

angeordnet, daß die Mitte des von ihm ausgehenden Elektronenbündels genau mit der Kreisbahn der Nämpchen zusammenfällt. Um eine bequeme Nachjustierung zu erleichtern, besteht die Anodenelektrode aus Nickel und kann daher von außen nachträglich permanent in dem jeweils erforderlichen Sinne magnetisiert werden. Die Auftreffstelle der Mitte des Elektronenbündels, die mit dem Ort des Prüfnäpfchens zusammenfällt, bildet zugleich die Meßzone eines in der Abbildung sichtbaren, etwa unter 45° geneigten *Pulfrich*-Photometers. Durch Drehung des unteren Schliffes von außen werden nun die verschiedenen Prüfnäpfchen nacheinander im Vakuum an dem Schnittpunkt der Achse des Elektronenbündels und der optischen Achse des *Pulfrich*-Photometers vorbeigeführt. Auf diese Weise können im Zeitraum von wenigen Minuten zahlreiche Substanzen mit einer Genauigkeit untereinander verglichen werden, die fast ausschließlich durch die Meßgenauigkeit des Photometers selbst begrenzt ist.

Selbstverständlich kann es bei der Untersuchung von Temperatureinflüssen, Bindemitteleinflüssen, bei der Bestimmung des Wirkungsgrades in Durchsicht usw. notwendig werden, an Stelle der mit Substanz gefüllten Nämpchen entsprechend präparierte Schirmchen einzutragen und den optischen Teil der Anordnung sinngemäß umzugestalten.

Für weiter gehende Untersuchungen genügt es nicht, den Wirkungsgrad absolut nach vorheriger elektrischer Bestimmung der spezifischen Erregung oder durch Vergleich mit einer geeichten Substanz zu messen, vielmehr wird dann die Aufnahme der spektralen Intensitätsverteilung notwendig, die das genannte Photometer mit hinreichender Genauigkeit gestattet. Lästig ist hierbei, daß die Vergleichslichtquelle, die bisher in der Regel durch einen Temperaturstrahler gebildet wurde, dann die bekannte Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Lichtwellenlänge besitzt. D.h. es muß bei der Auswertung der erhaltenen Meßwerte eine Umrechnung entsprechend der Intensitätsverteilung der Vergleichslichtquelle vorgenommen werden. Diese Umrechnung wird vermieden, wenn an Stelle des geeichten Temperaturstrahlers jene neue Lichtquelle benutzt wird, über die der Verfasser<sup>2)</sup> kürzlich berichtet hat und deren Intensitätshalbwerte an den Grenzen des Sichtbereichs bei 680 mμ und 430 mμ liegen. [A. 113.]

<sup>2)</sup> M. v. Ardenne, Ein neuer Weg zur Herstellung von Lichtquellen mit gleichbleibender Energie im Bereich sichtbarer Wellenlängen, Z. Physik 107, 412 [1937].

## Qualitative Bestimmung von Nitrat neben Nitrit

Von Dr. HANS SCHNEIDER, Chem. Lab. der Höheren Technischen Staatslehranstalt Essen

Eingeg. 8. Juni 1937

Für diese Bestimmung, die bisher zeitraubend und etwas unsicher war, wurde hier eine Arbeitsweise gefunden, die sich im Praktikum gut bewährt hat und in wenigen Minuten auszuführen ist. Sie beruht darauf, daß in kalter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur NO<sub>3</sub>' Nitrobenzol bildet, nicht aber NO<sub>2</sub>'. Andererseits färbt NO<sub>2</sub>' die Säuremischung nach Zusatz von Benzol sofort stark orange, während NO<sub>3</sub>' und Br' nur eine schwache und hellere Verfärbung der Säure hervorrufen.

Ausführung der Probe: Eine Messerspitze der Substanz oder des trockengedampften Sodaauszugs in einem Reagensglas mit 1 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> übergießen, kühlen, dazu 1 cm<sup>3</sup> Benzol geben und schütteln. Einige Tropfen des Benzols in Filterpapier aufsaugen und den Überschuß des Benzols abdunsten lassen. Geruch nach Nitrobenzol zeigt NO<sub>3</sub>' an, während Orangebraunfärbung auf NO<sub>2</sub>' hinweist. Ferner gibt NO<sub>2</sub>' im Gegensatz zu NO<sub>3</sub>' mit der Säure eine starke Wärmeentwicklung.

Empfindlichkeit: 1 mg KNO<sub>3</sub> allein oder in Mischung mit 0,1—0,2 g KNO<sub>2</sub> gibt noch deutlichen Geruch nach Nitrobenzol; die angegebene Menge KNO<sub>2</sub> allein gibt den Geruch nicht. Jodide in größeren Mengen stören die Reaktion empfindlich und müssen u. U. durch Ag- oder Pb-Aacetat entfernt werden. Br', Cl', As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Acetate und Oxalate stören nicht.

Dauer der Bestimmung etwa 3 min.

	Benzol	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	farblos:	kein Geruch kein NO <sub>2</sub> ' kein NO <sub>3</sub> '
	sofort orangebraun:	NO <sub>2</sub> ' allein NO <sub>2</sub> ' und NO <sub>3</sub> '

Benutzte Chemikalien: Benzol, rein, kristallisierbar, KNO<sub>2</sub> und KNO<sub>3</sub> p. a. von Merck, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> chem. rein, konz. [A. 111.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der Mittel- und Ostdeutschen Chemiedozenten (29.—31. Oktober 1937 in Leipzig)

W. Hückel, Breslau: „Konfiguration und Reaktionsfähigkeit alicyclischer Verbindungen.“

Bisher erfolgte die Zuordnung alicyclischer Alkohole zu einer bestimmten Konfiguration entweder nach ihren Bildungsbedingungen und physikalischen Eigenschaften (*Skita*, *v. Auwers*) oder nach dem Prinzip der sterischen Hinderung (*Vavon*). Beide Prinzipien führten bisher nicht zu Widersprüchen miteinander, wenn sie auf Verbindungen mit Nachbarstellung der Substituenten angewandt wurden. Der bei katalytischer Hydrierung in saurer Lösung vorzugsweise entstehende Alkohol reagierte immer mit geringerer Geschwindigkeit als die stereoisomere Verbindung; ihm kommt danach (nach *Skita* wie *Vavon*) die cis-Konfiguration zu. Neuerdings sind aber mehrere Beispiele dafür aufgefunden worden, daß die einfache Parallelität: Bildung durch katalytische Hydrierung — geringere Reaktionsgeschwindigkeit nicht besteht, nämlich bei

den Isomerenpaaren cis- $\alpha$ -Dekalol, 4-Oxy-cis-hydrindan,  $\alpha$ -Hydrindanol, wenn man die Verseifungsgeschwindigkeiten der sauren Succinate und Phthalate nach *Vavon* vergleicht. Dagegen geht bisher stets parallel mit der Bildung durch katalytische Hydrierung in saurer Lösung eine große Zersetzungswertigkeit der p-Toluolsulfonsäure-ester. Es erscheint möglich, durch Modellbetrachtungen die Widersprüche bei den Alkoholen zu beheben, welche die Hydroxylgruppe im Sechsring enthalten, weil der Sechsring eine gewisse Beweglichkeit besitzt; bei den  $\alpha$ -Hydrindanolen mit der Hydroxylgruppe im 5-Ring dagegen bleibt das reaktionskinetische Verhalten ihrer Succinate und Phthalate noch ein Rätsel.

*Aussprache:* Wienhaus, Tharandt: Diese Untersuchungen haben auch Bedeutung für die Aufklärung von Naturstoffen und technischen Erzeugnissen (Borneolen, Mentholen usw.). Man glaubte früher, aus der mehr oder minder großen Leichtigkeit der Wasser-

abspaltung Rückschlüsse ziehen zu können. Statt erst die Ester darzustellen und ihre Verseifungsgeschwindigkeit zu ermitteln, ist es für den Vergleich der stereoisomeren Alkohole einfacher, unmittelbar die Veresterungsgeschwindigkeit durch die Reaktion mit einer bemessenen Menge von Phthalsäureanhydrid in Pyridin, später Zugabe von Wasser und Titration der freien Phthalsäure festzustellen.

W. Langenbeck, Greifswald: „Über Regelmäßigkeiten bei der Aktivierung organischer Katalysatoren.“

Durch die Synthese organischer Katalysatoren sollen unter vereinfachten Bedingungen Anhaltspunkte über den Mechanismus der Enzymwirkungen gewonnen und technische Katalysen vorbereitet werden. Aus solchen Versuchen hat sich der Begriff des „Hauptvalenz-Katalysators“ entwickelt, der sich beim gelben Atmungsferment und der Cozymase bewährt hat. Die wichtigste Aufgabe ist es, durch Substitution möglichst systematisch zu hochaktiven Katalysatoren zu kommen. Deshalb wurde nach Regelmäßigkeiten gesucht, welche den Gang der Aktivierung vereinfachen können. Jede organische Katalyse besteht aus mindestens 2 Teilreaktionen. Klare Beziehungen zwischen Konstitution und Aktivität sind nur zu erwarten, wenn eine einzige Teilreaktion die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt, also ausgesprochen die langsamste ist. Diese Bedingung ist bei der Dehydrierung der Aminosäuren in verdünnter Pyridinlösung mit Isatin als Katalysator erfüllt. Es wurde die katalytische Wirkung einer Anzahl von Isatin-Derivaten vergleichend gemessen. Dabei zeigte sich, daß die langsamste Teilreaktion nur durch Substitution in 4- und 6-Stellung des Isatins stark beeinflußt (aktiviert oder inaktiviert) wurde. Solche Molekülstellen werden „aktivierende Stellungen“ genannt. In anderen Stellungen tritt keine Aktivierung ein, eine mäßige Inaktivierung nur dann, wenn eine schnelle Teilreaktion stark verlangsamt worden ist. Als praktische Folgerung ergibt sich, daß es genügt, mit einem einzigen Substituenten alle Stellungen des Katalysators abzutasten. Die aktivierenden Stellungen sind dann an einer starken Beschleunigung oder Verlangsamung zu erkennen. Man braucht dann nur noch an den aktivierenden Stellungen die geeigneten aktivierenden Gruppen zu erproben. Isatin-6-carbonsäure ist in  $\alpha$ -Picolin dreimal so wirksam wie in Pyridin, in  $\alpha, \alpha$ -Lutidin noch aktiver. In diesem System ist sie dem gelben Ferment vier- bis fünffach überlegen und kann deshalb als künstliches Enzym bezeichnet werden. Isatin ist in Picolin und Lutidin schwächer wirksam als in Pyridin. Katalysator und Lösungsmittel müssen also in ihrer Konstitution fein aufeinander abgestimmt sein. Der kolloidale Träger der Lactoflavin-phosphorsäure ist vielleicht ein basischer Hilfskatalysator, ähnlich wie in den beschriebenen Versuchen das Pyridin. Dagegen muß man in der Apodehydrase, die eine viel größere Wechselzahl besitzt als die Codehydrase (Theorell, Neglein), wahrscheinlich eine noch unbekannte hochaktive prosthetische Gruppe annehmen.

Aussprache: Albers, Danzig: Bei einem Ferment sollte man von einer „Aktivität“ nur des Coferment-Anteils oder nur des Apoferments nicht sprechen, da die Anteile für sich praktisch keine fermentative Aktivität besitzen. — Vortr.: Von der Aktivität eines Apoferments kann man sprechen, wenn man die Geschwindigkeitszunahme bei Zusatz von Apoferment zu dem ganzen übrigen System mißt. Den Einfluß des basischen Hilfskatalysators auf die Substratspezifität haben wir noch nicht näher untersucht.

W. Steinkopf, Dresden: „Über die beschränkte Anwendbarkeit der Mischschmelzpunktsmethode bei Thiophen-Isomeren.“

Führt man in 2,3,5- bzw. 2,3,4-Trichlorthiophen in 4- bzw. 5-Stellung Brom, Jod, Nitro,  $-\text{COCH}_3$ ,  $-\text{HgCl}$  oder  $-\text{HgBr}$  ein oder bildet man die entspr. Quecksilberdithienyl-derivate der Form  $\text{R} \cdot \text{Hg} \cdot \text{R}$ , so zeigt sich die Eigentümlichkeit, daß die Isomeren stets den gleichen Schmelzpunkt haben und im Gemisch keine Depression geben. Die Sulfochloride schmelzen zwar fast gleich, geben aber starke Depressionen, die Carbonsäuren schmelzen völlig verschieden. Röntgendiagramme nach der Pulverdrehmethode zeigen völligen Isomorphismus, Absorptionsspektren sind völlig gleich. Ebenso verhalten sich 4,5- und 3,4-Dibrom-2-acethothienon sowie 2-Chlor-3,4,5-tribrom und 3-Chlor-2,4,5-tribrom-thiophen. Die Erscheinung ritt also nur bei tetra- und (selten) trisubstituierten Thiophenen

vorzugsweise bei Gegenwart von 3 Cl-Atomen, auch bei 3 Br-Atomen, nie bei 3 J-Atomen auf. Ein Mittel zur Unterscheidung wurde in der Belichtung mit der Quarzquecksilberlampe gefunden. Dabei zeigen die, die das unterscheidende Atom in  $\alpha$ -Stellung tragen, leuchtend intensive Farben, während die  $\beta$ -ständigen stumpfe, auch andere Farben aufweisen. So ließ sich nachweisen, daß die beiden aus 2,3,5- und 2,3,4-Tribromthiophen erhaltenen Methylketone, die früher für identisch gehalten wurden, ebenfalls verschieden sind. Bei den isomeren Dichlor-dibrom- und Dibrom-dijod-thiophenen liegen zwar die Schmelzpunkte um einige Grade auseinander, im Gemisch ergeben sie aber stets mittlere Schmelzpunkte und keine eigentliche Depression, verhalten sich also ähnlich.

Noch auffallender ist, daß die 2- und 3-Nitroderivate und die 2-Sulfochloride des Thiophens und Selenophens nicht nur praktisch gleiche Schmelzpunkte, sondern im Gemisch ebenfalls keine Depression zeigen.

In der Benzolreihe gibt es zwar eine große Zahl gleichschmelzender Isomeren, doch zeigen die bisher geprüften stets starke Depression. Eine Erklärung der also hauptsächlich in der Thiophenreihe auftretenden Erscheinung kann noch nicht gegeben werden.

Aussprache: Ruff, Breslau, schlägt vor, an die Stelle der Symmetrieverhältnisse als Begründung für die Schmelzpunktverschiedenheiten die Unterschiede in der Gleichmäßigkeit der Verteilung der Außen elektronen um die Moleküle zu setzen, wodurch sich dann die Schmelzpunktverschiedenheiten ganz von selbst als Verschiedenheiten der durch diese Verteilung bedingten Assoziationsfähigkeit erklären. — Suhrmann, Breslau, findet es seltsam, daß kein Unterschied der Isomeren im Ultraviolet-Absorptionsspektrum besteht, obwohl die Lumineszenzanalyse Verschiedenheiten aufweist. Da die Lumineszenzerscheinungen häufig durch Ultrarotbestrahlung beeinflußt werden, ist es wahrscheinlich, daß Unterschiede im Ultrarot-Absorptionsspektrum vorhanden sind.

R. Graf, Prag: „Über einige Basen  $C_{10}H_{13}N$  aus Paraldehyd und Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumacetat.“

Bei der Kondensation von Paraldehyd und Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumacetat wurden aus den höher-siedenden Anteilen des Rohbasengemisches drei neue isomere Basen  $C_{10}H_{13}N$  als Pikrate isoliert, über deren Konstitutionsermittlung berichtet wird.

Base I (etwa 8 % der Gesamtbasenmenge) wurde als 6-Methyl-3-[n-buten-(2')-yl-(1')]-pyridin  $C_8H_9N$   $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_8H_9N \\ | \\ CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_3 \end{array}$  erkannt. Base II stellt das isomere 6-Methyl-3-[n-buten-(1')-yl-(1')]-pyridin  $C_8H_9N$   $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_8H_9N \\ | \\ CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{array}$  dar, das auch auf einem anderen, eindeutig synthetischen Wege dargestellt wurde, und verdankt seine Bildung der Isomerisierung eines Teiles der Base I unter Verlagerung der Doppelbindung. Base III ist mit dem aus Aldehydkollidin und Acetaldehyd erhältlichen 6-Propenyl-3-äthyl-pyridin  $C_5H_9N$   $\begin{array}{c} CH = CH \cdot CH_3 \\ | \\ C_5H_9N \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$  identisch.

Die Entstehung der Base I ist durch intermediäre Bildung von Crotonaldehyd (oder Acetaladol) und Hexadienal zu deuten, die sich mit Ammoniak unter Wasseraustritt zur ungesättigten Pyridinbase vereinigen. Die Bildung der als Zwischenprodukte anzunehmenden längerkettigen Polyyenaldehyde ist offenbar durch das Ammoniumacetat bedingt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Reaktionsbeeinflussung ganz ähnlicher Art, wie sie bei den in neuester Zeit viel studierten Kondensationsreaktionen des Crotonaldehyds bei Gegenwart von Salzen sekundärer Amine beobachtet wird, die je nach Wahl des Kondensationskatalysators zu offenkettigen Polyyenaldehyden oder aber zu teilweise hydrierten aromatischen Verbindungen führen<sup>1)</sup>.

Abschließend wird über eine bei Zimmertemperatur spontan verlaufende Kondensationsreaktion des n-Butyraldehyds mit Ammoniumacetat berichtet, die im wesentlichen zu 2-n-Propyl-3,5-diäthyl-pyridin führt.

<sup>1)</sup> R. Kuhn, W. Badstücker u. Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 98 [1936]; K. Bernhauer u. K. Irrgang, Liebigs Ann. Chem. **525**, 43 [1936]; F. G. Fischer, K. Hultsch u. W. Flraig, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 370 [1937].

K. Rehorst, Breslau: „Über die Umsetzung des Doppelactons der d-Mannozuckersäure mit Alkali.“

Das schon lange bekannte unerwartete, in alkalischem Medium zutage tretende Verhalten des Doppelactons der d-Mannozuckersäure — Verharzung beim Erhitzen, Reduktion von Fehlingscher Lösung und von ammoniakalischer Silberlösung, Anlagerung von Blausäure und Zerfall mit Jod und Alkali unter Jodoformausscheidung — wurde untersucht. Auf Grund der Mengen der bei der zuletzt genannten Reaktion gefundenen Produkte ist bewiesen, daß das Doppelacton mit überschüssigem Alkali nur zu etwa 55 %, wie erwartet werden kann, reagiert, indem in dieser Menge das Dialkalosalz dieser Säure entsteht, das die obigen Reaktionen nicht gibt<sup>2)</sup>.

Aus dem gemessenen Halogenadditionsvermögen des Doppelactons in Alkali, den mit Jod und Alkali weiterhin entstehenden Oxalsäure- und Jodoformmengen und ferner aus dem Nachweis von Kohlendioxyd und von 1-Erythronsäure-γ-lacton unter den Oxydationsprodukten, werden Schlüsse gezogen, in welchem Umfange intermedial Stoffe mit Doppelbindungen aus dem Rest des Dilactons (etwa 45 %) entstehen können. Als innerer Grund hierfür wird angesehen, daß die OH-Gruppen an den Kohlenstoffatomen 2 und 5 möglicherweise sauren Charakter haben können, so daß eine Alkaufnahme durch das Doppelacton denkbar ist, ohne daß die Lactonringe geöffnet werden.

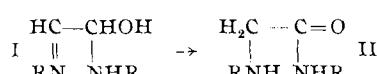
Der nach dem vorgetragenen Schema zu berechnende Gesamtverbrauch an Jod durch das Dilacton stimmt mit den bereits von Kilianni<sup>3)</sup> gemachten Angaben überein und beträgt rein zufällig fast genau 4 Atome Jod.

Analog reagierende Verbindungen enthalten alle zwei ineinander greifende sauerstoffhaltige Ringe.

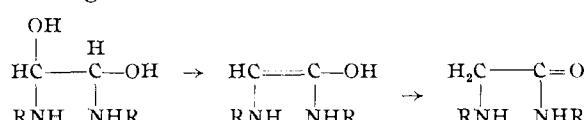
*Aussprache:* Voß, Breslau: Ein Mehrverbrauch an Alkali ist auch zu beobachten bei der Bestimmung der Verseifungszahl des 1-Methyl-di-Mannuronsäure-Dimethylesters, der aus dem Glycyrrhizin gewonnen worden ist. — Hückel, Breslau: In der Formel des Doppelactons erscheint die trans-Verknüpfung der beiden sauerstoffhaltigen Fünfringe bemerkenswert.

K. Maurer u. H. Woltersdorf: „Zur Bildung von Aminosäuren.“

α-Dicarbonylverbindungen geben mit verschiedenen aliphatischen Aminen α-Aminosäuren. Schon 1888 hat O. Hinsberg aus Glyoxal-bisulfit und Anilin N-Phenylglycinanilid erhalten. Die Reaktion ist verallgemeinerungsfähig und läßt eine große Zahl von Glykokollderivaten aufbauen. Führt man die Reaktion mit primären Aminen aus, so wird sich ein Gleichgewicht zwischen Aldehydammoniak und Schiffsscher Base ausbilden, etwa nach folgender Formel: I. Die intramolekulare Disproportionierung führt zur Aminosäure II.



Es wird dadurch der inneren Cannizzaro-Reaktion der α-Dicarbonylverbindungen diejenige des α-Iminoaldehydes an die Seite gestellt. Mit sekundären Aminen muß die Reaktion anders verlaufen, denn die Bildung der Schiffsschen Base ist nun nicht mehr möglich. Man kann aber auf eine andere Weise die Aminosäurebildung erklären, wie nachstehende Formeln zeigen:



Hier führt also eine Wasserabspaltung direkt zur Aminosäure. Die studierte Reaktion ist vom pH abhängig, ebenso vom Lösungsmittel. Nähere Angaben werden in der Zeitschrift für physiologische Chemie publiziert werden. Versuche mit Methylglyoxal führten bisher noch zu keinem befriedigendem Ergebnis, sind aber noch nicht abgeschlossen.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1476 [1932].  
<sup>3)</sup> Ebenda **58**, 2344 [1925].

A. Schleede, Berlin: „Über die Ursachen der Luminescenz von reinem Zinksulfid und Zinkoxyd“<sup>4)</sup>.

Vortr. berichtete über die Fortsetzung der Untersuchungen zur Aufklärung der Luminescenzfähigkeit des reinen Zinksulfids und Zinkoxyds. Durch frühere Untersuchungen<sup>5)</sup> hatte sich herausgestellt, daß Zinksulfid in reinstem Zustand, also ohne Fremdmetallaktivierung, luminescenzfähig erhalten werden kann. Hierfür ist es notwendig, daß das Sulfid nach Zugabe von einigen Prozenten eines schmelzbaren Salzzusatzes, wie Natriumchlorid, bei Temperaturen zwischen 700 und 1000° geglüht wird. Man erhält dann hellblau fluoreszierende, nur wenig nachleuchtende Produkte. Unterhalb des angegebenen Temperaturbereichs geht die Luminescenzfähigkeit wesentlich zurück. Durch die früheren Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß das Auftreten der hellblauen Fluorescenzfähigkeit parallel geht mit einem gleichzeitigen Auftreten der beiden für Zinksulfid charakteristischen Kristallstrukturen Blende und Wurtzit.

Da bei der reinen Blende die Luminescenzfähigkeit nicht vorhanden ist und auch beim Übergang zum reinen Wurtzit stark zurückgeht, war die Luminescenzfähigkeit zunächst mit der von Aminoff und Broomé untersuchten Zwillingsbildung zwischen beiden Strukturen in Zusammenhang gebracht worden. Bedenken gegen diese seinerzeit gemachte Annahme bestehen darin, daß sich der Wurtzit als fortgesetzter Blendekontaktzwillling auffassen läßt, mithin also die hellblaue Fluorescenzfähigkeit beim Wurtzit am stärksten auftreten müßte, während das Gegenteil der Fall ist. Als undurchführbar erwies sich die Deutung bei der Untersuchung der Luminescenzfähigkeit des reinen Zinkoxyds. Wenn man dieses durch Verbrennung von reinem Zink oder durch Abrösten von Zinksulfid herstellt, weist es eine gelbgrüne Luminescenzfähigkeit auf, jedoch nur dann, wenn die Präparation unterhalb 900° vorgenommen wurde. Es ist nun aber unmöglich, diese Veränderung in der Luminescenz mit einer Strukturumwandlung in Zusammenhang zu bringen, da Zinkoxyd nur in der Wurtzitstruktur kristallisiert. Die Herstellungsbedingungen und die Feststellung, daß die Präparation unter 900° vorgenommen werden muß, wiesen darauf hin, daß es sich bei der Entstehung der Luminescenzfähigkeit um metallisches Zink handeln könnte, das im Zinkoxyd oberhalb seiner stöchiometrischen Zusammensetzung gelöst ist. Die vom Vortr. geschilderten Experimente ergaben die Richtigkeit dieser Annahme. Die Übertragung dieser Erkenntnis auf das hellblau fluoreszierende Zinksulfid und entsprechende Versuche ergaben, daß auch bei diesem in einem Überschuß an Zink die luminescenzaktivernde Ursache zu suchen ist. Während beim Zinkoxyd der Überschuß an Zink durch die chemische Reaktion hervorgerufen und bei der Kristallisation in das Oxygitter mit eingebaut wird, entsteht der Überschuß beim Sulfid durch eine gelegentlich der Umkristallisation infolge des Überganges Blende-Wurtzit hervorgerufene Valenzlockerung und Abdissoziation von Schwefel.

Das in reinstem Zustand luminescenzfähige Zinksulfid und Zinkoxyd ist demnach vergleichbar den durch Bestrahlung luminescenzfähig gemachten Alkalihalogenidphosphoren, so daß sich für die Entstehung von anorganischen Luminophoren nunmehr folgende Regel ergibt: Anorganische Substanzen werden — sofern es ihre Eigenfarbe zuläßt — dadurch luminescenzfähig, daß Gitterstörungen hervorgerufen werden, sei es durch Einlagerung von gitterfremden Atomen, sei es durch Valenzlockerungen und Dissoziationen im Innern der Kristalle<sup>6)</sup>.

*Aussprache:* Auf die Anfrage von Kordes, Leipzig, wie sich die Luminescenzfähigkeit von ZnO erklärt, das durch Dissoziation von reinem ZnCO<sub>3</sub> erhalten wird, antwortet Vortr., ZnO aus Carbonat ist nach vollständiger Zersetzung praktisch luminescenztot. Es wird luminescenzfähig, wenn man das Oxyd mit einer kleinen Menge Zink durchdampft.

<sup>4)</sup> Die Untersuchungen wurden ausgeführt vom Vortr. mit B. Bartels, H. Glaßner u. B. Schaefers.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu diese Ztschr. **48**, 276 [1935].

<sup>6)</sup> Die Störstelle mit dem umgebenden ungestörten Bereich ist aufzufassen als Phosphorescenzzentrum im Sinne Lenards.

A. Schleede, B. Meppen u. K.-H. Rattay, Berlin:  
„Zur Kenntnis der Schmelz- und Sinterphosphate.“ (Vorgetragen von Rattay.)

Die Arbeit bezweckt die Aufklärung des strukturellen Aufbaues der aus Rohphosphaten durch Glüh- oder Schmelzaufschluß hergestellten hochcitratlöslichen Phosphorsäuredüngemittel, insbesondere der Beziehungen zwischen den durch Alkalizuschlag hergestellten Glühphosphaten (Rhenaniaphosphat) einerseits und den alkalifreien, aber dafür kiesel-säurehaltigen Produkten andererseits. Die bisherigen Angaben über das Calciumnatriumphosphat (Mitterschmitt, ferner Rothe und Brenek) wurden erweitert durch die Beschreibung zweier verschiedener Kristallstrukturen dieses Körpers, der „Hochtemperaturstruktur“ und der „Niedertemperaturstruktur“ (letztere isomorph mit Kaliumsulfat), die auf Grund verschiedener räumlicher Anordnung der Gitterbausteine auch Unterschiede im spez. Gewicht aufweisen. Ferner wurde der Einfluß verschiedener Beimengungen (Calciumoxyd, Calciumorthosilicat, Calciummetasilicat) auf die Kristallisation des Calciumnatriumphosphats untersucht. Was das Vorhandensein von überschüssigem CaO anbetrifft, so wurde festgestellt, daß die Hochtemperaturstruktur anscheinend in der Lage ist, 1 Mol CaO in das Gitter aufzunehmen, was auch mit dem etwas niedrigeren spez. Gewicht in Einklang steht. Wird der Körper dagegen nicht geschmolzen, sondern nur gesintert, so kristallisieren Niedertemperaturstruktur und Calciumoxyd nebeneinander. Bei höherem Kalkzuschlag kommt es in der Schmelze nicht mehr zur Bildung von Calciumnatriumphosphat, da Tetracalciumphosphat kristallisiert. Ist hierbei noch Kiesel-säure zugegen, so wird der Kalk hiervon gebunden. Dabei konnte sichergestellt werden, daß die Gegenwart von Calciumorthosilicat oder Calciummetasilicat die Ausbildung der oben erwähnten Kristallstrukturen des Calciumnatriumphosphats in keiner Weise beeinflußt.

Was die Beziehungen des Calciumnatriumphosphats zu den alkalifreien, dafür kiesel-säurehaltigen Phosphataufschlüssen anbetrifft, so wurde zunächst gefunden, daß die „Hochtemperaturstruktur“ des Calciumnatriumphosphats beim Schmelzen der Zusammensetzung  $6\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot2\text{SiO}_2$ , worin das stöchiometrische Verhältnis von Diphosphat zu Orthosilicat 1:2 beträgt, ebenfalls auftritt. Dieser Körper ist ebenso wie das Calciumnatriumphosphat praktisch vollkommen citratlöslich. Erhöht man nun schrittweise den Anteil an Orthosilicat jeweils um 1 Mol, so daß man eine Reihe von Diphosphat mit steigenden Mengen von Orthosilicat erhält, so bleibt bis etwa zum Verhältnis 1:4 die Hochtemperaturstruktur erhalten, während sie bei höheren Anteilen von Orthosilicat in die Niedertemperaturstruktur des Calciumnatriumphosphats übergeht (klar ausgeprägt ab etwa  $19\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot8,5\text{SiO}_2$ , Verhältnis 1:8,5). Die gleiche Struktur bleibt auch bei noch höherem Orthosilicatgehalt bestehen und scheint nach den bisherigen Erfahrungen mit der Struktur des unbeständigen  $\beta$ -Orthosilicats identisch zu sein. Bei niedrigerem Gehalt an Orthosilicat, als der Zusammensetzung  $6\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot2\text{SiO}_2$  entspricht, kristallisiert im Falle des Molverhältnisses  $5\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$  der Silicocarnotit (Thomasmehlkörper), in allen anderen Fällen  $\alpha$ -Tri-calciumphosphat.

H. Stamm, Halle: „Zur Kenntnis der Dithionsäurespaltung.“

Ältere Untersuchungen des Vortr.<sup>7)</sup> haben den Hinweis geliefert, daß bei dem Zerfall der Dithionsäure in Schwefelsäure und  $\text{SO}_2$  der Übergang in die Pseudoform der Säure vermutlich die wesentliche Rolle spielt. Reaktionskinetische Messungen, die Vortr. zusammen mit M. Goehring durchgeführt hat, und bei denen besonders Größe und Richtung des Elektrolyteffektes eine Rolle spielen, zeigen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Dithionsäurespaltung durch die Gleichung:  $\text{H}^+ + \text{HS}_2\text{O}_6' = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  wieder gegeben wird. Dieser Reaktion ist das Gleichgewicht:  $\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_6'' \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_6'$  vorgelagert. Der Zerfall der Pseudosäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  geht unmeßbar rasch vor sich. Die Pseudosäure stellt also einen kritischen Komplex im Sinne von Brönstedt oder einen van't Hoff'schen Zwischenstoff im Sinne von Skrabal dar.

*Aussprache:* Baumgarten bemerkte, daß nach eigenen Untersuchungen Dithionat auch in alkalischer Lösung zu Sulfit und Sulfat hydrolysiert, also auch unter Bedingungen, unter welchen Dithionsäure in der Pseudoform nicht bestehen kann.

<sup>7)</sup> H. Stamm u. R. Adolf, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 726 [1934].

F. Müller, Dresden: „Probleme der neueren Korrosionsforschung“<sup>8)</sup>.

Wegen der in Betracht kommenden kleinen Elektrodenkapazitäten kann schon ein sehr geringer Meßstrom, wie er bei Anwendung der üblichen Poggendorffschen Kompensationsmethode fließt, die Elektroden polarisieren und völlig illusorische Werte ergeben. Eine Möglichkeit zur weitgehenden elektrostatischen Messung elektromotorischer Kräfte in der Korrosionsforschung ergibt sich durch Anwendung von Elektrometerröhrengäten. Das Arbeiten mit diesen Instrumenten ist allerdings an die sorgfältige Beachtung einer Reihe von Faktoren gebunden, von denen sich die Geringhaltung des Gitterstroms und die im Interesse einer genügenden Spannungsempfindlichkeit äußerst wichtige Nullpunktskonstanz besonders hervorheben. Es gelingt heute, Einzelpotentiale mit einer Genauigkeit von  $0,5 \text{ mV}$  selbst bei inneren Widerständen bis zu  $1000 \text{ M}\Omega$  hinauf zu bestimmen und dabei der zu messenden Zelle Ströme von nur  $10^{-14}$  bis  $10^{-16} \text{ A}$  zu entnehmen.

Es ist zu erwarten, daß die steigende Anwendung von Elektrometerröhrengäten in der Korrosionsforschung Gebiete weiter erschließen wird, die bis jetzt mangels einer geeigneten Meßmethodik nur begrenzt oder gar nicht zugänglich waren. Dazu gehören u. a. auch die EMK-Messungen in sehr hochohmigen Elementen, wie sie z. B. bei Korrosionen in Treibstoffbehältern auftreten. Auch die Messung sehr kleiner Gleichströme hat eine mittelbare Bedeutung in der Korrosionsforschung, beispielsweise bei der photoelektrischen Untersuchung des Reflexionsvermögens von Metalloberflächen.

Beischer, Berlin: „Eine neue Methode zur Bestimmung des Zerteilungsgrades in kolloiden Systemen“<sup>9)</sup>.

*Aussprache:* Graßmann, Dresden, fragt an, inwieweit das Elektromikroskop bereits heute zur Untersuchung organischer Kolloide und empfindlicher biologischer Strukturen geeignet sei. In erster Linie können natürlich Fasern für derartige Untersuchungen in Frage kommen. — Krause, Berlin, antwortet darauf, daß die Eignung durchaus bestehe. Es sind bereits temperaturempfindliche Präparate, wie z. B. dünne Gelatinehäutchen, lange Zeit mit Erfolg bestrahlt worden. — Auf die Frage von Müller, Dresden, ob nicht die zu untersuchenden Kolloide, insbesondere Aerosole, durch das starke Feld verändert würden, verweist Vortr. auf die ausführliche Diskussion dieser Anfrage in einer demnächst erscheinenden Abhandlung. — Suhrmann, Breslau, schlägt vor, die Aufladung der Präparate, die nach Angaben des Vortr. dann eintritt, wenn es sich um besonders stark isolierende Stoffe handelt, durch Ultraviolettbestrahlung zu vermeiden.

F. Fehér, Dresden: „Darstellung und Raman-Effekt des Deuteriumperoxydes.“

Das Deuteriumperoxyd wurde in einem Kreisprozeß aus Kaliumpersulfat, schwerer Schwefelsäure und schwerem Wasser gewonnen. Die jeweilige Konzentration des in der vollständig geschlossenen, aus Glas bestehenden Apparatur entstandenen  $\text{D}_2\text{O}_2$  wurde in jedem Augenblick durch Dichtemessungen festgestellt. Die Dichtemessung wurde mit 10 in der Apparatur befindlichen Glaskugelchen durchgeführt. Diese Glaskugeln waren aus einer großen Anzahl so ausgewählt, daß sie in einer 50%igen Wasserstoffsuperoxydlösung alle zu Boden sanken, bei etwa 55% stieg 1, bei 60% 2, bei 65% 3 usw. hoch. Durch Abzählen der gerade eben schwimmenden Kugelchen hatte man die eben vorherrschende Konzentration an Peroxyd leicht mit genügender Genauigkeit feststellen und die Kühl- und Wasserbadtemperaturen entsprechend regeln können.

Das  $\text{HDO}_2$  wurde durch Mischen von äquivalenten Mengen von  $\text{D}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten.

Die Raman-Spektren des  $\text{D}_2\text{O}_2$  und des  $\text{HDO}_2$  gestatten eine eindeutige Diskussion des Schwingungsspektrums des Wasserstoffsuperoxydes. Es ergibt sich:

1. die gefundenen Frequenzen lassen sich mit großer Näherung Schwingungen zuordnen, bei denen jeweils nur eine

<sup>8)</sup> Ausführlichere Darlegung in Korros. u. Metallschutz.

<sup>9)</sup> Da über diesen Gegenstand Beischer, Berlin, und Krause, Berlin, im Colloquium des KWI für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, ausführlicher vorgetragen haben, insbesondere über Versuche an biologischen Präparaten, wird auf die demnächst auf S. 932 (Heft 50) erscheinende Berichterstattung über diese Veranstaltung hingewiesen.

Valenz bzw. ein Valenzwinkel beansprucht wird. Die Kopplung zwischen den einzelnen Valenzschwingungen ist sicher sehr klein.

2. Die geringe Kopplung der einzelnen Valenzschwingungen untereinander ist in bester Übereinstimmung mit dem von Penney und Sutherland vorgeschlagenen Modell.

3.  $\text{H}_2\text{O}=\text{O}$  scheidet auf Grund des Raman-Spektrums vollkommen aus, denn die der  $\text{O}=\text{O}$ -Bindung möglicherweise zugehörige Frequenz  $1421 \text{ cm}^{-1}$  gehört, wie der Isotopieeffekt zeigt, sicher nicht zu dieser Bindung. Die Frequenz  $1421$  ist sicher eine Deformationsschwingung, an der fast ausschließlich die Wasserstoffatome beteiligt sind.

*Aussprache:* Rieche, Wolfen: Es ergibt sich also, daß die häufig diskutierte Form  $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{O} = \text{O}$  im Wasserstoffperoxyd nicht vorhanden ist. Gilt das auch für alkalische Lösungen des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die sich ja chemisch und optisch von den neutralen unterscheiden, oder ergeben sich hier Anhaltspunkte für die vorerwähnte Struktur?  
*Vortr.:* Bei Raman-Untersuchungen kann man kleinste Mengen einer tautomeren Form, also etwa  $\overset{\text{H}}{\text{H}}\text{O} = \text{O}$  nicht mit Sicherheit ausschließen. In alkalischer Lösung finden wir das Spektrum im wesentlichen unverändert, so daß keine neue Modifikation vorliegt. Jedoch ist die O—O-Bindung in alkalischer Lösung geschwächt; die O—O-Frequenz weist eine Erniedrigung um etwa 30 auf. Bei abnehmendem Alkalizusatz ( $1/2$  Äquivalent) treten die Linien des neutralen  $\text{H}_2\text{O}_2$  neben denen des  $\text{HO}_2^+$  auf.

W. Dietz, Freiberg i. Sa.: „Die Bestimmung des Chroms in Erzen und Stählen durch Destillation als Chromylchlorid.“

Die beiden Reaktionen: Oxydation von Chrom zur 6wertigen Stufe durch konstant siedende, wäßrige Überchlor-säure — und Chromylchloridbildung aus Chromsäure und Chlorwasserstoff — lassen sich vereinigen und zur Abtrennung des Chroms aus Erzen und Stählen verwenden, indem trockner, mit Luft verdünnter Chlorwasserstoff durch siedende Über-chlorsäure geleitet wird, die das Chrom gelöst enthält. Die Überchlorsäure bewirkt gleichzeitig den Aufschluß der untersuchten Substanzen. Probeanalysen von Chromeisenstein, Ferrochrom und Spezialstählen komplizierter Zusammensetzung ergaben sehr genaue Chromwerte. Die Vorteile des neuen Verfahrens liegen in seiner Einfachheit und Genauigkeit. Der Zeitbedarf ist bedeutend geringer als bei den gebräuchlichen Chrom-Eisen-Trennungen. Genaue Analysenvorschrift und Beleganalysen werden demnächst veröffentlicht.

*Aussprache:* Auf die Anfrage von Gleu, Jena, ob unter den Destillationsbedingungen nicht auch Molybdän übergehe, antwortet Vortr., daß es bei der Destillation quantitativ zurückbleibe. Desgleichen geht Eisen nicht mit über. Auf die Anfrage von Roll, Leipzig, ob nicht die Überchlorsäure in Stahlanalysen zur Explosion neige, antwortet Vortr., daß bei eigenen Untersuchungen bisher keine Explosionen stattfanden. In der Literatur seien nur Explosionen der Überchlorsäure bei Gegenwart organischer Substanzen angegeben. Es wird versucht werden, ob siedende 70%ige Überchlorsäure mit Knallquecksilber zur Detonation gebracht werden kann.

R. Höltje, Freiberg i. Sa.: „*Studien zur Eisen-Mangan-Trennung mit Natriumacetat.*“ (Nach Versuchen von A. Scheer.)

Die Trennung des Eisens vom Mangan durch Fällung als basisches Ferriacetat kann durch Mitfallen von Mangan beeinträchtigt werden, wenn die Lösung zu schwach sauer ist. Die im Institut des Vortr. von A. Scheer ausgeführten Messungen ergeben, daß die Fe-Mn-Trennung am vollständigsten ist, wenn die verdünnte Ausgangslösung vor Zusatz von Acetat einen pH-Wert zwischen 1,9 und 2,3 zeigt. Dieser Wert wird am sichersten erreicht durch Entfernen des Säureüberschusses nach Brunk durch Abdampfen unter Zusatz von KCl. Der oft empfohlene Zusatz von  $H_2O_2$ , der die Oxydation des Mn verhüten soll, ist bedenklich. Das  $H_2O_2$  wirkt sogar merklich oxydierend auf  $Mn^{(2)}$ , wenn die Ausgangslösung einen pH-Wert über 2,1 zeigt, der durch Zusatz der üblichen Menge von Natriumacetat auf 4,2 anwächst. Nur in starker saurer Lösung ist das  $H_2O_2$  unschädlich, bringt aber auch keine Vorteile, da unter diesen Bedingungen ohnehin kein Mn mit dem Fe ausfällt.

E. Hertel, Danzig: „Kritische Stellungnahme zu den Theorien über Farbe organischer Verbindungen auf Grund physikalisch-chemischer Messungen.“

Auf dem Gebiet der Farbstofftheorien ist in letzter Zeit eine gefährliche Begriffsverwirrung eingetreten, so daß es angebracht erscheint, die Begriffe, mit denen gearbeitet werden soll, scharf und im Einklang mit physikalischen Erkenntnissen zu definieren. Da der Vorgang der Lichtabsorption physikalisch das Einfangen eines Photons durch ein Elektron bedeutet, ist ein solches Elektron der „eigentliche“ Chromophor. Es ist jedoch nichts dagegen einzuwenden, wenn der Chemiker unter einem Chromophor das Atom oder die Atomgruppe versteht, in deren Elektronenwolke sich das für die Lichtabsorption verantwortliche Elektron befindet. Gehört das Elektron nur einem einzigen Atom an, so liegt ein atomarer Chromophor vor, gehört es als Bindungselektron 2 Atomen gemeinsam an, so bilden diese eine chromophore Gruppe. Bei jeder Diskussion über auxochrome Wirkung von Substituenten u. dgl. muß zunächst mit Sicherheit festgestellt werden, wo der Chromophor sitzt. Das ist mit rein spektroskopischer Methodik im allgemeinen nicht möglich, jedoch kommt man in vielen Fällen zum Ziel, wenn man die Dipolmomente und die Reaktionsfähigkeiten funktioneller Gruppen bei der Lokalisierung der Chromophore mit in Rechnung stellt.

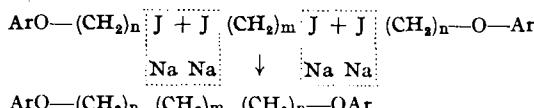
Auch was unter „positivierender“ und „negativierender“ Wirkung von Substituenten zu verstehen ist, bedarf einer physikalisch einwandfreien Begriffsbestimmung.

An einigen Beispielen wird die Lokalisation von Chromophoren mit Hilfe physikalisch-chemischer Messungen vorgenommen.

*Aussprache:* Auf die Anfrage Ziegler, Halle, welches nun die Chromophore im Falle des Stilbens seien, antwortet Vortr., die beiden zentralen C-Atome der Vinylengruppe. Die Anfrage von Ziegler, ob die Ausführungen des Vortr. sich offensichtlich gegen die Gepflogenheiten früherer Epochen der organischen Chemie richten sollen, bei rein visuell auffallenden Farbumschlägen ohne weiteres auf eine grundsätzliche Änderung des Chromophors zu schließen, wird vom Vortr. bejaht.

Ziegler, Halle: „Synthese langkettiger Polymethylen-dihalogenide.“

Das von Ziegler und H. Weber<sup>10)</sup> beschriebene Verfahren der Verkupplung von Aryloxy-polymethylenjodiden mit Natrium mit anschließender Verseifung durch siedenden Jodwasserstoff wurde weiter ausgebaut. Als Arylgruppen sind außer der früher schon erwähnten p-Methoxyphenylgruppe auch o- und m-Methoxyphenyl brauchbar. Es wurden bisher die 1- $\omega$ -Polymethylendijodide mit 12, 20, 24, 32 und 40 C-Atomen hergestellt. In allen diesen Fällen war das Verfahren glatt anwendbar. Auch die direkte Verkupplung von 1,10-Dijoddekan mit unzureichenden Natriummengen zu Dijodiden der allgemeinen Formel  $J(CH_2)_nJ$  wurde versucht. Sie ist prinzipiell durchführbar, leidet aber darunter, daß Substanzen mit ziemlich großem n bevorzugt entstehen. Bessere Aussichten scheint dagegen die Verkupplung eines Dijodids mit zwei Molen Aryloxy-polymethylen-jodid nach dem Schema



zu bieten. Sie hat vor allem für die Synthese ungradzahliger Polymethylendijodide Bedeutung. Für die Reindarstellung der teilweise recht hochmolekularen Substanzen und die Trennung der bei dem zuletzt angedeuteten Verfahren entstehenden Gemische hat sich das Verfahren der „idealen Destillation“ sehr bewährt.

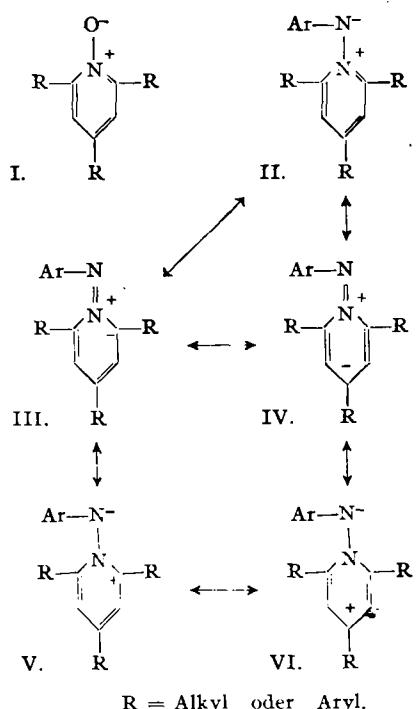
*Aussprache:* Auf die Frage von Ruff, Breslau, woher oder wie man die Ausgangspolymethylen-Stoffe erhalten könnte, antwortet Vortr., daß bis zu  $C_{10}$  die Substanzen aus den Dicarbon-säuren leicht herzustellen sind, erst darüber hinaus beginnen die Schwierigkeiten, da die Dicarbonsäuren nicht mehr bequem zugänglich sind. — Auf die Frage von Ruff, wie man saubere Ab-scheidung der synthetisch gewonnenen hochmolekularen Stoffe von den gebildeten Nebenprodukten erreicht, antwortet Vortr.,

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1275 [1937].

daß beim Verfahren der bimolekularen Verkupplung die Reaktionsprodukte im Verlauf der Würtzschen Synthese recht glatt ohne schwer abtrennbare Nebenprodukte entstehen. Bei den anderen angedeuteten Verfahren kann durch passende Kombination der Komponenten leicht erreicht werden, daß die Siedepunktdifferenzen der möglichen Reaktionsprodukte groß genug werden. — Auf die Frage von Butenandt, Berlin, ob die Hydrochinonäther schwerer oder leichter verseifbar sind als die von J. v. Braun verwandten Cyclohexylderivate, antwortet Vortr., daß sie vermutlich etwas schwerer verseifbar sind, doch biete die Vermeidung der Hydrierung gleichwohl Vorteile.

W. Schneider, Jena: „Eigenartige Mesomeriefälle.“  
a) „Die Natur der Pyridin-N-arylimine.“

Die zur Erklärung der Farbeigenschaften der Phenolbetaine<sup>11)</sup> aus N-Oxyphenyl-pyridiniumsalzen entwickelten Anschauungen<sup>12)</sup> werden vom Vortr. zur Deutung der Natur der Pyridin-N-arylimine<sup>13)</sup> herangezogen. Die Konstitution dieser Anhydrobasen gleicht jener der Pyridinoxide I, der Zustand des Moleküls muß aber, wie ihre Farbigkeit beweist, bei ihnen ein erheblich anderer sein. Er wird durch Mesomerie zwischen dem fiktiven Grundzustand II mit semipolarer Doppelbindung und den mit diesem konkurrierenden, ebenfalls fiktiven Grenzzuständen III (nebst Spiegelbild) und IV der Carbamonionum- sowie V (nebst Spiegelbild) und VI der Iminocarbenium-Betainstrukturen charakterisiert:

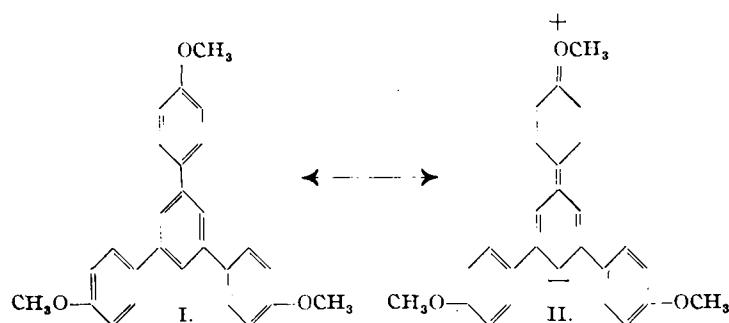


Die Farblosigkeit der Pyridinoxide beruht auf dem im Vergleich zum Aryliminostickstoff sehr viel stärker anionotropen Oxydsauerstoff, dem gegenüber die Kohlenstoffatome des Pyridinringes nicht in ausreichendem Maße als Konkurrenten um die Ladungen auftreten.

b) „Halochromie und Reaktionsfähigkeit beim sym. Tri-p-anisylbenzol.“

Die Verbindung ist durch auffallende Halochromieerscheinungen und durch unerwartet leichte Substituierbarkeit durch Sulfosäurereste bzw. durch Brom ausgezeichnet<sup>14)</sup>. Vom Vortr. wurde neuerdings beobachtet, daß sie bei der Hydrierung mit PtO<sub>2</sub>-Katalysator in Eisessig sehr schnell und glatt bis zu 15 Mol H<sub>2</sub> aufnimmt, also unter Abspaltung ihrer drei Methoxyle. Als Hydrierungsprodukt ließ sich ein Kohlenwasserstoff C<sub>24</sub>H<sub>42</sub> vom Schmelzpunkt 155° isolieren. Der Vortr. deutet diese besonders große Reaktionsfähigkeit des

Trianisylbenzols mit der Annahme einer durch die Konjugation der Anisylreste vermittelten des zentralen Benzolringes bedingten Mesomerie seines Moleküls zwischen dem Grundzustande I und drei fiktiven polaren Carboxonium-Betainstrukturen entsprechend der Formulierung II:



Das Tri-p-anisylmethan, in dem diese Konjugation nicht vorliegt, reagiert bei der Hydrierung unter den gleichen Bedingungen etwa 5mal so langsam und nimmt nur etwa 10 Mol H<sub>2</sub> auf, verliert dabei also nur etwa ein Drittel seines Methoxylgehaltes.

Aussprache: Ziegler, Halle: Ist etwas bekannt über die Konstitution der Trisulfosäure, die aus dem Trianisylbenzol beim Verschwinden der Halochromie entsteht? Wenn etwa die drei SO<sub>3</sub>H-Gruppen im zentralen Benzolkern säßen, so wäre dies sicherlich eine sehr wesentliche Stütze für die Annahme eines ganz besonderen Zustandes dieses Kerns. — Vortr.: Die Konstitution ist noch nicht bekannt, soll aber geklärt werden. Sollten die SO<sub>3</sub>H-Gruppen in den Anisylresten sitzen, so wäre dies natürlich kein Beweis gegen die entwickelten theoretischen Vorstellungen.

E. Koenigs, Breslau: „Über Diazoverbindungen des Pyridins.“ (Nach Versuchen mit II. Gruschke.)

Während sich das 3-Amino-pyridin glatt diazotieren läßt, bereitet dies bei dem 2- und 4-Amino-pyridin große Schwierigkeiten.

Wir haben zunächst gefunden, daß das 4-Amino-pyridin sich nach Methylieren des Kernstickstoffs in konzentrierter Schwefelsäure diazotieren und nach Verdünnen mit Eis, mit Phenolen oder Aminen zu Farbstoffen kuppeln läßt. Das in konz. Schwefelsäure diazotierte, nicht methylierte 4-Amino-pyridin zersetzt sich auf Zugabe von Eis, wie schon Marckwald gefunden hat; doch enthält die konzentriert schwefelsaure Lösung die Diazoverbindung, und durch deren Eingießen in Lösungen von Phenolen in starker Natronlauge lassen sich in guter Ausbeute Farbstoffe gewinnen. Dies hat gleichzeitig der verstorbene Dr. J. Reitmann in Elberfeld beobachtet. Weiter gelingt die Diazotierung des 4-Amino-pyridins in starker Kochsalzlösung und verdünnter Salzsäure bei -12°, wobei sich immer etwas 4-Chlor-pyridin bildet. Diese Diazolösung läßt sich außer zur Darstellung von Farbstoffen mit Phenolen oder Aminen zu Sandmeyerschen Reaktionen verwenden; wir haben so Jod und die Nitrilgruppe einführen können. Auch nach dem Verfahren von C. de Milt und G. Van Zandt<sup>15)</sup> kann das 4-Amino-pyridin diazotiert werden. Als Lösungsmittel für das Amin kann man an Stelle von Pyridin Chloroform oder starke Schwefelsäure verwenden. Endlich haben wir festgestellt, daß sich 4-Amino-pyridin in 2 n-Schwefelsäure und 2 n-Salpetersäure diazotieren läßt, allerdings nur mit einer Ausbeute von knapp 30%.

Bei dem 2-Amino-pyridin versagten alle diese Methoden. Doch kann man das am Kernstickstoff methylierte, quaternäre 2-Amino-pyridin in konz. Schwefelsäure diazotieren und durch Zugeben der unverdünnten Lösung zu Phenolen in starkem, wäßrigem Alkali Farbstoffe erhalten; die Ausbeuten waren mäßig.

Das 4-Amino-chinaldin steht in bezug auf die Fähigkeit, das Diazoniumsalz zu bilden, zwischen dem 4- und 2-Amino-pyridin; es läßt sich in konz. Schwefelsäure einigermaßen diazotieren, schlecht in verd. Salzsäure bei -12°, recht glatt nach der Methode von de Milt und Van Zandt. Nach Methylieren des Kernstickstoffs geht die Diazotierung sehr viel besser.

<sup>11)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1695 [1937].

<sup>12)</sup> Vgl. auch Arndt u. Eistert, ebenda **69**, 2381 [1936].

<sup>13)</sup> Liebigs Ann. Chem. **438**, 115 [1924]; Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2445 [1928].

<sup>14)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2998 [1921].

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. **58**, 2044 [1936].

Grüntzig, Dresden: „Zur chemischen Morphologie der Triglyceride.“ (Mit Demonstrationen.)

Die in früheren Arbeiten<sup>16)</sup> an den Glyceriden mit Fettsäuren von gerader Kohlenstoffatomzahl durchgeführten Untersuchungen wurden auf die dazwischenliegenden „ungeraden Fette“ ausgedehnt, die vom Chem. Laboratorium der Universität Leipzig freundlichst zur Verfügung gestellt wurden. Nach sorgfältiger Reinigung konnten bei jedem Fett 4 monotrope Modifikationen festgestellt werden, deren Kristallhabitus und Verhalten vollkommen analog den korrespondierenden Formen der geraden Fette sind. Ihre Schmelzpunkte sind:

Tritridecylin			Tripentadecylin			Triheptadecylin					
A	B	C	A	B	C	A	B	C			
II	44,4	43,5	41	II	54,8	53,5	51	II	64,5	63,0	60
III		24	III		39,5		III			50,5	

(Bezeichnungen s. 1. c.)

Beim Vergleich der „geraden“ und „ungeraden“ Fette stellt man folgendes fest:

1. Die von anderen<sup>17)</sup> beobachtete Alternation der Schmelzpunkte besteht nicht zu recht, da dabei nicht korrespondierende Formen verglichen werden<sup>18)</sup>.

2. Die korrespondierenden Formen zeigen einen um so höheren Schmelzpunkt, je größer das Molekulargewicht ist.

3. Bei den IIA- und IIB-Formen sind die Schmelzpunkte der ungeraden Fette etwas höher, als die Interpolation mit Hilfe der entsprechenden Formen der geraden Fette ergibt.

4. Keine Form ist „glasig“<sup>19)</sup>, sondern alle zeigen bei genügender Vergrößerung Kristallstruktur.

Da die Modifikationen Farbstoffe (z. B. Sudan III) verschieden stark absorbieren, vermag man durch Anfärben auch nach der Umwandlung von Formen die früheren Grenzen usw. derselben festzustellen.

A. Winkel, Berlin-Dahlem: „Die Abhängigkeit des Depolarisationspotentials einer reduzierbaren organischen Substanz von der Wasserstoffionenkonzentration.“

Nimmt man Stromspannungskurven an Quecksilbertropf-elektroden (Polarographic) in Gegenwart reduzierbarer organischer Verbindungen, wie Carbonylverbindungen oder Nitroverbindungen, auf, so erhält man für ein und dieselbe Substanz im pH-Intervall zwischen 3,5—4,5 stets zwei Stromstufen. Zur Klärung dieses Befundes wurde die Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von der Wasserstoffionenkonzentration untersucht und im Diagramm aufgetragen. Die erhaltene Kurve setzt sich aus zwei Teilen zusammen, einem „sauren“ Ast, der eine wesentlich niedrigere Depolarisationsspannung hat, und einem „alkalischen“ Kurvenast mit höherer Depolarisationsspannung. Diese beiden Kurvenäste sind in dem pH-Intervall von 3,5—4,5 nebeneinander vorhanden und geben hier zum Auftreten der erwähnten beiden polarographischen Stromstufen Anlaß.

Es handelt sich dabei, wie früher angenommen wurde, aber nicht um eine stufenweise Reduktion der organischen Substanz, sondern um die Auswirkung der Verschiedenheit der Reduktionsvorgänge an der Tropfelektrode in saurem und alkalischen Lösungen.

Für Nitro-, Azo- und Carbonylverbindungen ist bei polarographischen Messungen eine Wasserstoffionenkonzentration zwischen  $10^{-7}$  bis  $10^{-9}$  einzuhalten, weil in diesem Gebiet Komplikationen der geschilderten Art nicht auftreten.

Aussprache: Albers, Danzig: Es ist zu diskutieren, ob die  $\text{pH}$ -abhängige Hydratisierungstendenz, z. B. des Benzaldehyds, und damit im Zusammenhang die Dissoziationsverhältnisse des Carbonylhydrates nicht verantwortlich gemacht werden könnten für das  $\text{pH}$ -abhängige Depolarisationspotential<sup>20)</sup>. — Schneider, Jena, regt an, die Messung auf Paramethoxyacetophenon auszudehnen, um festzustellen, ob in saurer Lösung sich die Bildung einer Oxoniumverbindung geltend macht.

<sup>16)</sup> C. Weygand u. W. Grüntzig, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 304 [1932]; W. Grüntzig, Diss. Leipzig 1931.

<sup>17)</sup> Clarkson u. Malkin, J. chem. Soc. London **1934**, 667.

<sup>18)</sup> S. a. C. Weygand, Liebigs Ann. Chem. **472**, 143 [1929].

<sup>19)</sup> Clarkson, 1. c.

<sup>20)</sup> Vgl. dazu Albers, I. Meyer u. K. Meyer, Biochem. Z. **269**, 35 [1934].

Klemm, Danzig: „Die Bedeutung der Halbbesetzung der Elektronenschalen für die Chemie“<sup>21)</sup>.

Aussprache: Hein, Leipzig, schlägt vor, die Reduktionsgleichgewichte der Jodide der seltenen Erden bzw. die Tensionsgleichgewichte zur Feststellung eventueller II. Stufe beim Gadolinium und Thulium heranzuziehen.

W. Döll, Danzig-Langfuhr: „Über Halogenide des 2 wertigen Europiums.“

Zum Studium der 2 wertigen Verbindungen der seltenen Erden eignet sich am besten das Europium, das heute durch elektrolytische Reduktion der schwefelsauren Lösung verhältnismäßig leicht als Europium(II)-sulfat gewonnen werden kann.

Es wurden sämtliche Dihalogenide des Europiums dargestellt und untersucht. Sie zeigen durchweg magnetische Momente, die innerhalb der Fehlergrenze denen des 3 wertigen Gadoliniums entsprechen, wie es der Kosselsche Verschiebungssatz verlangt. Das Curiesche Gesetz ist weitgehend erfüllt; dies war für ein Ion mit einem S-Term zu erwarten.

Europium(II)-fluorid besitzt Flußspatstruktur, Europium(II)-chlorid  $\text{PbCl}_2$ -Struktur. Die Struktur des Europium(II)-bromides konnte noch nicht ermittelt werden; es besitzt sicher nicht die  $\text{PbCl}_2$ -Struktur des Blei(II)-bromides. Der Radius des  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions (1,28 Å) liegt zwischen dem des  $\text{Sr}^{2+}$ - und dem des  $\text{Pb}^{2+}$ -Ions. Der Vergleich der Strukturen der Europium(II)-, Strontium- und Blei(II)-Verbindungen spricht dafür, daß die Polarisierbarkeit des  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions zwischen der des  $\text{Sr}^{2+}$ - und der des  $\text{Pb}^{2+}$ -Ions liegt.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Europium(II)-chlorid bildet sich — wie beim Samarium(II)- und beim Ytterbium(II)-chlorid — ein Oktammin. Dies entspricht dem Verhalten der Erdalkalimetallchloride und des Blei(II)-chlorides. Im Gegensatz zu dem letzteren treten jedoch — ebenso wie bei den Erdalkalimetallchloriden — bis zur Zusammensetzung  $\text{EuCl}_2/2\text{NH}_3$  neue Phasen nicht auf. Ob das niedrigste Ammin ein Di- oder ein Monammin ist, konnte nicht entschieden werden, da beim Entzug des letzten Ammoniaks teilweise Ammonolyse eintrat.

E. Abderhalden, Halle a. d. S.: „Die Hervorrufung von Abwehrproteinasewirkung zur Differenzierung nahe verwandter Eiweißkörper.“

Es konnte vor mehr als 30 Jahren der eindeutige Beweis erbracht werden, daß die zusammengesetzten organischen Nahrungsstoffe bei der Verdauung im wesentlichen bis zu ihren Bausteinen abgebaut werden. Es gelang, Tiere und auch Menschen mit außerhalb des Körpers bis zu den einfachsten hydrolytischen Spaltprodukten zerlegten organischen Nahrungsstoffen zu ernähren. Damit war bewiesen, daß die synthetischen Leistungen des tierischen Organismus weitgehend sind. Überraschenderweise wurde später gefunden, daß bei parenteraler Zufuhr bestimmter Eiweißkörper eine Verwendung derselben im Zellstoffwechsel stattfindet. Dieser Befund schien der Annahme, daß die Gewebe im tierischen Organismus bei ihrer Tätigkeit von den Bausteinen der Nahrungsstoffe und insbesondere des Eiweißes ausgehen, zu widersprechen. Die Erforschung dieses Befundes führte zur Feststellung, daß bei parenteraler Zufuhr von körper- bzw. blutfremden Eiweißstoffen im Blute Fermente auftreten, die Eiweiß abzubauen vermögen. Damit waren die Abwehrfermente entdeckt. Es gelang in der Folge, diese nach bekannten Methoden abzutrennen und gegenüber den übrigen Proteinasen zu charakterisieren.

In der Folge zeigte es sich, daß die Abwehrproteinasen durch eine überraschend spezifische Einstellung auf jenes Protein ausgezeichnet sind, das sie hervorgerufen hat. An zahlreichen Beispielen ließ sich zeigen, daß sich mittels der genannten Fermente Eiweißstoffe unterscheiden lassen, die sich außerordentlich nahestehen. Es konnten nicht nur Artunterschiede festgestellt werden, vielmehr auch innerhalb der gleichen Art Altersunterschiede. Es ließen sich ferner die Blutgruppen mit Hilfe der Serum eiweißkörper und ferner des Globins des Blutfarbstoffes bestimmen. Es war ferner möglich,

<sup>21)</sup> Vgl. diese Ztschr. **50**, 524 [1937].

bei Bastarden festzustellen, ob sie stärker vom väterlichen oder mütterlichen Organismus beeinflußt sind. Es ließ sich endlich die Frage nach der Ein- oder Zweieigigkeit von Zwillingen entscheiden. Weiterhin ließen sich nahe verwandte Bakterienarten mit Hilfe der A.-R. differenzieren. Zurzeit sind Untersuchungen über die Beeinflussung von Eiweißstoffen durch ultraviolette Strahlen und Röntgenstrahlen im Gange. Es ließ sich zeigen, daß nach Bestrahlung von Menschen und Tieren mit den ersten Abwehrfermenten auftreten, die Haupteiweißkörper abzubauen vermögen. Wird mit Röntgenstrahlen z. B. die Leber bestrahlt, dann ergibt sich Abbau von Lebersubstrat. Es läßt sich auf diesem Wege feststellen, ob die beabsichtigte, lokalisierte Bestrahlung geglückt ist, oder aber ob benachbarte Organe in Mitleidenschaft gezogen sind.

Der Umstand, daß so ungewöhnlich feine spezifische Reaktionen zustande kommen, ist an sich überraschend. Es erschien zunächst schwierig, zu verstehen, daß der tierische Organismus imstande sein soll, auf jedes beliebige Eiweiß eine Fermentgruppe zu mobilisieren, die nur gerade das gespritzte Protein angreift. Seitdem wir nun wissen, daß bei der Fermentwirkung ein „Fermentmolekül“ (Agon) in Verbindung mit einem Träger (Pheron) zur Wirkung gelangt (Beispiel: Vitamin B<sub>1</sub> + Eiweiß = gelbes Atmungsferment) und dieser letztere maßgebenden Einfluß auf die spezifische Einstellung des Gesamtkomplexes hat, ist es naheliegend, anzunehmen, daß bei den Abwehrproteininasen jeweils der Träger wechselt. Dieser dürfte irgendwie mit dem fremdartigen Protein in Beziehung stehen. Es ist vielleicht die wirksame Fermentgruppe als solche immer dieselbe, nur wird ihre Wirkung durch die Trägersubstanz in bestimmter Richtung beeinflußt.

*Aussprache:* Graßmann, Dresden: Bei den Abwehrproteininasen ist die Spezifität der Fermente zu einem unerhört hohen Grade entwickelt. Vereinfacht sich die Deutung der Befunde durch das jetzt angenommene Zusammenwirken der Fermentträger (Apoferment) und Coferment? Haben sich für die vom Vortr. früher geäußerten Vorstellungen, daß das eingebrachte Fremdprotein selbst die Funktion des Fermentträgers übernehmen könnte, inzwischen weitere Anhaltspunkte ergeben? — Vortr.: Es sind Versuche in der angeführten Richtung durchgeführt worden, ohne daß es bislang gelungen wäre, einen Beweis für die entwickelte Ansicht über das Zustandekommen der spezifischen Einstellung der Abwehrproteininasen zu erbringen. Es ist dies bei der großen Schwierigkeit der vorliegenden Verhältnisse nicht verwunderlich. Die Versuche werden fortgesetzt.

W. Graßmann, Dresden: „Über die zusammengesetzte Natur der Dipeptidase.“

Die Vorstellung, daß die Enzyme aus einem spezifischen kolloidalen Fermentträger und einer rein chemisch wirkenden aktiven Gruppe (Apoferment und Coferment) aufgebaut sind, ist auf dem Gebiet der Atmungs- und Gärungsenzyme in letzter Zeit mehrfach erwiesen worden. Für die Peptidasen können vorerst nur vereinzelte Befunde aus den ausgedehnten Versuchen Abderhaldens und des Vortr. in dieser Richtung gedeutet werden.

Es wurde nun gefunden, daß gereinigte Hefedipeptidase-präparate durch Adsorption an Tonerde C γ zerlegt werden können, so, daß sich Restlösungen und Eluat gegenseitig stark aktivieren. Ebenso verhalten sich Restlösung und Lösung des Niederschlags einer Ammonsulfatfällung aus Hefemacerationssaft. Durch wiederholte Ammonsulfatfällung gewonnenes, dipeptidatisch schwach wirksames Hefeeiweiß erwies sich als stark aktivierbar durch enzymatisch unwirksamen Hefekochsaft.

Überraschenderweise fand sich ein dipeptidatisch unwirksamer Eiweißkörper, der mit ebenfalls unwirksamem Hefekochsaft sich zu aktiver Dipeptidase ergänzen ließ, in der hochgereinigten Aminopolypeptidase aus Hefe. Zusatz von hitzeinaktivierter Dipeptidase, hitzeinaktiviertem Darmrepsin ruft ebenfalls Dipeptidasewirkung hervor. Der wirksame Bestandteil des Hefekochsaftes ist dialysierbar, also niedermolekular.

Die beabsichtigte Isolierung des niedermolekularen Bestandteiles wurde kompliziert durch die Feststellung, daß dieselbe Aktivierung auch durch einfache Ionen wie Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> erzielt werden kann. Kochsaft- und Ionenwirkung sind konzentrationsabhängig. Die Kochsaftaktivierung ist aber keine gewöhnliche Ionenwirkung, denn mit KCl maximal

aktivierte Aminopolypeptidaselösung wird durch Kochsaft erheblich zusätzlich aktiviert. Asche des Kochsaftes zeigt kaum eine Wirkung; weiter scheinen auch Aminosäuren, welche im Kochsaft enthalten sind, keinen Aktivierungseffekt hervorzurufen.

Aminopolypeptidase-Präparate anderer Herstellungsart zeigen ähnliche Effekte. Dagegen läßt sich die früher gewonnene, enzymatisch einheitliche Dipeptidase<sup>22)</sup> weder durch Kochsaft noch durch Ionen aktivieren. Lang dialysierte Dipeptidase wird durch Kochsaft aktiviert, aber nicht durch Chlorid. Die „synthetisierte“ Dipeptidase und die normale Dipeptidase verhalten sich also verschieden. Dies zeigt auch der Vergleich ihrer Substrataffinitäten und der Reaktionskinetik. Die synthetisierte Dipeptidase ist offenbar durch eine besonders geringe Substrataffinität ausgezeichnet.

Es scheint sicher, daß die Dipeptidase aus mehreren Komponenten zusammengesetzt ist, von denen die eine hochmolekular sein muß, während die niedermolekulare Komponente in ihrer Wirkung, wenn auch unvollkommen, durch einfache Anionen ersetzbar ist.

*Aussprache:* Abderhalden, Halle, weist darauf hin, daß aktive Polypeptidaselösung durch Trypsinzusatz in der Dipeptidasewirkung gehemmt wird. Zugleich verschwindet die zuvor vorhandene Sulfhydrylgruppe (vielleicht beruht hierauf die Hemmung). Wichtig ist die Mitteilung von Anson, wonach es gelingt, inaktive Carboxypolypeptidase aus Pankreasgewebe darzustellen. Nach Zusatz von Trypsin erfolgt Aktivierung. — Albers, Danzig: In fermentativen Vorgängen (z. B. bei der Aktivierung von Fermenten durch Neutralsalze, dem „Neuentstehen“ von Fermenten) ist wesentlich mehr als bisher die Möglichkeit der Wanderung eines Coferments von einem Apoferment („Träger“) auf ein anderes zu berücksichtigen. Nun wird die in der Aminopolypeptidase vorhandene Apo-Dipeptidase enzymatisch aktiv auf Zusatz gewisser Neutralsalze, z. B. des KCl, und die Aktivität kann auch nach maximaler Aktivierung durch KCl weiter erhöht werden durch Zusatz von Hefekochsaft. Als Erklärung dieses zunächst undurchsichtigen Befundes wird in Anlehnung an ähnliche Beobachtungen bei der Carboxylase und bei den Phosphatasen folgende Überlegung vorgeschlagen: Die Aminopolypeptidase und die Dipeptidase besitzen als wirkungsgleiche Fermente wahrscheinlich das gleiche Coferment. Bei den untersuchten Präparaten (Gemisch von Apo-Dipeptidase und Aminopolypeptidase) könnte dieses unter dem Einfluß bestimmter Ionen von der Aminopolypeptidase auf die Apo-Dipeptidase herüberwandern und in dem Maße, wie es dort vorhanden war, vollständige Dipeptidase bilden<sup>23)</sup>. Darüber hinaus kann bei einem noch vorhandenen Überschuß an Apo-Dipeptidase durch Zusatz weiteren Coferments, etwa in Form von Hefekochsaft, weitere Dipeptidase gebildet werden, wie es die Versuche tatsächlich erweisen. Mit dieser Erklärung steht in Übereinstimmung, daß die durch Dialyse enzymatisch einheitlicher Dipeptidase gewonnene Apo-Dipeptidase nicht durch Ionen, wohl aber durch Hefekochsaft aktiviert werden kann, denn sie enthält kein wanderungsfähiges „fremdes“ Coferment mehr, nachdem sie ihr eigenes durch die Dialyse verloren hat. Die Rolle der „aktivierenden“ Ionen ist äußerlich etwa der eines Coferment-Transporters zu vergleichen, sie veranlassen, möglicherweise durch Bindung an die Apofermente, die Cofermentwanderung. Die gegen die natürliche Dipeptidase vermehrte Hemmbarkeit der synthetisierten Dipeptidase durch die Reaktionsprodukte könnte auf eine Schädigung des im freien Zustand sehr labilen Apoferments zurückgeführt werden, so daß es sein Coferment nur noch locker zu binden vermag und dieses durch die Reaktionsprodukte verhältnismäßig leicht wieder abgedrängt wird. — Vortr.: Die Vorstellung von Albers, wonach die aktivierenden Anionen den Übergang des Coferments vom Aminopolypeptidase-Symplex auf das Dipeptidaseprotein vermitteln sollen, ist als Arbeitshypothese beachtenswert. Es wäre dann allerdings zu erwarten, daß in Gegenwart von überschüssigem Kochsaft, also in Anwesenheit von viel freiem Coferment, durch Chloride keine zusätzliche Aktivierung mehr bewirkt wird; dies scheint aber nach den bisherigen Ergebnissen nicht zuzutreffen.

K. Wickert, Berlin-Dahlem: „Probleme der Lösungsmittelchemie.“

Eine kritische Betrachtung der bisherigen Vorstellungen über Säuren, Basen, Lösungsmittel und Salze, die durch neuere Arbeiten über nichtwässrige Lösungsmittel hervorgerufen wurde, führt dazu, andere Vorstellungen zu bilden, um das praktische Arbeiten in der Lösungsmittelchemie zielföllig zu

<sup>22)</sup> W. Graßmann u. L. Klenk, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 186, 26 [1929].

<sup>23)</sup> Man sollte erwarten, daß dabei die Aktivität der Aminopolypeptidase entsprechend verringert würde.

gestalten. Die Hauptergebnisse der bisherigen Untersuchungen gipfeln in den Sätzen:

Säuren und wasserähnliche Lösungsmittel sind alle diejenigen Stoffe, die bei der Dissoziation in einen positiv geladenen Teil mit nicht abgeschlossener Elektronenkonfiguration und in einen negativ geladenen Teil mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration zerfallen.

Basen und Salze sind alle diejenigen Stoffe, bei denen das positive sowohl wie das negative Spaltungsprodukt abgeschlossene Elektronenkonfigurationen besitzen.

## Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung. Arbeitstagung am 5. und 6. Oktober 1937 in Stuttgart.

Die Arbeitstagung des Kaiser Wilhelm-Institutes für Metallforschung, zu der die Wirtschaftsgruppe Nichteisenmetall-Industrie und das Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung nach Stuttgart eingeladen hatten, bot mit 18 Vorträgen im Verlaufe von  $1\frac{1}{2}$  Tagen ein außerordentlich lebendiges Bild von der Tätigkeit des Institutes. So hatte sich denn auch ein großer Kreis von Fachgenossen zusammengefunden, um die in dem dargebotenen Querschnitt vor Augen geführte Vielseitigkeit des Institutes mitzuerleben und um in lebhafter Aussprache an einer Klärung der dargelegten Probleme mitzuwirken. Kaum vermochte der Hörsaal des Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule, in dem die Vorträge stattfanden, die Zahl der Teilnehmer (etwa 250) zu fassen.

Der Leiter der Wirtschaftsgruppe Nichteisenmetall-Industrie, O. Fitzner, dankte in seiner Begrüßungsansprache allen Gästen, insbesondere den Vertretern des Reiches und der Partei, des Landes Württemberg (Finanzminister Dr. Dehlinger) und der Stadt Stuttgart für das durch ihr Erscheinen bekundete Interesse an den Arbeiten des Institutes. Er wies weiter auf den Wert und die Notwendigkeit einer persönlichen Aussprache zwischen möglichst allen an ähnlichen Aufgaben wirkenden Fachkollegen hin. Nur durch solche gelegentlichen Fühlungsnahmen lasse sich zeitraubende Doppelarbeit, die in einer Zeit der Arbeitsintensivierung mehr denn je unerwünscht sei, erfolgreich vermeiden.

Den Rechenschaftsbericht des Kaiser Wilhelm-Institutes für Metallforschung erstattete W. Köster. Seit der Wiedereröffnung des Institutes in Stuttgart im Jahre 1935 wurden 83 Arbeiten veröffentlicht, davon 1935 27, 1936 31 und 1937 bisher 25. Die Abhandlungen, die zum größten Teil in der Zeitschrift für Metallkunde, der Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie und der Zeitschrift für Physik erschienen, behandeln im wesentlichen die folgenden Gebiete: Aufbauforschung, magnetische Suszeptibilität, Einfluß von Zusatzelementen auf die Umwandlung des Kobalts, Dreistoffsysteme, Ausscheidungsvorgänge, Diffusion, Leichtmetalle, Zundern von Metallen und Legierungen, Dämpfung und Elastizitätsmodul, Wärmeleitfähigkeit, Umwandlungsgeschwindigkeit, Spektralanalyse, Befreiung des Kupfers von Eisen und Aluminium. Die Arbeiten verteilen sich somit gleichmäßig auf die Aufgaben der Grundlagenforschung einerseits und die der Zweckforschung andererseits.

Die 1935 erstellten Gebäude erwiesen sich, wie W. Köster weiterhin ausführte, für die Durchführung der umfangreichen Forschungsaufgaben des Instituts als nicht ausreichend, so daß man genötigt war, wegen Raummangels Mitarbeiter außer Hause unterzubringen. Um diesem unerfreulichen Zustande ein Ende zu bereiten, haben sich dankenswerterweise das Land Württemberg und die Stadt Stuttgart im Verein mit der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft bereit erklärt, durch Überlassung von Grund und Boden und durch Bereitstellung von Geldmitteln zu ihrem Teil zur Errichtung der notwendigen Neubauten beizutragen. Die Erweiterungen werden sich vornehmlich auf das Institut für angewandte Metallkunde und das Röntgenlaboratorium im Rahmen der bei der Errichtung des Institutes bereits vorgesehenen Bauplanung erstrecken. Besonderen Verhandlungen mit der Wirtschaftsgruppe Nichteisenmetall-Industrie, mit der das Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in engster Fühlung steht, soll die Ausgestaltung der inneren Einrichtung der geplanten Erweiterungsbauten vorbehalten bleiben.

Abschließend wies W. Köster auf den Wert persönlicher Aussprachen zwischen der metallschaffenden und -verarbeitenden Industrie und den Mitgliedern des Institutes zur Aufzeigung notwendiger Forschungsaufgaben hin und dankte den Werken, daß sie den Institutsmitgliedern stets bereitwilligst ihre Tore zur Werksbesichtigung geöffnet hätten. Wie der

Die Metalle in dem Zustand Metallion plus Elektron sind als Basen anzusprechen. ( $\text{Na} = \text{Na}^+ + e^-$  z. B. in ammoniakalischer Lösung.) Diese Feststellung führt zu dem Elektronenpostulat: Das Elektron befindet sich im abgeschlossenen Zustand. Allgemein läßt sich sagen:

Die Stellung der Metallbasen unter allen Basen ist nicht mehr und nicht weniger ausgezeichnet, als die Stellung der Wasserstoffsäuren unter allen Säuren. Bei den Metallbasen liegt das einfachste negative Spaltungsprodukt vor und bei den Wasserstoffsäuren das einfachste positive Spaltungsprodukt.

Verlauf der Tagung bewies, war das damit bekundete Vertrauen der Industrie vollauf gerechtfertigt und führte zu einer außerordentlich fruchtbaren Zusammenarbeit.

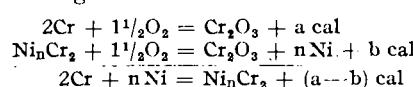
### Vorträge.

#### A. Thermochemie.

G. Grube: „Herstellung von Legierungen schwer reduzierbarer Metalle und Berechnung der Bildungswärmen von Legierungen.“

Nach den Beobachtungen verschiedener Autoren wird die Reduktion unedlerer Oxyde mittels Wasserstoff durch die Anwesenheit edlerer Metalle wesentlich erleichtert, eine Tatsache, von der die Metallindustrie bei der Herstellung des Ferromangans und der Chrom-Nickel-Legierungen weitgehend Gebrauch macht. Grube untersuchte die Reduzierbarkeit von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und ähnlichen Oxyden durch Wasserstoff bei Gegenwart von Ni und ähnlich edlen Metallen systematisch bei verschiedenen Temperaturen. Bereits bei  $1100-1200^\circ$ , also weit unterhalb des Schmelzbeginnes der entstehenden Legierungen, erhält man so aus Gemischen mit bis zu 30% Oxyd völlig dichte Metallreguli. Auch  $\text{SiO}_2$  läßt sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickel leicht reduzieren, das entstehende Silicium soll indessen bei der Reduktionstemperatur flüchtig sein.

Der Sauerstoff-Partialdruck des Systems, wie er nach dem Massenwirkungsgesetz zur Festlegung des Gleichgewichtes  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$  dient, wird durch Zusatz von Nickel infolge der Bildung eines Ni-Cr-Mischkristalles bei gleicher Versuchstemperatur bedeutend erhöht, die Reaktionsgleichung demgemäß im Sinne der bevorzugten Mischkristallbildung verschoben:  $n\text{Ni} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}_n\text{Cr}_2 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$ . Aus den Meßdaten wurden mit Hilfe der Nernstschen Näherungsgleichung die Wärmetonungen der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Bildung bei Abwesenheit und Anwesenheit von Nickel berechnet. Während die Bildungswärme des reinen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bei  $1200^\circ$  289 kcal beträgt, wird sie bei Gemischen mit 99% Ni auf 225 kcal erniedrigt. Aus den Reaktionsgleichungen:



läßt sich die Bildungswärme der Ni-Cr-Mischkristalle berechnen, sie beträgt 12–17 kcal/g-Atom Legierung, liegt also auch hier, wie das Körber und Oelsen an anderen Systemen fanden, den Wärmetonungen bei der Entstehung intermetallischer Verbindungen sehr nahe.

*Aussprache:* Es werden Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit und des Gleichgewichtes erörtert (Masing). — Oelsen hält die intermediäre Bildung von  $\text{NiO}$  (hoher Sauerstoffdruck) für möglich, das indessen nach Schenck ohne wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf sein würde. — Weibke glaubt, daß die Ursache für die Verflüchtigung des reduzierten Si entweder in einer mechanischen Verstäubung oder in der Bildung niederer Siliciumoxyde ( $\text{SiO}_2$ ) zu suchen ist.

O. Kubaschewski: „Bildungswärmen von Legierungen der Nichteisenmetalle<sup>1)</sup>.“

Es wurden die Bildungswärmen für die Legierungen des Mg, Na und Li mit Pb, Cd, Sn und Bi nach dem im Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung von Körber und Oelsen ausgearbeiteten Verfahren durch Zusammengießen der geschmolzenen Metalle und calorimetrische Messung der Temperatur-

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch W. Seith u. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 743 [1937].

erhöhung bestimmt. Das Auftreten intermetallischer Verbindungen ist auf den Kurven der Bildungswärmen durch mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Knicke bei den entsprechenden Konzentrationen zu erkennen. Die Messungsergebnisse sind im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit den früher von W. Biltz und Mitarbeitern für einzelne intermetallische Verbindungen dieser Systeme ermittelten Werten, gelegentliche Abweichungen werden mit Fehlordnungerscheinungen der im Gußzustand entstehenden Legierungen erklärt. Eine von W. Biltz aufgefundene Regel, daß die Bildungswärmen zahlreicher intermetallischer Verbindungen mit einem gemeinsamen Vergleichselement und vom gleichen Formeltyp symbiotisch den Differenzen der Edelart der Partner verlaufen, konnte weitgehend bestätigt werden.

*Aussprache:* Masing führt Abweichungen von der Biltzschen Regel auf Änderungen der Bindungsverhältnisse (Antimonide usw.) gegenüber Legierungen aus typischen Metallen zurück, Weibke sieht Ausnahmen vor allem bei Legierungen der Übergangsmetalle (Fe, Co, Ni) und setzt sie in Beziehung zu ihrem raumchemischen Verhalten.

W. Seith: „Über den Dampfdruck der Kupfer-Zink-Legierungen.“

Über die Beweglichkeit der Partner in intermetallischen Verbindungen war bisher kaum etwas bekannt. Da nun anzunehmen ist, daß die Beweglichkeit des Kupfers im Vergleich zu der des Zinks in Messinglegierungen zu vernachlässigen ist, bestimmt Seith den Dampfdruck von Zn über Messingproben verschiedener Zusammensetzung. Eine direkte Ermittlung des Dampfdruckes von Cu-Zn-Legierungen wird dadurch erschwert, daß beim Erhitzen zunächst eine Verarmung der Oberfläche der Versuchsprobe an Zink eintritt, so daß die Konzentration vom Innern nach außen stark abnimmt. Diese Schwierigkeiten werden noch verstärkt, wenn die Probe z. B. aus  $\beta$ -Messing bestand, das dann beim Erhitzen zunächst in  $\alpha$ -Messing und erst später in Kupfer übergeht. Die Versuchsanordnung war so gewählt, daß aus den Gewichtsänderungen eines waagerecht liegenden Rohres, das auf der einen Seite die Messingprobe und auf der anderen Seite reines Zink enthielt und das durch Lagerung auf einer im mittleren Teil befindlichen Schneide als Waagebalken wirkte, die Konzentrationsänderungen der Probe direkt ermittelt werden konnten. Die Auswertung der Versuchsergebnisse zeigte u. a., daß die Diffusion des Zinks in der  $\beta$ -Phase bei  $800^\circ$  etwa viermal so schnell erfolgt wie in der  $\alpha$ -Phase.

*Aussprache:* Es wird der Einfluß einer plastischen Verformung auf die Diffusionsgeschwindigkeit erörtert (Dehlinger, Masing). Die Ausbildung von Fehlstellen (Zwischengitter), auf die Becker hinweist, dürfte nach Ansicht des Vortr. infolge des thermischen Ausgleichs von untergeordneter Bedeutung sein. — Fröhlich teilt Beobachtungen aus der Praxis zur einfachen Unterscheidung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Messing mit.  $\beta$ -Messing zeigt infolge der höheren Diffusionsgeschwindigkeit des Zn beim Glühen an der Luft blasige Aufreibungen, die bei  $\alpha$ -Messing nicht entstehen.

### B. Aushärtung.

U. Dehlinger: „Die Arten der Ausscheidungsvorgänge.“

Es wird ein zusammenfassender Überblick über die verschiedenen Arten der Ausscheidung nach Untersuchungen des Vortr. und seiner Mitarbeiter gegeben, dabei werden besonders die charakteristischen Unterschiede der Kaltaushärtung und der Warmaushärtung herausgearbeitet und die Verteilung der Ausscheidungen behandelt. Der Vorgang der Kaltaushärtung besteht in einer orientierten Ansammlung bestimmter Atome (Komplexbildung), die mikroskopischen und röntgenographischen Bilder sind gegenüber dem Ausgangszustand unverändert, als gaskinetisches Analogon wird eine homogene Gasreaktion angesehen. Bei der Warmaushärtung wird zwischen der mikroskopisch homogenen und der mikroskopisch inhomogenen Reaktion unterschieden. Die Verteilung der sich ausscheidenden Partikel ist in beiden Fällen zunächst hochdispers, und erst nach einer bestimmten Anlaßzeit tritt Zusammenballung ein. Bei der mikroskopisch homogenen Warmaushärtung ist das mikroskopische Bild zunächst unverändert, mit der Zeit treten Streifen und Punkte auf. Im Röntgenbild beobachtet man eine stetige Verschiebung der Interferenzen, wie auch

der Curie-Punkt seine Lage stetig verändert. Auch bei der mikroskopisch inhomogenen Warmaushärtung läßt sich der Verlauf der Reaktion an dem Fortschreiten schwarzer Zonen im Schliffbild verfolgen, dagegen sind im Röntgenbild Anfangs- und Endlinie nebeneinander zu erkennen. Dementsprechend werden auch zwei Curie-Punkte nebeneinander beobachtet. Die mikroskopisch homogene Warmaushärtung ist einer einfachen Grenzflächenreaktion, die mikroskopisch inhomogene Warmaushärtung einer Grenzflächenreaktion mit Autokatalyse vergleichbar.

W. Gerlach: „Ferromagnetische Analyse der Ausscheidungshärtung.“

Nach einem einleitenden Überblick über die Grundlagen der magnetischen Untersuchung von Ausscheidungsvorgängen (Magnetisierung, Remanenz, Koerzitivkraft, deren Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit), werden die besonderen Verhältnisse der Ausscheidung in den Systemen Ni—Au und Ni—Be besprochen. Dabei zeigt sich, daß die Aushärtung in beiden Systemen grundsätzlich verschieden verläuft. Im Falle der Ni-Au-Legierungen vollzieht sich der Vorgang heterogen (mikroskopisch-inhomogene Aushärtung), indem aus dem instabilen, homogenen Mischkristall beim Anlassen gleichzeitig eine Au-reiche und eine Ni-reiche Phase entstehen, von denen die letztere durch eine hohe Koerzitivkraft ausgezeichnet ist. Der Zerfall der Ni-Be-Mischkristalle erfolgt durch doppelte Ausscheidung, indem die homogene Reaktion, wie sie an der dauernden Änderung der Zusammensetzung des übersättigten instabilen Mischkristalls kenntlich ist, von einer heterogenen Aushärtung überlagert wird.

U. Graf: „Mikroskopische Verfolgung der Ausscheidung in Nickel-Beryllium-Legierungen.“

Der Aushärtungsvorgang an Nickel-Beryllium-Legierungen ist unter Verwendung mikroskopischer, röntgenographischer und magnetischer Verfahren verfolgt worden. An einer Legierung mit 2,5% Be konnte das Fortschreiten der schwarzen Zonen bei zunehmender Anlaßdauer im Schliffbild besonders gut nachgewiesen werden. Diese schwarzen Zonen gehen von den Korngrenzen aus und dringen bei längerem Anlassen in das Innere der Kristallite ein. Bei der mikroskopischen Untersuchung eines durch Rekristallisation gewonnenen Finkristalls ließ sich auch die homogene Ausscheidung nachweisen, die vornehmlich entlang den Gleitebenen (111) erfolgt. Es scheint demnach, daß sowohl die homogene als auch die heterogene Ausscheidung grundsätzlich bei allen Ausscheidungsvorgängen möglich ist. Welcher Verlauf bevorzugt auftritt, richtet sich nach den jeweiligen Versuchsbedingungen.

A. Durer: „Thermoelektrische Verfolgung der Aushärtung.“

Es wird der Verlauf der Aushärtung an einer ternären Legierung des Aluminiums mit 8% Zn und 4% Mg durch Bestimmung der Thermokraft verfolgt. Als Bezugssystem diente der Zustand vollkommener Ausscheidung. Die ausgeschiedenen Partikel liegen in Form einer ternären intermetallischen Verbindung  $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Mg}_2$  vor. Die Untersuchungsergebnisse werden zu den mittels anderer Verfahren erhaltenen Resultaten in Beziehung gesetzt; dabei ergab sich eine weitgehende Parallelität der Erscheinungen.

*Aussprache zu den Vorträgen über Aushärtung:* Burgers berichtet darüber, daß das Aufdampfen eines Aktivators bei heißen Metallen zu bestimmten Linien führt, die wohl mit den Gleitlinien zusammenhängen. — Küßmann bemerkt, daß homogene Phasen im allgemeinen schmale Hystereseschleifen aufweisen. — Nach Versuchen von Dehlinger tritt bei Aluminiumstählen bei  $700^\circ$  die sogenannte Kaltaushärtung, bei  $1100^\circ$  die Warmaushärtung auf. Beide Vorgänge sind mit einer Steigerung der Koerzitivkraft verbunden, die indessen bei der Warmaushärtung ungleich viel stärker ist als bei der „Kaltaushärtung“. — Gerlach macht darauf aufmerksam, daß die höchste Koerzitivkraft zu Beginn der Ausscheidung beobachtet wird. Dieser Höchstwert kommt durch die Summierung dreier verschiedener Koerzitivkräfte zustande. — Auer stellt Beziehungen zwischen den Thermokräften im System Al—Zn—Mg und den Leitfähigkeiten im System Al—Cu fest, indessen sind die Thermokraftänderungen nach Angabe von Köster wesentlich stärker als die Widerstandsänderungen. — Dannöhl bittet die geringe Remanenz bei der hohen Koerzitivkraft zu Beginn der Ausscheidung zu berücksichtigen.

### C. Elastizitätsmodul und Dämpfung. Neue Meßverfahren.

W. Köster: „Neue Ergebnisse der Messung von Elastizitätsmodul und Dämpfung.“

Elastizitätsmodul und Dämpfung sind Werkstoffkonstanten, deren Kenntnis zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften von Legierungen von besonderer Bedeutung ist. Einleitend wird die Erholung und die Rekristallisation eines Messings mit 72% Cu behandelt. Sodann werden Messungsergebnisse an Eisen-Nickel-Legierungen mitgeteilt; für solche ferromagnetischen Legierungen tritt im Ausdrucke für den Elastizitätsmodul ein additives Zusatzglied für die Ausrichtung bei spontaner Magnetisierung auf. Im Curie-Punkt wird die Amplitudenhängigkeit aus Elastizitätsmodul und Dämpfung Null. — Aus den Versuchsergebnissen werden technische Folgerungen hinsichtlich der Wechselfestigkeit und der Kerbempfindlichkeit einiger Legierungen gezogen. Gußeisen behält bei Kerbung seine ursprüngliche Dämpfung bei, beim Weich-eisen erfolgt ein geringer, beim Werkzeugstahl ein starker Anstieg um 200—300% bei Kerbung.

Aussprache: Gerlach und Masing weisen auf die Möglichkeit einer Ausnutzung der mechanischen Energie zur Rekristallisation hin. — Kühnemann berichtet über ähnliche Erfahrungen am System Ni-Mn. — Becker erscheint es unverständlich, daß unter Last ein zusätzliches Glied auftritt, eher sei das Gegenteil zu erwarten gewesen. Er schlägt Untersuchungen in einem stärkeren Magnetfeld vor.

F. Förster: „Neue Meßverfahren für die metallkundliche Forschung (mit Vorführungen). a) Bestimmung der Viscosität von Schmelzen. b) Spezifische Wärme, elektrische Leitfähigkeit und Dichte von Schmelzen. c) Bestimmung der Curie-Temperatur und Aufnahme von Magnetisierungsschleifen.“

Die entwickelten Apparaturen machen weitgehend Gebrauch von der modernen Hochfrequenz- und Verstärkertechnik. Das Prinzip der Bestimmung der Viscosität besteht in der außerordentlich schnellen Auf- und Abwärtsbewegung eines in die Schmelze eintauchenden Zylinders. Je nach ihrer Viscosität wird die Schmelze einer solchen Bewegung einen größeren oder geringeren Widerstand entgegensetzen. Das Arbeiten der Anordnung wurde an einem technischen Öl wegen der hier stärkeren Effekte vorgeführt, dabei war die Temperaturabhängigkeit der Viscosität verblüffend gut zu verfolgen. Bei der Bestimmung der spezifischen Wärme liegt die Haupt-schwierigkeit in der starken Abstrahlung, die eine außerordentlich schnelle Messung innerhalb einiger hundertstel Sekunden notwendig macht. Nach den Ergebnissen der Messung sollte Zinn in der Schmelze assoziiert sein. Der Abfall der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur läßt sich deutlich verfolgen. Die Anordnung zur Bestimmung der Curie-Temperatur und zur Aufnahme von Magnetisierungsschleifen entsprach der für die Bestimmung der Viscosität nach dem Einbau einer zusätzlichen Wechselstromspule. Bei der Curie-Temperatur ergibt sich ein starker Ausschlag, wie an einem Beispiel vorgeführt wurde. Die besonderen Vorteile der neuen Apparatur liegen in der starken Vergrößerung der Effekte, durch die eine Benutzung der Anordnung im Betriebslaboratorium ohne weiteres möglich wird. Abschließend werden die Ergebnisse der Untersuchung von Legierungen der Systeme Co-Os und Co-Ru mitgeteilt.

### D. Aufbauforschung.

G. Grube: „Experimentelle Fortschritte zur Erforschung des Aufbaues der Legierungen.“

Bei Versuchen über die Möglichkeit zur Verbesserung der korrosionschemischen Eigenschaften von Nickel gegen Salzsäure durch Zusatz von Molybdän ergab sich bei niedrigen Mo-Gehalten zunächst eine Verringerung der Korrosion, während dann bei etwa 30% Mo ein Anstieg erfolgte. Da diese Zunahme nach dem bisher vorliegenden Zustandsdiagramm unverständlich schien, wurde eine Neubestimmung des Aufbaues der Nickel-Molybdän-Legierungen vorgenommen, die zu wesentlich anderen Ergebnissen führte. Danach bestehen zwei intermetallische Verbindungen, MoNi und MoNi<sub>3</sub>, von denen die letztere eine hexagonal dichte Packung der Atome aufweist. Außerdem besteht in der Nähe der Zusammensetzung MoNi<sub>3</sub> ein ausgedehnteres Mischkristallgebiet tetragonaler Symmetrie, das bei Abkühlung aus den Mo-reicherem, kubisch flächenzentrierten  $\alpha$ -Mischkristallen entsteht.

Außerdem wurde das vollständige Zustandsdiagramm des Systems Pb-Ba nach dem Verfahren der Leitfähigkeitsmessung aufgestellt. Eine Untersuchung durch thermische Analyse erschien wegen der geringen thermischen Effekte beim Erstarren Ba-reicher Schmelzen wenig aussichtsreich. Die Bestimmung der Leitfähigkeit geschah in Röhren aus Sinterkorund, die zur Einführung der Meßelektroden zwei seitliche Ansätze besaßen und durch V2A-Stahl-Kappen verschlossen wurden. In dieser Anordnung konnte die Leitfähigkeit der Proben bis zum völligen Aufschmelzen gemessen werden. Im System Pb-Ba bestehen drei intermetallische Verbindungen Pb<sub>3</sub>Ba, PbBa und PbBa<sub>2</sub>, der Schmelzpunkt der letzten Verbindung liegt verhältnismäßig hoch. Die maximale Löslichkeit von Ba in festem Pb wurde zu 0,58% ermittelt.

W. Köster: „Die magnetischen Bereiche der kubisch-raumzentrierten Mischkristallreihen in den Legierungen des Eisens, Kobalts, Nickels und Mangans mit Aluminium.“

Als Beitrag zum Aufbau der Heuslerschen Legierungen wurden binäre und ternäre Legierungen aus kubisch raumzentrierten Komponenten (Metallen wie auch intermetallischen Verbindungen, z. B. Fe, NiAl) hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens untersucht. Im Verlaufe der Untersuchungen konnte u. a. durch Röntgenmessungen eine Überstruktur für die Verbindung CoAl nachgewiesen werden.

J. Schramm: „Systematik des Aufbaues der Zinklegierungen.“

Das System Co-Zn, das im Bereich von 0—55% Zn thermisch, mikroskopisch, röntgenographisch und magnetisch untersucht wurde, ähnelt in seinem Co-reichen Teil dem entsprechenden Teil des Systems Cu-Zn. CoZn ist wahrscheinlich kubisch raumzentriert, eine mit  $\beta_1$  bezeichnete Phase ähnlicher Zusammensetzung besitzt die Struktur des  $\beta$ -Mangans mit 20 Atomen im Elementarbereich. Nach der Mitteilung ergänzender Untersuchungen im System Fe-Zn wird eine Übersicht über die Gittertypen der Zinklegierungen mit Schwermetallen gegeben. Dabei konnte aufgezeigt werden, daß einige der den  $\gamma$ -Mischkristallen benachbarten Phasen mit diesen strukturelle Ähnlichkeiten besitzen, so daß sie als verzerrte  $\gamma$ -Messing-Typen aufgefaßt werden können.

K. Riederer: „Das System Magnesium-Cadmium.“

Die Legierungen des Magnesiums mit Cadmium bilden ein stabiles und ein instabiles System, von denen unter den üblichen Abkühlungsbedingungen stets das von Grube und Mitarbeitern näher erforschte instabile System auftritt. Es ist durch das Bestehen zweier ausgedehnter Mischkristallreihen im Mg- bzw. Cd-Gitter bei hohen Temperaturen und das Auftreten dreier intermetallischer Verbindungen Mg<sub>3</sub>Cd, MgCd und MgCd<sub>2</sub> bei tieferen Temperaturen gekennzeichnet. Das stabile System weist bei hohen Temperaturen eine Verbindung MgCd<sub>2</sub> auf, während es bei tiefer Temperatur dem instabilen System gleich ist. Die Bildungsgeschwindigkeit des MgCd<sub>2</sub> ist außerordentlich gering, so daß es nur unter besonders gewählten Versuchsbedingungen zu erhalten ist.

### E. Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung.

R. Glocker: „Spannungsmessungen am Dauerbruchvorgang.“

Bei schnellaufenden Maschinen, wie z. B. Flugzeugmotoren usw., treten häufig schon bei geringeren Beanspruchungen Brüche auf als in ruhenden Werkstoffen. Man bezeichnet solche Erscheinungen als Dauer- bzw. Ermüdungsbrüche. Eine bei Querschnittsänderungen auftretende Spannungserhöhung kann entweder durch Gleitungsvorgänge innerhalb des Werkstückes beseitigt werden oder das Material kann Spannungsspitzen elastisch ertragen. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten wurden Röntgenuntersuchungen zur Feststellung der Spannungsverteilung an mechanisch beanspruchten Werkstücken ausgeführt. Dazu wurde auf der Achse eines Synchronmotors eine rotierende Blende angebracht, so daß die Aufnahme am Werkstück stets unter gleichen Bedingungen, z. B. bei starkem Dreimoment, erfolgt. Dabei muß naturgemäß eine Verlängerung der Belichtungszeit auf 8—10 h Gesamtversuchsdauer in Kauf genommen werden. Die Kenntnis der Spannungsverteilung ist

für den Konstrukteur von besonderer Wichtigkeit, da sie zur Materialersparnis führt.

**Aussprache:** Es werden die Genauigkeitsgrenzen des Verfahrens erörtert (Becker, Masing). Aus Industriekreisen wird die Ausdehnung des Verfahrens auf die Untersuchung hexagonaler Werkstoffe (Elektronmetall) angeregt.

**F. Förster:** „*Elektromagnetische Verfahren zur Prüfung der betriebsmäßigen Fertigung von Metallgegenständen auf Fehlstellen*“ (mit Vorführungen). a) *Verfahren zur vollautomatischen Aussortierung fehlerhafter Werkstücke.* b) *Verfahren zur Prüfung ferromagnetischer Körper von kreisrundem Querschnitt.* c) *Verfahren zur Überwachung der Herstellung von Stangen, Röhren, Drähten.“*

Es wird über Versuche berichtet, die auf Anregung und gemeinsam mit der Hugo Schneider A.-G. zur Prüfung von Halbzeug- und Fertigfabrikaten nach magnetischen Verfahren unternommen wurden. Bei der vollautomatischen Aussortierung fehlerhafter Werkstücke bildet die zu prüfende Probe die Kurzschluß-Sekundärwicklung eines Transformators, so daß bei vorhandenen Rissen eine Hinderung des Stromdurchgangs auftritt. Da die Unterschiede für eine direkte primärseitige Messung zu klein sind, wird in einer Brückenschaltung ein Vergleich mit bekannten Körpern vorgenommen, wobei wiederum eine Verstärkeranlage die bequeme Messung ermöglicht. Der Apparat, der im Betriebe vorgeführt wurde, ist mit einer Einrichtung versehen, die mittels eines Lichtbogens die fehlerhaften Stellen anzeichnet, so daß sie herausgeschnitten werden können, ohne daß das ganze Werkstück verworfen werden muß. Die Erfahrungen haben gezeigt, daß mit bloßem Auge nicht mehr erkennbare Haarrisse ohne weiteres nachgewiesen werden.

Bei der Prüfung ferromagnetischer Körper erübrigt sich die Verwendung eines Vergleichskörpers, vielmehr werden verschiedene Stellen des gleichen Werkstückes miteinander verglichen.

Das Verfahren zur Überwachung der Herstellung von Stangen, Röhren und Drähten ist dem zur vollautomatischen Aussortierung fehlerhafter Werkstücke ähnlich. Es wurde so ausgearbeitet, daß von bestimmten Fehlern an aussortiert wird.

**Aussprache:** Lange hat im Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung vor einiger Zeit Versuche mit dem gleichen Ziel in einer Apparatur gleicher Schaltung durchgeführt und dabei festgestellt, daß die Anlage nicht auf Risse selbst, sondern nur auf einen Zustand bestimmter Rißempfindlichkeit reagiert. - Vortr. glaubt, daß mit zu kleinen Feldern gearbeitet wurde (Rohn, Gerlach). - Zur Auffindung von Härterissen dürfte die Anwendung einer höheren Frequenz als 50 Perioden zweckmäßig sein (Schottky).

#### F. Schmelzen, Ultraschall, Spektralanalyse.

**E. Scheil:** „*Wissenschaftliche Probleme des Gießereiwesens.*“

Es werden Versuche an homogen erstarrten Metallen mitgeteilt, die der Aufklärung der Entstehung der Gußstruktur und der Beherrschung ihrer besonderen Eigenheiten dienen sollen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Keimzahl, deren Bedeutung für den Kristallisationsvorgang Tammann aufzeigte, sind bei Metallen größer als bei organischen Stoffen. Bei der Kristallisation handelt es sich um einen statistischen Vorgang, dessen Ablauf dem einer monomolekularen Reaktion weitgehend ähnelt. Weiterhin wird der Einfluß von Gieß- und Kokillen-Temperatur auf die Ausbildung des Gußgefüges näher untersucht. Im Schliffbild lassen sich drei Zonen unterscheiden, die verhältnismäßig feinkörnige Randzone, das Gebiet der Stengelkristallisation und ganz im Innern der Bereich der abnormalen Keimbildung. Die Unterkühlung nimmt vom Rande zur Mitte des Gußstückes hin ab. Je nach den Versuchsbedingungen wird die eine oder andere Kristallisationsform bevorzugt auftreten. Das Zustandekommen der abnormalen Keimbildung läßt sich schwerlich allein durch das Vorhandensein abdeckender Häutchen (Zwischensubstanz) erklären, auch die Wirkung abgetrennter Partikel, wie sie etwa durch die Absprengung von Dendritenteilchen entstehen können, scheint nur teilweise verantwortlich zu sein. Dagegen kommt der Ausbildung von Impfstellen in der Schmelze besondere Bedeutung für das Zustandekommen der abnormalen Keimbildung zu. So läßt sich durch aufschmelzende Drähte eine wesentliche

Kornverfeinerung erzielen. Auch artfremde Zusätze können gelegentlich als Impfkeime wirken, so scheint die Kristallisation von Zink durch Kristalle der  $\epsilon$ -Phase des Zn-Cu ausgelöst zu werden. Bekannt ist auch die kornverfeinernde Wirkung des Titans auf Aluminium. Durch Überhitzung wird die Zahl der Keime verniedrigt. Im Gegensatz zu den reinen Metallen läßt sich bei der Kristallisation der Eutektika durch Unterkühlung eine Kornverfeinerung erreichen.

**Aussprache:** Masing, Schiebold.

**G. Schmid:** „*Ultraschall in der Metallforschung*“ (mit Vorführungen).

An einigen Modellversuchen führt Vortr. die für metallkundliche Zwecke besonders gut verwendbaren Eigenschaften des Ultraschalls vor<sup>2)</sup> (Entgasung von Schnielzen, Dispergierung von Zwiebelschichtensystemen). An Hand von Schliffbildern wird sodann die feinere Verteilung von Blei in Duraluminium bei der Ultraschallbehandlung im Vergleich zu einer normal erstarrten Probe gezeigt. Bei der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung macht man von der hohen Frequenz des Ultraschalls und von der Tatsache, daß sich Ultraschall wie Licht bündeln läßt, Gebrauch. Leider verbietet sich die allgemeine Anwendung des Ultraschalls in der Metallkunde noch wegen der hohen Gestehungskosten.

**W. Seith:** „*Neue Ergebnisse der quantitativen Spektralanalyse.*“

Bei der quantitativen Spektralanalyse wird die Schwärzungsdifferenz zwischen entsprechenden Linien der Probe und einer bekannten Vergleichslegierung bestimmt. Bei Auftragung in logarithmischem Maße ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Das Auftreten eines Abfunkeffektes ist, sofern nach einer bestimmten Zeit Gleichgewicht eintritt, belanglos, da man in diesem Falle mit einer bestimmten Vorfunkzeit arbeiten kann. Dagegen können vielfach auch örtliche Einflüsse auftreten, deren Zustandekommen näher untersucht wurde. In heterogenen Legierungen findet der Funkenübergang gelegentlich bevorzugt an Teilen der Sekundärsubstanz statt, so daß man hier kein richtiges Bild der Gesamtzusammensetzung eines Werkstoffes erhält. Bei Messingproben kann die Verdampfung des Zinks die Ergebnisse falschen, in Leichtmetall-Legierungen kann eine vorzugsweise Oxydation der unedleren Komponenten statthaben. Je nach dem vorliegenden Einfluß wird man mit einer Änderung der Entladungsbedingungen oder mit einer scheinbaren Veränderung der Konzentration der Schwierigkeiten Herr werden.

In seinem Schlußwort machte O. Fitzner davon Mitteilung, daß die Wirtschaftsgruppe Nichteisenmetall-Industrie in Anerkennung der besonderen Leistungen des Kaiser Wilhelm-Institutes bereit sei, für den inneren Ausbau der geplanten Neubauten und für die Durchführung weiterer Forschungsarbeiten einen einmaligen Betrag von  $1\frac{1}{2}$  Millionen Reichsmark zur Verfügung zu stellen. In Ansehung der persönlichen restlosen Hingabe jedes einzelnen Mitgliedes des Institutes an die gestellten Aufgaben wird die Wirtschaftsgruppe eine besondere Gratifikation zur Verteilung bringen.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu Schmid, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 869 [1937].

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwoche,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Dr. G. Giemsa, Prof. für Chemotherapie der Hansischen Universität Hamburg, früher Vorsteher der chemischen Abteilung des Hamburgischen Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten, feierte am 20. November seinen 70. Geburtstag.

Geh. Reg.-Rat Dr. Dr. h. c., Dr. Ing. e. h. A. Haeuser, Frankfurt a. M., Aufsichtsratsmitglied der I. G. Farbenindustrie A.-G., von 1904 bis 1925 Leiter der Höchster Farbwerke, Vorsitzender des Universitätsbundes Marburg, feierte am 26. November seinen 80. Geburtstag.

Generaldirektor Dr. Dr. phil. h. c. F. Bergius, Heidelberg, wurde zum Ehrenmitglied der Sektion Chemie der Akademie der Wissenschaften von Rumänien (Academia de Stiinte din Romania) in Bukarest gewählt. Gleichzeitig wurde er zum