

wohl anzunehmen, auf einer größeren Aktivierungsenergie für die Ablösung eines Deuterons als für die eines Protons beruht.

Durch Säure katalysierte Reaktionen verlaufen sehr häufig mit  $D_3O^+$  schneller als mit  $H_3O^+$ . Derartige Reaktionen sind: die Rohrzuckerinversion, die Verseifung von Methyl- und Äthylacetat, sowie von Acetal und Äthylorthoformiat, der Diazoessigesterzerfall und die Enolisierung von leichtem und schwerem Aceton. Es wird dies zurückgeführt auf die Bildung eines Vergleichgewichtes<sup>16)</sup>. Das Anlagerungsprodukt von Wasserstoffionen an diese Substanzen ist im Gleichgewicht in größerer Konzentration vorhanden, wenn Deuteronen, als wenn Protonen angelagert wurden. Bei anderen Reaktionen, die mit  $D_3O^+$  langsamer verlaufen als mit  $H_3O^+$ , wird wahrscheinlich kein Vergleichgewicht ausgebildet. Ähnlich sind die Verhältnisse allem Anschein nach für Basenkatalysen in schwerem Wasser. Reaktionen mit  $OD^-$  wurden in verschiedenen Fällen 1,2- bis 1,3mal so schnell wie mit  $OH^-$  beobachtet. Die Ausbildung von Vergleichgewichten wird besonders gestützt durch Fermentreaktionen, eine Reihe von  $\beta$ -Glucosiden wurde durch Emulsin in  $D_2O$  schneller gespalten als in  $H_2O$ , jedoch nur in den Konzentrationsbereichen, in denen das Ferment noch nicht mit Substrat gesättigt ist. Bei voller Sättigung ist die Reaktion in  $D_2O$  eher langsamer als in  $H_2O$ <sup>16)</sup>.

In der *Aussprache* wurde von Langé, Ingold, Wirtz, Wagner und dem Vortr. die Frage behandelt, in welchem Ausmaß die beobachteten Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten auf Unterschiede in den Aktivierungsenergien zurückzuführen sind. — Nachod, Leipzig, berichtete über Versuche, durch die eine Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichtes in schwerem Wasser festgestellt wurde. Während Acetylaceton in  $H_2O$  bei 0° zu 20% in der Enolform vorliegt, sind in  $D_2O$  nur 12,5% als Enol vorhanden. Dagegen ist bei dem Gleichgewicht der Esterhydrolyse (mit Äthylacetat) kein wesentlicher Unterschied gefunden worden.

K. H. Geib, Leipzig: „Chemische Reaktionen der schweren Wasserstoffatome.“

Bei Untersuchungen homogener Gasreaktionen wurden D-Atome (thermisch, photochemisch oder in der Gasentladung erzeugt) angewandt 1. als Indikatoren zur Feststellung von Austauschvorgängen, 2. zur Ermittlung der Isotopenverschiebung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Die bei  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$  und  $CH_4$  festgestellten Austauschreaktionen mit D-Atomen, die zahlreiche Autoren mit immer wieder verschiedenen Methoden untersuchten, erfordern folgende Aktivierungswärmen:  $NH_3$  11,  $H_2O$  12,  $PH_3$  14,5,  $CH_4$  14 bis 15 kcal. Es wurde ausführlich eingegangen auf die Versuche von Trenner, Morikawa u. Taylor<sup>17)</sup> über die Reaktion von D-Atomen mit Äthan. Die Annahme dieser Autoren, daß die Hauptreaktion  $D + C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3D$ , welche Methan liefert, eine Aktivierungsenergie von 7 kcal erfordert, die zum Äthanaustausch führende Reaktion  $C_2H_6 + D \rightarrow C_2H_5 + HD$  eine solche von 11,5 kcal, gibt die Versuche bei höheren Temperaturen (100—200°) noch nicht richtig wieder. (In der *Aussprache* schlägt Patat vor, zu berücksichtigen, daß möglicherweise voneinander sehr verschiedene sterische Faktoren dabei eine Rolle spielen.) Die Untersuchungen über die Isotopenverschiebungen bei Reaktionsgeschwindigkeiten haben deutlich gezeigt, daß die Unterschiede in den Nullpunktsenergien der reagierenden Moleküle nur selten in voller Höhe als Unterschiede in den Aktivierungsenergien sich auswirken. Meist ist der Unterschied in den Aktivierungsenergien beträchtlich kleiner, etwa in der Größenordnung von 50% des Unterschieds in der Nullpunktenergie. Bei einigen Reaktionen sind diese Verhältnisse auch von theoretischer Seite<sup>18)</sup> mit Erfolg behandelt worden.

In der *Aussprache* berichtete Harteck, daß nach photochemischen Versuchen von Groth bei der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Methan auch der Prozeß  $H + CH_3 \rightarrow CH_2 + H_2$  festzustellen ist.

K. F. Bonhoeffer, Leipzig: „Physiologisch-chemische Untersuchungen mit Deuteriumverbindungen.“

Eine besonders interessante Anwendung des schweren Wasserstoffs ist die bei biologischen Versuchen, um das

Schicksal einzelner Verbindungen während des biologischen Geschehens zu verfolgen. Daneben gibt es Untersuchungen, die sich mit den durch schweres Wasser oder schwere Nährstoffe hervorgerufenen Änderungen und Störungen für den Organismus befassen; jedoch sind zweifellos die aufschlußreicheren die, bei denen Deuterium als Indicator verwendet wird. Niedere Organismen wie Algen, Schimmelpilze und Hefe gedeihen in 50%igem schweren Wasser fast ebensogut wie in  $H_2O$ . Nicht nur die autotrophen Algen, sondern auch die heterotrophen, auf leichten Nährstoffen wachsenden Schimmel- und Hefepilze bauen dabei schweren Wasserstoff fest ein. Man kann nun schließen, daß der Austausch zwischen C-gebundenen Wasserstoffatomen gegen solche aus dem schweren Wuchswasser um so weiter gehend ist, je länger der biologische Weg ist, der vom leichten Nährstoff zu der betreffenden organischen Substanz führt. Aus in Zuckerpflösungen in 50%igem  $D_2O$  gewachsener Hefe<sup>19)</sup>, deren Trockensubstanz nach dem Auswaschen 18,8% Deuterium enthielt, wurde so ein über 20% D enthaltendes Eiweiß gewonnen. Von den aus derartigen Hefe isolierten Polysacchariden war am schwersten stets die Zellwandmembran (15% D). Der D-Gehalt des aus Mannosebausteinen aufgebauten Hefegummis war bei Verwendung von Mannose als Nährstoff nur halb so groß (5,5%) wie bei Ernährung mit Glucose oder Fructose; dagegen wurde wider Erwarten Glykogen auf dem biologisch kürzesten Wege gebildet, wenn mit Fructose ernährt wurde, der D-Gehalt im Glykogen betrug dann 4,5% gegen 9% bei Ernährung mit Glucose oder Mannose. Häufig werden dabei Keto-Enolumwandlungen die Einführung von D-Atomen in die Bindung an Kohlenstoff bewirken. Ein Einbau von D-Atomen findet z. B. auch unter gewissen Bedingungen bei der Umwandlung von Glucose in Fructose unter dem Einfluß von  $D_2O$ -haltigem Kalkwasser statt. Doch kann eine derartige Umwandlung unter anderen Bedingungen auch ohne einen solchen Einbau erfolgen. Der Reaktionsweg mag dann ein ähnlicher sein wie bei der Cannizzaro-Reaktion mit Alkali, bei der kein Einbau von D-Atomen in dem entstandenen Alkohol festgestellt werden konnte, und bei der also H-Atome direkt von einem C-Atom zu einem anderen übertragen wurden.

An der *Aussprache* über den Mechanismus der Cannizzaro-Reaktion beteiligten sich Wirtz, Geib u. Ingold. — Sonderhoff, München, berichtete über die biologische Umwandlung von schwerer Essigsäure in Bernsteinsäure und Citronensäure: das C-gebundene Deuterium der Essigsäure wird bei der biologischen Synthese zum größten Teil durch leichten Wasserstoff ersetzt. — Reitz verlas eine Mitteilung von Hansen, Oslo, über den Deuteriumgehalt in Organen von Mäusen, die lange Zeit hindurch mit schwerem Wasser ernährt wurden. Besonders D-haltig ist die Leber solcher Tiere. Interessant ist, daß selbst in der zweiten Generation von Tieren, die mit schwerem Wasser lange Zeit ernährt worden waren, Deuterium aufgefunden wurde, wenn auch die dazwischenliegende Generation nur mit leichtem Wasser und leichten Nährstoffen ernährt worden war.

<sup>19)</sup> G. Günther u. K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. Abt. A, 180, 185 [1937].

## Schweizerische Chemische Gesellschaft.

Tagung am 28. August 1937 in Genf.

A. J. A. van der Wyk, Laboratorium für anorg. u. organ. Chemie der Universität Genf: „Über die Konstitution von Eis und Wasser.“

Die meisten Eigenschaften des Wassers erscheinen im Vergleich mit denen anderer Flüssigkeiten als anormal. Daß die feste Phase (Eis) eine geringere Dichte aufweist als die flüssige, ist auch qualitativ eine seltene Eigenschaft; noch seltener bei einer Flüssigkeit ist das Auftreten eines Dichtemaximums bei einer bestimmten Temperatur.

Die Ergebnisse der in den letzten dreißig Jahren von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Polymerisationstheorien sind nicht sehr übereinstimmend. Insbesondere haben die für das Wasser charakteristischen Dichteänderungen keine befriedigende Erklärung gefunden. Andererseits schienen die Röntgenuntersuchungen keine Bestätigung der Polymerisationstheorie herbeizuführen. Bragg und Barnes haben die Struktur des Eises sehr genau bestimmt; nach diesen Autoren kann man sie beschreiben als hexagonale Variante

<sup>16)</sup> K. F. Bonhoeffer u. O. Reitz, Z. physik. Chem. Abt. A, 179, 135 [1937].

<sup>17)</sup> F. Salzer, K. F. Bonhoeffer, ebenda Abt. A, 175, 304 [1936].

<sup>18)</sup> J. chem. Physics 5, 203 [1937].

<sup>19)</sup> Z. B. Wheeler, Topley, Eyring, ebenda 4, 178 [1936].

der Diamantstruktur. Diese Beschreibung ist geometrisch richtig, sie berücksichtigt aber die dynamischen Verhältnisse nicht. Jedes Streuzentrum besitzt einen Nachbar in der Richtung der hexagonalen Achse: dieser ist somit den drei übrigen Nachbarn nicht gleichwertig. Die Raumgruppe läßt die Existenz von „Dynaden“ der Zusammensetzung  $H_4O_3$  zu. Das durch die Schwerpunkte dieser Dynaden gebildete Gitter ist einfach die schon von *Dennisson* und *Langmuir* vermutete hexagonale dichteste Kugelpackung. Der Durchmesser der als Kugel aufgefaßten Dynaden  $H_4O_3$  ergibt sich zu 4,535 Å für die hier vorliegende 12-Koordination. Der von *Barness* gefundene Durchmesser des  $H_2O$ -Moleküls (2,78 Å) bezieht sich also auf die Koordinationszahl 1. Die Theorie von *Zachariasen* gestattet, hieraus die Durchmesser der zwei Moleküle  $H_4O_2$  und  $H_2O$  für beliebige Koordinationszahlen zu berechnen.

Wir machen nun die Annahme, die Struktur des Wassers sei eine kubische dichteste Anordnung dieser zwei Molekülsorten in einem temperaturabhängigen Verhältnis. Hieraus ergibt sich, unter Berücksichtigung der oben angedeuteten Änderung der Molekülradien mit der Koordinationszahl, eine bestimmte Anordnung für jede bestimmte Zusammensetzung; die Anordnung für  $2H_2O, 1H_4O_2$  (Type  $Cu_2Mg$ ) besitzt mit 1,006 die größt mögliche Dichte; andere Zusammensetzungen (z. B.  $1H_2O, 1H_4O_2$  bzw.  $3H_2O, 1H_4O_2$ , entsprechend tieferen resp. höheren Temperaturen) liefern dichteste Strukturen mit kleinerem spez. Gewicht. Die Dichteänderungen des Wassers sowie der Wert des Maximums finden hierdurch eine quantitative Erklärung.

Fassen wir jetzt das Wasser als ein Pulver außerordentlich kleiner Kristalle auf (Kantenlänge etwa 10–15 Å), dann lassen sich die Intensitäten der Röntgendiagramme berechnen. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Messungen u. a. von *K. H. Meyer*: Der Ablenkungswinkel für das Hauptmaximum fällt bis auf etwa  $1^\circ$  mit dem beobachteten zusammen und bewegt sich mit steigender Temperatur auswärts, ebenfalls in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten; auch in dieser Hinsicht ist Wasser eine Ausnahme. Es ist somit gelungen, die Eigentümlichkeiten des Wassers aus der Struktur des Eises, ohne besondere Zusatzhypothesen, abzuleiten. Hierin liegt ein wesentlicher Vorzug gegenüber dem von *Bernal* und *Fowler* 1933 vorgeschlagenen Erklärungsversuch.

E. Briner und E. Perrottet, Laboratorium für theoret. u. techn. Chemie der Universität Genf: „Über die Autoxydation von Aldehyden in Gegenwart von hochverdünntem Ozon.“

Die vor kurzem im Genfer Laboratorium für technische, theoretische und Elektrochemie ausgeführten Untersuchungen hatten zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Wenn ozonisierte Luft oder Sauerstoff auf autoxydable Substanzen, wie Aldehyde oder Sulfit, einwirkt, so oxydiert nicht nur das Ozon selber, sondern es werden gleichzeitig Sauerstoffmoleküle, die sonst nicht reagieren würden, mobilisiert; diese Erscheinung läßt sich, wie die Autoxydation im allgemeinen, mit Hilfe von Kettenreaktionen erklären. 2. Je größer die Verdünnung des Ozons in Sauerstoff oder Luft, um so stärker ist die aktivierende Wirkung.

Mit einem geeigneten Aldehyd finden wir, daß ein Molekül Ozon, bei einer Volumkonzentration von  $10^{-5}$  in Luft, imstande ist, 760 Mol. Sauerstoff zu mobilisieren; bei einer Konzentration von  $10^{-6}$  ist diese Zahl 1800; bei  $10^{-7}$  wird das Verhältnis bereits 11000 und bei  $10^{-8}$  steigt es auf 27000. Diese Zahlen erklären, warum die oxydierenden Eigenschaften der Luft, wie wir fanden, so stark herabgesetzt werden können, wenn durch längeres Erhitzen der allerdings sehr geringe „natürliche“ Ozongehalt von etwa  $10^{-8}$  soweit als möglich beseitigt wird.

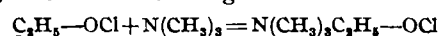
Wir haben weiter versucht, den Kettenreaktionsmechanismus der durch Ozon induzierten Autoxydation für die Bestimmung des Ozongehaltes der Luft zu benützen. Es war daher erforderlich, die Bedingungen für einen möglichst reproduzierbaren Verlauf der Reaktion aufzufinden. Die von uns vorgeschlagene Methode führte, bei Gebrauch von einem mit wenig Persäure versetzten Aldehyd, zu nachstehenden Ergebnissen:

Höhe ü. M. 400 m (Genf)	Vol.-Konz.: $0,7 \cdot 10^{-8}$
Höhe ü. M. 2000 m (Rochers de Naye)	Vol.-Konz.: $2,2 \cdot 10^{-8}$
Höhe ü. M. 3200 m (Gornergrat)	Vol.-Konz.: $3,4 \cdot 10^{-8}$

Diese Werte sind von derselben Größenordnung, wie die in der Literatur angegebenen Daten, welche erhalten wurden mittels der Lichtabsorption in der Gegend von 2600 Å, wo das Ozon eine besonders starke Bande aufweist.

E. Cherbuliez und J. P. Jacob, Laboratorium für anorgan. u. organ. Chemie der Universität Genf: „Über die Einwirkung des unterchlorigsauren Äthyls auf eine tertiäre Base.“

Die Ester der unterchlorigen Säure verwandeln primäre und sekundäre Basen in Oxydations- oder Substitutionsprodukte, d. h. die Einwirkung dieser Ester gleicht durchaus derjenigen der freien Säure. Läßt man auf eine gekühlte Lösung von Triäthylamin in Äther oder Toluol eine Lösung von unterchlorigsaurem Äthyl in Toluol einwirken, so bildet sich beinahe augenblicklich ein fester Niederschlag, der alle Reaktionen eines (mit Chloriden verunreinigten) Salzes der unterchlorigen Säure zeigt. Die einfachste Reaktion, die unter diesen Bedingungen zur Bildung eines Salzes der unterchlorigen Säure führen kann, ist die Anlagerung des Esters an die tertiäre Base, unter Bildung eines quaternären Ammoniumsalzes, nach der Gleichung:



In der Tat läßt sich das Vorhandensein einer gewissen Proportion quaternären Stickstoffs in dem so erhaltenen Produkt nachweisen. Die Alkylierung einer Base durch Anlagerung der Ester von Sauerstoffsäuren wurde bereits in vielen Fällen beobachtet. Von besonderem Interesse ist im vorliegenden Fall die Leichtigkeit und die Geschwindigkeit, mit welcher der unterchlorigsaure Ester in sehr verdünnter Lösung und bei tiefer Temperatur diese Reaktion eingeht. Damit ist übrigens eine Möglichkeit gegeben, auf einfache Weise ein unterchlorigsaures Salz in festem Zustand zu erhalten.

Das Additionsprodukt der Base und des Esters ist also ein Salz der unterchlorigen Säure, wodurch sich die rasche Oxydation primärer und sekundärer Basen durch unterchlorigsaures Äthyl erklärt. Einzig die tertiären Basen scheinen genügend beständige und leicht isolierbare Salze zu bilden. Der Niederschlag von unterchlorigsauren Salzen, den wir untersucht haben, zersetzt sich übrigens innerhalb weniger Tage, wie die langsame Chlorentwicklung und das Verschwinden der oxydierenden Eigenschaften zeigen.

F. Fichter und R. Ruegg, Anorganisch-chemische Anstalt der Universität Basel: „Elektrochemische Aktivierung der Salpetersäure.“

Bei Mischelektrolysen von Propionaten, Butyraten, Valerianaten oder Capronaten mit anorganischen Salzen nehmen die Nitrate eine Sonderstellung ein, indem die Salpetersäure an der Anode eine „Aktivierung“ erfährt; sie wird dadurch befähigt, Alkylnitrate und Glykoldinitrate zu bilden, die sich teilweise vom Kohlenwasserstoff der Fettsäure ableiten, teilweise aber als synthetische Produkte eine verdoppelte oder verdreifachte Kohlenstoffatomzahl aufweisen. Es handelt sich bei diesen Mischelektrolysen um eine ganz besondere Fähigkeit der Salpetersäure, denn Mischelektrolysen von Salzen der oben genannten Fettsäuren mit Chloriden oder mit Bromiden ergeben keinerlei entsprechende Alkylhalogenide oder Alkendihalogenide oder gar synthetische Produkte, entgegen älteren unrichtigen Behauptungen in der Literatur. Für die Bildung der Alkylnitrate sind die nach der *Hofer*- und *Moestschen* Reaktion entstehenden Alkohole verantwortlich. Daß durch Elektrolyse von Fettsäuren allein auch höhere Alkohole mit vervielfachter Kohlenstoffatomzahl auftreten können, wird am Beispiel der Capronsäure bewiesen. Wahrscheinlich begünstigt die aktivierte Salpetersäure derartige Synthesen. Für die Bildung der einfachen und der synthetischen Glykoldinitrate kommt die Einwirkung der aktivierten Salpetersäure auf die bei der Elektrolyse entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Betracht, denn nach gleichzeitig veröffentlichten Versuchen von *Öhman* in Syttorf, Schweden, lassen sich durch Einleiten von fertigem Äthylen in elektrolysierte Salpetersäure Äthylenglykoldinitrat und Tetramethylenglykoldinitrat erzeugen, genau wie durch Elektrolyse einer Mischung von Propionat (als Äthylenlieferant) und Nitrat.

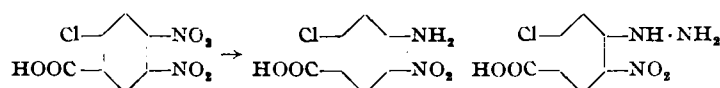
H. E. Fierz, W. Jadassohn und W. G. Stoll, Techn.-Chem. Laboratorium der E. T. H., Zürich: „Azofarbstoffe und Immunbiologie. Aufhebung anaphylaktischer Azoproteinüberempfindlichkeit durch *p*-Phenylarsin-Azofarbstoffe.“

In der Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Verbindungen, die man als „Azoproteine“ bezeichnet, tatsächlich Azoverbindungen darstellen und nicht etwa Chinonhydrazone oder Diazoaminoverbindungen. Dies gelang dadurch, daß Azofarbstoffe zur Verwendung kamen, bei denen eine Umlagerung in die isomeren Formen ausgeschlossen ist.

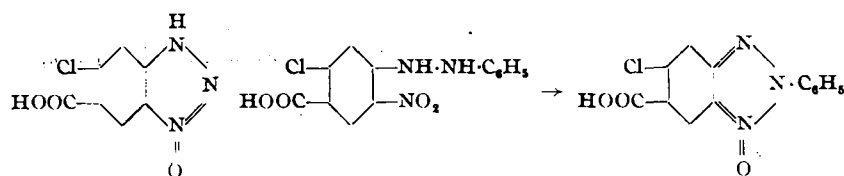
Ferner wurde gezeigt, daß in den Azofarbstoffen aus *p*-Amidophenylarsinsäuren, welche in alkalischem Medium stehengelassen wurden, nur die Azoform vorliegt. Die isomere Chinonhydrazonform ist nicht vorhanden, was dadurch bewiesen wird, daß diese keinerlei „neutralisierende“ Wirkungen hervorruft. Es ist hiermit das erstmalig gelungen, zu zeigen, daß das Hapten, welches mit der sog. Eiweißschiene verbunden ist, tatsächlich die Azoform und keine andere aufweist, und daß die beobachteten biologischen Vorgänge dieser Atomgruppierung zuzuschreiben sind. Man hat also eine Verbindung in Händen, welche die anaphylaktische Überempfindlichkeit mit Sicherheit aufhebt, so daß in diesem Falle eine Neutralisierung mit einer Azoverbindung erzielt wird, deren eine Komponente, nämlich das Hapten, konstitutiv genau bekannt ist.

H. Goldstein u. W. Glauser, Organ.-chem. Laboratorium der Universität Lausanne: „Neuer Beitrag zur Kenntnis der 4,5-Dinitro-2-chlor-benzoesäure.“

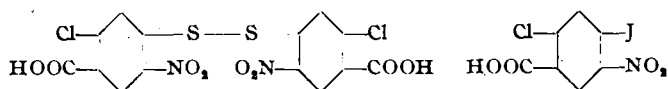
Unter der Einwirkung von Ammoniak verwandelt sich die 4,5-Dinitro-2-chlor-benzoesäure<sup>1)</sup> in 5-Nitro-4-amino-2-chlor-benzoesäure; auf gleiche Weise führt die Einwirkung von Hydrazin zu dem entsprechenden Hydrazinderivat.



Durch Behandlung des Hydrazinderivates mit verdünnter Soda erhält man eine Verbindung der Triazolreihe. Eine analoge Synthese erfolgt bei Behandlung der dinitrierten Säure mit Phenylhydrazin und nachfolgender Einwirkung von verdünnter Soda.



Unter der Einwirkung von Natriumdisulfid gibt die dinitrierte Säure ein Derivat des Diphenyl-disulfids. Andererseits kann die 5-Nitro-4-amino-2-chlor-benzoesäure über die Diazoniumverbindung in 5-Nitro-4-jod-2-chlor-benzoesäure übergeführt werden.



K. H. Meyer, Laboratorium für anorgan. u. organ. Chemie der Universität Genf: „Native Cellulose und Hydratcellulose.“

Wenn man Cellulose aus ihrer Alkaliverbindung in Freiheit setzt (mercerisiert) oder aus Viscoselösung oder Lösungen in Kupferoxydammoniak ausfällt oder endlich die Knechtsche Verbindung zersetzt, so vereinigen sich die Celluloseketten zu einem anderen Raumbgitter als dem der nativen Cellulose. Man bezeichnet diese Kristallform als Hydratcellulose, obwohl es sich nicht um ein Hydrat, sondern um eine Form von der gleichen Zusammensetzung wie Cellulose handelt. Für native Cellulose gilt:

$$a = 8,35 \text{ \AA}, \quad b = 10,3 \text{ \AA}, \quad c = 7,9 \text{ \AA} \quad = 84^\circ.$$

<sup>1)</sup> Verhandlungen der Schweiz. Nat. Gesellschaft, Zürich 1934. S. 303.

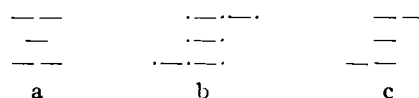
Für die Hydratcellulose gilt:

$$a = 8,14 \text{ \AA}, \quad b = 10,3 \text{ \AA}, \quad c = 9,14 \text{ \AA} \quad = 62^\circ.$$

Während also der Schnitt durch den Elementarkörper quer zur Faserachse bei nativer Cellulose annähernd ein Rechteck darstellt, ist dieses Rechteck in der mercerisierten Form zu einem spitzeren Parallelogramm deformiert. Die Celluloseketten sind entlang der Ebene der Glucoseringe aneinander verschoben.

Da es sich um zwei Formen des gleichen Körpers handelt, erhebt sich die Frage, welche beider Formen die stabile ist. Man hat mehrfach die Vermutung ausgesprochen, daß die Hydratcellulose die stabile sei, da sie fast regelmäßig bei Bildung von Cellulose aus ihren Verbindungen entsteht. *Badenhuizen* und ich haben gefunden, daß bei Temperaturen von 150–250° Hydratcellulose in native Cellulose übergeht, wenn man geeignete Bedingungen wählt. In diesem Temperaturbereich ist also jedenfalls die native Cellulose die stabile, die Hydratcellulose die instabile Form. Es ist nun bekannt, daß, wenn man die Zersetzung der Verbindungen etwas oberhalb Zimmertemperatur, z. B. bei 80°, vornimmt, ebenfalls native Cellulose gebildet wird. Dies spricht nach meiner Ansicht dafür, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur die native Cellulose stabil ist.

Man kann sich nun fragen, warum aus den erwähnten Verbindungen Hydratcellulose entsteht. Zur Erklärung muß man den Bau dieser Verbindungen betrachten. Es zeigt sich bei einer Reihe der in Frage kommenden Verbindungen, daß in ihnen die Identitätsperiode entlang der Faserachse die gleiche ist wie bei Cellulose. Der Querschnitt bildet, ebenso wie bei Hydratcellulose, ein spitzwinkliges Parallelogramm. Die Celluloseketten sind in der Richtung senkrecht zu den Ringebenen nicht weiter voneinander entfernt als in der Cellulose. Sie sind dagegen in der *a*-Richtung (parallel zur Ringebene) auseinander geschoben, was man daran erkennt, daß die *a*-Achse beträchtlich verlängert ist. Die Reagenzien müssen sich also wohl zwischen die Hydroxylgruppen des 6-Kohlenstoffatoms und die benachbarten Hydroxylgruppen der nächsten Kette eingeschoben haben, wobei gleichzeitig eine Verschiebung der Kettenscharen zueinander entlang der *a*-Achse eingetreten ist. Wird nun auf irgendeine Weise das eingedrungene Reagens entfernt, so schließen sich die Lücken, und die Ketten rücken wieder zusammen, aber die Verschiebung der beiden Systeme von Kettenscharen bleibt bestehen, so daß die Form der Hydratcellulose zunächst entsteht. Nimmt man die Zersetzung bei etwas höherer Temperatur vor, so wird im Moment der allgemeinen Unordnung des Gitters auch diese Verschiebung rückgängig gemacht, und es entsteht native Cellulose. In dem folgenden Schema bedeuten die Striche Schnitte durch die Glucoseringe quer zur Faserachse, die Punkte ein eingedrungenes Reagens. *a* entspricht der nativen, *b* einer Additionsverbindung, *c* der Hydratcellulose.



H. Mosimann, Organ.-chem. Laboratorium der Universität Bern: „Säurebindungsvermögen und Viscositätsverhalten von Gelatine.“

Hydrolytisch abgebautes Gelatinesol läßt sich durch Zugabe von Alkohol fraktionieren. Die Säurebindung der elektrodialysierten Fraktionen pro Gramm Trockensubstanz nimmt mit zunehmender Molekülgröße ab. Die Säurebindung nicht abgebauter elektrodialysierter Gelatine ist gleich groß wie die einer mittleren Fraktion abgebauter Gelatine; d. h. die unabgebaute Gelatine enthält sehr viel niedermolekulare Produkte, die den Wert der Säurebindung weitgehend bestimmen. Eine auf anderem Weg aus nicht abgebauter Gelatine gewonnene Fraktion, die schon in ganz kleiner Konzentration in Wasser Gele bildet, hat ein kleineres Säurebindungsvermögen als jede andere Fraktion. Die Größe der Moleküle bedingt folglich die Gelbildung.

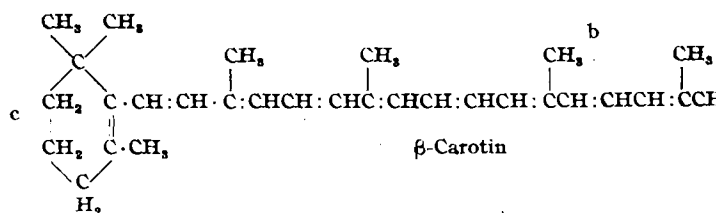
Die Untersuchung des Viscositätsverhaltens in 4 *n*-Harnstofflösung, 1 *n*-Thioharnstofflösung und Formamid und bei verschiedener Temperatur zeigt, daß diese Lösungen

Partikel stabiler Molekülgröße enthalten müssen. Es werden die Makromoleküle selbst sein. In Wasser erfolgt Aggregation der Partikel zu Mizellen. Sie erfolgt bei um so kleinerer Konzentration, je höher molekular die Substanz und je tiefer die Temperatur. Die Mizellbildung bewirkt Trübung der Lösungen.

Die Fraktionen zeigen auch  $p_H$ -Abhängigkeit der Viscosität. Minimum der Viscosität am isoelektrischen Punkt, Maxima bei  $p_H$  3 und 7. Die Abhängigkeit verschwindet bei genügendem Salzzusatz. Der Viscositätsunterschied zwischen Minimum und Maximum ist eine Funktion der Molekülgröße; er ist um so ausgeprägter, je höhermolekular die Fraktion. Als Ursache für die  $p_H$ -Abhängigkeit werden angeführt: Elektrostatistische Wirkung gleichnamig geladener Teilchen. Sie kann durch Gegenionen aufgehoben werden. Die Wirkung wird größer, wenn die Teilchen länglich sind. Da bei höhermolekularer Fraktion stärker ausgeprägtes Maximum entsteht, muß sie längere Teilchen enthalten.

P. Karrer u. U. Solmssen, Chem. Institut d. Universität Zürich: „Stufenweiser Abbau der Carotinoide. Konfiguration von Polyenen.“

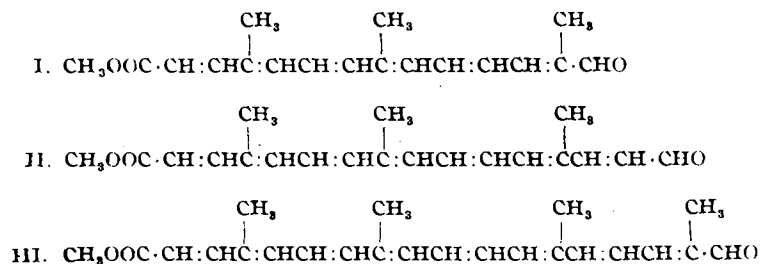
Durch gemäßigte Kaliumpermanganatoxydation ist es möglich, aus  $\beta$ -Carotin 2 Dialdehyde,  $\beta$ -Carotinal und  $\beta$ -Apocarotinal



zu gewinnen, von denen das erstere durch Oxydation des  $\beta$ -Carotins bei a), letzteres durch Spaltung bei b) entsteht. Beide Verbindungen besitzen Vitamin-A-Wirkung.

Oxydiert man Zeaxanthin in analoger Weise, so bildet sich ein dem  $\beta$ -Carotinal entsprechendes gebauter Aldehyd mit OH-Gruppe in c); die Verbindung ist identisch mit dem von Zechmeister in Orangen entdeckten Citraurin.

Durch Oxydation von labilem und stabilem Bixinmethylester mit  $KMnO_4$  wurden die Aldehyde I, II und III erhalten:



Die Spaltstücke III, die aus labilem und stabilem Bixin entstehen, sind cis-trans-isomer, die Spaltstücke I dagegen identisch. Die Identität oder Verschiedenheit der Spaltstücke II ist noch in Prüfung. Diese bisherigen Ergebnisse beweisen, daß sich die beiden geometrischen Isomeren stabiles und labiles Bixin entweder durch Konfigurationsänderung an der zweitletzten oder drittletzten Doppelbindung unterscheiden.

D. Porret u. E. Rabinowitch, University College, London: „Über einige Eigenschaften des Chlorophylls.“

Chlorophyllösungen werden durch Licht langsam entfärbt. Diese Entfärbung muß einer photochemischen Oxydation durch den gelösten Sauerstoff zugeschrieben werden. Die Quantenausbeute dieser Reaktion ist innerhalb eines sehr großen Konzentrationsbereiches des Sauerstoffs unabhängig von der  $O_2$ -Konzentration und ist in methyllalkoholischer Lösung von der Größenordnung  $10^{-6}$ .

Wenn der Sauerstoff sorgfältig aus der Lösung entfernt wird, verschwindet diese Reaktion völlig, jedoch tritt an ihre Stelle eine vollkommen reversible Entfärbung. In einer Lösung von  $10^{-4}$  Molekül-Gramm Chlorophyll pro Liter Methyllalkohol bewirkt eine Lichtintensität, die einer Absorption von 10 Quanta roten Lichts pro Molekül und pro Sekunde

entspricht, für die rote Bande des Spektrums eine Abnahme des Extinktionskoeffizienten von 1%. Sobald die Belichtung abgebrochen wird, gewinnt der Extinktionskoeffizient seinen ursprünglichen Wert zurück. Der Effekt tritt in beiden Richtungen außerordentlich rasch ein. Die mittlere Lebensdauer der entfärbten Moleküle beträgt etwa  $10^{-3}$  s, so daß die Quantenausbeute nicht sehr verschieden von eins sein kann. Bei Anwesenheit einer sehr geringen Menge von Ameisensäure ist der Effekt viel größer — er erreicht bis 60% — und auch bedeutend langsamer. Diese Tatsache ist vielleicht von Interesse in bezug auf die Kohlensäureabsorption der Pflanzen, da ja die Ameisensäure wahrscheinlich ein Zwischenprodukt bei der Reduktion der Kohlensäure ist. Durch die Gegenwart sehr geringer Mengen von Sauerstoff wird diese Erscheinung vollständig unterdrückt.

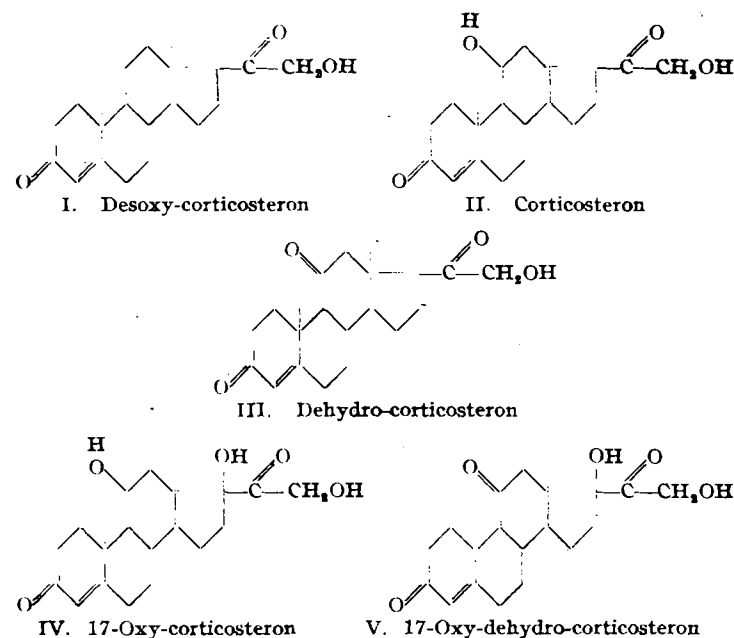
Die Menge der entfärbten Substanz ist der Quadratwurzel der Lichtintensität proportional. Es handelt sich also höchst wahrscheinlich um eine umkehrbare Dissoziation des Chlorophyllmoleküls, das offenbar in „Dehydro-Chlorophyll“ und in ein Wasserstoffatom zerfällt. Die Wirkung der Ameisensäure ist wahrscheinlich durch die Bildung einer wenig beständigen Verbindung dieser Säure mit den Wasserstoffatomen zu erklären; diejenige des Sauerstoffs könnte ebenfalls durch die Bildung eines Komplexes, der unter Lichtwirkung nicht zerfällt, erklärt werden, oder dann aber durch die Annahme, daß die aktiven Chlorophyll-Moleküle durch Stoß desaktiviert werden, bevor sie dissoziieren konnten.

Nach Rabinowitch und Weiß<sup>2)</sup> kann das Chlorophyll durch verschiedene Oxydationsmittel oxydiert werden, wobei die Reaktion umkehrbar ist. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich nicht ohne Beziehung zu der hier beschriebenen.

Nach Fischer<sup>3)</sup> ist das beweglichste Wasserstoffatom des Chlorophyllmoleküls dasjenige, welches an das Kohlenstoffatom 10 gebunden ist. Wenn jedoch der Zerfall an dieser Stelle eintritt, so sollte er voraussichtlich die Farbe nicht wesentlich beeinflussen. Man kann sich fragen, ob nicht ein oder zwei Wasserstoffatome in näherer Beziehung zum Magnesiumatom stehen.

T. Reichstein, Organ.-chem. Laboratorium der E. T. H. Zürich: „Zur Kenntnis des Nebennierenrindenhormons.“

Es sind bis heute die folgenden 5 Substanzen bekannt, denen Cortinwirksamkeit zukommt:



I ist mit Hilfe synthetischer Methoden aus Stigmasterin und Cholesterin hergestellt worden, seine Konstitution ist sicher. II—V sind aus Nebennierenextrakten isoliert

<sup>2)</sup> Nature 138, 1098 [1936].

<sup>3)</sup> Mikrochemie, Molisch-Festschrift 95 [1936].

worden. Die Konstitution von IV und V ist weitgehend gesichert, diejenige von II und III ist zur Hauptsache aus Analogieschlüssen abgeleitet, sie dürfte aber durch weitere Untersuchungen leicht bewiesen werden. Die höchste Aktivität besitzen I und II (im Rattentest auf Adynamie sind etwa 0,8 mg pro Tag und Ratte notwendig). Es ist wahrscheinlich, daß die Nebenniere noch mindestens einen weiteren Stoff produziert, der noch aktiver ist oder die Wirkung der oben genannten steigert.

Das Ergebnis erlaubt, sich ein erstes Bild über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Cortinwirksamkeit zu machen. Sämtliche 5 Substanzen sind Derivate des Progesterons, die aber mindestens eine Hydroxylgruppe in 21-Stellung tragen. Diese ist offenbar wichtig, denn Progesteron selbst zeigt keine Cortinwirksamkeit. Ebenso ist die Doppelbindung in 4-Stellung wichtig, denn die Wirksamkeit geht durch die Hydrierung derselben verloren. Auffallend ist der relativ geringe Einfluß der Substitution mit Sauerstoff in 11- und 17-Stellung. Möglicherweise wird sich aber die Wichtigkeit der dort befindlichen Gruppen bei genaueren physiologischen Untersuchungen doch noch erweisen. Desoxycorticosteron ist die einfachste Verbindung, die heute bekannt ist und die Cortinwirksamkeit besitzt, vielleicht ist eine weitere Vereinfachung des Moleküls überhaupt nicht mehr möglich, ohne die Wirksamkeit aufzuheben.

Diese Resultate erlauben es, Spekulationen über den möglichen biochemischen Mechanismus anzustellen, in den diese Hormone in vivo eingreifen. Die chemisch aktivste Gruppe ist die Ketolgruppe ( $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Langenbeck und Mitarbeiter fanden, daß mit Hilfe von Ketolen die Wirkungen von Esterasen modellmäßig nachgeahmt werden können. Nach der Theorie von *Verzär* greift das Rindenhormon irgendwo in den Prozeß vieler Phosphorylierungen im Organismus ein. Die Phosphorylierung ist chemisch ein Spezialfall einer Veresterung. Es ist zwar noch nicht nachgewiesen, daß Ketole auch in diesem Spezialfall als Katalysatoren zu wirken vermögen. Trotzdem soll als Anregung für Versuche schon hier auf diese Möglichkeit hingewiesen werden. Danach könnte das Cortin als besonderer Phosphatüberträger wirken, dadurch, daß es an der 21ständigen Hydroxylgruppe besonders leicht Phosphorsäure aufnimmt und wieder abgibt.

M. Stoll und W. A. Rouvé, Laboratorium der Firma Chuit, Naef u. Cie, Genf: „Über die Bildung normaler Ketten bei der Kondensation von gesättigten Aldehyden.“

Seit *Lieben* hatte man angenommen, daß die Kondensation von gesättigten Aldehyden stets zu ungesättigten Aldehyden mit verzweigter Kette führen müsse. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Annahme nur zum Teil richtig ist. Kondensiert man nämlich Undecylaldehyd mit Acetaldehyd, so erhält man neben dem Aldehyd mit verzweigter Kette stets auch den  $\alpha$ - $\beta$ -Tridecylaldehyd. Verwendet man statt Acetaldehyd Crotonaldehyd, so erhält man neben  $\alpha$ -Nonyl-hexadienal auch den normalen Aldehyd, nämlich das 2,4-Pentadecadienal. Das Verhältnis Aldehyd mit verzweigter Kette zu Aldehyd mit normaler Kette beträgt etwa 4 zu 1. Die Trennung der beiden Isomeren geschieht durch Behandlung des Isomerenmisches mit Natriumbisulfatlösung, wobei nur der Aldehyd mit gerader Kette in Reaktion tritt. Die Konstitution der obigen Aldehyde wurde durch Überführung in die entsprechenden gesättigten Alkohole sichergestellt.

P. v. Tavel, Organ.-chem. Laboratorium der Universität Bern: „Ultrazentrifugale Messungen an Methylcellulöslösungen.“

*Burgers* in Delft hat, ausgehend von Arbeiten von *Eisen-schütz* u. *Kuhn*, Formeln aufgestellt, die gestatten, aus der spezifischen Viscosität oder der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge die Länge und Dicke von Kolloidteilchen zu berechnen. Er setzt hierbei voraus, daß das hydrodynamisch wirksame Volumen gleich dem Molekülvolumen sei und daß die Partikel Rotationsellipsoide darstellen. Diese Ableitungen werden demnächst in den Mitteilungen des Komitees für Viscositätsstudien der Akademie der Wissenschaften in Amsterdam publiziert.

Die Anwendung der Formeln führt bei Polystyrolen zu Widersprüchen. Die Viscosität deutet auf gestreckte, während die Sedimentationsgeschwindigkeit auf geknäuelte Fadenmoleküle hinweist. Die schlechte Brauchbarkeit der Gleichungen

rührt vermutlich daher, daß die Teilchen gleich dick wie die Lösungsmittelmoleküle sind. Um diese Frage zu klären, wurden unter der Leitung von Prof. *Signer* drei Fraktionen von Methylcellulosen mit der Ultrazentrifuge untersucht. Ein Methylcellulosemolekül ist etwa 2—3mal dicker als ein Wassermolekül.

In der Sedimentationsgleichgewichtszentrifuge wurde das Teilchengewicht bestimmt (Tabelle, Spalte 1).

Die Sedimentationsgeschwindigkeit (Spalte 2) war 1. für alle Fraktionen nahezu gleich; 2. weitgehend unabhängig von der Konzentration; 3. sehr klein, verglichen mit derjenigen kugelförmiger Teilchen. Qualitativ deutet dieses Verhalten auf langgestreckte Partikel.

Aus der spezifischen Viscosität wurde nach *Burgers* Länge und Dicke der Teilchen berechnet. Die Werte sind in den Spalten 3 und 4 angegeben. Mit diesen Größen wurden ebenfalls nach *Burgers* die Sedimentationsgeschwindigkeiten ermittelt (Spalte 5). Die Werte stimmen gut mit den beobachteten überein.

Die Länge wurde weiterhin mit derjenigen verglichen, die ein Molekül vom Gewicht 38100 bzw. 24300 und 14100 im Kristall haben müßte (Spalte 6).

Theorie und Experiment lassen sich gut vereinbaren, wenn angenommen wird, daß die Teilchen die Moleküle selbst sind. Starke Knäuelung liegt nicht vor, eine allfällige Solvation wäre gering.

Fraktion	1 Teilchen- gewicht	2 Sed.- Geschw. beob. $\cdot 10^{13}$ cm $\text{s}^{-1}$	3 Länge aus der spez. Viscosität in A	4 Dicke	5 Sed.- Geschw. ber. $\cdot 10^{13}$ cm $\text{s}^{-1}$	6 Länge aus Röntg. in A
I	38100	0,89	1190	8,6	0,86	1040
II	24300	0,79	870	7,9	0,75	670
III	14100	0,83	560	7,3	0,71	410

## VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

### Deutsche Gesellschaft für Mineralölforschung und Brennkrafttechnische Gesellschaft.

Gemeinsame Vortragssitzung am 2. und 3. Dezember 1937, Berlin-Charlottenburg.

Aus dem Programm:

#### I. Erzeugung von Mineralölen.

Direktor Dipl.-Ing. K. Keltser, Estnisch: Steinöl A.-G., Kiviöli (Estland): „Über die estnische Schieferölgewinnung.“ — Dr. Jäppelt, Technische Versuchsanlage Reiche Zeche der Chem. Abtlg. des Staatl. Braunkohlenforschungs-Instituts Freiberg i. Sa.: „Die Spülgasschwelung von Steinkohle.“

#### II. Verarbeitung von Mineralölen.

Direktor Dr. F. Schick, Deutsche Erdöl A.-G., Berlin: „Vorgänge beim Mischen von Mineralölen.“ — Dr. Kamptner, Ebano Asphalt-Werke A.-G., Hamburg: „Vergleichende Betrachtungen von Erdölrückständen und ihre Charakterisierung mittels selektiver Lösungsmittel.“

#### III. Verwendung von Mineralölen.

Dr. Thomas, Julius Pintsch A.-G., Berlin: „Über die Schmierung von Zweitakt-Motoren.“ — Dr.-Ing. habil. M. Marder, Institut für Braunkohlen- u. Mineralölforschung, Berlin: „Welche Anforderungen sind an die Lagerfähigkeit und Mischbarkeit von Dieselkraftstoffen zu stellen?“ — Dozent Dr. phil. habil. G. R. Schultze, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin: „Bedeutung von Polymerisationsvorgängen für die Harzbildung in Kraftstoffen.“ — Dr. Jostes und Dr. Bartels, Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin: „Über den Verlauf der Polymerisation reiner Olefine.“

#### Kraftverkehr und Kraftmaschinen.

Prof. Dr.-Ing. G. Mangold, Technische Hochschule, Danzig-Langfuhr: „Die Brennkraftturbine.“ — Prof. Dr.-Ing. W. Wilke, I. G. Farbenindustrie A.-G., Oppau: „Untersuchungen am Hesselmann-Motor.“ — Dipl.-Ing. Hausmann, Heereswaffenamt, Berlin-Charlottenburg: „Fahrzeuggeneratoren für Schweißkoks.“ — Dr. C. Stephan, J. D. Riedel — E. de Haen A.-G., Berlin-Britz: „Einige neuere Erkenntnisse der Innenschmierung von Otto- und Dieselmotoren.“