

TAGUNG DER SÜDWESTDEUTSCHEN CHEMIEDOZENTEN

in Freiburg (Breisgau) vom 25. bis 27. Februar 1938

FREITAG, DEN 25. FEBRUAR

R. Scholder, Karlsruhe: „Das amphotere Verhalten von Metallocyden.“

Zusammenfassender Übersichtsvortrag.

F. A. Henglein u. L. Salm, Inst. f. Chem. Technik, T. H. Karlsruhe: „Über die Erhöhung des Eiweißgehaltes von Grünfutter.“¹⁾

Von landwirtschaftlicher Seite wird immer wieder angeregt, die Gärung des Grünfutters im Silo durch die anwesenden Bakterien so zu leiten, daß durch Zusatz von Stickstoffsäuren gleichzeitig eine Erhöhung des Eiweißgehaltes stattfindet; zuverlässige Untersuchungen hierüber sind bis jetzt der Öffentlichkeit noch nicht bekanntgeworden. Es wurden deshalb Versuche zur Prüfung dieses Problems in folgender Weise durchgeführt:

Runkelrübenblätter oder Gras wurden mit der Häckselmaschine auf durchschnittlich 15 bzw. 30 mm Länge geschnitten, in Einmachgläser von 2 l Inhalt eingestampft und mit einem Gemisch von Phosphorsäure und Salzsäure siliert (Tab. 1). Die Gläser waren durch Gummiringe und Deckel luftdicht verschlossen und wurden dunkel in Schränken bei Zimmertemperatur aufbewahrt; die Versuchsdauer betrug etwa 6 Monate. Zu den einzelnen Proben wurden verschiedene Mengen Diammoniumphosphat gleichzeitig mit den Säuren zugegeben. Wie Tab. 2 zeigt, hat in keinem Fall eine Zunahme von Eiweiß stattgefunden.

Tabelle 1.

Ver- suchs- Nr.	Futterart	Zusätze an Säuren und an Zucker	Gärungs- zeit Tage	pH nach der Gärungszeit
I ₁	Runkelrübenblätter 1700 g	3,1 g H ₃ PO ₄ 5,8 g HCl	171	3,08
I ₂	Runkelrübenblätter 1700 g	2,4 g H ₃ PO ₄ 4,4 g HCl	137	3,49
II ₁	Runkelrübenblätter 1350 g	1,6 g H ₃ PO ₄ 2,9 g HCl	154	3,74
II ₂	Runkelrübenblätter 1350 g	1,6 g H ₃ PO ₄ 2,9 g HCl	156	3,67
III ₁	Runkelrübenblätter 1200 g	keine	183	5,93
III ₂	Runkelrübenblätter 1200 g	keine	185	6,10
IV ₁	Gras 1200 g	1,6 g H ₃ PO ₄ 2,9 g HCl	190	5,59
IV ₂	Gras 1200 g	1,6 g H ₃ PO ₄ 2,9 g HCl + 5% Zucker	190	4,50
IV ₃	Gras 1200 g	1,6 g H ₃ PO ₄ 2,9 g HCl + 5% Zucker	190	4,96

Tabelle 2.

Ver- suchs- Nr.	Rein- E-N vor der Sili- erung	Rein- E-N nach 5-6 Monaten	NH ₄ -N nach 5-6 Monaten	Diammon- phosphat-N, zugesetzt bei der Siliierung	Durch Abbau von E entstandener NH ₄ -N (Sp. 4-5)	E-Abbau in % (Spalte Nr. 3)	
						a) zu NH ₄ -N	b) zu Amino- säuren und Amiden Sp. 2 (Sp. 3 + Sp. 6)
in %, bezogen auf Trockensubstanz							
I ₁	3,02	2,93	0,31	0,225	0,085	2,8	20,0
I ₂	3,02	1,85	1,00	0,90	0,10	3,3	35,4
II ₁	3,06	2,15	0,30	0,04	0,26	8,5	21,2
II ₂	3,06	2,27	0,19	0,04	0,15	4,9	20,9
III ₁	2,59	1,12	1,10	0,40	0,70	27,0	29,7
III ₂	2,59	0,93	1,33	0,40	0,93	36,0	28,2
IV ₁	2,80	1,03	1,25	0,80	0,45	15,6	48,8
IV ₂	2,89	1,42	0,50	0,26	0,24	8,3	42,5
IV ₃	2,89	1,07	1,03	0,80	0,23	8,0	55,0

Die in den Versuchen gewählten Bedingungen entsprechen denjenigen, wie sie für eine praktische Durchführung im Silo ebenfalls nur in Frage kommen, und es ist somit gezeigt,

¹⁾ Unter Mitarbeit von Prof. Dr. Schwartz vom Botanischen Institut der T. H. Karlsruhe.

dass man während der Gärung im Silo mit Zusätzen von Diammoniumphosphat als Nährsalz keine Erhöhung des Eiweißgehaltes im Grünfutter erzielen kann; im Gegenteil bewirken größere Mengen Diammoniumphosphat verminderte Säuerung und damit einen Abbau von Eiweiß zu Ammonsalzen.

Auf Grund dieser negativen Ergebnisse wurden Versuche angestellt, siliertes Grünfutter mit Hefe und Luft unter Zugabe von Stickstoffsäuren an Eiweiß anzureichern. Es gelang, den Eiweißgehalt des Grünfutters auf diese Weise um über 20% zu erhöhen; bezogen auf den Eiweißgehalt der Hefe betrug die Zunahme über 300%. Die praktische Durchführung dieses Verfahrens wird erprobt.

G. G. Schneider, Karlsruhe: „Über die Geleebildung der Pektinstoffe²⁾.“

Die analytische Verfolgung des Gelierungsvorganges ergab, daß man grundsätzlich die Frage der Geleefestigkeit von der Frage der Geleebildung trennen muß. Die Geleefestigkeit ist eine Funktion der Molekülgröße, was durch Überführung der Pektinstoffe in Ester in sehr zahlreichen Fällen bewiesen werden konnte. Die Tatsache, daß die Pektinstoffe in wässriger Lösung stark assoziiert³⁾ sind, daß also heterodisperse Teilchen, abhängig von der Behandlungsart, vorhanden sind, hindert diese Gesetzmäßigkeit nicht, weil praktisch die Alterung der Pektinstoffe bei vorsichtigem Arbeiten vermieden, bzw. konstant gehalten werden kann.

Im Gegensatz zur Geleefestigkeit ist die Geleebildung von anderen Faktoren abhängig. Man glaubte bisher, daß die Pektinstoffe bei der Geleebildung sich nicht verändern. Dies ist ein Irrtum. Der erste Schritt für die Geleebildung ist eine chemische Reaktion: Der Anstoß zur Geleebildung beruht nämlich auf einer Abspaltung von Methoxylgruppen und damit auf einer Freilegung von Carboxylgruppen. Je nach den Bedingungen, pH, Temperatur oder Geleekochdauer, werden nun mehr oder weniger Methoxylgruppen abgespalten. Da bei den Bedingungen, bei denen die Methoxylgruppen abgespalten werden, stets auch ein Molekülabbau erfolgt, so muß zwangsläufig mit steigender Gelierungsgeschwindigkeit ein Absinken der Geleefestigkeit auftreten, wenn man denselben Pektinsaft zum Gelieren bringt. Je schneller also die Bildung eines Gelees erzwungen wird, desto weniger fest ist es. Im alkalischen Bereich gibt es entgegen der Behauptung von Spencer u. a. keine Gelees. Die Gallerten, die hier entstehen, sind im Gegensatz zu dem Pektingelee irreversibel und einfach Fällungen der unlöslichen Pektinsäure. Dieser Vorgang geht auch ohne Zucker vor sich, weil im alkalischen Gebiet ein so schnelles Abspalten des Methoxyls erfolgt, daß von 3-4% Methoxyl abwärts eine unlösliche Pektinsäuregallerte ausfällt. Derselbe Vorgang ist auch mit konz. Säure zu erreichen.

Zur Erklärung der Geleebildung kann man sich auf Grund unserer Versuche folgende Vorstellung machen:

Die Geleebildung der Pektinstoffe beruht auf der Wechselwirkung der stark polaren freien Carboxylgruppen (COOH). Solange die Methoxylgruppe die Carboxylgruppe sterisch blockiert, ist nur eine geringe Assoziationsneigung vorhanden. Wird jedoch der Methylalkohol abgespalten, so sind die freigelegten Carboxylgruppen zu Assoziationen sowohl mit Carboxylgruppen als auch mit OH-Gruppen anderer Pektinmoleküle befähigt. Sind schon genügend demethoxilierte Carboxylgruppen von vornherein vorhanden, ist die Konzentration an Pektinstoffen und an Zucker groß genug für die Gelierung, so genügt schon die Abspaltung geringer, ja geringster Mengen Methoxylgruppen, also die Freilegung ganz wenig aktiver Carboxylgruppen zur Keimbildung und zur Schaffung einzelner Assoziationszentren. Diese Assoziation der Pektinmoleküle führt zum Aufbau eines dreidimensionalen wabenartigen Gebildes, dessen Festigkeit in erster Linie von

²⁾ Über die Bestimmung der Pektinstoffe vgl. Bock, diese Ztschr. 51, 94 [1938].

³⁾ Der Begriff „Assoziation“ ist hier in seiner allgemeinsten Bedeutung aufzufassen.

der Molekülgröße abhängig ist. Die Rolle des Zuckers, der durch andere, OH-Gruppen tragende Stoffe ersetzt werden kann, besteht vorwiegend in einer dehydratisierenden Wirkung und begünstigt so durch Konzentrationserhöhung, Destabilisation des Pektinkolloids und Viscositätserhöhung den Vorgang der Assoziation. Die Geleebildungsgeschwindigkeit steigt bei sonst gleichbleibenden Bedingungen in der Richtung Rohrzucker, Glucose, Arabinose, Erythrit, Glycerin, Glykol, Alkohol. Bei Alkohol und Glykol überwiegt die wasserentziehende und damit rein flockende Wirkung alle anderen Vorgänge.

W. Jander, Frankfurt a. M.: „Hydrothermale Bildung von Magnesiumhydrosilicaten (Talk, Serpentin)“. (Nach Versuchen von J. Wührer.)

Umsetzungen in wässrigen Lösungen oberhalb 100° und bei entsprechend höheren Drucken haben insofern großes Interesse, als sie uns einmal über viele Bildungsweisen von Mineralien in der Natur Auskunft geben können, und als weiterhin zu erwarten ist, allgemeine Gesetzmäßigkeiten über das Verhalten von Verbindungen gegenüber Wasser in der Nähe seines kritischen Punktes aufzufinden. Es wurden daher eingehende Untersuchungen über das System MgO — SiO_2 — H_2O zwischen 300° und 350° angestellt. Dabei konnten die Bildungsweisen des Serpentins, $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, und Talks, $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$, sowohl aus den Oxyden als auch aus den wasserfreien Magnesiumsilicaten unter den verschiedensten Bedingungen weitgehend aufgeklärt werden. Ebenso wurde die Umwandlung der beiden Hydrosilicate ineinander untersucht⁴⁾.

R. Klement, Frankfurt a. M.: „Die Hydroxylapatite des Bleis, Strontiums und Bariums.“

Die Hydroxylapatite des Bleis, Strontiums und Bariums $Me_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ lassen sich aus stöchiometrischen Gemischen der tertiären Phosphate mit den Oxyden in Gegenwart von Wasserdampf bei Temperaturen von 950° bzw. 1100° synthetisch darstellen. Sie entstehen ferner in unreiner Form bei Fällungen der Metallsalzlösungen mit Phosphatlösungen an Stelle der bis jetzt immer angenommenen tertiären Phosphate. Diese lassen sich am besten in reiner Form durch Zusammenschmelzen der Komponenten darstellen. Durch röntgenographische Untersuchungen werden diese Befunde sichergestellt. Die Gitterkonstanten des Blei-Hydroxylapatits betragen $a = 9,90 \text{ \AA}$, $c = 7,29 \text{ \AA}$, $c/a = 0,736$; die des Barium-Hydroxylapatits ergeben sich zu $a = 10,29 \text{ \AA}$, $c = 7,58 \text{ \AA}$, $c/a = 0,736$. (Die Gitterkonstanten des Strontium-Hydroxylapatits sind noch nicht bestimmt.)

Durch Hydrolyse von $PbHPO_4$ mit NaOH bzw. Phosphatpufferlösungen entsteht ebenfalls Hydroxylapatit. Mit Acetatpufferlösung bzw. mit Wasser bei 90° entsteht reines tertiäres Bleiphosphat in monokliner Form. Mit Wasser bei 40° jedoch bildet sich rhombisches $Pb_3(PO_4)_2$. Die Hydrolyse von $BaHPO_4$ ist infolge der stärkeren Basizität des Bariums wesentlich schwieriger als beim Blei. Nur mit starker NaOH wird der Hydroxylapatit gebildet, dagegen entsteht mit stark alkalischen Phosphatpufferlösungen $NaBaPO_4 \cdot 10H_2O$. Hier sowie beim Strontium sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

G.-M. Schwab, München: „Spaltung von Ammoniak durch langsame Elektronen.“

Die Untersuchung chemischer Reaktionen beim Stoß langsamer Elektronen ist das einzige Mittel, in der Elektrochemie der Gasreaktionen zu ähnlich definierten Aussagen zu gelangen, wie sie in der Photochemie über die Elementarvorgänge möglich sind. So konnte von Vortr., Pietsch u. Wilcke früher schon festgestellt werden, daß Methan durch Bildung von CH_3^+ , nicht aber von CH_4^+ -Ionen gespalten werden kann. Buch Andersen und andere fanden, daß die Ammoniaksynthese über N_2^+ - und N^+ -Ionen läuft.

Über die Ammoniakspaltung wird hier erstmals berichtet. Die Methode ist folgende: das Gas durchsetzt langsam den Reaktionsraum bei glühender Glühkathode; es stellt sich ein stationärer Druck ein, in dem der Effekt der thermisch-kata-

⁴⁾ Näheres siehe in der ausführlichen Arbeit, Z. anorg. allg. Chem. 285, 273 [1938].

lytischen Spaltung enthalten ist. Wird jetzt beschleunigende Spannung angelegt, so bewirken die Zusammenstöße der Elektronen mit Ammoniak in einem feldfreien Raum eine zusätzliche elektrische Druckerhöhung, d. i. Spaltung, die so direkt scharf erfassbar wird.

Es zeigt sich, daß in der Nähe von 9 V die Schwellenspannung liegt. Ob dieses Ergebnis der Bildung positiver Ionen (11—12 V), angeregter Moleküle (um 7 V) oder negativer Ionen (oberhalb von roh 5 V) entspricht, kann nicht gesagt werden. Hingegen wurden interessante Ergebnisse über die Absolutgeschwindigkeit der Spaltung erhalten: Jedes 11,5te Elektron, das die Anode erreicht, hat vorher eine Molekel gespalten. Da auch jedes 11,5te Elektron einen Stoß auf NH_3 erlitten hat, bedeutet dieses Ergebnis, auch bei Ablehnung der zu guten Übereinstimmung, daß die elektrische Reaktion eine Stoßausbeute oder „Quantenausbeute“ von der Größenordnung Eins hat.

W. Dirscherl, Frankfurt a. M.: „Eine neue Darstellung von Progesteron und Androstendion.“

Referat fehlt.

SONNABEND, DEN 26. FEBRUAR

F. Bandow, Freiburg: „Über die Absorptionsspektren der Gallensäuren in Schwefelsäure.“ (Aus der medizinischen Klinik der Universität Freiburg i. Br.)

Die Gallensäuren geben mit konz. Schwefelsäure Farbreaktionen mit wohl ausgeprägten Absorptionsbanden, die für ihren biologischen Nachweis verwendbar sind. Besonders tritt eine starke Ultraviolettbande bei 3850 Å an einfacher und gepaarter Cholsäure hervor⁵⁾). Bei nachträglicher Verdünnung der Schwefelsäure mit Alkohol oder Wasser bleibt diese Bande bis zu etwa 50% H_2SO_4 bestehen. Erst bei noch stärkerer Verdünnung ändert sich das Spektrum wesentlich⁶⁾). Ein abweichendes Verhalten zeigt Desoxycholsäure, auch in der Form der Choleinsäuren: statt der in konz. Schwefelsäure überwiegenden, mit Cholesterin sowie mit vielen einfachen ungesättigten Verbindungen übereinstimmenden Bande bei etwa 3150 Å⁷⁾ erscheint bei nachträglicher Verdünnung die Bande bei 3850 Å, die bei Cholsäure in konz. Säure zu beobachten ist. Dagegen gibt bei Ansatz in Schwefelsäure von passender, nicht ganz hoher Konzentration Cholsäure überwiegend die Bande im mittleren, Desoxycholsäure die Bande im langwelligen Ultravioletten. Über die Abhängigkeit der Bandenstärke von der H_2SO_4 -Konzentration berichten wir später ausführlich^{7,8)}). Vielleicht ist dieser Unterschied im spektralen Verhalten der beiden biologisch vorkommenden Gallensäuren für ihren getrennten Nachweis in biologischem Material verwendbar; doch muß die Eindeutigkeit der Verdünnungsreaktion noch genauer geprüft werden, da Störungen durch einige Stoffe mit Äthylenbindung möglich scheinen⁹⁾). — Die Spektren können Hinweise geben bei der Untersuchung der Reaktion der Gallensäuren mit Schwefelsäure, die in bezeichnender Weise von ihrer Struktur abhängt. Soweit die bisherigen Messungen reichen, können wir nach dem qualitativen Verhalten der beiden wesentlichen Banden in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration 2 Gruppen unterscheiden, die in der beschriebenen Weise voneinander abweichen: auf der einen Seite steht eine Monoxycholansäure (Lithocholsäure) und vor allem zwei Dioxycholansäuren (Desoxy- und Anthropodesoxycholsäure); auf der anderen Seite die Triaoxycholansäure (Cholsäure) und ihr Wasserabspaltungsprodukt, die Apocholsäure, die als eine Dioxycholansäure aufgefaßt wird¹⁰⁾). — Von den sonstigen Ergebnissen soll an dieser Stelle nur erwähnt werden, daß Desoxycholsäure, die keine Hydroxylgruppen enthält, in Schwefelsäure nur ein sehr schwaches Spektrum ergibt⁶⁾), und daß bei allen anderen untersuchten Gallensäuren die Absorption in NaOH oder Alkohol in dem Bereich von 2400 bis 7000 Å sehr

⁵⁾ M. Jenke u. F. Bandow, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 249, 16 [1937].

⁶⁾ H. Wehinger, Diss. Freiburg (Br.) 1937.

⁷⁾ F. Teitken; wird als Freiburger Diss. erscheinen.

⁸⁾ F. Bandow; wird in Biochem. Z. erscheinen.

⁹⁾ H. Lettré u. H. H. Inhoffen: Über Sterine und Gallensäure, Stuttgart 1936.

viel geringer ist als in Schwefelsäure (und in der zum Teil ähnlich wirkenden Phosphorsäure)¹⁰⁾.

S. Kraup, Würzburg: „Einige Beispiele von Athylenumlagerung und thermischem Zerfall durch polare Katalysatoren.“

Referat fehlt.

E. Weitz, Gießen: „Über eine neue Art von merichinoiden Verbindungen.“

Referat fehlt.

W. Heuer, Frankfurt a. M.-Höchst: „Polymerisationsmethodik.“

Die Kunstarze auf Polymerisationsbasis beginnen in den letzten Jahren steigende Bedeutung zu erlangen. Die wichtigsten Ausgangsprodukte sind: Styrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Butadien, Isobutylen, Derivate der Acrylsäure und der Methacrylsäure, verschiedene Vinyläther, Malein- und Fumarsäure und ihre Abkömmlinge. Die Anforderungen an die Polymerate sind je nach der Verwendung verschieden: z. B. für Lacke, Verbundglas u. a. klar und glatt lösliche Substanzen, für andere Zwecke wieder, z. B. für viele plastische Massen ein besonders hohes Molekulargewicht. Am wichtigsten für die Technik ist die Herstellung gleichmäßiger Produkte. Vorbedingung hierzu ist die Beherrschung des Polymerisationsprozesses, der in der Regel durch Katalysatoren beeinflußt wird. Als solche sind in Verwendung: Diacylperoxyde, Persäuren, Wasserstoffsuperoxyd, Persulfate u. a. Für manche Monomere, wie z. B. Vinyläther, sind nach dem D.R.P. 591845 Borfluorid oder seine Additionsverbindungen besonders geeignet.

Grunderfordernis gleichmäßiger Produktion ist möglichst reines Ausgangsmaterial.

Polymerisationsmethoden: Blockpolymerisation besonders für Herstellung von Lackharzen oder Harzen mit besonderer Anforderung an die Klarheit der Polymerate: Das Monomere wird allein oder mit Beschleuniger polymerisiert in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß. Ein Teil wird zu Beginn vorgelegt, angeheizt, und in dem Maß, in dem die Polymerisation fortschreitet, wird neues Monomeres zugegeben. Hauptschwierigkeit ist die Abführung der frei werdenden Polymerisationswärme. Die Verhältnisse sind also um so ungünstiger, je dicker der Block und je geringer die Wandoberfläche ist. Besser in bezug auf Wärmeabführung wird z. B. nach dem D.R.P. 634278 in einem Turm gearbeitet. Man polymerisiert bis etwa 1/3 Höhe hinauf, beginnt dann, unten Polymerat abzuziehen und oben Monomeres nachzugeben. Anwendbarkeit des Verfahrens auf gut fließbare Harze, d. h. in den meisten Fällen auf relativ niedermolekulare Polymerate.

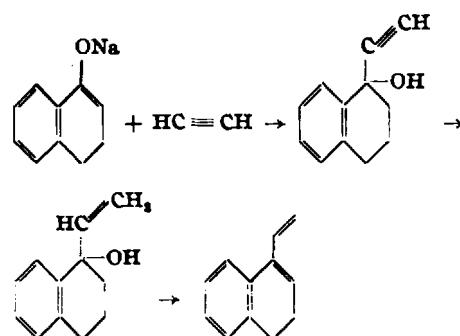
Die Polymerisation im Lösungsmittel ist günstig wegen der Wärmeaufnahmefähigkeit des Lösungsmittels, jedoch auch nur für Herstellung ziemlich niedermolekularer Produkte, da die Anwesenheit des Lösungsmittels die Ausbildung sehr großer Moleküle verhindert: Verwendung zur Fabrikation von Lösungen oder für besonders reine Polymerate, die durch Fällung oder durch Polymerisation im Lösungsmittel (für Monomeres, jedoch Nichtlöser für Polymeres) erhalten werden können.

Das Verfahren, das technisch von sehr großer Bedeutung ist, ist die Emulsionspolymerisation, d. h. die Polymerisation im Nichtlöser, in den meisten Fällen in Wasser: Polymerisationsablauf in kleinen isolierten Kugeln des Monomeren. Gute Wärmeabführung durch das Wasser. Anwendung der Katalysatoren sowohl von der wässrigen Phase aus als Persäuren, Persulfat, H_2O_2 , oder von der dispersen Phase aus durch Lösen im Monomeren, z. B. Dibenzoylperoxyd. Teilchengrößen des Polymerates von weit unter mikroskopischer Sichtbarkeit bis zu 1–2 mm großen Kugeln (Perlipolymeraten). Einstellung des Dispersitätsgrades durch Netzmittel oder Seifen für geringe Teilchengrößen, mit Substanzen wie Tragant, Stärke, Cellulosederivate u. a. zu größeren Teilchen.

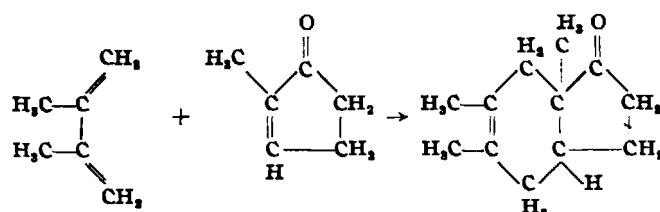
W. Bockemüller, Würzburg: „Synthesen polycyclischer Ketone.“

Mit dem Ziel, Körper von der Konstitution des Östrons synthetisch zu gewinnen, wurden im Jahre 1934 Arbeiten begonnen, welche zu folgenden Feststellungen geführt haben:

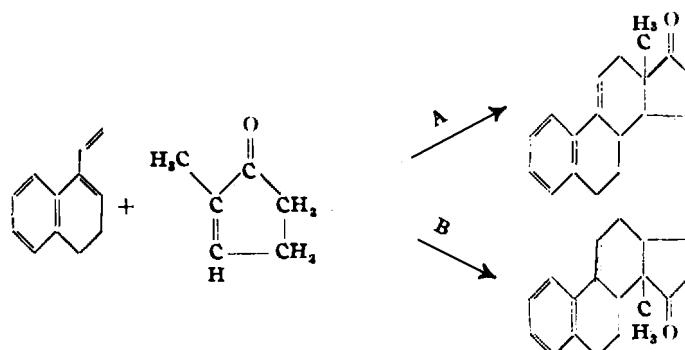
Das kürzlich von E. Dane u. Mitarb.¹⁰⁾ beschriebene 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin wurde auf einem ähnlichen Wege nach folgenden Reaktionen hergestellt¹¹⁾. Außerdem hat sich gezeigt,



dass das 1-Methyl-cyclopenten-1-on-5 beim längeren Erhitzen mit Dienen in der erwarteten Weise unter Bildung von polycyclischen Ketonen mit angularer Methylgruppe reagiert¹²⁾. Sowohl aliphatische Diene, wie z. B. 2,3-Dimethylbutadien,



als auch semicyclisch aufgebaute Diene reagieren mit dem Methylcyclopentenon. Im letzteren Falle, wofür die Diensynthesen mit 1-Vinyl-Δ1-cyclohexen oder 1-Vinyl-3,4-dihydronaphthalin als Beispiele angeführt seien, ist mit der Bildung von Strukturisomeren zu rechnen.



Die Prüfung der Frage, inwieweit die Diensynthese bei diesen semicyclisch gebauten Dienen nach Richtung A oder B verläuft, ist zurzeit in Bearbeitung.

W. J. Müller, W. Machu u. W. Stidl, Wien: „Über die Auflösung von festem Wasserglas in Wasser.“¹³⁾ (Vorgetragen von W. J. Müller.)

Technisch wird Wasserglas durch Auflösen in Wasser bei 150–170° unter Druck hergestellt. Bei Versuchen über den Einfluß der Temperatur zeigte sich, daß nach verhältnismäßig kurzer Zeit auch bei niedrigeren Temperaturen eine Auflösung von Wasserglas eintritt, jedoch blieb dabei immer ein Teil ungelöst zurück. Merkwürdigerweise wurde ein Einfluß des Verhältnisses von festem Wasserglas zu Lösungswasser dagehend gefunden, daß mit steigender Wasserglasmenge auf dieselbe Menge Wasser nicht nur die Konzentration der erhaltenen Wasserglaslösung stieg, sondern auch die Zeit, die zur Erreichung einer hohen Konzentration notwendig war, sich verkürzte. Bei großen Wasserglasmengen auf das gleiche

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 582, 39 [1937].

¹¹⁾ Dissertation C. Tahsin-Dikmen, Würzburg 1936.

¹²⁾ D. R. P. a. Januar 1937.

¹³⁾ Vgl. hierzu die Patente: Herst. v. Wasserglaslösungen, Öst. Pat. 140554, Chem. Ztrbl. 1935, I, 3325, u. Hochkonz. Wasserglaslösungen, D. R. P. 628556, Chem. Ztrbl. 1936, 1, 4956.

Gewicht Wasser tritt der bei kleinen Mengen vorhandene Einfluß der Temperatur völlig zurück, und man kann auf diese Art schon bei niedrigen Temperaturen Wasserglaslösungen von über 60% Wasserglas bekommen.

Wendet man einen großen Überschuß, z. B. 200 g Wasserglas auf 100 g Wasser, an, so kommt man in verhältnismäßig kurzer Zeit zu den technischen Konzentrationen, wobei die Reaktion schon bei 100°, also ohne Druck, in befriedigender Weise eintritt. Unter diesen Umständen tritt auch keine Verschiebung im Verhältnis Kieselsäure : Alkali ein, welche bei Verwendung geringerer Wasserglasmengen immer vorhanden ist. Das Verfahren läßt sich kontinuierlich durchführen. Die auf diese Art erhaltenen Wasserglaslösungen haben eine wesentlich kleinere Viscosität als die bei hohen Drucken mit weniger Wasserglas hergestellten. Die Erklärung der Erscheinung scheint die zu sein, daß bei Verwendung von wenig Wasserglas in den zuerst entstehenden verdünnten Lösungen starke Hydrolyse eintritt, was eine Anreicherung von Kieselsäure am Bodenkörper bewirkt, während bei viel Bodenkörper diese Erscheinung nicht eintritt.

R. Fricke, Stuttgart: „Über den Wärmeinhalt verschiedener Zerteilungsrustände des Goldes.“ (Nach einer Arbeit zusammen mit F. R. Meyer.)

Durch Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd aus alkalischer Lösung, z. T. bei Gegenwart von ein wenig Gelatine, wurden sehr feinteilige Goldpräparate hergestellt, die auf ihre Lösungswärme in Jodtrichloridlösung untersucht wurden. Die Lösungswärmen pro Grammatom Gold lagen bei den feinstteiligen Präparaten bis zu 1,1 kcal über der entsprechenden Lösungswärme gröberteiligen Goldes, wobei die für die vorhandene Gelatine anzubringende Korrektur mitberücksichtigt ist.

Alle Goldpräparate wurden röntgenographisch auf ihre Teilchengröße untersucht. Für die geschützten Präparate ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Teilchengröße, bzw. Oberfläche, und Erhöhung des Wärmeinhaltes. Die nicht geschützten Präparate zeigten sehr ausgedehnte Verwachsungen der Primärteilchen zu Sekundäragsaggregaten, so daß ein einfacher Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Primärteilchengröße hier nicht mehr vorhanden war.

Sorgfältig durchgeführte Intensitätsmessungen ergaben keine Gitterstörungen, deren Vorhandensein die genannte lineare Beziehung auch wohl unmöglich gemacht hätte. Die Verhältnisse liegen bei dem aus Lösung kristallisierten metallischen Gold also ganz anders als bei dem früher¹⁴⁾ untersuchten, durch Reduktion von röntgenographisch amorphem Eisenoxydhydrat gewonnenen pyrophoren Eisen, welches starke Gitterstörungen aufwies.

H. W. Kohlschütter, Darmstadt: „Verglimmende Hydroxyde.“

Referat fehlt.

R. Juza, Heidelberg: „Über die Nitride des Kupfers, Zinks, Galliums und Indiums.“ (Mit H. Hahn.)

Zinknitrid wurde nach Frankland durch thermische Zersetzung von Zinkamid dargestellt, Gallium- und Germaniumnitrid gleichfalls nach bekannten Methoden durch Überleiten von Ammoniak über die Metalle. Ein kürzlich von Suchodolski angegebenes Verfahren zur Darstellung von Zinknitrid aus Metall und Ammoniak wurde etwas geändert und führte zu 99%igen Präparaten. Es gelang ferner, Indiumnitrid durch Umsetzung von Indiumammoniumfluorid mit Ammoniak bei 580° zu erhalten; es müssen jedoch bestimmte Darstellungsbedingungen genau eingehalten werden, wenn eine quantitative Umsetzung zum Nitrid erzielt werden soll. Analog wurde bei 300° Cuprifluorid mit Ammoniak zu reinem Cupronitrid umgesetzt.

Mit den vorstehend angeführten Nitriden wurden vergleichende Untersuchungen über das Verhalten gegenüber Säuren und Laugen, ferner gegenüber Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Ammoniak durchgeführt. Es ergab sich, daß Cu₃N am wenigsten beständig ist. Die anderen Nitride reihen sich folgendermaßen mit steigender Beständigkeit ein: InN, Zn₃N₂, Ge₃N₄ und GaN. Die Bildungswärme des Zn₃N₂ wurde

¹⁴⁾ R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B 87, 60 [1937].

zu + 5 kcal bestimmt; die Zersetzungsgeschwindigkeit des Zinknitrides ist außerordentlich klein. Röntgenuntersuchungen ergaben, daß GaN und InN Wurtzitgitter haben ($a = 3,181 \pm 0,003$, $c = 5,171 \pm 0,004$, $c/a = 1,62$, bzw. $a = 3,532 \pm 0,004$, $c = 5,678 \pm 0,004$, $c/a = 1,60$). Die Nitride von Gallium und Germanium sind hellgrau, Kupfernitrid ist dunkelgrün und Zink- und Indiumnitrid sind schwarz. Für Gallium-, Germanium- und Indiumnitrid ist Atombindung anzunehmen, für Kupfernitrid wahrscheinlich Ionenbindung.

Es wurde ferner in einigen Fällen festgestellt, daß unter Bedingungen, bei denen die geschmolzenen Metalle nicht reagieren, die Metaldämpfe mit Ammoniak bzw. Stickstoff reagieren. So setzte sich Zinkdampf bei 600° mit Stickstoff um, Thalliumdampf bei 620° mit Ammoniak und ebenso Silberdampf bei 1280°.

H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Ludwigshafen: „Röntgenanalyse der chemischen Bindung.“¹⁵⁾ (Vorgetragen von Cl. Peters.)

Es wird berichtet über Arbeiten, die im Oppauer Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh., ausgeführt wurden und die Aufklärung der chemischen Bindung zum Ziel haben. Die Verschiedenheit der chemischen Bindung ist geknüpft an die verschiedene Art der Elektronenverteilung zwischen den Atomen. Es werden daher mittels Fourier-Analyse der Röntgenreflexe die Feinheiten der Elektronenverteilung in verschiedenen zweckmäßig ausgewählten Substanzen ermittelt.

Als Ergebnisse werden gezeigt Elektronendichtediagramme folgender Kristallgitter:

1. Steinsalzgitter, auf die Ebene 110 projiziert. Bemerkenswert ist, daß zwischen den Ionen die Ladungsdichte bis auf Null absinkt.
2. Diamantgitter, projiziert auf die Ebene 110. In der Mitte zwischen 2 Kohlenstoffatomen wird eine merkliche Elektronenkonzentration als Ausdruck der homöopolaren Bindung gefunden.
3. Hexamethylentetramingitter, projiziert auf die Ebene 110.

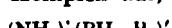
Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind deutlich zu erkennen. Zwischen den Molekülen ist in bestimmten Richtungen eine merkliche Elektronendichte vorhanden, die den Charakter einer zwischenmolekularen Partialvalenzbindung (zwischen N und C) trägt.

P. Royen, Frankfurt (Main): „Einfache, polyanionige und heteropolyanionige Ammoniumsalze der Hydride des P, S, Ge in flüssigem Ammoniak.“¹⁶⁾

Lösungen von Phosphorwasserstoff, Mono- und Digerman in flüssigem Ammoniak zeigen gegenüber diesem eine eindeutige Leitfähigkeitserhöhung. Offenbar geht dabei jeweils ein Proton des betreffenden Hydrids zum Ammoniak unter Bildung des Ammoniumions und eines Anions im Sinne der Formeln:



Es zeigte sich weiterhin, daß diese Salze, die zunächst nur in relativ kleiner Gleichgewichtskonzentration vorliegen, durch polyanionige Komplexbildung im Sinne E. Zintls stabilisiert werden. Nachgewiesen wurde dies am Beispiel des Phosphins. In flüssigem Ammoniak löst Phosphin größere Mengen Phosphor zu einem polyanionigen Komplex auf, der zunächst als

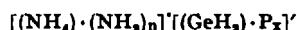


formuliert sei. Die tief rot gefärbte Verbindung ist identisch mit der roten Lösung des „festen“ Phosphorwasserstoffs in flüssigem Ammoniak und bestätigt den Salzcharakter dieser Verbindung. Diese Verbindungen zeigen gegenüber den oben formulierten einfachen Salzen der Hydride eine bedeutend erhöhte Leitfähigkeit. Es ließ sich weiterhin zeigen, daß in flüssigem Ammoniak die Ammoniumsalze des Schwefelwasserstoffs, Mono- und Digermans sehr schnell bei Zimmertemperatur Phosphor zu rot bis braunrot gefärbten, als „heteropolyanionige“ Salze zu bezeichnenden Komplexen addieren. Die Verbindungen

¹⁵⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr. Die Elektronendichtediagramme siehe Naturwiss. 26, 29 [1938].

¹⁶⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Z. anorg. allg. Chemie.

enthalten außerdem noch ziemlich viel freies Ammoniak, das das Ammoniumion amminartig einhüllt und für die Aufrechterhaltung des Salzcharakters notwendig ist, wie schon Zintl an den polyanionigen Alkalosalzen der Elemente der 4., 5. und 6. Hauptgruppe feststellte. Die Konstitution mag bis zur quantitativen Analyse der Komponenten durch Formeln wie



ausgedrückt werden. Durch Bestimmung des mittleren Teilchengewichtes von Ammoniumpolyphosphid wurde eine starke Assoziation festgestellt. Das Teilchengewicht beträgt im Mittel etwa 2700.

Durch Abpumpen des Ammoniumammoniaks oder besser durch Ansäuern mit konz. Salzsäure zerfielen diese Salze in amorphen gelben Phosphor und das zugrunde liegende Hydrid, das aber in größeren Mengen adsorbiert wird, so daß aus Ammoniumpolyphosphid amorpher, gelber Phosphorwasserstoff entsteht.

U. von Weber, Karlsruhe: „Die Bestimmung des Verzweigungsgrades von Gemischen der Paraffinkohlenwasserstoffe.“

Der chemische Aufbau von Vielstoffgemischen der Paraffinkohlenwasserstoffe kann durch zwei Kennzahlen dargestellt werden, die einerseits das Verhalten in Motoren in Hinsicht auf die Klopffestigkeit festlegen und andererseits einer handlichen Analysenmethode zugänglich sind. Die eine Kenngröße ist das mittlere Molgewicht (vertretbar durch eine Siedeanalyse), die andere, die „Verzweigungszahl“, betrifft den Reichtum an tertiären und quartären Konfigurationen und wird als Molenbruch der Verzweigungen definiert. Die Erniedrigung des Siedepunktes gegenüber dem normalen Isomeren ist in jeder Isomerengruppe im Mittel proportional dem Grade der Verzweigung. Diese statistische Gesetzmäßigkeit kann zur Bestimmung an Gemischen ausgenutzt werden, weil die Lösungen der Paraffinkohlenwasserstoffe ineinander sich hinsichtlich der Dampfdrucke nahezu ideal verhalten. Zunächst zerlegt man durch fraktionierte Destillation in Fraktionen mit Siedeintervallen nicht über 30°, bestimmt von jeder Fraktion genau das Molgewicht, entnimmt einem Diagramm, in dem die Siedepunkte der binären Mischungen der benachbarten Normalparaffine fortlaufend gegen das Molgewicht aufgetragen sind, den zugehörigen Wert für die Verzweigungszahl Null und ermittelt aus dessen Differenz mit dem gemessenen Siedepunkt die Verzweigungszahl, die über die Fraktionen summiert wird.

Das Verfahren fußt auf genauen Molgewichtsbestimmungen. Zu diesem Zweck wurde die Anordnung nach dem Prinzip von Viktor Meyer so verfeinert, daß die Molgewichte der Benzine rasch mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,4\%$ gemessen werden können.

L. Reichel, Karlsruhe: „Über den Mechanismus der Synthese von Fett und Fettsäuren durch den Hefepilz *Endomyces vernalis*“¹⁷⁾.

Bei Untersuchungen über die Fettbildung aus Zucker durch den Hefepilz *Endomyces vernalis* stellten H. Haehn u. W. Kintlof¹⁸⁾ fest, daß Fett auch aus Milchsäure, Brenztraubensäure, Äthylalkohol, Acetaldehyd, Aldol und Glycerin gebildet wird, und nahmen an, daß die Fettbildung über den Acetaldehyd geht; vom Acetaldehyd aus soll der Aufbau der höheren Fettsäuren durch Kondensations- und Oxydoreduktionsvorgänge erfolgen.

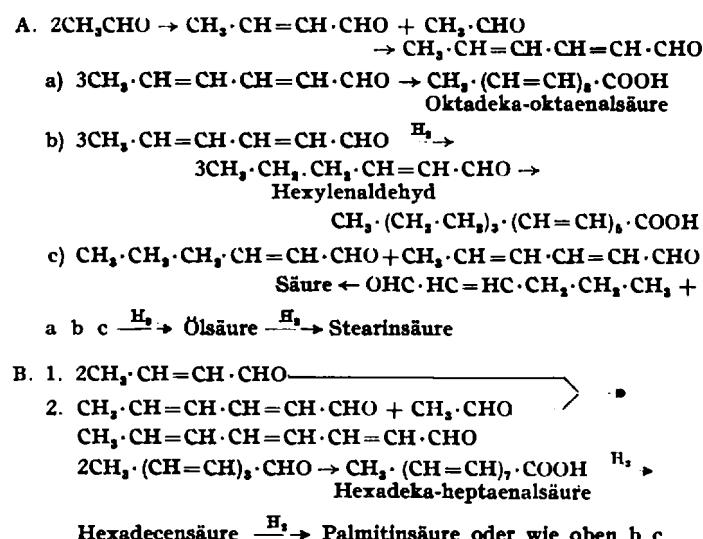
Da der genaue Mechanismus der Biosynthese von Fettsäuren und Fett nicht bekannt ist, wurde mit O. Schmid die Bearbeitung aufgenommen. Fettfreie Kulturen von *Endomyces vernalis* lieferten mit Glucose-, Fructose- und Rohrzuckerlösungen neben Fett (7–12%) stets freie Fettsäuren (5–8%). Fructose erwies sich als besonders guter Fettbildner. Bilanzversuche mit Glucose und Fructose haben ergeben, daß etwa nur der vierte Teil des verbrauchten Zuckers der Fett- bzw. Fettsäurebildung zugute kommt.

¹⁷⁾ Vgl. hierzu Schwartz, „Fettsynthese durch Pilze und Bakterien“, diese Ztschr. 50, 294 [1937].

¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 439 [1923]; Chemie d. Zelle u. Gewebe 12, 101 [1925]; Wschr. Brauerei 42, 213, 218 [1925].

Um über den Verlauf der Synthese von höheren Fettsäuren nähere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde die Assimillierbarkeit von höheren gesättigten und ungesättigten Aldehyden geprüft. Sämtliche Aldehyde kamen in Form ihrer Bisulfitverbindungen zur Anwendung. Gesättigte Aldehyde, z. B. Oktyl- und Decylaldehyd, wurden lediglich zu den entsprechenden Säuren oxydiert.

Dagegen wurden ungesättigte Aldehyde, wie z. B. Hexadienal, Oktatrienal, in höhere Fettsäuren umgewandelt. Aus eindeutig ermittelten Äquivalentwerten geht hervor, daß bei Hexadienal drei Moleküle, bei Oktatrienal zwei Moleküle kondensiert und die Aldehyde zu Carbonsäuren oxydiert worden sind. Die erhaltenen flüssigen Produkte konnten bis jetzt noch nicht genauer chemisch charakterisiert werden. Wahrscheinlich liegen Säuregemische von Linolsäure, Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure vor. Auf Grund dieser Ergebnisse läßt sich folgender Mechanismus der Fettsäurebildung aufstellen:



Nach Haehn u. Kintlof soll auch Glycerin Fett bilden. Dieser Befund konnte mit reinstem Glycerin nicht bestätigt werden.

Fett neben Fettsäure wurde jedoch mit Brenztraubensäure, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Hexadienal, Oktatrienal im Gemisch mit Glycerin erhalten.

Über den Aufbau der C-Ketten höherer Fettsäuren können nun genauere Angaben gemacht, und durch unsere weiteren Versuche wird der Mechanismus der Fettsynthese vollständig geklärt werden.

J. H. Helberger, München: „Synthese des Tetrabenzo-porphins.“¹⁹⁾

Die außerordentlich glatt verlaufende Synthese von Phthalocyaninen aus o-Cyanbenzamid, besser Phthalodinitril und Metallen²⁰⁾, legte den Gedanken nahe, auf ähnlicher Basis die Synthese von Porphyrinen anzugehen; zunächst wurde die Synthese des Kohlenstoffisologen des Phthalocyanins, des Tetrabenzo-porphins in Angriff genommen. Bei der Einwirkung von Kupfer(I)-cyanid auf o-Halogenacetophenon wurde auffallenderweise ein asymmetrischer Farbstoff erhalten, dem auf Grund der Analyse und des chemischen Verhaltens die Konstitution des Kupfersalzes des Tetrabenzo-monoaza-porphins zuzuschreiben ist²¹⁾. Durch milde Einwirkung von Kupfer(I)-cyanid auf o-Bromacetophenon in siedendem Pyridin konnte das o-Cyanacetophenon in guter Ausbeute erhalten werden; weiße Kristalle, Schmp. 48°²¹⁾. Bei der Umsetzung des o-Cyanacetophenons mit metallischem Eisen bei etwa 200° wurde ein Farbstoffgemisch erhalten, welches in 3 Komponenten zerlegt werden konnte; durch chromatographische Trennung konnte so das Eisen(II)-salz des Tetrabenzo-dilaza-porphins, das Tetrabenzo-monoaza-porphins und Spuren des Eisensalzes des Tetrabenzo-porphins erhalten werden. Die drei

¹⁹⁾ Linstead u. Mitarb., J. chem. Soc. London 1934, 1016 ff.

²⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 529, 205 [1937].

²¹⁾ Ebenda 531, 279 [1937].

Eisenverbindungen unterscheiden sich spektroskopisch in charakteristischer Weise voneinander.

Das Tetrabenzoporphin konnte in Form seiner entsprechenden Komplexsalze verhältnismäßig glatt und einheitlich erhalten werden durch Umsetzung des 3-Methylphthalimidins mit Metallen, besser mit den Acetaten von Zink, Eisen, Magnesium, Mangan oberhalb 300°. Auch die Umsetzung von Phthalimidinessigsäure, Äthylidenphthalimidin, Äthylphthalimid und o-Cyanzimtsäure mit Zinkacetat liefert Farbstoffe, die spektroskopisch mit dem Zinksalz des Tetrabenzoporphins identisch sind. Aus dem Zink- und Magnesiumsalz konnte das freie Tetrabenzoporphin durch Umsetzung mit konz. Schwefelsäure leicht erhalten werden; es ist in organischen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich (mit grüner Farbe), läßt sich aber, wie die meisten seiner Komplexverbindungen, bei hoher Temperatur im Vakuum gut sublimieren.

O. Th. Schmidt, Heidelberg: „Die Konstitution der d-Zuckerlactonsäure²³⁾.

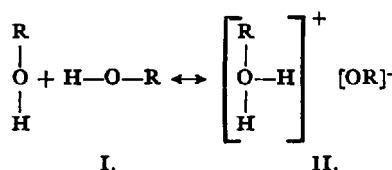
P. Wulff, München: „Protonenleitfähigkeit organischer Verbindungen mit OH-Gruppen.“

Der Vortrag behandelt einen Ausschnitt aus einer größeren Arbeit, in der Mischungen polarer Stoffe mit unpolaren auf den dielektrischen Verlust untersucht wurden. Der dielektrische Verlust setzt sich zusammen aus echter Leitfähigkeit und Dipolreibung. Es werden nur die Leitfähigkeitseffekte an Verbindungen mit OH-Gruppen besprochen. Zuerst wird die Grundlage der Meßeinrichtung²⁴⁾ angedeutet, mit der sich in einem Wellenlängenbereich von 100 bis 2000 m noch Widerstände von 1 bis 1000 MΩ messen lassen und mit der Alkohollösungen in unpolaren Stoffen unter Variation der Temperatur und Frequenz untersucht wurden. Aliphatische, aromatische und hydroaromatische Alkohole größeren und kleineren Molekulargewichts zeigen bei niedriger Konzentration in Benzol, Heptan, Cyclohexan und Dekalin keineswegs proportionalen Anstieg des Verlustfaktors oder der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration, sondern als charakteristisches Merkmal erst bei Konzentrationen von etwa 15 Molprozent ab einen ziemlich steilen Anstieg der genannten Größen mit weiterer Konzentrationserhöhung. Die spezifische Leitfähigkeit hat in diesem Konzentrationsgebiet des Anstiegs einen stark negativen Temperaturkoeffizienten. Steigert man die Alkoholkonzentration bis zum reinen Alkohol weiter, so durchläuft der Verlustfaktor tgδ sogar ein Maximum, ein Zeichen dafür, daß keineswegs die Dielektrizitätskonstante oder die Konzentration des Alkohols allein für die Leitfähigkeit maßgebend ist, zugleich kehrt sich das Vorzeichen des Leitfähigkeitstemperaturkoeffizienten um.

Am ausgeprägtesten sind die oben geschilderten Verhältnisse im Lösungsmittel Heptan, in dem die Assoziation der Alkohole und die Gebiete ihres unpolaren und polaren Charakters schon bekannt sind, weniger ausgeprägt, aber auch noch deutlich erkennbar in Benzol, wo infolge der Eigenpolarisierbarkeit des Lösungsmittels die Assoziation der Alkohole mehr zurücktritt. Weiterhin zeigt sich bei Zugabe von Anilin zu Benzol-Phenol-Lösungen ein überadditiver Einfluß auf die Leitfähigkeit. Auch bei diesem System ist Assoziation bekannt, die mit steigender Temperatur zurückgeht. Die Leitfähigkeit läßt sich daher als unmittelbare elektrische Wahrnehmung des Protonenaustausches bei polarer Assoziation durch Wasserstoffbrücken deuten. Zum mindesten muß dabei die Konzentration der Alkoholmoleküle so hoch sein, daß sie sich zwecks Austausches der Protonen genügend nahe kommen, damit man überhaupt Leitfähigkeit beobachtet. Durch den Zusammenhang mit dem Protonenübergang scheint die Leitfähigkeit von Verbindungen mit OH-Gruppen für reaktionskinetische Fragen von Interesse zu sein. Zugleich wird durch die Feststellung der Bedeutung der Assoziation ein neuer Gesichtspunkt in das noch nicht restlos geklärte Problem der Protonenleitfähigkeit überhaupt gebracht.

Aussprache: Eistert, Ludwigshafen: Die Versuche liefern einen interessanten Beitrag zum Problem der H-Brücke („hydrogen-

bond“). Wenn man die Assoziation von 2 Alkoholmolekülen durch Grenzformeln beschreibt, ergibt sich das Formelpaar I \leftrightarrow II:



wobei in I keine gegenseitige Wechselwirkung, in II die Bildung von Oxoniumsalz formuliert ist. Die quantenmechanische Behandlung dieser besonderen Form von Mesomerie hat L. Pauling vorgenommen. Die Bedeutung der H-Brücken für chemische Reaktionsabläufe kann nach Ansicht aller Bearbeiter dieser Frage überhaupt nicht überschätzt werden; deshalb sind die neuen Meßmethoden des Vortr. besonders zu begrüßen.

SONNTAG, DEN 27. FEBRUAR

H. Lux, München: „Die Häufigkeit der seltenen Erden in Tierknochen.“

Einer Anregung von W. Noddack folgend wurde untersucht, ob die seltenen Erden in der anorganischen Knochensubstanz, dem „Hydroxylapatit“, gegenüber der Erdrinde ebenso angereichert sind, wie es in der anorganischen Natur beim Apatit der Fall ist. Hierzu mußten die seltenen Erden auf chemischem Wege so weit angereichert werden, daß sie röntgenspektroskopisch nachgewiesen und bestimmt werden konnten. Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde aus 6 kg Rinderknochen ein Endpräparat von 3 mg gewonnen. Die Anreicherung gelang durch Fällen des Calciums als Oxalat bei pH = 3, wobei Phosphation in Lösung bleibt. Nach Überführen des Calciumoxalats in Oxyd wurden die Erden durch Eisenhydroxydfällung niedergeschlagen und in verschiedener Weise von noch vorhandenem Phosphat, Eisen, Aluminium, Silicium, Kupfer, Blei, Titan, Mangan und Calciumsulfat getrennt. Vor der Anreicherung waren bekannte, sehr kleine Mengen von röntgenspektroskopisch reinem „Pr und „Tu zugesetzt worden, so daß genau festgestellt werden konnte, wie weit die Anreicherung gelungen war. Die von F. Rieder erhaltenen Aufnahmen zeigten außer den Linien der beiden Bezugselementen Pr und Tu sowie der Elemente Ti, Fe, Mn, Pb Linien von Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Dy, (Th). Die ungeradzahligen Lanthaniden blieben unter der Nachweissgrenze. Die Mengen der geradzahligen konnten quantitativ geschätzt werden. Ihre mittlere Häufigkeit (Gd = 1) in der Knochenasche ergab sich zu etwa $4,2 \cdot 10^{-4}$ g/g. Die seltenen Erden sind in der Knochenasche rund 100mal weniger häufig als in der Erdrinde. Sie werden offenbar im Organismus so gut wie restlos abgefangen, so daß sie keine Gelegenheit haben, in die anorganische Knochensubstanz einzutreten.

J. Fischer, Hanau: „Über den Nachweis und die Bedeutung von Phosphor- und Arsenspuren im metallischen Platin.“

Bei der Verwendung von Platingschalen und -tiegeln ist häufig eine außerordentlich charakteristische Rißbildung zu beobachten, die leicht den Eindruck eines Materialfehlers erweckt, und deren wahre Ursache lange Zeit nicht eindeutig geklärt werden konnte. Durch Verbesserung der Nachweisverfahren ist es nun gelungen, Spuren von Phosphor bzw. Arsen als Urheber der Rißbildung zu ermitteln.

Da die spektralanalytischen Methoden für den Nachweis der beiden Metalle verhältnismäßig wenig empfindlich sind, wurden halbmikrochemische Verfahren ausgearbeitet, die gestatten, 1 γ P bzw. As in 0,1 g Platin nachzuweisen und mengenmäßig zu schätzen.

Zum Nachweis des Phosphors dient die Fällung als gelbes Ammonphosphormolybdat nach Entfernung des Platins, zum Nachweis von Arsen eine Modifikation der Gutzeitischen Arsenprobe. Für den Nachweis von Phosphor wurde außerdem eine qualitative Schnellprüfung ausgearbeitet.

H. Nowotny, Karlsruhe: „Über Phosphide und Arsenide der Übergangsmetalle (Cr—Ni).“

Die in solchen binären Systemen auftretenden Phasen, die häufig ferromagnetisch sind, nehmen eine Mittelstellung

²³⁾ S. Schmidt u. Günthert, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 493 [1938].

²⁴⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 49, 437 [1936], 50, 32 [1937].

ein zwischen den ausgeprägt metallischen Legierungen, *Hume-Rotheryschen* Phasen und Verbindungen mit valenzmäßiger Zusammensetzung, wo mehr homöo- oder heteropolare Bindung vorliegt. Die entsprechenden isomorphen intermetallischen Verbindungen konnten größtenteils auch in den Systemen $\text{Ni}-\text{P}$, $\text{Cr}-\text{P}$ gefunden werden. Ordnet man, soweit die Systeme vollständig untersucht sind, die Metalloide N , P , As , Sb nach ihrer Größe, so erhält man als erste, metallreichste der Verbindungen: M (Metall); M_2N , M_2P , M_2As , M_2Sb . Mit Wismut bildet sich keine Phase (eine Ausnahme macht nur Ni), so daß es sich dieser Regelmäßigkeit anschließt.

A. Brukl, Freiburg: „Die Trennung der seltenen Erden mit Hilfe der Amalgame.“

Durch die Untersuchungen von *Hopkins*²⁴⁾ wurde die Gewinnung von Erdenamalgen sowohl durch Elektrolyse als auch durch Umsatz von Natriumamalgam mit absolut alkoholischen Erdchloridlösungen ausgearbeitet. Mit Hilfe des Polarographen hatten *W. Noddack* u. *A. Brukl*²⁵⁾ die Reduktions- und Abscheidungspotentiale der seltenen Erden bestimmt und gefunden, daß alle Erden zweiwertig werden können, wobei Unterschiede in der Stabilität dieser Wertigkeitsstufe vorhanden sind. Wenn man nun Mischchloride (10% Sm, 63% Gd und Rest Yttererden) auf Amalgame verarbeitet, sollte eine Anreicherung jener Erden stattfinden, deren Abscheidungspotentiale die niedrigsten Werte aufweisen, also die Yttererden. Die Analyse der aus den Amalgen gewonnenen Erden zeigte jedoch das Gegenteil. Sm wurde bis auf 95% angereichert, Rest Gd mit Spuren von Yttererden. Diese unerwartete, weitgehende Trennung wird erklärt mit der Disproportionierung der sich leicht bildenden zweiwertigen Stufe des Sm an der blanken Quecksilberoberfläche in Metall, das sich amalgamiert, und in (III)-Chlorid.

Auch bei den Yttererden treten bei der Elektrolyse Unterschiede auf. *Hopkins* hatte gelegentlich der Reindarstellung der Metalle gefunden, daß Yttrium schwerer Amalgame bildet als die anderen Erden. Dieses Verhalten kann für die Trennung von großer Bedeutung sein, denn die bisher verwendeten Methoden schieden Y von Dy, Ho und Er nur sehr unvollkommen. Man hat es wahrscheinlich in diesem Falle mit verschiedenen Löslichkeiten der Metalle oder ihrer Amalgen im Quecksilber zu tun.

Nachdem die Amalgen der seltenen Erden äußerst zersetztlich sind, werden zahlreiche und eingehende Versuche notwendig sein, um die aufgefundenen Unterschiede für eine rationelle Trennung nutzbar zu machen. Diese Untersuchungen sind im Gange.

G. V. Schulz, Freiburg: „Katalytische Beeinflussung von Kettenpolymerisationen“ (Nach Versuchen mit E. Husemann)²⁶⁾.

Benzoylperoxyd (Bp) beschleunigt die Polymerisation des Styrols und setzt gleichzeitig den mittleren Polymerisationsgrad des Reaktionsproduktes herab. Durch Messung der Umsetzungsgeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades bei Variation der Temperatur und der Konzentrationen des Bp und des Styrols wird für diese Reaktion folgender Mechanismus ermittelt.

Das Bp bildet in einem vorgelagerten Gleichgewicht eine endotherme Zwischenverbindung mit dem Styrol (Bildungswärme -4500 cal). Diese geht monomolekular in eine aktive Form über (Primärakt). Der Primärakt hat die gleiche Aktivierungswärme wie bei der thermischen Polymerisation (23500 cal) jedoch eine um etwa 6 Größenordnungen höhere Aktionskonstante. An das aktivierte Styrol lagern sich fortlaufend weitere Styrolmoleküle an (Wachstumsprozeß), bis die freie Valenz am Ende der Ketten durch eine weitere Reaktion, den Kettenabbruch, beseitigt wird. Letzterer besteht in einer Reaktion zweier wachsender Ketten untereinander, wobei wahrscheinlich ein H-Atom übergeht. Das Bp greift unmittelbar nicht in den Wachstums- und Abbruch-

²⁴⁾ B. S. Hopkins u. L. F. Audrieth, J. Amer. chem. Soc. **56**, 303 [1934], **57**, 2185 [1935].

²⁵⁾ Diese Ztschr. **50**, 362 [1937].

²⁶⁾ Vgl. hierzu Schulz u. Husemann, „Kinetik der Kettenpolymerisationen“ (Abschnitt V), diese Ztschr. **50**, 767 [1937]. Ausführliche Veröffentlichung: Z. physik. chem. (Abt. B) im Druck.

prozeß ein. Die Verkleinerung des Polymerisationsgrades kommt indirekt zustande, dadurch, daß das Bp die Zahl der wachsenden Ketten und damit die Häufigkeit ihres Unter- einanderreagierens erhöht.

W. Erber, Freiburg: „Über die Auflösung von Silber und Jodsilber in Jodwasserstoffsäure.“

Die Lösungsgeschwindigkeit von Silberblech in hochkonz. Jodwasserstoffsäure wird gemessen (Volumen des entwickelten Wasserstoffs) und ihre Abhängigkeit von folgenden Faktoren untersucht: 1. Rührung; 2. Temperatur; 3. Reinheit des Metalls und Beschaffenheit der Metalloberfläche; 4. Zusammensetzung der Lösung, und zwar a) HJ -, b) J -, c) AgJ -Gehalt.

Der Einfluß der Faktoren 4b, 4c ist praktisch Null, der von 1 und 3 überraschend gering. Die äußerst starke Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit vom HJ -Gehalt (4a) drückt der Reaktion ihren Stempel auf (Verdünnung der Säure von 10 n auf 8 n erniedrigt die Geschwindigkeit auf den zwanzigsten Teil, weitere Verdünnung auf 6 n stoppt die Reaktion praktisch völlig). Der Temperaturkoeffizient ist hoch (1,7 bis 1,9).

Als Ursache des überaus starken Abfalls der Lösungsgeschwindigkeit mit der Verdünnung kann das Auftreten einer Jodsilberbedeckung vermutet werden. Zur Klärung dieser Frage wird die Löslichkeit des Jodsilbers in Abhängigkeit vom HJ -Gehalt gemessen, desgl. die Lösungsgeschwindigkeit geschmolzenen Jodsilbers von bestimmter Oberfläche. Die nach dem Diffusionsgesetz berechnete Lösungsgeschwindigkeit stimmt mit der beobachteten überein; sie ist noch in starker Verdünnung (z. B. 4 n) so hoch, daß die Annahme einer Bedeckung der Silberoberfläche durch Jodsilber in stärkeren Säuren auszuschließen ist.

L. Holleck, Freiburg: „Zur Thermochemie der Erdenreduktion.“

Wie mit *W. Noddack* gezeigt wurde, können aus wässriger Lösung von allen Erden mehr oder minder beständige Verbindungen der 2. Wertigkeitsstufe hergestellt werden²⁷⁾). Durch Reduktion trockener Erdchloride mit Wasserstoff in der Hitze gelingt es nicht (II)-Chloride zu erhalten, ausgenommen die Elemente Europium, Ytterbium und Samarium, von denen solche Verbindungen länger bekannt sind; man erhält bei den übrigen Elementen nur Erdmetall in Form von Legierungen²⁸⁾.

Daß Erdchloride, Verbindungen mit Bildungswärmern um +250 kcal, durch Wasserstoff bei 800° zu Metall reduziert werden, ist normalerweise nicht zu erwarten. Aus den gemessenen Reduktions- und Amalgamierungspotentialen²⁹⁾ werden die Bildungswärmen der (III)- und (II)-Chloride ermittelt. Daraus ergeben sich sämtliche der in Frage stehenden Reduktionsreaktionen bei Zimmertemperatur als stark endotherm. Daß die Reduktion zu Metall, d. h. zur Metalllegierung, bei den angeführten Temperaturen bereits vor sich geht, ist auf den außergewöhnlich großen, negativen Temperaturkoeffizienten der freien Energie der Reduktionsreaktion — wie durch Messungen am Ytterbium hervorgeht — zurückzuführen. Die für die Reduktionstemperatur von 800° abgeleiteten thermischen Daten geben die experimentellen Befunde vom energetischen Standpunkt widerspruchsfrei wieder.

O. Jägermann, Freiburg i. B.: „Über Aluminium-phosphor-chlorid AlPCl_3 ³⁰⁾.“

A. Kempf, Freiburg: „Über das latente Bild.“

Über die Natur des latenten Bildes sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, von denen sich die Silberkeimhypothese bisher am besten bewährt hat. Sehr wenig ist bisher über die Verteilung des latenten Bildes im Innern des Bromsilberkorns bekannt. Wir wissen nur aus den Untersuchungen von *J. Eggers* u. *W. Noddack*, daß im Innern großer Körner etwa 200—300mal mehr vom Licht gebildetes Silber sitzen soll als an der Oberfläche der Körner.

²⁷⁾ L. Holleck u. W. Noddack, diese Ztschr. **50**, 819 [1937].

²⁸⁾ L. Holleck, ebenda, im Druck.

²⁹⁾ W. Noddack u. A. Brukl, ebenda **50**, 362 [1937].

³⁰⁾ Einzelheiten siehe: Werner Fischer u. O. Jägermann, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 345 [1938].

Es wurde die „Topographie“ des latenten Bildes im Bromsilberkorn³¹⁾ nach folgender Methode untersucht: Emulsionen mit sehr großen und gleichmäßigen Körnern wurden belichtet und stufenweise mit Silber- und Bromsilber-Lösungsmitteln behandelt. Dann wurden die belichteten Platten entwickelt und ihre Schwärzung bestimmt. Durch die Bromsilber-Lösungsmittel wurde das latente Bild im Innern der Körner freigelegt und auf diese Weise für die Entwicklung verfügbar. Die Untersuchungen wurden mit sichtbarem Licht und mit Röntgenstrahlung durchgeführt und ergaben in beiden Fällen, daß das latente Bild von der Kornoberfläche nach innen langsam abnimmt.

Im Vortrag wird die Ursache dieser Verteilung des latenten Bildes erörtert und kurz die Frage nach einer Erfassung des latenten Bildes im Korninnern behandelt.

W. Kern, Freiburg: „Viscositätsuntersuchungen an wässrigen Lösungen von Polyacrylsäuren und ihren Salzen.“

Die Polyacrylsäuren sind als makromolekulare, polybasische Säuren der Typ der heteropolaren Molekülkolloide³²⁾. Die Konzentrationsabhängigkeit der spez. Viscosität wässriger Lösungen der Säuren und ihrer Salze zeigt einen sehr komplizierten Verlauf³³⁾. Es gelingt aber, die spezif. Viscosität der wässrigen Lösungen der freien Säuren in 2 Faktoren zu zerlegen, von denen der eine durch die ionalen, der andere durch die makromolekularen Eigenschaften bestimmt wird³⁴⁾. Der ionale Faktor ist bei den Lösungen der freien Polyacrylsäuren umgekehrt proportional der H⁺-Konzentration und ist in verdünnten Lösungen maßgebend. Die Konzentrationsabhängigkeit des makromolekularen Faktors gehorcht in konzentrierten

³¹⁾ Vgl. A. Kempf, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 86, 235 [1937].

³²⁾ H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932. S. 5, 333.

³³⁾ E. Trommsdorff, Ebenda, S. 344, 361.

³⁴⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A 181, 283 [1938].

Lösungen der von Staudinger u. Heuer³⁵⁾ für Gellösungen homöopolarer Linearkolloide aufgestellten Beziehung. Durch diese Zerlegung in 2 Faktoren wird es möglich sein, auch bei heteropolaren Molekülkolloiden aus Viscositätsmessungen die Molekülgröße zu bestimmen, nachdem die Konstanten durch z. B. osmotische Molekulargewichtsbestimmungen festgelegt sind. Die im Capillarviscosimeter bestimmte „Makroviscosität“ hat auf die Wanderungsgeschwindigkeit des H⁺ der freien Säuren oder des Na⁺ der Salze keinen Einfluß. Die Leitfähigkeit wässriger Lösungen gleichkonzentrierter Polyacrylsäuren verschiedenen Polymerisationsgrades ist trotz sehr verschiedener Viscosität gleich. Man muß annehmen, daß für die Wanderung der Kationen die „Mikroviscosität“ maßgebend ist.

J. Komor, Freiburg: „Über die Ausnutzung des Sonnenlichtes beim Wachstum der grünen Pflanzen.“

Vor einiger Zeit wurde gemeinsam mit W. Noddack³⁶⁾ gezeigt, welcher Prozentsatz des auf die grünen Pflanzen fallenden Sonnenlichtes von ihnen während längerer Wachstumsperioden in Form von chemischer Energie gespeichert wird. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchung wurden die Meßtechnik verfeinert, alle denkbaren Fehlerquellen verfolgt und die Messung selbst auf eine Reihe weiterer Pflanzenarten angewandt.

Das Gesamtergebnis der bisher über zwei Jahre ausgedehnten Messungen ist folgendes: Gräser nutzen im Frühling und Sommer etwa 0,6—1% der auffallenden Sonnenenergie aus. Bei hochgezüchteten Kulturpflanzen kann die genannte Ausnutzung bis zu 2,5% ansteigen. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit des Ausnutzungsfaktors von der Bodengüte, von der Jahreszeit und von dem Charakter des Jahres.

Eine Verallgemeinerung der Versuchsdaten auf andere Pflanzenarten wird kurz besprochen.

³⁵⁾ Staudinger u. Heuer, ebenda 171, 129 [1934].

³⁶⁾ Diese Ztschr. 50, 271 [1937].

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Unzulässige Werbung durch irreführende Hinweise auf Patent-, Gebrauchsmuster- oder Warenzeichenschutz. Bisher sind durch einzelne Gerichtsentscheidungen sowie durch den Werberat der deutschen Wirtschaft die Bezeichnungen „DRP. a.“ und „DRP. ang.“ als Hinweis auf eine Patentanmeldung nicht zugelassen worden, da die Abkürzungen „a.“ und „ang.“ häufig überlesen, mißverstanden oder sogar als „angenommen“ ausgelegt wurden. Darüber hinaus hat sich das Bedürfnis herausgestellt, auch die Bezeichnung „DRP. angemeldet“ in der Werbung zu untersagen. Gleches gilt sinngemäß für die Aufschrift „DRGM. angemeldet“. Ferner sei darauf hingewiesen, daß die Worte „gesetzlich geschützt“ vielfach in einem Zusammenhang gebraucht werden, der zu Irrtümern Anlaß gibt. Sie erwecken nämlich den Eindruck, daß die mit ihnen bezeichnete Ware Patent- oder Gebrauchsmusterschutz genieße, und dürfen deshalb für sich allein nicht dazu benutzt werden, um kenntlich zu machen, daß lediglich ein Warenzeichenschutz bestehe. Soll zu Werbezwecken darauf hingewiesen werden, daß ein Warenzeichen eingetragen ist, so genügen hierzu nicht die Worte „gesetzlich geschützt“, vielmehr muß es entweder „Warenzeichen gesetzlich geschützt“ oder „eingetragenes Warenzeichen“ lauten (Wirtschaftswerbung 1938, S. 11). [GVE. 26.]

Berufsbezeichnung im Wirtschaftsprüferberuf. Das Institut der Wirtschaftsprüfer weist darauf hin, daß auf Grund einer kürzlich ergangenen ministeriellen Stellungnahme die Berufsbezeichnung im Wirtschaftsprüferberuf „Wirtschaftsprüfer“ bzw. „Wirtschaftsprüfungsgesellschaft“ lautet. Die früher im Zusammenhang mit der Berufsbezeichnung bisweilen geführten Zusätze wie „öffentlicht bestellter“ beim Wirtschaftsprüfer oder „zugelassene“ bei der Wirtschaftsprüfungsgesellschaft fallen demnach künftig fort. Jeder Wirtschaftsprüfer ist im Rahmen seiner Zulassung und Vereidigung öffentlich bestellt. Es gibt auch keine Wirtschaftsprüfungsgesellschaften,

die nicht ausdrücklich als solche zugelassen sind. (Dtsch. Reichsanz., Nr. 65, v. 18. März 1938.) (GVE. 33.)

Zum Wettbewerb. Eine Vereinbarung zwischen dem Hersteller eines Erzeugnisses und Großhändlern, laut welcher eine besondere Vergütung unter der Bedingung gewährt werden soll, daß die Händler nur die Ware jenes Herstellers, nicht auch diejenige seiner Mitbewerber von gleicher Zweckbestimmung vertreiben, verletzt an sich nicht § 1 des Gesetzes gegen den unlauteren Wettbewerb (Entsch. d. Reichsgerichtes v. 19. Oktober 1937, II 10/37; ausführl. i. Jur. Wochenschr. 1938, S. 115, Nr. 10). [GVE. 30.]

Zur Frage der Sachverständigengebühren. Nach den Bestimmungen der Gebührenordnung für Zeugen und Sachverständige besteht keine Möglichkeit, dem Sachverständigen eine Entschädigung dafür zuzubilligen, daß die ihm am Tage seines Auftritts vor Gericht noch verbleibende Zeit nicht ausreichte, um einen übernommenen anderen Auftrag auszuführen. Jedoch ist dem Sachverständigen diejenige Zeitversäumnis zu vergüten, die ihm durch die Vorbereitung zur Wahrnehmung der Gerichtsverhandlung erwächst (z. B. durch die Fahrt zum Verhandlungsort). Im übrigen ist hierbei dem Sachverständigen das Vertrauen zu schenken, daß er pflichtgemäß nur diejenige Zeit aufwendet, die durch die Umstände geboten ist (Beschl. d. Oberlandesgerichtes v. 8. Oktober 1937 — 14. Zivils. 518/37). Nach § 19 der Gebührenordnung für Zeugen und Sachverständige erlischt der Anspruch auf Gebühren, wenn das Verlangen binnen 3 Monaten nach Beendigung der Zuziehung oder der Abgabe des Gutachtens nicht angebracht wird. Diese Vorschrift findet keine Anwendung, wenn der Sachverständige zwar erst nach Ablauf der Dreimonatsfrist seinen Entschädigungsantrag stellt, aber damit rechnen konnte, daß das Gericht noch eine weitere Tätigkeit von ihm fordern würde (Beschl. d. Oberlandesgerichtes Köln v. 7. Dezember 1937 — 9. Zivils. 9U 290/36).