirkungen auszulösen. Es überrascht daher nicht, daß bei diesen Versuchen eine zusätzliche Magnesiumdüngung keinen oder nur einen geringen Erfolg brachte.

Die Beachtung des neueren Schrifttums läßt erkennen, daß z. B. in Amerika, Frankreich, Tschechoslowakei, Österreich und auch in Deutschland Böden, insbesondere Sandböden, vorkommen, auf denen Tabak, Mais, Hafer und Roggen unter Magnesiummangel leiden. Dieser Mangel wird in erster Linie durch Auswaschungsverluste hervorgerufen, die nach neueren Lysimeterversuchen der landwirtschaftlichen Versuchsstation Darmstadt — besonders bei vorzugsweiser Anwendung saurer und physiologisch saurer Düngemittel — recht erheblich sein können. Der Mg-Mangel wird weiterhin durch den fortgesetzten Entzug durch die Ernten gefördert. Andererseits enthielten die in den letzten Jahren gebräuchlichen Handelsdünger den Nährstoff Mg nicht oder nicht in genügendem Maße.

Neuere Versuche, insbesondere von Rössler, Gehring, Chuka, Lemmermann und Jessen, Blatny und Schmitt haben ergeben, daß vielfach die bis jetzt als Säureschäden bezeichneten Verfärbungen bei Pflanzen wie Roggen und Hafer als Magnesia-Mangelschäden betrachtet werden müssen. Seit mehr als zehn Jahren beobachten wir, daß diese den Ertrag stark senkenden Schäden auch bei stark saurer Reaktion des Bodens ($p_H < 4$) durch schwache $MgSO_4$ -Düngung, sei es in Form von Kieserit, magnesiumhaltigem Kainit oder Kalisalz, behoben werden können. Das ungünstige, nasse und kalte Frühjahr des Jahres 1935 hat Magnesiummangelerscheinungen mit starken Wachstumsstörungen besonders deutlich werden lassen.

Besichtigungen.

Am Donnerstag, dem 4. Juli, nachmittags 2,30 Uhr, besuchten etwa 80 Mitglieder der Fachgruppe das Institut von Prof. Mitscherlich, Königsberg. Es wurden hier die umfangreichen Vegetationsanlagen und die sehr interessanten Versuche zur Feststellung der Wachstumsfaktoren gezeigt. Anschließend wurde das Versuchsfeld Juditten besichtigt, wo vor allem die Versuche über Eiweiß-, Fett- und Faserpflanzen das regste Interesse der Teilnehmer an der Besichtigung fanden.

Sitzung am 5. Juli 1935 (etwa 120 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. F. Giesecke, Berlin: „Qualitätsprüfungen an landwirtschaftlichen und gärtnerischen Nutzpflanzen.“

Die Untersuchungen haben ergeben, daß die Menge an wertbestimmenden Faktoren nicht allein durch züchterische, sondern auch durch ernährungsphysiologische Maßnahmen beeinflusst werden kann. Die Düngung spielt bei Bildung von Wertstoffen eine bedeutsame Rolle, die unbedingt näher untersucht werden muß, um objektiv feststellen zu können, ob die Nährstoffharmonie oder -disharmonie unserer menschlichen pflanzlichen Nahrung für die menschliche Ernährungsweise von Bedeutung ist. Gegenüber der subjektiven Geschmacksprobe bei Gemüsearten muß die objektive Wertstoffbestimmung mehr als bisher Platz greifen.

Aussprache:

Trénel, Berlin: Die Geschmacksprüfung können wir m. E. nicht durch Bestimmung von einzelnen Wertstoffen ersetzen, weil nach meiner Auffassung, die auch die des Verbrauchers sein dürfte, der „gute Geschmack“ entscheidend

ist und außerdem die notwendige Voraussetzung für die Absonderung der Verdauungssäfte darstellt. — Vortr.: Die Geschmacksprüfung wird immer die Bedeutung behalten, aber eine Qualitätsuntersuchung muß in Zukunft eine Wertstoffbestimmung in sich schließen.

Dr. K. Rathsack, Berlin: „Versuche zur Erfassung des Speisewertes der Kartoffelknolle.“

Zur Charakterisierung der Fähigkeit der Knollen, beim Kochen zu zerplatzen, wird der Begriff des Zerkochungsgrades Z eingeführt. Er berechnet sich aus dem prozentualen Anteil der beim Kochen mehr oder weniger zerplatzten Knollen. Z ist weitgehend von der Kochintensität unabhängig; die meisten Knollen platzen nach 10–20 min Kochdauer. Die Konsistenz gekochter Kartoffelknollen wird durch den Begriff der Schnittfestigkeit S zum Ausdruck gebracht, die vorerst eine konventionelle Größe darstellt und diejenige Zeit mißt, die ein Draht bestimmten Querschnitts gebraucht, um einen quadratischen Kartoffelquader von 2 cm Seitenlänge zu durchschneiden. Die S-Kurven längs eines Knollenquerschnitts sind parabelähnlich. Der Zerkochungsgrad ist eine mit der Lagerzeit stark variierende Größe und von den chemischen Konstituenten Trockensubstanz, Stärke, Eiweiß, Stärke-eiweißzahl unabhängig. Er hängt vom physiologisch bedingten Turgorverlust ab, der durch die „Hitzigkeit“ der jeweiligen Sorte bedingt ist. Die Beziehungen der Werte für S zu den chemischen Konstituenten ergeben eine positive Korrelation für Stärke. Unterdurchschnittlicher Stärkegehalt verringerte stets S, überdurchschnittlicher Stärkegehalt hatte in der einen Hälfte der beobachteten Fälle eine Verfestigung, in der anderen eine Auflockerung der Stärkezellkomplexe zur Folge. So erklären sich die glasigen und die mehr mehlig kochenden Typen.

Durch Wasserabgabemessungen nach dem Kochen konnte der optimale Punkt des Garseins objektiv nachgewiesen werden: es ist der Punkt, an dem maximale Auflockerung des Stärkezellkomplexes mit maximalen Wasserabgabewerten verbunden ist. Bei überoptimaler Kochzeit tritt eine schalenförmige Verfestigung an den Stellen hoher Stärkeakkumulation ein, die eine Wasserabgabe aus dem Innern erschwert und in den beobachteten geringen Wasserabgabewerten in objektiver Weise zum Ausdruck kommt. Die aufgestellten Beziehungen zwischen chemischen Konstituenten und Geschmack zeigen, daß dieser vom Gehalt an Stärke und Trockensubstanz unabhängig ist. Übermäßiger Gehalt an N-Verbindungen verschlechtert grundsätzlich die Qualität. Sowohl Mangel als auch Überfluß an aschebildenden Stoffen scheinen ebenfalls nachteilig auf den Geschmack zu wirken.

Aussprache:

Elbert, Münster i. W.: Zahlreiche Geschmacksprüfungen im Westen Deutschlands ergaben, daß der sogenannte Geschmack von der Masse der Verbraucher sehr wesentlich, vielleicht sogar zum größeren Teile nach den äußeren Eigenschaften, Zerkochungsgrad, also Festigkeit, Mehligkeit usw. beurteilt wird. Es ist anzunehmen, daß durch die geschilderten objektiven Prüfungsmethoden, vor die Einführung neuer Sorten geschaltet, auch dem anspruchsvollen Westen Deutschlands ein guter Dienst geleistet wird.

Dr. G. Pfützer und Dr. C. Pfaff, Limburgerhof: „Untersuchungen auf Gehalte an Carotin und Vitamin C bei Gemüse und Futtermitteln.“

Weitaus die meisten Proben stammten aus Feldversuchen. Es wurde eine Mittelprobe aus mehreren Parallelpzellen gezogen, wobei nur gleichmäßiges, dem Durchschnitt entsprechendes Material zur Verwendung kam. Bei Kastenversuchen wurde die Gesamternte (von $\frac{1}{2}$ m²-Flächen) verarbeitet.

Provitamin A wurde nach Verseifung des Materials mit alkoholischer Kalilauge (unter Ausschluß von Luftsauerstoff: N-Atmosphäre) und Isolierung durch Behandeln mit Lösungsmitteln nach Carr-Price mit Antimontrichlorid bestimmt unter colorimetrischer Messung der Blaufärbung im Zeißschen Stufenphotometer. Zur Vitamin-C-Analyse wandten wir das Verfahren von Tillmans an durch Titration mit $\frac{1}{1000}$ 2,6-Dichlorphenolindophenol nach vorheriger Extraktion mit 2% Essigsäure in N-Atmosphäre. Die durch die Methoden selbst bedingten Schwankungen sind bei Vitamin C verhältnismäßig gering, bei Vitamin A sind sie im allgemeinen größer.

Die Wirkung der Volldüngung auf Carotinbildung wurde untersucht bei folgenden Pflanzenproben: Rübenblätter, Petersilie, Mangold, Spinat, Grünkohl, Rosenkohl, Karotten. Es zeigte sich eine Erhöhung des Gehaltes an Carotin bei gleichzeitiger Förderung des Pflanzenertrages. Daher ist die Steigerung des Provitaminertrages bezogen auf die Flächeneinheit außerordentlich groß. Der Einfluß der Volldüngung auf Vitamin-C-Bildung wurde bestimmt bei Kohlrabi, Blumenkohl, Weißkohl, Rotkohl, Rosenkohl, Endiviensalat, Petersilie, Spinat, Kartoffeln, Karotten. Der Vitamin-C-Gehalt blieb im allgemeinen konstant, bisweilen erfuhr er eine geringfügige Senkung. In jedem Falle ergab sich infolge starker Pflanzenertragssteigerung auch hier eine bedeutende Erhöhung der geernteten Vitaminmenge pro Flächeneinheit. Zusätzliche Neonbeleuchtung im Gewächshaus steigerte bei Petersilie, Schnittlauch und Spinat den Vitamin-A- und -C-Gehalt, bei Gras lediglich den -A-Gehalt. Durchweg wurde durch die zusätzliche Beleuchtung auch der Ertrag erhöht und damit die Vitaminmenge.

Soweit einige eben erst begonnene Arbeiten Schlüsse zulassen, können bei mangelhafter Silierung von Grünfütter beträchtliche Vitamin-A- und besonders Vitamin-C-Verluste eintreten, besonders auch schon bei verzögerter Einbringung der Ernte.

Aussprache:

Vortr. erwidert auf Anfrage von Nehring, Königsberg: Die Genauigkeit der Vitamin-Bestimmungen ist bei der Tillmansschen Methode (Vitamin C) bedeutend größer als bei der Antimontrichloridbestimmung nach Carr und Price. Wir können bei der Vitamin-C-Bestimmung Steigerungen über 5% als gesichert ansehen, bei der Vitamin-A-Bestimmung bei Differenzen über 20%. — Trénel, Berlin.

Dr. K. Schmalfuß, Berlin: „Die Kationen im Stoffwechsel der Pflanze.“

Bei den ihrer Menge nach wichtigsten Kationen für die Ernährung und den Stoffwechsel der Pflanze handelt es sich hauptsächlich um das Kalium, das Calcium und das Magnesium. Die neueren Arbeiten, aus dem letzten Jahrzehnt etwa, die den Eiweiß- und Kohlenhydratstoffwechsel der Pflanzen in Abhängigkeit z. B. von der Kaliernährung zum Gegenstand hatten, haben gewisse tiefer gehende Zusammenhänge aufgedeckt. Ebenso die Arbeiten, die den Einfluß der Kationen auf den Wasserhaushalt der Pflanze oder auf deren anatomische und morphologische Ausgestaltung zum Ziele hatten. Über diese neueren Forschungen, an denen auch der Vortr. teil hatte, wird in diesem Vortrage zusammenfassend berichtet. — Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, daß es sich bei der Rolle der Kationen im Stoffwechsel der Pflanze nicht so sehr um rein chemische, sondern in erster Linie um physiologisch-kolloidchemische Wirkungen handelt. Auf Grund dieser Wirkungen ergibt sich vor allem eine Beeinflussung des Wasserhaushalts der Pflanze, gewisser anatomisch-morphologischer Veränderungen und zum Schluß — vor allem auch auf den veränderten Wasserhaushalt zurückzuführen — eine oft bedeutsame Veränderung des Eiweiß- und des Kohlenhydratstoffwechsels. Weiterhin läßt sich noch sagen, daß man die Wirkung dieser Ionen im Stoffwechsel nicht isoliert betrachten kann, sondern nur in ihrem gegenseitigen Antagonismus auf die lebende Zelle.

Aussprache:

Nehring, Königsberg: Bei eigenen Versuchen auf sauren Böden wurde unter dem Einfluß von steigenden Ca-Gaben in den Pflanzen stets ein höherer Wassergehalt bzw. ein niedriger Trockensubstanzgehalt gefunden; diese Beobachtung wurde in den verschiedenen Vegetationsstadien gefunden. Es steht dies im Gegensatz zu der Anschauung, daß unter dem Einfluß von Ca-Ionen die Wasseraufnahme vermindert und die Transpiration erhöht wird, während durch K-Ionen das Umgekehrte der Fall ist. — Rautenberg, Kiel: Kann man sich eine klare Vorstellung über das Wahlvermögen der Pflanzen machen, die berücksichtigt, daß bei einem kleinen Verhältnis von K und Ca das K aufgenommen wird, dagegen bei einem Überschuß von Ca nicht? — Vortr.: Selektive Aufnahme der Ionen.

Dr. G. Goeze, Berlin: „Stickstoffaufnahme und Chlorophyllbildung in der Pflanze.“

Die Versuche von Gassner und Vortr. (1934) in Gliesmarode knüpfen an ihre Arbeiten an über Assimilations-

verhalten, Transpirationsgröße und Chlorophyllgehalt von Getreideblättern unter Berücksichtigung der Kalium- und Stickstoffernährung. In diesen Arbeiten hatte sich ergeben, daß mit Stickstoff gedüngte Pflanzen einen höheren Chlorophyllgehalt aufweisen als solche, die nur wenig Stickstoff erhielten. Diese Beobachtung wurde eingehender nachgeprüft und konnte bestätigt werden. Daran anknüpfend wurde versucht, aus dem Chlorophyllgehalt von Getreidepflanzen auf den Stickstoffgehalt des Anzuchtmediums, in dem die Versuchspflanzen angezogen waren, Rückschlüsse zu ziehen. Die Versuche müssen noch weiter ausgebaut werden, lassen aber die Möglichkeit erkennen, auf diesem Wege zu einer Bestimmung des Stickstoffgehaltes eines Bodens zu gelangen.

Dr. J. H. Hellmers, Berlin: „Die mineralogische Bodenuntersuchung.“

Ähnlich wie in der Petrographie sollten sich auch in der Bodenkunde unsere Kenntnisse vom Boden durch eine Ergänzung der bis jetzt vorherrschenden rein chemischen Untersuchungsmethoden durch mineralogisch-mikroskopische wesentlich erweitern lassen. Dabei wird die Bestimmung der unverwitterten und nur angewitterten Mineralien in derselben Weise wie in der Petrographie durchzuführen sein, wie schon von *Steinriede* und *Seemann* vorgeschlagen wurde. Diese Methoden geben aber über die Art der im Boden entstandenen Verwitterungskolloide kaum Auskunft. Gemeinsam mit Dr. *Köhler* wurden Methoden ausgearbeitet, die ihre Bestimmung mit Hilfe des Brechungsexponenten gestattet. Zu berücksichtigen ist der Wassergehalt. Das lufttrockene Tonerdegele hat bei einem Wassergehalt von 35,5% einen Brechungsexponenten $n = 1,578-1,587$. Es entspricht also ungefähr dem Hydrargillit. Das lufttrockene Kieselsäuregele hat bei einem Wassergehalt von 11–12% einen n -Wert von 1,43–1,44; es entspricht also der natürlichen wasserhaltigen Kieselsäure, dem Opal. Durch die Absorption von im Laufe der Verwitterung entstehenden oder dem Boden durch Düngung zugeführten Salzen wird der Brechungsexponent nur unbedeutend bei den in Betracht kommenden nur kleinen Mengen beeinflusst. Erheblich ist dagegen der Einfluß der gefärbten Eisenhydroxyd- und Humusgele. Nach ihrem Brechungsexponenten sind also die Kieselsäuregele ohne weiteres von den Tonerdegele zu unterscheiden. Im Laufe der Verwitterung werden aber vorherrschend aus beiden gemischte Gele auftreten. Bei diesen liegt dann n zwischen dem n -Wert der beiden Gele und ist in seiner Höhe abhängig vom Mischungsverhältnis. Außerdem steht er natürlich unter dem Einfluß der Faktoren, die auch den n -Wert der reinen Gele beeinflussen. Bei den Versuchen über diese Gele wurden Neubildungen von Mineralien nicht beobachtet. Nach Wassergehalt, chemischer Zusammensetzung und Brechungsexponent entsprechen diesen Gemischen besonders der Allophan und der Halloysit, weiter auch der Montmorillonit. Zur Bestimmung der feinsten Bodenteilchen, etwa von Korngrößen von $2\ \mu$ an, versagt die Methode der Bestimmung von n . Hier sind wir dann auf die Röntgenuntersuchungen angewiesen, mit deren Hilfe neuerdings z. B. *Endell* die Natur der feinsten Tonsubstanz weitgehend aufklären konnte²⁾.

Dr. W. Heinz, Hamburg: „Allgemeines und Besonderes über ein neues Bodenuntersuchungsverfahren mit einer kohlen-säurehaltigen Magnesumbicarbonat-Lösung.“³⁾

Die Landwirtschaftliche Versuchsstation Hamburg hat in den letzten Jahren, aufbauend auf früheren Arbeiten von C. *Dreyspring*, ein Untersuchungsverfahren entwickelt, das über

1. die sofort verfügbare Menge an leichtlöslicher Bodenphosphorsäure,
2. das Nachlieferungsvermögen des Bodens für Phosphorsäure,
3. die Festlegung der Düngerphosphorsäure im Boden und
4. die voraussichtliche Nachwirkung einer Phosphorsäuredüngung

Auskunft zu geben versucht.

²⁾ Vgl. *Hofmann*, *Endell* und *Wilm*, Röntgenograph. u. kolloidchem. Unters. über Ton, diese Ztschr. 47, 539 [1934]. Vgl. A. Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 34, 162 [1934].

³⁾ Vgl. Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A 35, 362 [1934].

Als Lösungsmittel wird eine „ $\frac{1}{10}$ -Mg(HCO₃)₂ + CO₂“-Lösung (pH 6,45–6,50) verwendet. Die Bodeneinwaage beträgt 20 g, worauf 100 cm³ Lösungsmittel einwirken. Nach kurzem Anschütteln ($\frac{1}{4}$ h) bleibt die Suspension zur Erzielung des Gleichgewichtszustandes über Nacht stehen und wird dann weiter geschüttelt ($\frac{3}{4}$ h). Das stark puffernde Lösungsmittel zwingt alle Böden in den pH-Bereich 6,8–7,2. Die Festlegung der Düngerphosphorsäure im Boden wird mit einer $\frac{1}{10}$ -Mg(HCO₃)₂-Lösung bestimmt, die in 100 cm³ 1 mg P₂O₅ enthält.

Um die Bodenlösung restlos vom Boden entfernen zu können, wird nicht über Papierfilter, sondern über Liliput-Berkefeld-Filterkerzen filtriert. Diese liefern ein vollkommen klares Filtrat und geben die Möglichkeit, mehrere Auszüge nacheinander zur Klärung der Punkte 2 und 4 in einwandfreier Weise machen zu können.

Die Bestimmung der gelösten Phosphorsäure erfolgt colorimetrisch durch das *Zinzadze*-Reagens. Da das Mo-Blau von gelösten organischen Substanzen beeinflusst wird und die erzielte Färbung durch sie einen Mißton annimmt, wird im Filtrat nach Zusatz von Schwefelsäure durch Eindampfen und nachfolgendes Veraschen jede organische Substanz zerstört. Im gleichen Arbeitsgang werden auch alle anderen störenden Verbindungen wie Nitrate usw. beseitigt. Die P₂O₅-Färbungen in den so behandelten Bodenfiltraten sind die gleichen wie bei den Testlösungen und erübrigen weiter den lästigen Gebrauch von Kompensationslösungen.

Die P₂O₅-Mengen, die mittels der Mg(HCO₃)₂-Lösung aus den Böden herausgelöst werden, werden auf 100 g Boden bezogen und liegen in der gleichen Größenordnung wie die in Bodenpreßsäften. Die vorläufige Grenze für düngungsbedürftige Böden liegt bei 1,2 mg P₂O₅ im ersten Auszug des ungedüngten Bodens.

Aussprache:

Scheffer, Harleshausen b. Kassel, fragt nach dem wesentlich Neuen gegenüber dem Verfahren *Dirks-Scheffer*. Für saure Böden wird die Anwendung der Bicarbonatlösung abgelehnt, da dadurch unnatürliche Löslichkeitsverhältnisse geschaffen werden. — *Rauterberg*, Kiel: 1. Bei Bodenuntersuchungsergebnissen darf nicht der Ausdruck sofort verfügbare Menge P₂O₅ gebraucht werden, sondern es muß von der Konzentration der P₂O₅ im Bodenauszug gesprochen werden. Die sofort verfügbare Menge P₂O₅ im Boden ist nicht bestimmbar, sondern eine Größe, die mit der Konzentration der P₂O₅ in der Bodenflüssigkeit in Beziehung steht, wovon auch die Versorgung der Pflanzenwurzeln mit P₂O₅ abhängig ist. Außerdem wird der Boden draußen auf dem Felde nicht gleichmäßig durchwurzelt. Die Pflanze holt die Phosphorsäure nur nesterartig aus dem Boden heraus. 2. Das Wesentliche des Zusatzes von Bicarbonat bei Herstellung der Bodenauszüge zur Bestimmung der P₂O₅-Bedürftigkeit der Böden sehe ich in der Zurückdrängung der Ca-Ionen-Konzentration in dem Bodenauszug. Die Ca-Ionen in der Flüssigkeit verringern durch Bildung von Ca-Phosphat die Menge P₂O₅, welche sich löst. Im Boden, besonders in der Nähe der Wurzeln, ist auch CO₂ vorhanden, so daß sich Bicarbonat bilden kann. Durch die Verwendung von Bicarbonat ist die Konzentration der P₂O₅ in dem Bodenauszug in erster Linie von dem Adsorptionsvermögen des Bodens für P₂O₅ und der Absättigung des Bodens mit P₂O₅ abhängig, davon wird aber auch die Konzentration der P₂O₅ in der Bodenflüssigkeit abhängig sein. — *Erdenbrecher*, Greifenberg/Pomm.: Vergleichende P₂O₅-Bestimmungen nach der Methode Hamburg/Horn und dem Aspergillus-Verfahren ergaben bei 110 Böden einen Korrelationskoeffizienten von 0,86. P₂O₅-arme und P₂O₅-reiche Böden ergaben bessere Übereinstimmung der beiden Methoden als Böden mittleren Gehaltes; diese Abweichungen dürften bedingt sein durch Außerachtlassen der Alterungserscheinungen humoser Böden, wie sie in Ostpommern vorkommen. — *Alten*, Berlin.

Dr. B. Wandrowsky, Berlin: „Beitrag zur Humusbestimmung.“

Der Humusgehalt spielt neuerdings bei der Beurteilung von Böden wieder eine steigende Rolle⁴⁾. Die Schnellbestim-

⁴⁾ Über die „Praxis der Humuswirtschaft“, vgl. *Kertscher*, diese Ztschr. 48, 177 [1935].

mung kann durch Titration eines entsprechend vorbereiteten Bodens mittels Permanganat vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind aber häufig nur sehr unzureichend zu reproduzieren und die Titrationsergebnisse dementsprechend mit Unsicherheiten belastet. Der Ursache dieser Erscheinung ist nachgegangen worden, und die Reaktionsvorgänge konnten bei dieser Gelegenheit näher studiert werden. Im Verlaufe der Untersuchung wurde eine andere Titrationsmethode, die sich der Chromsäure als Oxydationsmittel bedient, als einwandfreier in den Ergebnissen erkannt. —

Prof. Dr. M. Trénel, Berlin: „*Erdstrahlen und Wünschelrute.*“

Die Versuche bestätigen die in der ersten Mitteilung⁶⁾ gemachten Beobachtungen und Schlußfolgerungen.

1. Die von Dr. Dobler beschriebene Erscheinung hängt eindeutig von der Gegenwart von Feuchtigkeit ab, wenn der blankgeritzte Aluminium-Blechrand die lichtempfindliche Schicht berührt.
2. Der Grad der Schwärzung hängt ab von dem Feuchtigkeitsgehalt des Bodens bzw. der Luft im Boden.
3. Die Einwirkung der Gammastrahlung und der chemische Effekt des Aluminiums sind klar als zwei verschiedene Vorgänge nebeneinander wahrzunehmen. Die Schwärzung der Platte durch Wasserstoffsuperoxyd, das bei der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf das blankgeritzte Aluminium entsteht, wird durch Radioaktivität nicht verstärkt.
4. Die Schwärzung der Platten über der angeblichen Wasserader ist die gleiche wie an den Stellen, die 50 Schritt davon entfernt sind. Die Auffassung von Herrn Dr. Dobler, daß die „Strahlung des bewegten Wassers“, z. B. von unterirdischen Wasseradern mit Hilfe von blankgeritztem Aluminiumblech und lichtempfindlichen Schichten nachgewiesen sei, ist ein wissenschaftlicher Irrtum.

Aussprache:

Kärgel, Berlin: Es wird vermutet, daß das vom Vortr. vorgezeigte Beispiel eines umgekehrten Bildes zurückzuführen ist auf vorherige oder nachherige gleichmäßige Einwirkung von Licht oder Chemikalien, so daß die Einwirkung des Aluminiumbleches Solarisation hervorrufen mußte.

Prof. Dr. K. Nehring, Königsberg: „*Die Festlegung der Ammoniumverbindungen im Boden und ihre Ausnutzung durch die Pflanzen.*“⁶⁾

Im Boden läßt sich vielfach eine geringere Aufnahme von $\text{NH}_4\text{-N}$ gegenüber der von $\text{NO}_3\text{-N}$ durch die Pflanzen feststellen. Es ist die Frage, ob dies dadurch erklärt werden kann, daß der $\text{NH}_4\text{-N}$ im Boden festgelegt wird und infolgedessen den Pflanzen nur beschränkt zur Verfügung steht. In größeren Versuchsreihen mit Böden, bei denen die Zusammensetzung des Sorptionskomplexes durch Einführung anderer Kationen (Ca, Mg, K, Na) verändert wurde, wurde die Abhängigkeit der Festlegung unter dem Einfluß der verschiedenen Kationen und Anionen untersucht. Bei den Kationen ließ sich folgende Reihe feststellen, in der die Festlegung zunahm: $\text{H} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{K} < \text{Na}$. Bei den Anionen wurde folgende Anordnung gefunden: $\text{CH}_3\text{COO} < \text{CNS} < \text{NO}_3 < \text{SO}_4 < \text{C}_2\text{O}_4 < \text{PO}_4$; sie entspricht im allgemeinen der lyotropen Reihe der Ionen. Die Festlegung ist also abhängig von der Hydratation der Ionen. Der Einfluß der Anionen war dabei am stärksten im sauren Boden; unter dem Einfluß der stark hydratisierten Na-Ionen verschwand er fast vollständig. Die Festlegung aus dem Phosphat und Oxalat ist bei sauren Böden recht stark; durch Zufuhr von Ca- bzw. Mg-Ionen wird sie deutlich herabgesetzt, bei den anderen Anionen dagegen erhöht.

Mit den gleichen Böden wurden Nitrifikationsversuche wie Versuche mit höheren Pflanzen durchgeführt, um die Abhängigkeit der Aufnahme bei den einzelnen Kationen und Anionen im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Adsorptionsversuche zu prüfen. Bei den Nitrifikationsversuchen ergaben sich die stärksten Umsetzungen bei den Ca- und Mg-Böden; durch K- und noch mehr durch Na-Ionen wurde die Nitrifikation deutlich gehemmt, wenn der Boden von Natur aus sehr kalkarm war. Bei einem Boden mit gewissem Kalk-

gehalt trat die Reaktionswirkung in den Vordergrund. Unter dem Einfluß der Anionen nahm die Nitrifikation in der Reihe zu: $\text{NO}_3 < \text{SO}_4 < \text{PO}_4 < \text{C}_2\text{O}_4$. Das Ergebnis der Nitrifikationsversuche stand in guter Übereinstimmung mit den Versuchen mit höheren Pflanzen (Mais), bei denen gleichfalls die stärkste N-Aufnahme bei den Ca- und Mg-Böden stattgefunden hat, während sie unter dem Einfluß der Na-Ionen deutlich herabgesetzt wurde. Bei den Ca- und Mg-Ionen ließ sich bei den Anionen gleichfalls die Reihe: $\text{NO}_3 < \text{SO}_4 < \text{PO}_4$ bei der Aufnahme feststellen. Es steht dies somit im direkten Gegensatz zu den Ergebnissen der Adsorptionsversuche.

Es haben sich also keine Beziehungen zwischen der Festlegung des $\text{NH}_4\text{-N}$ und der biologischen Verwertung beobachten lassen; vielmehr war vielfach bei stärkerer Festlegung die Aufnahme stärker. Daraus folgt, daß sorbiertes Ammonium ohne weiteres von den Pflanzen aufgenommen werden kann.

Dr. O. Flieg, Limburgerhof: „*Phosphorsäurelöslichkeit in Gegenwart von Humaten.*“⁷⁾

Anlaß zu den Untersuchungen gab die Beobachtung, daß Bodenfiltrate sich in der Regel um so P_2O_5 -reicher erweisen, je dunkler gelb bis braun sie gefärbt sind. Humatlösungen vermögen nicht nur die lösliche Phosphorsäure innerhalb des für Böden in Frage kommenden pH -Bereiches vor der Ausfällung durch Ca-Salze zu schützen, sie bringen auch schwerlösliches Phosphat in beträchtlicher Menge in Lösung. Die maximale Löslichkeit von Rohphosphat wurde mit 1 Teil Humuskohle als Humat auf 4 Teile Rohphosphat erzielt. Zu dieser Wirkung der Humatsole („Humateffekt“) auf die P_2O_5 -Löslichkeit, die als „Anionenwirkung“ im Sinne Demolons aufgefaßt werden kann, tritt im Boden eine starke Beteiligung des Na-Ions. NaNO_3 wirkt schon an sich P_2O_5 -lösend. Na-Humat ist dem NH_4 -Humat wesentlich überlegen. Ein kombinierter Humat-Na-Effekt tritt in Erscheinung nach Düngung mit NaNO_3 , wenn die wachsende Pflanze aus NaNO_3 vorzugsweise NO_3 aufnimmt und Na zurückläßt, das mit dem Bodenumus oder zusätzlicher Humuskohle Na-Humat bildet. Die Bedeutung der Humuskohle muß in Zukunft unter Mitberücksichtigung des Humateffektes beurteilt werden.

Aussprache:

Erdenbrecher, Greifenberg/Pom.: Zersetzungen von Zucker in alkalischem Medium unter Druck und nachfolgender Oxydation führen zu Substanzen, die den Huminsäuren nahe stehen. Mit Hilfe der Alkalisalze dieser Säuren konnten Metalle in den kolloidalen Zustand übergeführt werden. Auch sonst unlösliche Salze konnten in kolloidale Lösung gebracht und in Substanz gezeigt werden.

Reg.-Rat Dr. E. Pfeil, Berlin: „*Über Messungen mit der Glaselektrode.*“

Es wird gezeigt, daß die Glaselektrode für Reaktionsmessungen in Bodenaufschlämmungen und Pflanzenpreßsäften ohne nennenswerte methodische Schwierigkeiten verwendbar ist, ist und daß die Werte gut reproduzierbar sind. Die Messungen dienen folgenden Zwecken: 1. An Böden verschiedener Art und Herkunft wurde durch Vergleich der Glaselektrode mit der Chinhydronelektrode geprüft, ob die bei Messungen mit der Chinhydronelektrode unter bestimmten Voraussetzungen auftretenden Meßfehler eine so große Rolle spielen, daß gegen die Verwendung der Chinhydronelektrode für die praktische Bewertung der Bodenreaktion ernstliche Bedenken bestehen. 2. Nachdem sich gezeigt hat, daß es nicht möglich ist, durch direkte potentiometrische Messung ein Redoxpotential als für einen bestimmten Boden charakteristische Wertzahl zu ermitteln, sollte versucht werden, auf dem Umweg des Vergleichs der oben bezeichneten Meßmethoden durch die dabei etwa zu beobachtenden Abweichungen Reduktions- und Oxydationskräfte des Bodens zu erkennen.

Vortr. hält die bei der Reaktionsmessung durch die Wechselwirkung zwischen Boden und Chinhydron gegenüber der wahren Reaktion des Bodens auftretenden Abweichungen bei Einhaltung geeigneter Meßzeiten für bedeutungslos für die landwirtschaftlich-praktische Reaktionsbeurteilung, sieht aber in Richtung und Ausmaß der zwischen Glaselektroden- und

⁶⁾ Diese Ztschr. 48, 174 [1935].

⁷⁾ Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A im Druck.

⁷⁾ Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A im Druck.

Chinhydronelektrodenmessung zu beobachtenden Unterschiede brauchbare Anhaltspunkte dafür, ob in einem Boden zeitweilig die Neigung zu Oxydation oder Reduktion vorherrscht. Da an der Bedeutung dieser Bodenkkräfte für das Pflanzenwachstum wie auch an ihrer möglichen Beeinflussung durch landwirtschaftliche Kulturmaßnahmen kaum zu zweifeln, die Kenntnis hierüber aber sehr unvollkommen ist, wird eine breitere Anwendung dieser Meßmethodik für erwünscht gehalten.

Dr. A. Kawe, Halle: „Eine natürliche Methode zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses des Bodens für Kalium und Phosphorsäure mit Hilfe der Bodenlösung.“

Es wird zunächst der Begriff der Bodenlösung formuliert, und zwar versteht man darunter „die im wassergesättigten Zustande vom Boden festgehaltene Flüssigkeit mit den darin gelösten und kolloidal verteilten anorganischen und organischen Stoffen, das schließlich des hygroskopischen Wassers, das sehr wahrscheinlich eine andere Konzentration besitzt“. Die Wasserkapazität ist für jeden Boden eine von der Natur gegebene Grenze. Die bisherigen chemisch-physikalischen Methoden stimmen darin überein, daß sie auf viele Böden ein ganz bestimmtes Lösungsmittel anwenden, das zum Teil ziemlich willkürlich festgesetzt ist. Streng genommen wäre aber ein jeder Boden mit einer anderen Lösung zu behandeln. Dieser letzten Anforderung wird entsprochen, wenn die Bodenlösung selbst als Lösungsmittel des Bodens herangezogen wird. Zur Gewinnung der Bodenlösung wird die Verdrängungsmethode benutzt, weil sie eine gute Annäherung an die natürlichen Verhältnisse ermöglicht. Es wäre nun verkehrt, die Bodenlösung als solche zum Ausschütteln zu verwenden, weil sie zu ihrem Boden im chemischen Gleichgewicht steht. Aus diesem Grunde wurde die „ungesättigte“ Bodenlösung zum Ausschütteln des Bodens verwendet. Diese ungesättigte Lösung hat das Bestreben, sich zu sättigen, und wird während der Ausschüttelung aus dem Boden möglichst viel Stoffe entziehen, auch K_2O und P_2O_5 . Es wird eine Differenz festgestellt und damit ein Maßstab für die Düngerbedürftigkeit des Bodens geschaffen.

Es folgt eine kurze Beschreibung der K_2O -Bestimmung, wobei für die quantitative Ermittlung die Mikromethode nach Kramer und Tisdall Anwendung findet. Zur Prüfung des Verfahrens wurden statische Versuche herangezogen. Bei der Bestimmung der P_2O_5 wurde der Gehalt der Ausschüttelung des Bodens mit der ungesättigten Bodenlösung ermittelt (Löslichkeit der Bodenphosphate). Genaue Grenzzahlen für K_2O und P_2O_5 können erst angegeben werden, nachdem noch eine große Anzahl von Böden untersucht worden ist. Die Ergebnisse zeigen, daß sich das Düngerbedürfnis des Bodens mit Hilfe dieses Verfahrens auf natürliche und einfache Weise bestimmen läßt.

XV. Fachgruppe für Lebensmittelchemie, Gewerbehygiene, gerichtl. Chemie und Chemie der landwirtschaftlich-technischen Nebengewerbe.

Vorsitzender: Oberreg.-Rat Dr. E. Merres, Berlin.

Sitzung am 5. Juli 1935 (Von 150—50 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Der bisherige Vorsitzende, Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M., tritt zurück und wird zum Ehrenvorsitzenden ernannt. Als derzeitiger Vorsitzender der Fachgruppe wird Oberreg.-Rat Dr. E. Merres, vom Reichsgesundheitsamt Berlin, bestätigt. Der stellvertretende Vorsitzende ist Dr. Sieber, Stuttgart, der Schriftführer Oberreg.-Rat Dr. Schmiedel, Stuttgart. Erstattung des Jahresberichtes.

Wissenschaftliche Sitzung:

Oberregierungsrat Dr. E. Merres, Berlin: „Farben im Lebensmittelgewerbe.“¹⁾

Die Verwendung künstlich gefärbter Lebensmittel ist sehr alt und z. B. für Butter und Käse schon für das Mittel-

alter bezeugt. Ihre Herstellung im Haushalt und im Gewerbe hatte in früheren Zeiten durch häufige Verwendung giftiger Farben zu erheblichen Mißständen geführt, so daß zur Abwehr von Gesundheitsgefahren gesetzliche Maßnahmen ergriffen werden mußten, die im Deutschen Reich ihren Abschluß in dem bekannten Farbensgesetz von 1887 fanden. Eine neue gesetzliche Regelung ist in Vorbereitung, da dieses Gesetz nicht mehr dem Stande von Wissenschaft und Technik entspricht.

Voraussichtlich wird der Weg beschritten werden, diejenigen natürlichen und künstlichen Farbstoffe listenmäßig festzulegen, die als gesundheitsunschädlich zum Färben von Lebensmitteln verwendet werden dürfen. Damit wird der bisherige Typ des deutschen Farbensgesetzes, der einst vielen anderen Kulturstaaten als Vorbild gedient hatte, verlassen werden. Hingegen wird sich nicht allgemein regeln lassen, inwieweit die künstliche Färbung einzelner Lebensmittel zulässig ist. Dieses wird vielmehr wie bisher Sondervorschriften über die einzelnen Lebensmittel überlassen bleiben. Die künftige Regelung wird sich zugleich auch mit der Herausgabe amtlicher Vorschriften für die Untersuchung von Lebensmittelfarben und gefärbten Lebensmitteln befassen.

Das Inverkehrbringen gefärbter Lebensmittel ist als Nachmachung oder Fälschung entweder verboten oder nur unter ausreichender Kenntlichmachung gestattet. Für zahlreiche Lebensmittel bestehen bereits Sondervorschriften, die entweder ein Färbeverbot enthalten und das Färben beschränken, so für Fleisch und Fleischwaren, Milch und Milcherzeugnisse, Wein, Bier, Honig, Obsterzeugnisse u. a. Für zahlreiche Lebensmittel bestehen dagegen keine Sondervorschriften, obwohl Färbungen erfolgen. Hierzu gehören vor allem gewisse Konditorei-Erzeugnisse. Auch bei Käse, Speisesenf und Fischwaren werden vielfach Farbstoffe verwendet, sodann bei Tabakwaren. Neuerdings werden Farbstoffe den Lebensmitteln auf biologischem Wege zugeführt, z. B. bei Eiern, indem das Futter der Hühner Farbstoffzusätze erhält. Lebensmittelpolizeilich ist ein derartiges Verfahren nicht anders zu beurteilen, als wenn den Lebensmitteln Farbstoffe unmittelbar zugesetzt werden. Das herkömmliche und stillschweigend geduldete Färben der Butter ist jetzt strenger zu beurteilen, nachdem man weiß, daß gelbe Farbe der Butter und Vitamingehalt vielfach Hand in Hand gehen.

Der Gebrauch von Lebensmittelfarben ist in der Weltwirtschaft nicht ohne Bedeutung, die heimische Industrie ist an der Gesamterzeugung nicht unbeträchtlich beteiligt. Bei der Neuordnung müssen zwar die gesundheitlichen Belange im Vordergrund stehen, indessen darf man nach Ausschöpfung der technischen Möglichkeiten an den Erfordernissen der Wirtschaft nicht vorübergehen.

Aussprache:

Popp, Frankfurt a. M., vermißt eine Klassifikation der Farben und das Prüfungsverfahren. — Sieber, Stuttgart, empfiehlt, bei der Neuordnung irreführende Handelsbezeichnungen, wie Eidotterfarbe („Eiercreme“-Farbe), „Spinatgrün“, „Himbeerfarbe“, für unzulässig zu erklären, bzw. zu verlangen, daß Bezeichnungen gewählt werden, die über die künstliche Art der Farblösungen keinen Zweifel aufkommen lassen können. Aus der gerichtlichen Praxis ist bekannt, daß Lebensmittelerzeuger vorbrachten, sie seien auf Grund der Bezeichnung der Farbstofflösungen im Handel der Ansicht gewesen, es handle sich um Extrakte aus Naturprodukten. — Fincke, Köln: Zur Abstellung von Mißständen ist auch eine Beeinflussung der Gewerbe möglich, z. B. im Rahmen der Berufsschulung, die seitens der Arbeitsfront ausgeübt oder eingerichtet wird; hinsichtlich der in der Industrie gebräuchlichen Farben muß man mit der Industrie selbst in Verbindung treten. — Arnold, Oberhausen: Während für die Färbung von Lebensmitteln vorwiegend bunte Farben von Bedeutung sind, spielen weiße Farben bei der Herstellung von Gefäßen für Lebensmittel eine große Rolle, besonders in der Emailleindustrie. Da das geltende Lebensmittelrecht unzweifelhaft giftige Farben (3-wertiges Antimon) nicht berücksichtigt, dagegen ungiftige bzw. wenig giftige Farbstoffe (Zinkfarben) verbietet, ist eine baldige Regelung, besonders für die einschlägige Industrie, wichtig. Die Wichtigkeit wird noch durch das Ausfallen ausländischer wichtiger Farbstoffe unterstrichen (Zinndioxyd). —

¹⁾ Vgl. dazu: Die Lebensmittelfarben in der ausländischen Gesetzgebung, Chem. Ind. 56, 168 [1933]; Die Anwendung von Farben im Lebensmittelgewerbe, ebenda 56, 690 [1933]; Über das Färben von Lebensmitteln in früherer Zeit, R.-Gesundh.-Bl. 1932, 837; Grundsätzliches über Färbung von Lebensmitteln im Fachausschuß für die Forschung in der Lebensmittelindustrie, Mitt.-dtsh. Seefischereivereins 49, 234 [1934].

Vortr.: Die Anregungen, die sich im übrigen schon z. T. mit geplanten Maßnahmen decken, werden dem Reichsministerium des Innern und dem Reichsgesundheitsamt übermittelt werden. Die Verwendung von Antimon für Emails wird das zukünftige Blei-Zink-Antimon-Gesetz regeln.

Dr. K. Richter, Kiel: „*Technologie der Herstellung von Dauermilch.*“

Durch eine strenge Regelung der Milchversorgung sowie durch Kontingentierungsmaßnahmen sind seitens der Regierung Verhältnisse geschaffen worden, die eine Erfüllung der Aufgaben der Dauermilchindustrie im Rahmen des Wirtschaftsprogramms der Regierung sichern. Sowohl der Gehalt an Fett als auch der Gehalt an fettfreier Trockenmasse sind bei den verschiedenen flüssigen und festen Dauermilchprodukten gesetzlich festgelegt. Aufgabe des Betriebschemikers ist es, dafür Sorge zu tragen, daß das erzielte Produkt den gesetzlichen Anforderungen entspricht, und daß gleichzeitig die höchstmögliche Rentabilität des Betriebes gesichert wird. Besonders wichtig ist der Ausbau der Kontrolle bei der Herstellung von Dosenmilch, da hierbei bereits durch geringe Ungenauigkeiten bei der Einstellung des Verhältnisses von Fett zu fettfreier Trockenmasse für den Betrieb erhebliche Verluste entstehen können und schon kleine Mengen ungeeigneter Rohmilch große Chargen von Dosenmilch zum Verderben bringen können. Sterilisationsempfindliche Milch gibt häufiger zu Betriebsstörungen Veranlassung als bakteriell verunreinigte Milch. Neben den üblichen Qualitätsprüfungen dienen daher Spezialmethoden zur Erkennung sterilisationsempfindlicher Milch und zur Ausscheidung aus dem Betrieb. Für die genaue Kontrolle der Zusammensetzung des Produktes auf den einzelnen Stadien der Herstellung sind sowohl in Amerika als auch in Deutschland Methoden ausgearbeitet worden, die eine genaue Ermittlung der einzelnen Werte innerhalb 1 Stunde ermöglichen. Eine weitere wichtige Aufgabe des Betriebschemikers ist die Ermittlung der zur Erhöhung der Hitzestabilität der Milch notwendigen Bedingungen und Zusätze, und schließlich die Überwachung der Fertigprodukte bis zu ihrer Abgabe an den Verbraucher, da auch hier noch manche Veränderungen bakteriologischer und chemisch-physikalischer Art eintreten können.

Oberregierungsrat Dr. E. Merres, Berlin: „*Das Studium der Lebensmittelchemie an deutschen Hochschulen.*“

Die Lebensmittelchemie hat sich als ein besonderer Zweig der angewandten Chemie herausgebildet und stellt eine Grenzwissenschaft dar, die sich in ausgedehntem Maße neben chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungsverfahren chemisch-serologischer, botanischer, bakteriologischer und anderer biologischer Verfahren bedient und für die Zwecke der lebensmittelkundlichen Forschung sowie der lebensmittelpolizeilichen Überwachung eine eigene Untersuchungsmethodik herausgebildet hat. Besondere Lehrstühle, vor allem Ordinariate, für Lebensmittelchemie gibt es an den deutschen Universitäten und Hochschulen kaum. Das Fach der Lebensmittelchemie wird zumeist von den Vertretern der Pharmazie oder der Agrikulturchemie mit wahrgenommen. Zum Teil spiegelt sich hierin die geschichtliche Entwicklung wieder, insofern als sehr viele Lebensmittelchemiker aus dem Stande der Apotheker hervorgegangen sind, und am Anfange der amtlichen Lebensmittelüberwachung die anfallenden Untersuchungen vornehmlich von Apothekern ausgeführt worden sind. In jüngster Zeit sind an mehreren Universitäten und Tierärztlichen Hochschulen besondere Lehrstühle für veterinäre Lebensmittelkunde, verbunden mit Instituten, eingerichtet worden, wiewohl die Tätigkeit der Tierärzte bei der Lebensmittelüberwachung nur auf gewisse Gebiete beschränkt ist, während als Sachverständige für die allgemeine Lebensmittelüberwachung die Chemiker in Betracht kommen. Deshalb sollten Mittel und Wege gefunden werden, wenigstens an mehreren Universitäten und Technischen Hochschulen besondere Lehrstühle, verbunden mit Instituten, einzurichten.

Aussprache:

Duden, Frankfurt a. M., unterstreicht²⁾ aus den Ausführungen des Vortr. die Notwendigkeit einer guten chemischen Grundausbildung für die spätere praktische Tätigkeit des Lebensmittelchemikers. Für die zur Allgemeinausbildung hinzutretende spezielle Ausbildung des Nahrungsmittel-

chemikers neue Institute und Lehrstühle zu schaffen, ist zurzeit schwierig. Redner bittet um Auskunft, wieweit die vorhandenen speziellen Ausbildungsmöglichkeiten schon ausgenutzt sind, bzw. von wieviel Studierenden sie in Anspruch genommen werden. — Vortr.: Die vorhandenen Lehrstühle und Institute reichen nicht aus, um den Belangen der Lebensmittelchemie als Wissenschaft sowohl hinsichtlich Pflege der Forschung als auch der Ausbildung von Studenten genüge zu leisten. Wenn nicht Abhilfe geschaffen wird, kommt der Tag, an dem der Lebensmittelchemiker der Handlanger anderer Disziplinen wird. — Täufel, München, hält ebenfalls eine Erweiterung für außerordentlich wünschenswert.

Prof. Dr. G. Popp, Frankfurt a. M.: „*Methoden zum Nachweis von Urkundenfälschungen.*“

Urkunden können entweder im ganzen gefälscht sein, oder in einzelnen Teilen verfälscht worden sein.

Fälschungen im ganzen betreffen z. B. Papiergeldscheine, falsche Pässe oder andere Personalpapiere, Testamente usw.

Verfälschte Urkunden zeigen Veränderungen im Text, der Datierung oder gefälschte Unterschriften.

Die Untersuchungs- und Feststellungsmethoden erfolgen entweder nach den Regeln der Schriftanalyse, der mikroskopischen Untersuchung von Druck, Papier, Farbmateriale, Tinte, angewandten Federn bzw. Schreibmaschinentypen, Verhalten der Einzelheiten von Druck, Schrift, Stempeln usw. in verschiedenen Teilen von Urkunden zueinander, zu Brüchen oder Knicken in dem Papier und endlich des Alters von Papier, Druck, Stempel, Stift- oder Tintenschrift.

Die Methoden der einzelnen Feststellungen und die Möglichkeiten und Sicherheiten solcher Feststellungen werden im einzelnen besprochen und durch Fälle aus der Praxis in Wort und Lichtbildern erläutert.

Aussprache:

Heß, Stuttgart: Der Einfluß der Tintenart kann vernachlässigt werden, da es bei der Beurteilung eines Chloridbildes nicht auf dessen Stärke, sondern allein auf dessen Form ankommt. Dagegen muß die Art des Papiers je nach dessen mehr oder weniger großen Wasseraufnahmefähigkeit mitberücksichtigt werden. Kopier- und Auslaufversuche bei Tinten können zu schweren Irrtümern führen, da verschiedenartige Tinten einer ganz unterschiedlichen „Alterung“ hinsichtlich der Wasserlöslichkeit unterliegen.

Prof. Dr. A. Brüning, „*Aus dem Gebiete der kriminellen Schußtechnik.*“

Der Vortr. besprach unter Anführung von praktischen Beispielen die Beziehungen zwischen Waffe, Munition und beschossenem Gegenstand. Die Methoden zur Untersuchung dieser kriminalistischen Beweismittel wurden erörtert und der Wert der einzelnen Verfahren kritisch dargelegt. Das Gebiet kann in der Hauptsache als abgeschlossen gelten. Nur einige Verfahren bedürfen noch der Verfeinerung, wobei die chemische Spurensuche voraussichtlich sehr wertvolle Dienste leisten wird. An Lichtbildern wurde gezeigt, wie auch sehr ungünstig liegende Fälle auf dem Gebiete der Schußtechnik u. U. vollkommen und eindeutig geklärt werden können. Vorbedingung ist aber auch hier wieder, daß das Untersuchungsmaterial unverändert in die Hand des Sachverständigen gelangt und daß an ihm nicht vorher Versuche gemacht worden sind.

Aussprache:

Sieber, Stuttgart: Für die Ermittlung von Metallspuren steht die weitgehende Überlegenheit der spektrographischen Methoden fest³⁾, für Quecksilber ist der chemische Nachweis nach Stock⁴⁾ unübertrefflich.

Prof. Dr. M. Nippe, Königsberg: „*Feststellungen über die Art der Beseitigung von Blut an Dolch- oder Messerklänge.*“

Ein zur Begutachtung eingesandter Dolch zeigte auf der einen Seite einen etwas länglichen, bräunlichen, streifen-

²⁾ Vgl. Gerlach, Über die Anwendung der emissionsspektroanalytischen Methode bei Aufgaben der sozialen Medizin, diese Ztschr. 47, 825 [1934].

³⁾ Vgl. Stock, Lux, Cruciel und Köhle, Zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen, diese Ztschr. 46, 62 [1933]. Vgl. a. ebenda S. 187.

förmigen, hauchartigen, von Menschenblut herrührenden Belag, der auf der anderen Seite in kleinerer Ausbildung nahe der Dolchspitze mehr quer verlaufend vorhanden war. Es war zu untersuchen, ob das Blut mit einem Tuch abgewischt oder, wie der Täter behauptete, mit Hilfe von Schnee entfernt worden war. Zu diesem Zweck wurde frisches Blut mit Watte auf Dolch- und Messerklingen dünn aufgetragen und diese teils in gefrorenem, teils in noch frischem Zustande in Schnee gesteckt. Als „Schnee“ dienten die von den Kühlröhren des Königsberger Kühlhauses abgekratzten schnee- oder eisartigen Beläge, da natürlicher Schnee zur Zeit nicht zur Verfügung stand. Das Ergebnis ist folgendes: Frisches, nichtgefrorenes und angefrorenes Blut wurde bei Temperaturen von -10 bis wenig unter 0° nicht völlig abgestreift; es blieben Eiskristalle haften, die sich blutig färbten. Brachte man nun die Versuchsklingen in schwache Wärmegrade, so verliefen die blutigen Eiskristalle und hinterließen bräunliche Flecke, die sich mit einem Tuch nicht abwischen ließen. Damit war die Angabe des Täters widerlegt. Versuche mit echtem Schnee bei einem spät eingetretenen Wettersturz bestätigten die Versuche mit künstlichem Schnee. — Es wird dann noch über den Nachweis des der Erhitzung ausgesetzt gewesenen Blutfarbstoffs gesprochen (Protoporphyrin, Resorcin- bzw. Phenolschmelze).

Dr. H. Popp, Frankfurt a. M.: „Nachweis von Thalliumvergiftung an exhumierten Leichen.“ (Verlesen von Prof. G. Popp.)

Auf Grund der Krankheitserscheinungen wurde der Verdacht einer Thalliumvergiftung ausgesprochen und infolgedessen die Ausgrabung einer bereits vier Jahre und einer zwei Jahre begrabenen Leiche vorgenommen.

Durch die chemische Untersuchung konnten in der einen Leiche bis zu 250 mg Thallium, berechnet als Thalliumsulfat, in der anderen über 200 mg Thalliumsulfat wiedergefunden bzw. als wiedergefunden errechnet werden. Durch einzelne Organuntersuchungen wurde bei dieser Gelegenheit Aufschluß über die Ablagerung im Körper bei längerer Erkrankung erhalten und die Beständigkeit des Thalliums bei Veraschungen bzw. Leichenverbrennungen in Knochen geprüft.

Aussprache:

Berg, Königsberg: Ein spezifisches und hochempfindliches Reagens für Thallium für Nachweis und Bestimmung ist „Thionalid“ (Thioglykolsäure- β -aminonaphthalid)⁴. Es lassen sich noch $0,02 \gamma$ Tl nachweisen und bestimmen. — Alexy, Königsberg, verweist auf den besonders günstigen Fall des spektralanalytischen Nachweises gerade des Thalliums durch die 5350,5 und auf ein spektralanalytisches Verfahren, das im Königsberger Chemischen Institut ausgearbeitet ist.

XVI. Fachgruppe für Baustoff- und Silicatchemie.

Vorsitzender: Dr. H. Wolf, Ludwigshafen.

Sitzung am 5. Juli 1935 (36–48 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Vorstandswahlen: Vorsitzender Dr. H. Wolf, Ludwigshafen, Schriftführer: Dr. Gonell, Berlin. Beitragsfestsetzung: bleibt vorerst offen. Arbeitsgebiete werden durchgesprochen.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Prof. Dr. O. Krause, Breslau: „Strukturfragen der modernen Keramik. Bildung, Nachweis und technische Bedeutung kristallisierter und glasiger Anteile in keramischen Erzeugnissen.“

Im Verlauf des keramischen Brandes erfährt die keramische Masse starke Änderungen ihres Sinterungs- und Strukturzustandes, die durch Zersetzungs-, Kristallisations-, Umwandlungs-, Schmelz- und Lösungsvorgänge hervorgerufen werden. Sie bedingen den Aufbau und damit letzten Endes die Eigenschaften der festen Substanz, sei sie kristallisiert oder glasig erstarrt. Den rein beschreibenden Feststellungen über das Auftreten bestimmter Kristallphasen in keramischen Erzeugnissen folgten Versuche, den beobachteten Aufbau zu

den beobachteten und gemessenen Eigenschaften in Beziehung zu setzen, wobei zunächst die Entstehung des strukturellen Aufbaus aufzuklären war. Neuerdings ist in planmäßiger Arbeit bereits der Einfluß, den Brenntemperatur, Brenndauer und Ofenatmosphäre auf die Sinterungs- und Strukturvorgänge ausüben, exakt für tonsubstanzhaltige Massen ermittelt worden, so daß eine planmäßige Entwicklung ganz bestimmter Eigenschaften bei derartigen Massen im Bereich fabrikationsmäßiger Möglichkeiten liegt. Entsprechende Versuche stehen bei Massen des Dreistoffsystems $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ kurz vor ihrer erfolgreichen Beendigung. — Die Untersuchungen des strukturellen Aufbaus erfolgen entweder direkt mit Polarisationsmikroskop und Röntgenstrahlen, oder indirekt durch Beobachtung bestimmter Eigenschaftsveränderungen des keramischen Erzeugnisses, beispielsweise des Wärmeausdehnungskoeffizienten u. a. Der Vortr. zeigt an den verschiedensten Beispielen aus der Grob- und Feinkeramik, insbesondere den für die Elektrotechnik so wichtigen Isoliermaterialien, Bildung und Bedeutung des strukturellen Aufbaus im besonderen Hinblick auf die jeweiligen Verwendungszwecke und die Eigenschaftsverbesserungen, die sich aus bewußter Anwendung kristallchemischer Gesichtspunkte für die wissenschaftliche und technische Keramik ergeben.

Doz. Dr. habil. H. W. Gonell, Berlin: „Die Bedeutung des Chemikers für die Baukontrolle.“

Während die Bedeutung des Bauingenieurs für die Zulassung, Überwachung und Nachprüfung von Bauten unumstritten ist, ist die Arbeit des Bauchemikers auf diesem Gebiet nicht im gleichen Maße anerkannt. Dies rührt im wesentlichen daher, daß die Wichtigkeit genauer Kenntnis der Baustoffe, ihrer Eigenschaften und Anwendbarkeitsgrenzen vielfach in den Kreisen der Bauausführenden und Bauleitenden noch nicht genügend beachtet wird.

Die Arbeit des Chemikers beginnt bereits bei der Planung eines Baues. Sollen die Fundamente in Beton ausgeführt oder auf Betonpfähle gestellt werden, so ist bei Grundwasserandrang, moorigem oder durch Industrieabfälle bzw. -abwasser verunreinigtem Boden zu untersuchen, ob Wasser und Boden Bestandteile enthalten, die auf den Beton schädlich einwirken können. Wichtig ist in vielen Fällen die Untersuchung der Zuschlagstoffe für Zementmörtel und Beton sowie der verwendeten Bindemittel. Wand- und Fußbodenbeläge sind insbesondere darauf zu prüfen, ob sie etwa auftretenden Einwirkungen durch angreifende Flüssigkeiten gewachsen sind. Natürliche und künstliche Steine, Dachdeckstoffe, Belagnassen, Anstriche müssen gegen atmosphärische Einflüsse beständig sein. Vor allem gilt dies für Bauwerke in Industriegegenden. Mauerziegel und Dachziegel sind u. a. auf Gehalt an löslichen Salzen, die Auswitterungen hervorrufen können, zu untersuchen.

Nicht weniger wichtig als vor und während der Bauausführung ist die Arbeit des Chemikers bei der Nachprüfung, ob die Bauvorschriften innegehalten sind, und bei der Aufklärung von Schadensfällen.

Bei der Zulassung neuer Baustoffe ist es Aufgabe des Chemikers, zu beurteilen, ob der neue Baustoff seiner Zusammensetzung nach für den vorgesehenen Verwendungszweck geeignet ist, und ob etwa im Zusammenwirken mit anderen Baustoffen oder Bauelementen Nachteile zu erwarten sind. Entsprechendes gilt für die Beurteilung neuer Bauweisen.

Prof. Dr. W. Eitel, Berlin-Dahlem: „Die Chemie der Zemente für den Betonstraßenbau.“

Die weitgehende Anwendung hydraulischer Bindemittel, insbesondere von Zementen, beim Beton-Fahrdeckenbau der Reichsautobahnen, gibt den deutschen Chemikern die klare bestimmte Aufgabe, das bestmögliche Baumaterial für diese wichtige Arbeit zu schaffen. Dazu ist die Kenntnis der richtigen Zusammensetzung der Zemente nötig, weil von dieser das physikalisch-chemische und mechanische Verhalten des Bindemittels in der fertigen Decke abhängt. Vor allem werden Portlandzemente verlangt, welche in der richtigen Weise im Verhältnis des Kalks zur Tonerde, Kieselsäure und Eisen-

⁴) Vgl. Berg und Roebeling, Empfindlicher Nachweis von Metallen mit Hilfe von Thionalid, diese Ztschr. 48, 430 [1935].

oxyd zusammengesetzt sind, also größte chemische Beständigkeit mit besten mechanischen Eigenschaften sicherstellen. Grundlegend für die Beurteilung der chemischen und mineralischen Zusammensetzung des zu liefernden Zementes ist die Anwendung des Gleichgewichtsdiagrammes im System Kalk — Tonerde — Kieselsäure — Eisenoxyd, wobei besonders auf den erheblichen Einfluß des letzteren auf die Mineralbildung im Sinterprozeß der Zementherstellung zu achten ist. Von großer Bedeutung ist dabei auch die richtige Erkenntnis der Wirkung eines Magnesiagehaltes des Zementes, welcher gewisse Grenzen nicht überschreiten darf. Beim Anmachen des Zementes mit Wasser spielen sich sowohl Hydratationsvorgänge wie hydrolytische Zersetzungen der Zementminerale ab; neben der Bildung wohlkristallisierter Verbindungen ist das Auftreten kolloider Gele von Kalksilicathydraten wichtig, welche den zähen Verband im Mörtel und Beton bedingen. Die kolloide Beschaffenheit der Abbindeprodukte bedingt aber auch praktisch wichtige Vorgänge des Schwindens im Beton, welche genau im Zusammenhang mit der chemisch-mineralischen Zusammensetzung des Zementes geregelt werden müssen. Der ideale Zement für den deutschen Straßenbau ist noch nicht gefunden; es bedarf großer Anstrengung der Forschung wie der Zementfabrikation in der Industrie, um die besten Eigenschaften systematisch und zielsicher zu entwickeln. Dann aber wird die deutsche Betonstraße auch für die Dauer die deutsche Arbeit lohnen.

Aussprache:

Votr. antwortet auf Anfrage von Carlsohn, Leipzig: Topochemische Einflüsse bei der Hydratation von Kalksilicaten im abbindenden Zement sind noch nicht bekanntgeworden.

Dr. A. Sirot, Bitterfeld: „Organische Bindemittel im Straßenbau.“¹⁾

Die im Straßenbau hauptsächlich zur Verwendung kommenden bituminösen Baustoffe sind die durch Destillation erhaltenen Rückstände und Bestandteile des Erdöls und des Steinkohlenteers. Daneben spielen noch die natürlich vorkommenden Asphaltgesteine eine erhebliche Rolle. — Die Erdöle werden zur Bitumengewinnung fast durchweg in Röhrenöfen und Destillationstürmen destilliert. Durch direkte Destillation werden Bitumina bis zu ungefähr 60° Erweichungspunkt nach *Kraemer-Sarnow* gewonnen. — Straßenteere werden teils durch Abdestillieren der niedriger siedenden Öle des Steinkohlenrohteers hergestellt, teils aus Steinkohlenteerpech und Schwer- bzw. Anthracenöl zusammengesetzt. — Durch Mischung von Erdölbitumen und Teer lassen sich die bautechnischen Eigenschaften beider Stoffe verbessern. Mengemäßig ist das Mischungsverhältnis beschränkt, da infolge der kolloidalen Beschaffenheit von Teer und Bitumen Ausflockungen und Verlust jeder Klebfähigkeit eintreten können. — Asphaltgesteine werden bergmännisch gewonnen und hauptsächlich zu Gußasphalt und Asphaltplatten verarbeitet. — Die hohe Plastizität bzw. Viscosität von Asphaltbitumen und Straßenteer bei gewöhnlicher Temperatur hat zur Herstellung kalt verarbeitbarer bituminöser Bindemittel Anlaß gegeben. Kaltasphalte und Teeremulsionen sind Emulsionen oder Dispersionen von Bitumen, Teer oder Gemischen beider Stoffe in Wasser. — Unter Weichasphalten und Kaltteeren versteht man durch Zusatz von Teerölen oder Lösungsmitteln dünnflüssiger gemachte Bitumina oder Teere. Die Plastizität der bituminösen Bindemittel und der mit ihnen hergestellten Beläge erfordert vollkommen neuartige Baumethoden.

Aussprache:

Votr. antwortet auf die Frage von Carlsohn, Leipzig: Braunkohlenteere sind im Straßenbau bisher nur versuchsweise verwendet worden. Die damit gemachten Erfahrungen haben nicht zur Einführung ermutigt. Verschiedene wissenschaftliche Institute beschäftigen sich jedoch intensiv mit Versuchen zur Nutzbarmachung des Braunkohlenteers für Straßenbauzwecke. Es scheint Aussicht zu bestehen, daß dies gelingen wird.

¹⁾ Vgl. hierzu den Bericht über den VII. Intern. Straßenbaukongreß in München, diese Ztschr. 47, 692 [1934].

Dr. H. Wolf und H. Welsch, Ludwigshafen: „Leichtbaustoffe mit Schaumstruktur.“ (Vorgetragen von H. Welsch.)

Dichte Wandbaustoffe haben den Vorteil hoher Druckfestigkeit, dem als Nachteile hohe thermische und akustische Leitfähigkeit, hohes Gewicht, mangelnde Nagelbarkeit usw. entgegenstehen. Zudem wird die Druckfestigkeit im Wohnungsbau nicht ausgenutzt. Man hat deshalb schon frühzeitig neben dichten Wandbaustoffen solche mit lockerem Gefüge und geringerem Gewicht verwendet, zunächst in Form von Natursteinen, wie Tuff und Bims, später in Form von Hohlsteinen und Ziegeln, die im Formling ausbrennbare Stoffe, wie Braunkohle, enthalten. Eine andere Gruppe von Leichtsteinen wird meist aus hydraulischen Baustoffen durch Zusatz von Treibmitteln hergestellt. Diese Treibstoffe entwickeln aus Carbonaten in Berührung mit Wasser Kohlensäure²⁾ oder mit Hilfe von Metallen, wie Aluminium, Wasserstoff oder aus Carbid Acetylen³⁾; die entwickelten Gase treiben den Mörtelbrei auf. Diese Erzeugnisse besitzen Schwammstruktur. Praktische Bedeutung hat vor allem der mit Hilfe von Aluminium hergestellte Leichtbeton gewonnen.

Die jüngste Gruppe der Leichtbau-Wandsteine bilden die durch Zugabe bestimmter Schaumstoffe zur Mörtelmasse erhaltenen Schaumbaustoffe, insbesondere der Schaumbeton. Nach dem *Bayer-Verfahren*⁴⁾ wird aus Wasser und Pflanzenschleim in einer sog. Peitschmaschine ein Schaum hergestellt und dieser in einer zweiten Mischmaschine mit Zementbrei gemischt. Ein großes Anwendungsgebiet ließ sich für den Schaumbeton jedoch nur erobern, wenn es gelang, ihn so leicht und einfach herzustellen wie den Normalbeton, ohne besondere maschinelle Vorrichtungen und ohne Spezialarbeiter. Dies wurde erreicht durch das Iporitverfahren der I. G.⁵⁾ Die Herstellung erfolgt ganz ähnlich wie beim Normalbeton. Dem Anmachwasser werden Sulfonsäuren bzw. Sulfonate als Schaummittel zugegeben, zum Schluß zwecks Erhöhung der Stabilität des Schaumes Wasserglas. Als Sand kann jeder Sand verwendet werden, der mindestens 70—80% Feinsand und keine Bestandteile über 5, höchstens 7 mm Korngröße enthält. Geringe tonige Beimengungen, bis 2%, sind unschädlich bzw. sogar erwünscht. Es soll möglichst wenig Anmachwasser verwendet werden; im allgemeinen kommt man mit einem Wasser-Zement-Faktor von 0,5 aus. Das Mischungsverhältnis Zement-Sand soll 1:3,5 bis höchstens 1:4,5 betragen. Es ist abhängig vom Sand, der Zementsorte und dem Mischertyp. Mit Intensivmischern kann man magerer mischen als mit Freifallmischern. Es wird etwa 5 min gemischt, bis das spez. Gewicht des Schaums auf etwa 1,3 gesunken ist. Die Masse wird dann zum Abbinden und Erstarren in Formen oder Schalungen gegossen. Die Wärmeleitfähigkeit des fertigen Steines beträgt bei 24° und 5% Wassergehalt 0,34, bei 0% Wasser 0,20. Die 20-cm-Iporitwand entspricht in ihrer thermischen Isolierung einer 38-cm-Ziegehwand. Auf ähnliche Weise lassen sich Schaumgips, Schaumziegel, Schaum-Kalksandsteine usw. herstellen. Praktische Bedeutung haben die Kalksandsteine und vor allem der Iporitbeton gewonnen, aus dem im vergangenen Jahre eine große Menge von Siedlungen, z. T. im Selbsthilfebau mit ungelerten Arbeitern, erstellt wurde. Die Art der Herstellung wird an Hand eines Laufbildes erläutert.

²⁾ D. R. P. 55919 von 1889; *Hofmann*, Prag.

³⁾ Am. Pat. 1.087.098 von *Aylsworth*; 1906.

⁴⁾ D. R. P. 421.777.

⁵⁾ D. R. P. 574.739 und D. R. P. 588.196.

Auf der Hauptversammlung in Königsberg wurden

verloren:

In Allenstein ein altes Gardeabzeichen des Stahlhelms 1925.

Freitag, den 5. Juli, im Audit. Max. der Handelshochschule Königsberg zum Vortrag Weidenhagen (9.30 Uhr), Fachgruppe für organische Chemie, 6 Diapositive.

gefunden:

1 silberne Damenvorstecknadel (Schlangenform)
1 Bund Schlüssel

Meldungen a. d. Geschäftsstelle, Berlin W 35, Potsdamer Str. 103 a