

richtige Resultate, es sind aber statt 10 g Kupfer-Zink-Staub 15 g erforderlich und statt 25–30 cm³ der MgCl₂-Lösung etwa 50 cm³, so daß eine Verbesserung nicht erzielt wird. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.
Angewandte Substanz 0,5 g NaNO₃.

Methode	Ulsch	16,24 %; 16,24 %
10 g Cu/Zn	40 cm ³ MgCl ₂ 75 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,16 %; 16,13 %; 16,13 %; 16,18 %; 16,19 %; 16,16 %
10 g Cu/Zn	50 cm ³ MgCl ₂ 75 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,16 %; 16,19 %
10 g Cu/Zn	50 cm ³ MgCl ₂ 100 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,14 %
15 g Cu/Zn	40 cm ³ MgCl ₂ 75 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,19 %; 16,25 %
15 g Cu/Zn	50 cm ³ MgCl ₂ 100 cm ³ $\frac{1}{5}$ -NaOH	16,25 %; 16,27 %; 16,25 %; 16,25 %; 16,22 %; 16,19 %; 16,25 %

Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich also, daß sich an der früher gegebenen Arbeitsvorschrift³⁾ nichts ändert; nur die Darstellung des Kupfer-Zink-Staubes ist folgendermaßen auszuführen:

2,5 g CuCl₂ + 2H₂O werden in 200 cm³ H₂O gelöst und unter starkem Umschütteln mit 100 g Zinkstaub versetzt. Dann wird sofort durch eine Porzellannutsche abfiltriert, zunächst mit wenig Wasser und daraufhin zwei- bis dreimal mit Aceton ausgewaschen. Nach dem Absaugen wird der Kupfer-Zink-Staub zum Trocknen flach ausgebreitet. Es ist sehr wichtig, daß der Zinkstaub unter kräftigem Umschütteln in die CuSO₄-Lösung gegeben wird, damit eine gleichmäßige Verkupferung erfolgen kann. Geschieht das nicht, dann ist das Präparat unbrauchbar.

Unbeantwortet bleibt noch die theoretisch interessierende Frage, welche Metallkombinationen grundsätzlich Nitrate und Nitrite unter den gegebenen Bedingungen zu Ammoniak zu reduzieren vermögen. Durch eine Reihe von Versuchen haben wir sie bereits im wesentlichen geklärt, worüber wir in einer demnächst erscheinenden Arbeit berichten werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß für praktische Zwecke die Reduktion am besten mit Kupfer-Zink-Staub ausgeführt wird. [A. 15.]

Berichtigung.

In dieser Ztschr. 40, 559 [1927] habe ich über „Beiträge zur Giftwirkung der Quecksilberalkyle“ berichtet. Bei der Nachprüfung hat sich ergeben, daß die dort angeführten Zahlen der molaren Konzentration um eine Dezimale zu hoch sind. Es muß demnach Seite 559 heißen: 0,2 g Hg im Liter entsprechen einer $\frac{1}{1000}$ -molaren Lösung, nicht $\frac{1}{10000}$ usw. Auf Seite 560 ist die gleiche Korrektur anzubringen.

A. Klages.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin-Dahlem.

Colloquium vom 11. Februar 1936.

D. Beischer: „Eine neue Art der elektrischen Aufladung von Schwebstoffen in Gasen.“ (Nach Versuchen gemeinsam mit A. Winkel.)

Einleitend wird auf die beiden bekannten Arten der Aufladung von Aerosolteilchen hingewiesen: Die Aufladung kann erfolgen durch Adsorption von Gasionen oder Elektronen aus der umgebenden Atmosphäre oder durch Reibung der Schwebstoffteilchen an einer anderen Oberfläche. Bei der Untersuchung eines Kondensationsaerosols aus Aminoazobenzol wurde eine neue Art der Aufladung gefunden. Aminoazobenzol ist pyroelektrisch, d. h. bei Temperaturänderungen zeigt der Farbstoffkristall an einen Ende eine positive, am anderen Ende eine negative Ladung. Durch ein neuartiges Verfahren wurde das pyroelektrische Moment des kristallisierten Aminoazobenzols unmittelbar gemessen.

Bei der Herstellung des Aerosols findet nach der Kondensation des Farbstoffdampfes sofort Kristallisation statt. Durch die Abkühlung der ultramikroskopischen Kriställchen von der Bildungstemperatur bis auf Zimmertemperatur werden sie pyroelektrisch aufgeladen. Es bilden sich ungefähr je 300 elektrische Elementarquanten entgegengesetzten Vorzeichens auf den beiden Enden des stäbchenförmigen Kristalls. Diese bedingen eine rasche Ausrichtung und gegenseitige Anziehung der Aerosolteilchen. Man beobachtet im Ultramikroskop bald nach der Herstellung des Aerosols perlschnurartige Gebilde, in denen Teilchen an Teilchen gekettet ist. Im Sediment des Aerosols sieht man, daß Einzelstäbchen von etwa 3 μ Länge unter dem Einfluß der elektrischen Ladung Ende an Ende zusammengetreten sind. Die so entstandenen Ketten enthalten ungefähr 50 Glieder. Soweit bei höheren Temperaturen Aerosole mit kristallinen Teilchen entstehen, ist mit der für Aminoazobenzol beschriebenen Art der Aufladung und der nachfolgenden, gerichteten und geordneten Koagulation stets zu rechnen, wenn das Material der Teilchen pyroelektrisch ist.

J. Stauff: „Strukturen und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze höherer Fettsäuren.“ (Nach Untersuchungen gemeinsam mit P. A. Thiessen.)

Die nach vielen vergeblichen Versuchen gelungene Darstellung von einheitlichen Kristallen von Natriumstearat durch Eindunsten des Alkogens ermöglichte eine eingehende Untersuchung ihrer Struktur und ihrer Änderungen.

Derartige Kristalle wandelten sich bei einer bestimmten Temperatur in eine andere Modifikation um. Beweis: 1. wies die Temperaturvolumenkurve bei einer bestimmten Temperatur eine diskontinuierliche Änderung auf, 2. zeigte die Erhitzungskurve eine Haltestrecke, 3. die optische Doppelbrechung der Kristalle und 4. das Röntgendiagramm änderte sich sprunghaft. Sämtliche Änderungen traten nur beim Erwärmen ein, nicht aber beim Abkühlen. Diese monotrope Umwandlung tritt bei einem scharf definierten Punkte ein. Natriumpalmitat und Natriummyristat zeigen analoge Umwandlungen; die Umwandelungspunkte liegen bei entsprechend niedrigeren Temperaturen. An der aus Alkohol kristallisierten wie an der durch Erhitzen umgewandelten Form wurden Strukturuntersuchungen mittels Röntgenstrahlen durchgeführt. Der Unterschied zwischen den Raumgruppen, zu denen die beiden Modifikationen gehören, besteht darin, daß die unterhalb des monotropen Umwandelungspunktes vorliegende Modifikation dem rhombischen (α -Form), die andere — durch Erhitzen erhaltene — Form, dem monoklinen System (β -Form) angehört. In der Elementarzelle stehen zwei Kettenmoleküle hintereinander angeordnet senkrecht (rhombische Form) bzw. geneigt (monokline Form) auf der Basisfläche der Elementarzelle, und zwar stoßen jeweils zwei COONa- und zwei CH₃-Gruppen aneinander. Aus den Symmetrieverhältnissen der Raumgruppen und der zickzackförmigen Kohlenstoffkette folgt, daß in der rhombischen Form diese beiden Moleküle in cis-Stellung in der monoklinen Form in trans-Stellung gegenüber treten müssen.

Aus der Dipolstruktur der COONa-Gruppe sowie ihrer Lage im Kristall ergibt sich die Erklärung der Stabilitätsunterschiede der beiden Formen. In der cis-Stellung stehen sich die Dipole spiegelbildlich diametral gegenüber, in der trans-Stellung können sie sich absättigen. In der rhombischen Form ist für die Beständigkeit des Gitters die Anziehung der langen CH-Ketten nahezu allein maßgebend; daher ist die rhombische Modifikation instabil gegenüber der monoklinen Form, in welcher zu der Molekülbindung polare Bin-

dungskräfte hinzukommen, die in der Absättigung der Dipole bestehen.

Der Übergang der monoklinen Form in die rhombische ergibt sich daraus, daß die Kettenmoleküle der α -Form um ihre langen Achsen rotieren können. Bei einem bestimmten Grad der gegenseitigen Verdrehung können sie dann in die stabile Lage (β -Form) überspringen. Der Umwandlungspunkt bekommt somit die Bedeutung, daß er derjenige Punkt ist, in welchem die mit steigender Temperatur zunehmenden Rotationen den vom Gitterzustand abhängigen, zum Umspringen notwendigen Grad der Verdrehung erreichen. Die Schärfe des Umwandlungspunktes ist nur damit zu erklären, daß zur Umwandlung eine bestimmte Anzahl der Gesamtmoleküle des Kristalls diese Rotationsamplitude besitzen muß. Thermodynamisch würde das bedeuten, daß bei der Umwandlung eine intermediäre flüssige Phase entstehen müßte, die sich aber sofort in die stabile Form umwandelt.

Die instabile Form aus der alkoholischen Lösung entsteht wohl deswegen, weil die Dipole des Alkohols die Seifenmoleküldipole verbauen, so daß sich die trans-Form nicht bilden kann. (In dipolfreien Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, bildet sich beim Abscheiden nur die trans-Form).

Oberhalb des monotropen Umwandlungspunktes, nämlich beim Schmelzpunkte der dem fettsauren Salze jeweils entsprechenden Fettsäure, setzt dann in der monoklinen Form die „genotypische“ Umwandlung ein, die ein gewissermaßen „eindimensionales Schmelzen“ (gerichtete Schwingungen in einer Ebene) darstellt. Der Kristall nähert sich dabei — vom genotypischen Umwandlungspunkte ab — unter kontinuierlicher Änderung der Doppelbrechung dem Zustand des flüssigen Kristalls.

W. Witt: „Photographische Beobachtung mikroskopischer und ultramikroskopischer Teilchen in Aerosolen.“ (Nach Untersuchungen gemeinsam mit A. Winkel.)

Die große Unbeständigkeit aerokolloider Systeme, die sich in dauernder Aggregation und Sedimentation dartut, erfordert Untersuchungsverfahren, die gegenüber den aus der Hydrokolloidchemie bekannten Methoden erheblich modifiziert werden müssen. Für die ultramikroskopische Untersuchung von Aerosolen ist das Spaltultramikroskop als bei weitem brauchbarstes Instrument anzusehen. Die Nachteile der subjektiven Auszählung bzw. Ausmessung von bewegten Aerosolteilchen lassen sich vermeiden durch photographische Festlegung der im Ultramikroskop beobachteten Erscheinungen. In der Literatur wurden zwar schon einige ultramikroskopisch aufgenommene Photographien von Aerosolteilchen mitgeteilt, sie stellen aber entweder sehr grobdisperse Teilchen dar¹⁾, oder sie sind nicht unter exakten ultramikroskopischen Bedingungen aufgenommen, sondern wurden durch direkte Fokussierung der Lichtquelle in eine Nebelkammer erhalten²⁾; dadurch fehlt die sehr wesentliche Festlegung eines definierten, optisch begrenzten Raumes. Die geringe Lichtstärke der Objekte erfordert die Erfüllung verschiedener Voraussetzungen: 1. die Intensität des von den Teilchen abgebeugten Lichtes muß durch starkes Anstrahlen möglichst erhöht werden (40-A-Bogenlampe), 2. die Aufnahmetechnik muß bei höchstempfindlichem Plattenmaterial den lichtschwachen, schnell bewegten Objekten besonders angepaßt werden.

Zur Erhöhung der Lichtintensität und um die Photohese auszuschließen, wurde eine Anordnung geschaffen, die es erlaubt, selbst sehr feinteilige Kondensationsaerosole spaltultramikroskopisch zu photographieren. Die Teilchen werden dabei durch zwei symmetrisch angeordnete, in derselben optischen Achse liegende, gleichartige Beleuchtungssysteme (bestehend aus Bogenlampe, Bilateralspalt, Mikrokondensor) angestrahlt. Zur Aufnahme selbst wurde eine Miflexkamera der Firma Zeiss benutzt. Es wurde an Hand von Momentaufnahmen gezeigt, daß sich sowohl die einfache statistische Auszählung der Teilchenhäufigkeit als auch die Brownsche Molekularbewegung, die Sedimentation, die Teilchenbewegung im elektrischen Wechselfeld und im Schallfeld

(6000 H) auch für sehr feinteilige Aerosole und Stäube (Tabakrauch, Magnesiumoxydrauch) photographisch festhalten lassen.

Auf der Grundlage der Momentphotographie läßt sich eine einfache technische Dispersoidanalyse von Stäuben aufbauen. Die Lichtstärke der Anordnung übertrifft die bisher verwendeten Vorrichtungen so weit, daß die Grenzen der optischen Erkennbarkeit submikroskopischer Teilchen sehr erheblich in das Gebiet der bisher amikroskopischen Dimensionen vorgeschoben wurden.

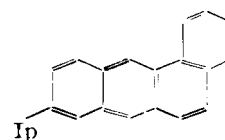
Deutsche Chemische Gesellschaft.

Besondere Sitzung am 8. Februar 1936
im Hofmannhaus, Berlin.

Vorsitzender: Prof. Stock.

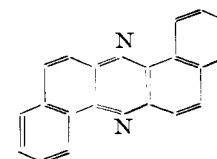
J. W. Cook, London: „Chemische Beiträge zum Krebsproblem.“

Auf der Suche nach den Bestandteilen des Steinkohlenteers und ähnlicher Gemische, die für die krebserregende Wirkung verantwortlich zu machen sind, gelang es in den letzten Jahren besonders im Forschungsinstitut des Krebs-Hospitals in London mit Hilfe einer Anzahl von reinen chemischen Verbindungen bekannter molekularer Struktur bei einem großen Prozentsatz der behandelten Tiere Krebs künstlich zu erzeugen. Auf Grund der Beobachtungen anderer Autoren wurde eine große Reihe von Homologen des 1,2-Benzanthracens untersucht; krebserregende Eigenschaften entwickelten sich, wenn Substituenten in die Stellungen 5 oder 6 oder in beide Stellungen eingeführt wurden³⁾. Die erste so dargestellte Verbindung war das



6-Isopropyl-1,2-Benzanthracen

Die Spezifität ist demnach ziemlich eng umgrenzt. Die krebserzeugende Aktivität kann aber auch nach verhältnismäßig großen Veränderungen in der molekularen Struktur manchmal erhalten bleiben; so ist das 1,2;5,6-Dibenzanthracen ein mäßig aktives Agens und das 1,2;7,8-Dibenzanthracen nur sehr schwach aktiv. Umgekehrt erweist sich (bei Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch Stickstoff) das 3,4;5,6-Dibenzacridin wirksamer als die 1,2;5,6-Verbindung. Ersatz des zweiten meso-Kohlenstoffatoms führt zu vollständigem Verlust der krebserregenden Fähigkeit. Doch war keines von den



1,2;5,6-Dibenzphenazin

krebswirksamen einfachen Benzanthracenderivaten als Bestandteil des Steinkohlenteers oder Mineralöls bekannt. Hieger unternahm deshalb eine systematische Fraktionierung von 2 t eines krebserregenden Steinkohlenteerpechs, die zu einem bereits kristallinen aktiven Produkt führte. Hieraus konnten Cook und Hewett einen reinen Kohlenwasserstoff, das 1,2-Benzpyren, isolieren, dessen starke krebserregende Wirkung in verschiedenen Laboratorien bestätigt worden ist. Der Kohlenwasserstoff ist ein schnelles und zuverlässiges Mittel zur Bildung von Tumoren für experimentelle Zwecke⁴⁾.

Eine noch kräftiger krebserregende Verbindung ist das Methyl-cholanthren, das ausgehend von Desoxycholsäure gewonnen werden konnte und dessen Konstitution durch Abbau zum 5,6-Dimethyl-1,2-benzanthrachinon und zur Anthrachinon-tetracarbonsäure-(1,2,5,6) bewiesen wurde⁵⁾. Die struk-

¹⁾ N. Fuchs, Kolloid-Z. 65, 171.

²⁾ P. V. Wells u. R. H. Gerke, J. Amer. chem. Soc. 41, 312 [1919].

³⁾ Barry, Cook, Haslewood, Hewett, Hieger u. Kennaway, Proc. Roy. Soc. London (B) 117, 318 [1935].

⁴⁾ Cook u. Hewett, J. chem. Soc. London 1933, 398.

⁵⁾ Cook u. Haslewood, ebenda 1934, 428.