

schiedene Substanzen, die dort zusammengedrängt fertig vorliegen, oder sind es uns noch unbekannte, u. U. fermentative Kräfte, die aus einer Muttersubstanz je nach den Anforderungen des Organismus gebildet und dem Körper zugeführt werden?

Vielleicht ist eine Erklärung dafür in den neueren biologischen Ansichten der Proteinchemie zu finden. Diese Forschungen haben ergeben, daß die natürlichen Proteine nicht einfach Polypeptidketten jeder beliebigen Länge sind, sondern daß ihre Struktur von einem allgemeinen stöchiometrischen Gesetz bestimmt ist. So wurde eine Reihe von Proteinen, u. a. Rinderhämoglobin, Eieralbumin und Seidenfibrin, untersucht. Für Rinderhämoglobin wurde gefunden, daß das Molekül aus 576 Aminosäureresten besteht, von dieser Gesamtzahl sind 12 Argininreste, 32 Histidinreste, 36 Lysinreste usw. So geht aus den Untersuchungen hervor, daß die Struktur der Proteinmoleküle von zwei allgemeinen Grundsätzen bestimmt wird:

1. von der Verknüpfung der einzelnen Aminosäurereste durch die Peptidbildung;
2. von dem Wiederauftreten der einzelnen Aminosäurereste in charakteristischer periodischer Weise durch die ganze Polypeptidkette hindurch.

Die Peptidstruktur ist allen Proteinen gemeinsam, aber die verschiedenen natürlichen Proteine unterscheiden sich

in der Häufigkeit der einzelnen Aminosäurekonstituenten, die andererseits die physikalisch-chemischen und biologischen Eigenschaften bedingen.

Aus diesen Erkenntnissen dürfen wir vielleicht folgern, daß eine geringe Zahl hochmolekularer Grundsubstanzen in dem Hypophysen-Vorderlappen vorliegt. Aus diesen spaltet der Körper durch uns noch unbekannte Maßnahmen den jeweils notwendigen Wirkstoff von größerem oder kleinerem Molekulargewicht ab, und wir versuchen, die Spaltung bei unseren verschiedenen Extraktions- und Isolierungsverfahren mit den begrenzten Möglichkeiten der Autolyse, der Hydrolyse und des fermentativen Abbaus nachzuahmen, um Klarheit in die verwirrende Vielseitigkeit des Hypophysen-Vorderlappens zu bringen.

Die Schwierigkeiten auf dem Arbeitsgebiet der HVL-Wirkstoffe gehen auch schon daraus hervor, daß mitunter direkt Widersprüche in den einzelnen angegebenen Verfahren vorliegen, so daß der eine Bearbeiter im sauren Bereich Zerstörung eines Wirkstoffes feststellt, während andere Bearbeiter den gleichen Wirkstoff im sauren Bereich in guter Ausbeute erhalten. Diese Unterschiede zeigen, wie ausschlaggebend mitunter Vorreinigungen und Zwischenfällungen sind und wie die Entfernung unwirksamer Ballaststoffe das chemische Verhalten dieser hochempfindlichen, chemisch nahe verwandten Stoffe mitunter grundlegend ändert.

[A. 46.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemiedozententagung Mittel- und Ostdeutschland in Danzig, 1.—3. Juli 1938

Freitag, den 1. Juli.

Vorsitzender: Schwarz, Königsberg.

H. Haraldsen, Oslo-Danzig: „*Phasenverhältnisse und magnetische Eigenschaften in den Systemen Chrom/Schwefel, Chrom/Selen und Chrom/Tellur*“ (nach Versuchen von A. Neuber u. F. Mehmed).

Die in den Systemen Chrom/Schwefel, Chrom/Selen und Chrom/Tellur zwischen 50 und 60 Atom-% Chalkogen röntgenographisch nachgewiesenen drei Strukturen werden drei verschiedenen Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  mit ausgedehnten Homogenitätsgebieten zugeschrieben. Die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase besitzen hexagonale Struktur, die sich von der NiAs-Struktur ableitet. Die Struktur der  $\beta$ -Phase ist monoklin und als eine schwach deformierte hexagonale Struktur aufzufassen. Die nahe Verwandtschaft der drei Strukturen dürfte dadurch zu erklären sein, daß die Zahl der Chalkogenionen in der Elementarzelle sowohl innerhalb der Homogenitätsgebiete der Phasen wie bei dem Strukturwechsel unverändert bleibt; im Chromgitter dagegen bilden sich immer mehr Leerstellen, je chromärmer die Mischkristalle werden (Mischkristalle vom Subtraktionstyp). Die drei Phasen sind durch sehr schmale Zweiphasengebiete voneinander getrennt.

In magnetischer Hinsicht sind die drei Systeme sehr verschieden. Die Systeme Chrom/Schwefel und Chrom/Tellur zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß der Ionenmagnetismus durch das Auftreten von Antiferromagnetismus und Ferromagnetismus weitgehend gestört wird. Man muß deshalb annehmen, daß keine reine Ionenbindung bei den Chromsulfiden und Chromtelluriden vorliegt, sondern daß auch noch Atombindungen zwischen den Chromionen zu berücksichtigen sind. Im System Chrom/Selen dagegen ist Ferromagnetismus überhaupt nicht vorhanden, und auch Antiferromagnetismus macht sich nur wenig bemerkbar. Vielmehr findet man eine weitgehende Annäherung an den Ionenmagnetismus. Vor allem muß erwähnt werden, daß das einfache Curiesche Gesetz in einem engen Konzentrationsgebiet (etwa 58—59 Atom-% Selen) genau erfüllt ist. Hierdurch

ist zum erstenmal Ionenmagnetismus und somit reine Ionenbindung bei den Chalkogeniden der Übergangselemente bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen worden. Bezüglich des Ladungszustandes der Chromionen ergibt sich, daß sie im Gebiet der  $\alpha$ -Phase zweiwertig, im Gebiet der  $\gamma$ -Phase dreiwertig sind. Die  $\beta$ -Mischkristalle dagegen enthalten sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Chromionen; jedoch nimmt die Zahl der dreiwertigen Ionen mit abnehmender Chromkonzentration im Verhältnis zu der Zahl der zweiwertigen zu.

Für die Struktur und Stabilität der drei verschiedenen Phasen im Gebiet der Chromchalkogenide sind hauptsächlich Zahl und Ladung der Chrom- und Chalkogenionen maßgebend. Die magnetischen Eigenschaften dagegen sind nicht nur durch die Ionenladungen, sondern auch durch die Wechselwirkungen zwischen den Kationen (Antiferromagnetismus bzw. Ferromagnetismus) bestimmt. Sie bewirken, daß das magnetische Verhalten der drei Systeme trotz der Ähnlichkeit der Gitterstruktur- und Phasenverhältnisse so verschieden ist.

*Aussprache:* Klemm, Danzig: Die Tatsache, daß weder im System Cr/S noch im System Cr/Te Ionenmagnetismus vorhanden ist, wohl aber im System Cr/Se, ist außerordentlich merkwürdig. Man könnte daran denken, daß sowohl parallele als auch antiparallele Atombindungen vorhanden sind, deren Einflüsse sich gerade aufheben. — Kohlhaas, Berlin, fragt, welche Voraussetzungen Vortr. der Indizierung der monoklinen Struktur gewisser Phasen aus Debye-Scherrer-Interferenzen zugrunde gelegt hat. — Vortr.: Wenn die monokline Zelle so aufgestellt wird, daß ihre  $a$ -Achse mit der orthohexagonalen Achse, die  $b$ -Achse mit der  $a$ -Achse und die  $c$ -Achse mit der  $c$ -Achse der ursprünglichen hexagonalen Zelle zusammenfallen, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten  $\sin^2\theta$ -Werten. Der Winkel  $\beta$  wird dadurch nur wenig von  $90^\circ$  verschieden. Ganz sicher ist selbstverständlich eine solche Indizierung wegen der vielen zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht, sie erscheint jedoch als sehr wahrscheinlich. — Hückel, Breslau: Die Untersuchungen von Stoffsysten, wie sie Vortr. beobachtet hat, sind auch vom geschichtlichen Standpunkt aus interessant. Sie zeigen, daß seinerzeit Berthollet nicht ganz unrecht hatte, als er — insbes. von der Beobachtung der Legierungen ausgehend — die Gültigkeit des Gesetzes der konstanten Proportionen in Abrede stellte.

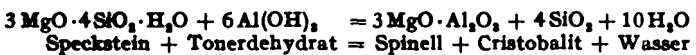
O. Krause, Breslau: „Keramische Werkstoffe mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten.“

Für den Erfolg der praktischen Arbeit gerade des Chemikers spielt bekanntlich die Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) der von ihm verwendeten Geräte aus keramischen Massen eine entscheidende Rolle. Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) ist nun eine jener physikalischen Eigenschaften, die nach der bekannten Winkelmann-Schottischen Beziehung die TWB entscheidend beeinflussen. Die technisch wichtigen keramischen Massen mit niedrigem WAK liegen vorzugsweise im Dreistoffsysteem  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  und verdanken ihre Auffindung systematischen, indessen rein empirischen Versuchen.

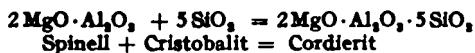
Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick über die Entwicklung solcher Massen berichtet Vortr. über seine Untersuchungen mit E. Jäkel, K. Ch. Yu und Y. Tanaka, die zunächst die grundsätzliche Festlegung der Grenzen und Fabrikationsbedingungen zum Ziel hatten, innerhalb deren in dem vorerwähnten Dreistoffsysteem technisch brauchbare Massen mit niedrigem WAK erhalten werden können. Weiterhin erschien es sowohl technisch als auch wissenschaftlich recht interessant, diese Massen hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaues und ihrer Entstehungsbedingungen zu kennzeichnen.

Diese Untersuchungen ergaben, daß die Zusammensetzung von Massen mit niedrigem WAK möglichst der des Cordierits —  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  — nahekommen muß, daß aber auch in den tonerdereichenen Gegenden des Dreistoffsystems noch Massen niedriger Wärmeausdehnung auftreten. Beide Massengruppen waren strukturell durch Cordierit als vorherrschende Kristallphase gekennzeichnet. Überraschenderweise besaßen aber auch alle anderen untersuchten Massen dieses Dreistoffsystems, obwohl sie in den Stabilitätsbereichen ganz anderer Kristallarten lagen, erhebliche Mengen von Cordierit.

Die röntgenographische Untersuchung einer im Molverhältnis des Cordierits aus Speckstein, Kaolin, Tonerdehydrat und Quarz zusammengesetzten keramischen Masse ergab — in Verbindung mit dem Wärmeausdehnungsverhalten — daß beim keramischen Brand zunächst nach

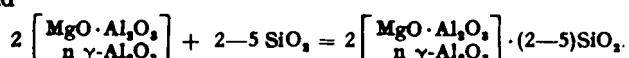
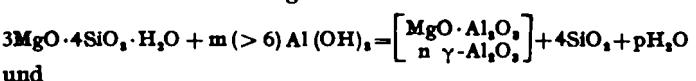


Spinell und Cristobalit entstehen, die sich nach



zum Cordierit vereinigen.

Der Umstand, daß auch in den tonerdereichenen Gebieten des Dreistoffsystems  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  Massen mit niedrigem WAK auftreten, ließ hier neue hochbasische und dabei feuerfeste Werkstoffe — mit Schmelzpunkten über Segerkegel 26 (1580°) — erwarten. Eine eingehende Untersuchung dieses Gebietes ergab die Richtigkeit dieser Vermutung. Diese neuartigen Werkstoffe liegen innerhalb der Grenzen  $1MgO : 2Al_2O_3 : 2,5SiO_2$ . Röntgenographische Untersuchungen dieser Werkstoffe, nach denen wiederum Cordierit die weitaus überwiegende Kristallphase bei völliger Abwesenheit von an sich zu erwartendem Korund bildet, führen zu der Auffassung, daß der Tonerdeüberschuß in diesen Massen zunächst Mischkristalle mit dem entstehenden Spinell bildet und daß dieser Mischkristall auch beim Übergang des Spinells in den Cordierit erhalten bleibt. Hierach ist der Bildungsmechanismus etwa in folgender Weise darzustellen:



Schließlich wurde auch noch die Frage eingehend untersucht, ob nicht cordieritartige Gebilde herstellbar sind, in denen das  $Al^{+++}$ -Ion ganz oder teilweise durch  $Fe^{+++}$  oder  $Cr^{+++}$ -Ion ersetzt ist. Derartige Körper würden sich entsprechend den vorerwähnten Anschauungen von den bekannten Spinellen  $MgO \cdot Fe_2O_3$  und  $MgO \cdot Cr_2O_3$  ableiten. Wenn nun auch ein solcher teilweiser Ersatz — wohl infolge Mischkristallbildung mit dem tonerdehaltigen Cordierit — tatsächlich zu beobachten ist, so konnten trotz aller Bemühungen und verschieden-

artigen Arbeitsweisen reine Cordierite der Zusammensetzung  $2MgO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$  und  $2MgO \cdot 2Cr_2O_3 \cdot 5SiO_2$  nicht dargestellt werden. Spinelbildung trat zwar immer ein; jedoch wurde, wie sich aus Röntgenaufnahmen und Wärmeausdehnungsverhalten ergab, Kieselsäure von diesen Spinellen nicht aufgenommen.

Aussprache: Schwarz, Königsberg, weist auf eine im Jahre 1932/33 von ihm in Gemeinschaft mit Diehl u. Prof. Chudoba, Bonn, durchgeführte Arbeit über das System  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  hin<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse betreffs Schmelzpunkt, Ausdehnungskoeffizient und kristallographischem Habitus stimmen weitgehend mit den Ergebnissen des Vortr. überein. Als wesentlich für Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten wurde Rückgang der Glasphase und Zunahme des Cordieritgehalts erkannt.

A. Winkel, Berlin-Dahlem: „Über die Koagulation von Aerosolen“ (mit Filmmvorführung).

Es wird gezeigt, daß die Koagulation von Aerosolen ähnlich verläuft, wie die schnelle Koagulation der Hydrosole. Zwei Teilchen treten immer dann zu einer größeren Einheit oder einem größeren Aggregat zusammen, wenn sie sich durch die Wärmebewegung bis auf den doppelten Teilchenradius genähert haben, d. h. wenn sie sich mit ihren Oberflächen berühren. Demgegenüber werden aber auch Beispiele aufgezeigt, bei denen infolge elektrischer oder magnetischer Kräfte zwischen den Teilchen eine noch wesentlich höhere Koagulationsgeschwindigkeit vorhanden ist. Damit verbunden ist i. allg. eine eigenartige Form der Aggregate, die einen perl schnurartigen Aufbau besitzen. Diese Form der Aggregate und auch die erhöhte Aggregationsgeschwindigkeit findet man ebenfalls bei der Koagulation polarisierbar fester Teilchen in elektrischen Feldern. Dies wird durch kinematographische Aufnahmen des Koagulationsvorganges veranschaulicht.

R. Haul, Berlin-Dahlem: „Ferromagnetische Eisen(III)-oxydaerosole und Hydrosole.“

Durch Oxydation von Eisenaerosolen, die durch thermische Zersetzung von Eispentacarbonyl dargestellt werden, erhält man unter geeigneten Versuchsbedingungen ferromagnetische Eisen(III)-oxydaerosole. Unter dem Einfluß der zwischen den Teilchen wirksamen magnetischen Kräfte tritt eine gerichtete Koagulation der Aerosole ein, die zu kettenförmigen Aggregaten führt. Die Größenordnung der Primärkristallite in den untersuchten ferromagnetischen Eisenoxydaerosolen entspricht, wie von Beischer u. Winkel bereits für Nickel- und Eisenaerosole festgestellt worden ist, der Ausdehnung der in der Weiß-Heisenbergschen Theorie des Ferromagnetismus angenommenen Elementarmagnete. Die aus dem Aerosol niedergeschlagenen Sedimente sind außerordentlich oberflächenreich, so daß die nach dieser Methode dargestellten  $\gamma \cdot Fe_2O_3$ -Präparate eine erhebliche katalytische Aktivität besitzen dürften. Durch Peptisation der Aerosolsedimente erhält man weitgehend elektrolytfreie  $\gamma \cdot Fe_2O_3$ -Hydrosole, deren Teilchen anisodimensionale Gestalt besitzen. Elektrolytfreie Hydrosole sind allgemein für die Kolloidchemie wegen der in ihnen herrschenden Stabilitätsverhältnisse von großem theoretischem Interesse.

Aussprache: Hückel, Breslau: Die Stabilität elektrolytfreier Sole erscheint gerade beim Eisenoxydhydrosol nicht so merkwürdig, als sich dieses infolge seiner amphoteren Natur die aufladenden Ionen aus dem Wasser holen kann. Ist darüber schon etwas Näheres bekannt? — Vortr.: Eine genauere Untersuchung der in den vorliegenden Hydrosolen herrschenden Stabilitätsverhältnisse ist noch nicht erfolgt; es sollte vor allem grundsätzlich gezeigt werden, daß nach dieser Methode weitestgehend elektrolytfreie Hydrosole erhalten werden können. Nach Sorum ist die Hydratation für die Stabilität hochgereinigter Eisenoxydhydrosole maßgebend, während Pauli der Ansicht ist, daß auch in den reinsten Solen noch genügende Mengen von Elektrolyten vorhanden sind, um die Aufladung der Sole verständlich zu machen. — Klemm, Danzig: Vielleicht sind die Effekte so zu deuten: Die bei hohen Temperaturen gebildeten  $Fe_2O_3$ -Primärteilchen sind größer als die bei niedrigen Temperaturen gebildeten. Nur die Hochtemperaturteilchen zeigen Ferromagnetismus, die Tieftemperaturteilchen dagegen nicht. Es müßten demnach zur Ausbildung des Ferromagnetismus die Elementarbezirke wesentlich größer sein als zur Ausbildung des Antiferromagnetismus. Sollte sich dies bestätigen, so wäre dies eine Erkenntnis von allgemeiner Bedeutung. — Vortr.: Wir sind damit beschäftigt, die Methoden der Aerosolforschung auf dieses Problem anzuwenden.

<sup>1)</sup> H. Diehl, Inaug.-Dissertation, Frankfurt a. M. 1933.

Vorsitzender: Helferich, Leipzig.

G. Schramm, Berlin-Dahlem: „Enzymatische Umwandlungen in der Reihe der Steroide.“

Gärende Hefe ist instande, isolierte Carbonylgruppen der Steroide zu Alkoholen zu reduzieren (Mamoli u. Vercellone). Von Ercoli und Mamoli wurden Versuche unternommen, ein gleiches Enzymsystem im tierischen Organismus nachzuweisen; bei der Bebrütung von Androstendion mit einem Hengsthodenextrakt erhielten sie als Hydrierungsprodukt das Ätiolocholandion. Ercoli, der mit dem gleichen Extrakt Testosteron zu epi-Ätiolocholandiol reduzieren konnte, glaubt, auf diese Weise die Existenz einer „Testishydrase“ gezeigt zu haben, die nur in den Testikeln des geschlechtstareifen Hengstes vorkommen soll. Vortr. hat gemeinsam mit Mamoli diese Ergebnisse nachgeprüft und ist zu dem Schluß gekommen, daß die von Ercoli beobachtete Reduktion wohl ausschließlich auf die Wirkung von Mikroorganismen zurückgeht. Stierhodenextrakte reduzieren Androstendion und Testosteron nur, wenn sie in Fäulnis übergehen; sterile Ansätze (Zusatz von  $\text{CHCl}_3$  oder Toluol) verändern das Ausgangsmaterial nicht.

Gemeinsam mit A. Wolff wurden enzymatische Veresterungen der Steroide untersucht. Als Substrat dienten kolloidale Lösungen der Steroide in wässrigem Medium. Nedwedski beobachtete unter diesen Bedingungen Veresterung des Cholesterins bis zu 90% in 20 Tagen. Diese hohen Werte konnten nicht reproduziert werden. Als Lipase wurde ein Pankreas-Trockenpulver nach Willstätter benutzt; es bewirkte eine Veresterung des Cholesterins mit Palmitinsäure bis zu etwa 30% in 15 Tagen; mit Stearinsäure und Buttersäure wurden noch niedrigere Esterwerte erzielt. Die Spaltungsgeschwindigkeit der Ester ist unter den gleichen Bedingungen bedeutend kleiner als die Bildungsgeschwindigkeit. Ein unter denselben Versuchsbedingungen geprüftes Leber-Trockenpulver verhielt sich durchaus verschieden von dem Pankreasenzym: es bewirkt keine Esterbildung, dagegen eine Spaltung von derselben Größenordnung wie die Pankreaslipase. Danach hat es — in Übereinstimmung mit neueren Arbeiten von Sperry — den Anschein, daß im tierischen Organismus zwei verschiedene Typen der Cholesterinesterase existieren: ein vorwiegend esterbildendes System, das im Pankreas, im Serum und wohl auch im Unterhautgewebe vorkommt, und ein esterspaltendes Enzymsystem, das in reiner Form in der Leber vorzuliegen scheint. Die Existenz dieser zwei gegenläufig wirkenden Mechanismen ergibt wichtige Ausblicke auf die Funktion des Cholesterins im Organismus, deren nähere Prüfung im Gange ist. Dehydro-androsteron wird, ähnlich wie Cholesterin, unter der Wirkung der Pankreas-Lipase mit Palmitinsäure und Ölsäure gut verestert. Die Veresterungsgeschwindigkeit mit Stearinsäure und Buttersäure ist, wie im Beispiel des Cholesterins, geringer. Ein Glycerin-extrakt ist genau so wirksam wie das Trockenpulver und eine Veränderung des  $\text{pH}$  von 6,5 auf 7,5 bewirkt keinen Unterschied in der Geschwindigkeit. Neben dem Dehydro-androsteron wurden noch Dihydro-cholesterin, Androstendiol, Testosteron und Östron geprüft; von diesen Stoffen wurde lediglich das Dihydro-cholesterin gut verestert. Da bei diesen zuletzt erwähnten Versuchen auf die Ausarbeitung einer besonderen quantitativen Bestimmungsmethode verzichtet wurde, ist die Bildung sehr geringer Estermengen nicht ganz ausgeschlossen.

Gemeinsam mit G. Hanisch wurde beobachtet, daß die Sauerstoffatmung von zerkleinertem Ovarialgewebe des Schweines durch Zusatz einer kolloidalen Cholesterinlösung bedeutend erhöht wird. Die gleiche Wirkung wurde in einem Phosphatextrakt aus Ovar beobachtet. Die Mehraufnahme an Sauerstoff ist bei nicht zu großen Cholesterinkonzentrationen proportional der zugesetzten Cholesterinmenge. Es ergibt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit, aus der sich  $\Delta\text{O}_2 : \Delta\text{c}$  zu 1,9 Mol  $\text{O}_2$  pro Mol Cholesterin berechnet. Diese Wirkung ist nach bisherigen Erfahrungen spezifisch für Cholesterin; Cholesterin-acetat, Cholestenon und das Pflanzensterin Stigmasterin zeigen sie nicht. Das  $\text{pH}$ -Optimum liegt im alkalischen Gebiet. Durch  $\text{Na}_2\text{Blausäure}$  wird die Mehratmung vollständig gehemmt. Zur Herstellung der Cholesterinsäle werden fettsaure Salze benutzt. Diese allein zeigen im Atmungsversuch keine Wirkung. Die Mehraufnahme an

Sauerstoff bei konstanter Cholesterinkonzentration ist unabhängig von der Fettsäurekonzentration. Quantitative Aufarbeitungen der Versuchslösungen zur Bestimmung der umgesetzten Cholesterinmengen haben ein Defizit an Cholesterin von etwa 70% der zugesetzten, oder 50% der überhaupt vorhandenen Cholesterinmenge ergeben. Alle bisher beobachteten Tatsachen sprechen dafür, daß das Cholesterin unter diesen Bedingungen abgebaut wird. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit für die beobachtete stoffwechselähnende Wirkung wäre die Annahme, daß das Cholesterin lediglich eine Aktivatorwirkung ausübt; es müßte dann in der benutzten Enzymlösung ein Substrat vorhanden sein, das nur unter Mitwirkung des Cholesterins veratmet wird, und die Atmungserhöhung müßte der benutzten Extraktmenge proportional sein. Die Atmungserhöhung ist aber bei Verdoppelung der Enzymmenge etwa die gleiche. Die endgültige Entscheidung über die Deutung dieser Erscheinung kann erst die Isolierung und Charakterisierung eventueller Abbauprodukte erbringen.

U. Westphal, Berlin-Dahlem: „Über die Darstellung von Poly- $\alpha$ -Oxy-Derivaten der Keimdrüsenhormone.“

Da sich aus dem natürlichen Vorkommen verschiedener Hormone der Steroidklasse mit mehreren Oxygruppen ergibt, daß der Eintritt von Hydroxylgruppen in physiologisch wirksame Steroide die physiologische Aktivität qualitativ oder quantitativ weitgehend verändern kann (Progesteron  $\rightarrow$  Corticosteron, Östron  $\rightarrow$  Östriol), wurde die Einführung von Hydroxylgruppen in Steroidverbindungen auf verschiedenen Wegen angestrebt.

1. Butenandt u. Wolz gelang es, an die i. allg. schwer angreifbare, in Konjugation zur Ketogruppe gelegene Doppelbindung dadurch 2 OH-Gruppen anzulagern, daß sie auf das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bei Gegenwart kleiner Mengen Osmiumtetroxyd einwirken ließen. Auf diese Weise wurden unter anderem an die Doppelbindungen im Progesteron und Testosteron je 2 Oxygruppen angelagert. Interessanterweise ging hierdurch die charakteristische physiologische Wirkung verloren; es ist hieraus zu schließen, daß die 4,5-Diole keine besondere physiologische Bedeutung haben\*).

2. Auf einem anderen Wege wurde die Darstellung von 16,17-Dioxyderivaten der Keimdrüsenhormone angestrebt; dies hatte die Bereitung  $\Delta^{16,17}$ -ungesättigter Verbindungen zur Voraussetzung. Die seit langem durchgeführten Versuche zur direkten Wasserabspaltung aus 17-Oxy-Verbindungen hatten sich als äußerst schwierig erwiesen. Dagegen gelang in einer mit Wang u. Hellmann durchgeführten Arbeit die Einführung der  $\Delta^{16}$ -Doppelbindung durch Abspaltung von  $\text{HCl}$  aus der entsprechenden 17-Chlor-Verbindung. Eine 17-Chlor-Verbindung war bereits von Dannenbaum (Hauptlaboratorium der Schering A.-G.) durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Androstendiol-(3,17)-monoacetat-(3) dargestellt worden\*); es gelang uns, aus diesem  $\Delta^{16}$ -(17)-Chlor-androsten-ol-(3)-acetat (I)\* vom Fp. 162° durch Einwirkung von  $\text{KCN}$  in wässrig alkoholischer Lösung bei 125°  $\text{HCl}$  abzuspalten und das  $\Delta^{16}$ -Androstan-ol-(3)-acetat (II)\* vom Fp. 77° zu erhalten. Die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Testosteron führte zu dem  $\Delta^{16}$ -(17)-Chlor-androstenon-(3) (III) vom Fp. 148°.

Bei der Umsetzung von Östradiol-monobenzoat (IV) mit  $\text{PCl}_5$  unter entsprechenden Bedingungen wurden die beiden möglichen isomeren 17-Chlor-Verbindungen (V) vom Fp. 158° bzw. 198° erhalten; Abspaltung von  $\text{HCl}$  führte unter gleichzeitiger hydrolytischer Abspaltung des Benzoates zu dem Östratetraen-(1,3,5,16)-ol-(3) (VI) vom Fp. 152°. An die  $\Delta^{16,17}$ -ungesättigten Steroide wurden nach verschiedenen Methoden ( $\text{OsO}_4$ ,  $\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , Benzopersäure) Oxygruppen angelagert; als Beispiel sei die Anlagerung von 2 Hydroxylgruppen an VI angeführt, die zu einem isomeren Östriol (VII) vom Fp. 187° führte. Die physiologische Prüfung und weitere Charakterisierung dieser Verbindungen werden bearbeitet.

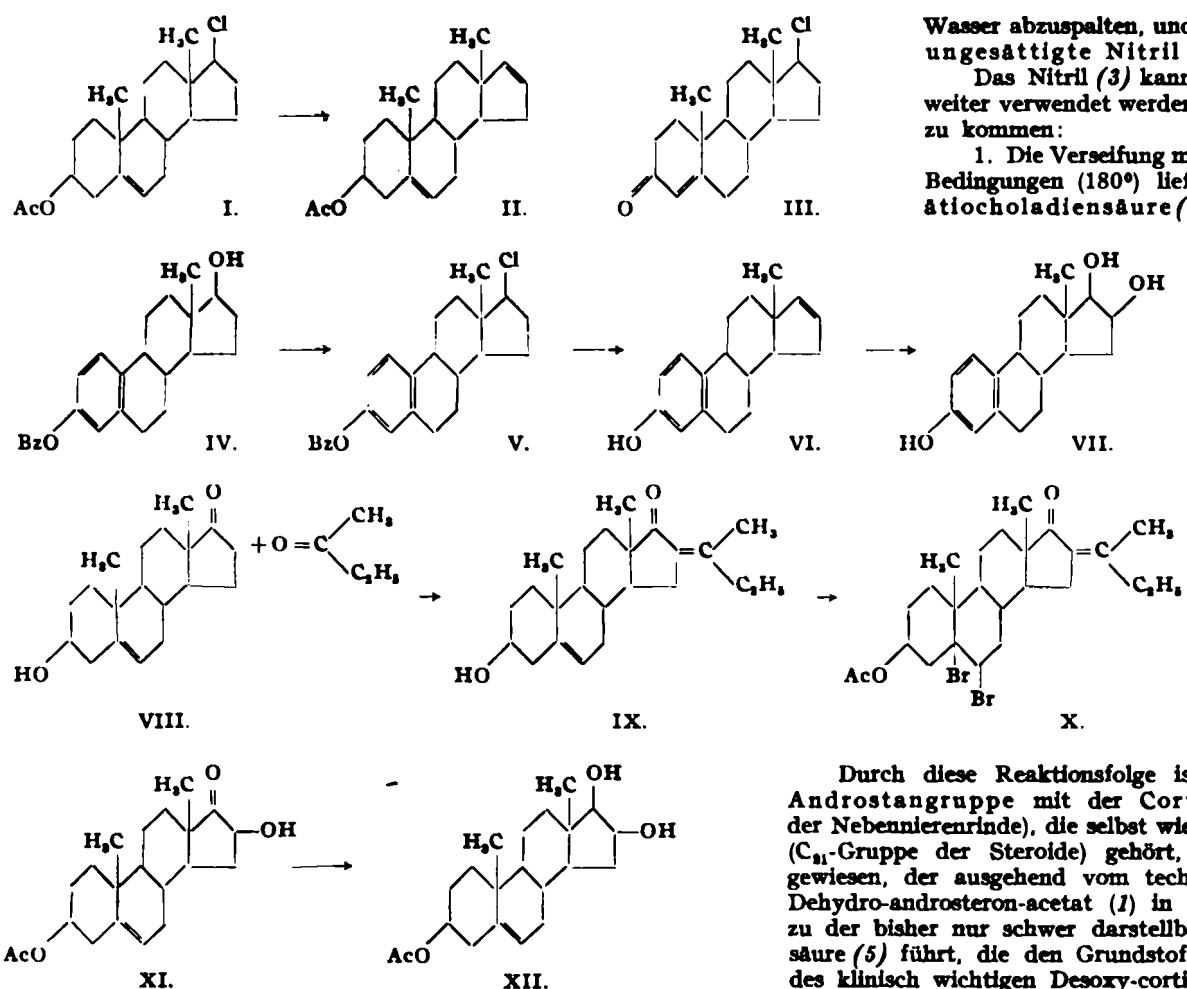
3. Eine weitere Darstellungsmethode von 16,17-Diolen fanden Schmidt-Thoms u. Weiß durch Kondensation der

\* Näheres bei A. Butenandt u. H. Wolz, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1483 [1938].

\*) Die Zahlen I—XII sind Formelbezeichnungen. Formeln siehe S. 494.

\*) Private Mitteilung.

\*) Bei den Formelbildern ist vorausgesetzt, daß keine Umlagerung eintritt.



$\text{CH}_3$ -Gruppe an  $\text{C}_{10}$  mit Ketonen (Aceton, Methyl-Äthylketon, Methyl-propylketon). So wurde Dehydro-androsteron (VIII) mit Methyl-Äthyl-keton und Natrium zu IX (Fp. 148° bzw. 156°) kondensiert, dieses Keton wurde an der semicyclischen Doppelbindung [nach intermediärem Schutz der  $\Delta^{5,14}$ -Doppelbindung durch Brom und der Hydroxylgruppe durch Acetylierung (X)] mit Ozon gespalten; bei der Entfernung des Broms durch Zinkstaub wurde gleichzeitig eine der beiden nunmehr vorhandenen Ketogruppen zur Alkoholgruppe reduziert (XI) (Fp. 192°). Die Hydrierung von XI mit Raney-Nickel-Katalysator führte zu dem 3-Acetoxy- $\Delta^5$ -androstendiol-(16,17) (XII), Fp. 179°. Durch Acetylierung wurde ein Triacetat vom Schmp. 224—226° erhalten.

Durch diese chemischen Methoden ist das Problem der Darstellung von bestimmten Polyoxyverbindungen der Steroide grundsätzlich gelöst; die nähere Charakterisierung und physiologische Prüfung dieser und weiterer Oxyverbindungen sind in Bearbeitung.

J. Schmidt-Thomé, Berlin-Dahlem: „Übergang von der Androstan- in die Pregnanreihe“<sup>1)</sup>.

Dehydro-androsteron-acetat (1) lässt sich durch Umsetzung in alkoholischer Lösung mit  $\text{KCN}$  und Eisessig quantitativ in das Cyanhydrin (2) überführen. Durch Kochen mit einer Mischung von Pyridin und Phosphoroxychlorid gelingt es, aus dem Cyanhydrinmonoacetat-(3) (2)

<sup>1)</sup> Die relative Lage von Oxygruppe und Ketogruppe in  $\text{C}_{10}$  oder  $\text{C}_{17}$  ist noch unsicher.

<sup>2)</sup> Ausführlich Ber. dtach. chem. Ges. 71, 1487 [1938].

Wasser abzuspalten, und man erhält das doppelt ungesättigte Nitril (3).

Das Nitril (3) kann nun in zwei Richtungen weiter verwendet werden, um zu Pregnan-derivaten zu kommen:

1. Die Verseifung mit Alkali unter energischen Bedingungen (180°) liefert die 3-Oxy- $\Delta^5$ - $\Delta^{10}$ -Äthiocholadiensäure (4). Durch Hydrierung mit

Raney-Nickel als Natriumsalz in wässriger Lösung bis zur Sättigung mit Wasserstoff geht sie

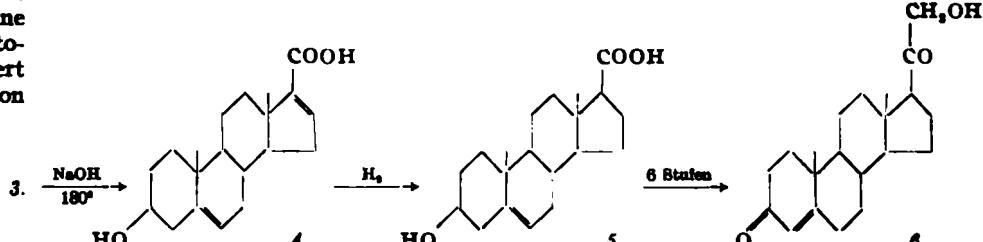
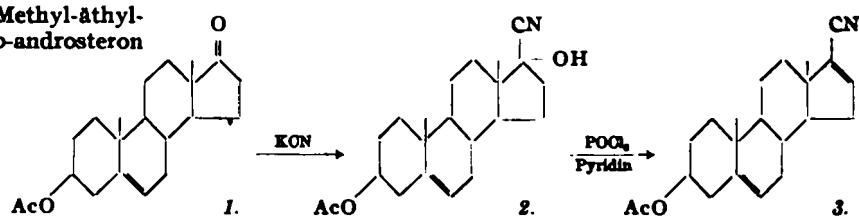
in die von Reichstein u. Steiger<sup>2)</sup> be-

schriebene 3-Oxy- $\Delta^5$ -Äthiocholen-

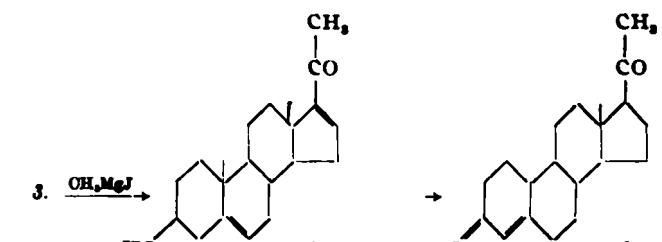
säure (5) über. Aus dieser lässt sich nach den genannten Autoren über verschiedene Zwischenstufen

das Desoxycorticosteron (6) gewinnen, das in seiner physiologischen Wirkung dem Nebennierenrindenhormon entspricht.

Durch diese Reaktionsfolge ist eine Verknüpfung der Androstangruppe mit der CORTINGruppe (Inhaltsstoffe der Nebennierenrinde), die selbst wieder zur Pregnangruppe ( $\text{C}_{11}$ -Gruppe der Steroide) gehört, vollzogen und ein Weg gewiesen, der ausgehend vom technisch leicht zugänglichen Dehydro-androsteron-acetat (1) in einer Ausbeute von 25% zu der bisher nur schwer darstellbaren 3-Oxy- $\Delta^5$ -Äthiocholensäure (5) führt, die den Grundstoff bildet für die Synthese des klinisch wichtigen Desoxycorticosterons (6).



2. Die Umsetzung des Nitrils (3) nach Grignard mit Methyl-magnesiumjodid führt zu einem doppelt ungesättigten Keton, dem  $\Delta^5$ , $\Delta^{10}$ -Pregnadien-ol-(3)-on-(20) (7)<sup>3)</sup>, das dem Corpus-luteum-Hormon, Progesteron (8), sehr nahe steht und in dieses übergeführt werden soll.



<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta XX, 1040, 1164 [1937].

<sup>2)</sup> Vgl. Naturwiss. 26, 253 [1938].

A. Heusner, Berlin-Dahlem: „Zur Biochemie der Pregangruppe.“

Dem von *Marker*<sup>1)</sup> im Schwangerenharn entdeckten *epi-allo*-Pregnanolon soll die gleiche männliche Wirksamkeit wie dem Androsteron zukommen. Diese Angaben wurden nachgeprüft. Die Darstellung des benötigten *epi-allo*-Pregnanolons geschah durch partielle Hydrierung von *allo*-Pregnandion mit *Raney*-Nickel in alkoholischer Lösung. Die physiologische Prüfung erfolgte im Kapaunentest nach *Butenandt* u. *Tscherning* mit  $2 \times 1$  mg (Androsteron ist mit  $2 \times 150$ — $200$  γ voll wirksam), im Kapaunentest nach *Fußgänger* mit  $5 \times 300$  γ (Androsteron:  $5 \times 1$  γ), im Vesiculardrüsentest mit  $8 \times 1$  mg (Androsteron:  $8 \times 1$  mg). Im Gegensatz zu *Marker* wurde keinerlei männliche Wirksamkeit festgestellt. Ferner wurden 17 weitere Pregandervative im *Fußgänger*-Test in Dosierungen von 100—300 γ untersucht, 9 davon außerdem im Vesiculardrüsentest in Mengen von 1—3 mg. Alle Stoffe waren unwirksam. Es ist daher wie früher anzunehmen, daß die männliche Aktivität des Frauenharnes von einem männlichen Prägungsstoff nach Art des Testosterons oder des Androsterons herrührt und nicht von einem Verwandten des Progesterons.

*Butenandt*, Berlin-Dahlem: „Nachwort.“

Die 4 voraufgegangenen Vorträge über Arbeiten aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie stehen im Zusammenhang mit der uns vordringlich interessierenden Frage nach den stoffwechselphysiologischen Beziehungen der Steroide zueinander. Es ist noch unbekannt, wie weit die Wirkstoffe der Steroidgruppe im Organismus ineinander übergehen, ob das Cholesterin als Ausgangsmaterial für alle kohlenstoffärmeren Steroide zu gelten hat oder ob der Körper von einander unabhängige Wege zum Aufbau der einzelnen Vertreter dieser Stoffklasse bevorzugt. Erst wenn die normalen stoffwechselphysiologischen Zusammenhänge und enzymatischen Abwandlungen der Steroide bekannt sind, wird man die heute immer dringender gestellte Frage mit Erfolg angehen können, ob „Entgleisungen“ des normalen Steroidstoffwechsels zu krankheitserzeugenden Wirkstoffen (z. B. krebserzeugenden Verbindungen) möglich sind. Die von *Schramm* referierten Untersuchungen bedeuten einen ersten Schritt in das noch fast völlig unbekannte Gebiet der enzymatischen Abwandlung der Steroide. — Diese mehr biologisch-chemische Arbeitsrichtung wird ergänzt durch rein präparative Arbeiten über die strukturelle Abwandlung der einzelnen Steroide und die damit auftretende Änderung ihrer physiologischen Wirksamkeit. Die von *Westphal* vorgetragenen Methoden zu bestimmt gerichteter Einführung von Oxygruppen in das Molekül der Steroide setzen uns in den Stand, in vitro Abwandlungen durchzuführen, die wahrscheinlich zum Teil auch innerhalb des Organismus stattfinden. Viele Polyoxyverbindungen der Steroide haben als Wirkstoffe selbst oder als Zwischenprodukte bei ihrer Entstehung Bedeutung. — Durch die von *Schmidt-Thome* durchgeführten Untersuchungen ist jetzt präparativ das Cholesterin mit der Androsteron-, Progesteron- und Corticosterongruppe verknüpft worden und die Möglichkeit geschaffen, die physiologisch und klinisch heute bedeutsamsten Vertreter dieser 3 Gruppen aus dem gleichen, leicht zugänglichen Ausgangsmaterial in einem sich nach 3 Richtungen gabelnden Arbeitsprozeß darzustellen. Es ist zu hoffen, daß dieses Ergebnis über seine wissenschaftliche Bedeutung hinaus auch Interesse für die technische Darstellung der Steroidhormone gewinnen wird. — Auch die von *Heusner* vorgetragenen Ergebnisse zur Physiologie der Pregangruppe stehen in engem Zusammenhang mit der Untersuchung stoffwechselphysiologischer Beziehungen der Steroide zueinander. Bisher ist die Frage unentschieden, ob die im weiblichen Organismus nachweisbaren männlichen Hormonwirkungen auf die Gegenwart männlicher Sexualhormone zurückgehen und ob entsprechend im männlichen Organismus echte oestrogen wirksame Hormone auftreten, eine Frage, die für die Kenntnis der heterosexuellen Bedeutung der Keimdrüsenhormone von besonderem Interesse ist. Die von *Marker* u. Mitarb. vertretene Auffassung, daß der im Frauenharn nachweisbare männliche Wirkstoff durch ein (wahrscheinlich im Ausscheidungsstoffwechsel entstehendes)

Hydrierungsprodukt des Progesterons bedingt sei, hat sich durch die Ergebnisse unserer Prüfung als unhaltbar erwiesen. Die Frage nach dem Wesen der im weiblichen Organismus vorhandenen männlichen Prägungsstoffe ist noch nicht entschieden.

Sonnabend, den 2. Juli.

Vorsitzender: Hückel, Breslau.

B. Helferich u. R. Mittag, Leipzig: „Über neuartige Verbindungen aus Zucker und Aminosäuren“ (vorgetragen von B. Helferich).

Verbindungen zwischen Zucker und Aminosäuren können je nach der Verknüpfungsstelle verschiedenen Typen entsprechen. Die Feststellung, daß auch in den bisher reinsten Präparaten von Süßmandeleimulsin Kohlenhydrate in erheblicher Menge enthalten sind<sup>10)</sup>, gab uns Veranlassung, eine Zucker-Aminosäure-Verbindung von einem bisher unbekannten Typ herzustellen. Nach der von *Ohle* aufgefundenen Methode gelang es, Alaninester mit Mono-aceton-5,6-anhydro-glucose in Reaktion zu bringen und so, nach Verseifung der Estergruppe und Abspaltung des Acetons, zu einer Verbindung von der folgenden Formel zu kommen:

$\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{O}$ , also einer Substanz, in der ein Stickstoffatom gleichzeitig der Aminosäure und der Glucose (als 6-Amino-glucose) angehört. Man darf diese Substanz vielleicht als 6-(N)-Alanino-glucose bezeichnen.

*Aussprache*: Albers, Danzig: So wie hier bei der Glucosidase des Süßmandeleimulsins Zucker im Fermentmolekül auch bei den höchsten Reinigungstufen nachweisbar bleibt, kann man bei der Oxydation des Bittermandeleimulsins immer Benzaldehyd nachweisen. — Maurer, Rostock: Zu der Bindungsmöglichkeit Eiweiß—Kohlenhydrat wird bemerkt, daß Oxydationsprodukte der Zucker vom Typ des Glucosons leicht und ziemlich fest Ammoniak und Amine zu binden vermögen. — Hückel, Breslau: Wie steht es mit der Löslichkeit der synthetischen Verbindungen in Wasser und wie stark basisch ist der Ester? — Vortr.: Die Substanzen sind durchweg in Wasser leicht löslich. Der Ester reagiert basisch gegen Lackmus. — Butenandt, Berlin-Dahlem: Die vom Vortr. dargestellte Verbindung erinnert in ihrem Bindungstyp in gewisser Hinsicht an das Lactoflavin. Es dürfte von Interesse sein, an dazu geeigneten Vertretern dieser Reihe das Verhalten gegenüber der Einwirkung von Licht zu prüfen.

H. Bredereck, Leipzig: „Über Nucleasen und Phosphatasen.“

Nucleinsäuren werden durch das Fermentsystem der Nucleasen in ihre Bausteine Phosphorsäure, Zucker, Base (Purin bzw. Pyrimidin) zerlegt. Die Nucleasen teilt man ein in Polynucleotidasen (sie zerlegen das Polynucleotid in Nucleotide), Nucleotidasen (sie zerlegen die Nucleotide unter Phosphorsäureabspaltung in Nucleoside) und Nucleosidasen (sie zerlegen die Nucleoside in Zucker + Base). Die Nucleosidasen sind verschieden von den bekannten Glycosidasen. Die Nucleotidasen sind identisch mit den gewöhnlichen Phosphatasen (= Phosphomonoesterasen). Polynucleotidasen frei von Nucleotidasen wurden im Trypsin (Merck) ( $\text{pH} = 4,9$ ) gefunden. Auf Grund der Erforschung der Konstitution der Nucleinsäuren sind die Polynucleotidasen wahrscheinlich identisch mit Phosphodiesterasen. Mit Trypsin und Emulsin wurde untersucht, ob sie P—N-Bindungen zu spalten vermögen. Emulsin spaltete bei  $\text{pH} 2,1$ — $5,0$  Phenylphosphorsäureanilid und Phosphorsäure-p-chloranilid. Im alkalischen Gebiet wurde keine Spaltung beobachtet. Da andererseits Emulsin bei  $\text{pH}$  etwa 8,5 Phosphorsäureester spaltet, ergibt sich daraus die Verschiedenheit von „alkalischer“ Phosphatase und Phosphoamidase. Trypsin spaltet die genannten Substrate sowohl im sauren (4,9) als auch im alkalischen Gebiet. Da Phosphorsäureester von Trypsin bei  $\text{pH} 4,9$  nicht gespalten werden, so folgt daraus die Verschiedenheit der „sauren“ Phosphatase und Phosphoamidase.

<sup>10)</sup> Helferich, Grüner u. Richter, Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-physische Kl. **93**, 385 [1938].

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **59**, 616, 768, 1367, 1595 [1937].

O. Neunhoeffer, Breslau: „*Katalytische Hydrierung mit Kohlenoxyd bei Gleichdruck und Zimmertemperatur*“. (Mitbearbeitet von W. Peitz.)

Unter den Katalysatormetallen der 8. Gruppe des periodischen Systems nimmt Palladium eine Sonderstellung ein, indem es bei Raumtemperatur und Normaldruck Wasserstoff zwar auf aliphatische Doppelbindungen und Nitrogruppen überträgt, jedoch nicht auf aromatische Doppelbindungen und Ketone. Außerdem ist es verhältnismäßig giftfest.

Bei Ersatz des Wasserstoffs durch Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Anwendung einer Umlaufpumpe, wodurch gebildetes Kohlendioxid ständig entfernt werden kann, wurden Nitroverbindungen, z. B. p-Nitrobenzoësäure, langsam zu Amino-verbindingen reduziert, Äthylendoppelbindungen, z. B. im Cyclohexen, nicht angegriffen. Dagegen werden Chinone rasch bis zum Chinhydron, etwas langsamer bis zum Hydrochinon hydriert. Bei einer Katalysatorkonzentration, entsprechend etwa 7 Gew.-% Palladium, ist beim Benzochinon in n-HCl die erste Stufe in 20 min, die zweite nach einigen Stunden erreicht. Verwendet wurde meist ein Palladium-Kohlekatalysator, jedoch stimmen die Ergebnisse mit anderen Palladium-Katalysatoren überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe Benzochinon, Toluchinon, Thymochinon, Phenanthrenchinon, 2,5-Dioxychinon, Anthrachinon ab. Ohne Säurezusatz verläuft die Reaktion etwas langsamer. Alkohol beschleunigt wohl infolge größeren Lösungsvermögens. Der Katalysator in wässriger Suspension bildet aus Kohlenoxyd keinen freien Wasserstoff. Erstaunlicherweise wird Benzochinon und Toluchinon mittels Wasserstoff von dem Katalysator überhaupt nicht hydriert, die übrigen Chinone in der oben angegebenen Reihenfolge, jedoch mit steigender Geschwindigkeit. Wenn man Benzochinon mit Katalysator und einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff behandelt, so wird ausschließlich das Kohlenoxyd verbraucht. Eine Erklärung für diese merkwürdige Tatsache kann vielleicht darin gefunden werden, daß das Chinon eine labile Additionsverbindung mit Kohlenoxyd bildet, deren Existenz sichergestellt wurde.

*Aussprache:* Helferich, Leipzig: Hat die verschiedene Fähigkeit zur Chinhydronbildung etwas mit der verschiedenen Reduzierbarkeit der untersuchten Chinone zu tun? — Vortr.: Über diese Fähigkeit ist zu wenig bekannt, um sichere Aussagen machen zu können.

R. Kohlhaas, Berlin-Dahlem: „*Der Bau langkettiger aliphatischer Verbindungen im festen Zustand (nach röntgenographischen Untersuchungen)*“<sup>11)</sup>.

Die im Rahmen von Untersuchungen über die Erkundung des festen Zustandes organischer Verbindungen durchgeführten Röntgenuntersuchungen an langkettigen kristallisierten aliphatischen Verbindungen führten zu genauen Ergebnissen über deren Feinbau, so daß neben den Abmessungen der Elementarkörper auch die Raumgruppen sowie die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Periode, die Valenzwinkel zwischen den Kohlenstoffatomen und der Radius des Kohlenstoffatoms angegeben werden können. Bei den beiden untersuchten Verbindungen Triakontan und Palmitinsäure-Cetylester sind im Elementarkörper Doppelmoleküle einwandfrei nachgewiesen. Hieraus folgt, daß die von A. Müller aufgestellte Regel über den Bau langkettiger kristallisierter Paraffine mit gerader oder ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen abgeändert oder ergänzt werden muß.

C. Stüber, Berlin-Dahlem: „*Dielektrische Untersuchungen an langkettigen organischen Verbindungen*“.

In langkettigen kristallisierten aliphatischen Verbindungen mit Molekülgittern — Paraffinen, Alkoholen, Ketonen, Säuren und deren Salzen und Estern — ist noch mehr als bei einem Ionenkristall mit einer nicht völlig starren, gegenseitigen Verknüpfung der Bausteine zu rechnen. Diese besitzen vielmehr die Möglichkeit, Rotationsbewegungen auszuführen. Der Nachweis der Rotationszustände läßt sich z. B. durch Messung der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante erbringen. Hierbei können recht unterschiedliche Erscheinungen auftreten.

<sup>11)</sup> Vgl. a. Kohlhaas u. Soremba, diese Ztschr. 51, 483 [1938].

Bei einem Paraffin, z. B.  $C_{22}H_{44}$ <sup>12)</sup> ist von vornherein mit keiner Anomalie im Verlauf der Dielektrizitätskonstante-Temperaturkurve zu rechnen, da das Paraffin als nicht polarer Körper kein permanentes Dipolmoment besitzt. Völlig anders verhalten sich die polaren Ketone  $C_{12}H_{24}O$  und  $C_{14}H_{28}O$ , bei denen schon weit unterhalb des Schmelzpunktes die Dielektrizitätskonstante ansteigt und ihren höchsten Wert im Schmelzpunkt erreicht. Die Rotationsmöglichkeit der Kettenmoleküle um ihre Längsachse wird hier am größten.

Ein sehr auffallendes dielektrisches Verhalten zeigen Essig-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure<sup>13)</sup>. Die Dielektrizitätskonstante dieser Stoffe nimmt im geschmolzenen Zustand zunächst bei fallender Temperatur zu, um beim Erstarren stark anzusteigen. Nach Erreichung eines scharfen Maximums sinkt die Dielektrizitätskonstante auf einen Betrag ab, der unterhalb des Wertes der Schmelze liegt. Das anomale Maximum ist vielleicht so zu erklären, daß sich kurz vor dem Erstarren der Schmelze kolloidartige Molekülkomplexe mit sehr großem permanenten Dipolmoment bilden, die im Takt des äußeren Feldes mitschwingen, solange die Frequenz klein genug ist.

Die Ausbildung ähnlicher Maxima der Dielektrizitätskonstante beobachtet man auch dicht unterhalb des Erstarrungspunktes der Schmelzen von Äthylpalmitat und Cetylalkohol<sup>14)</sup>. In diesen Fällen deckt sich das Maximum mit einer an der gleichen Stelle liegenden Umwandlung.

Umwandlungen im festen Zustand sind bei den langkettigen aliphatischen Verbindungen recht häufig. Bei der Stearinäure z. B. tritt zwischen 43° und 46° eine bei normalem Druck irreversible Umwandlung auf, die sich außer im Röntgenbild auch im optischen und dielektrischen Verhalten markiert<sup>15)</sup>.

Das Paraffin n-Triakontan wandelt sich bei 59,5° reversibel um. Die Umwandlung ist mikroskopisch an dem Auftreten kleiner Risse in der Oberfläche von Kristallen zu verfolgen. Ähnlich wie bei der Stearinäure tritt bei diesem Paraffin mit der Umwandlung ein äußerst steiler Abfall in der Kapazitäts-Temperaturkurve ein. Die Umwandlung ist mit einer beträchtlichen Volumenzunahme verbunden.

*Aussprache:* Helferich, Leipzig, macht auf die Polymorphieuntersuchungen von Weygand<sup>16)</sup> aufmerksam. — Vortr.: Unsere Untersuchungen wurden unter anderen Gesichtspunkten durchgeführt als bei Weygand. — Hertel, Danzig-Langfuhr, weist auf die Arbeiten von Tamann hin; bei der Umwandlung der Modifikationen ist ein strenges Parallelgehen des dielektrischen Verhaltens und der Erscheinungen im Interferenzbild (Polarisationsmikroskop) nicht zu erwarten, da die Dielektrizitätskonstante sich ändert, sobald die Umwandlung mikrokristallin erfolgt, während sich das Interferenzbild während der Rekristallisationsperiode noch ändern kann. — Vortr.: Unsere Versuche, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird, lassen die Parallelität der optischen und dielektrischen Befunde bei der Stearinäure deutlich erkennen. Am makroskopischen Kristallbild ändert sich während der optisch beobachteten Umwandlung nichts. — Kohlhaas: Eine Umwandlung ist nicht immer mit Kornzerfall verbunden, wie die Umwandlungen des Zinns (vgl. die Arbeit von Tamann u. Dreyer) und des Kobalts (Wassermann) zeigen.

H. L. du Mont, Danzig: „*Über Crotonaldehydkondensation*“.

Kondensationsreaktionen des Crotonaldehyds führen unter oft recht verschiedenen Bedingungen zu weitgehend ähnlichen Produkten, die in jüngerer Zeit von Bernhauer, Fischer, Kuhn sowie Langenbeck und deren Mitarbeitern untersucht wurden. Die Schwierigkeit der Deutung des Reaktionsverlaufs liegt einerseits darin begründet, daß die Reaktion oft so schnell vor sich geht und sich daher Zwischenprodukte nicht isolieren lassen, andererseits entstehen meist erhebliche Mengen höher kondensierter, noch nicht identifizierter Stoffe in Form von Schmieren, so daß kaum eine Ausbeute eines Versuches quantitativ reproduzierbar ist. Kondensationsreaktionen, die in Lösung verlaufen, haben den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion zu berücksichtigen. Untersuchungen in dieser Richtung zeigten, daß sowohl ein allgemeiner als auch ein besonderer Einfluß der Lö-

<sup>12)</sup> A. Müller, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 158, 403 [1937].  
<sup>13)</sup> J. Errera, Trans. Faraday Soc. 24, 162 [1928]; B. Piekarz, Physik. Z. 37, 624 [1936].

<sup>14)</sup> Ch. P. Smyth u. W. O. Baker, J. chem. Physics 5, 666 [1937].  
<sup>15)</sup> C. Stüber, diese Ztschr. 51, 177 [1938].

<sup>16)</sup> Ebenda 49, 243 [1936].

sungsmittel erkennbar ist. So unterscheiden sich grundsätzlich Lösungsmittel wie Alkohole, Pyridin, Eisessig u. a., also Lösungsmittel mit reaktionsfähigen Gruppen, von Lösungsmitteln ohne solche Gruppen, wie Äther, Dioxan, Benzol, Chloroform. Die erste Gruppe bewirkte lediglich eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, eine Verzögerung, in manchen Fällen auch eine Beschleunigung der Kondensation zu höher molekularen Produkten, entsprechend ihrer Konzentration, ihrem Molekulargewicht und ihrer Konstitution. In Lösungsmitteln der zweiten Gruppe tritt bei der Kondensation des Crotonaldehyds unter dem katalytischen Einfluß von Piperidinacetat eine Grenzkonzentration des Crotonaldehyds in dem Lösungsmittel auf, unterhalb derer unter sonst gleichen Bedingungen keine Kondensation zu höher molekularen Produkten stattfindet. Die Deutung dieses Befundes wurde im Zusammenhang mit den Reaktionsformen des Crotonaldehyds diskutiert. Auch die cis-Form des Crotonaldehyds läßt sich zur Reaktion bringen. Schließlich läßt sich auch die Enolform als Divinylalkohol in Reaktionen wahrscheinlich machen.

Vorsitzender: U. Hofmann, Rostock.

K. F. Jahr, Greifswald: „Über Peroxywolframsäuren und Peroxymolybdänsäuren.“

Vortr. berichtet über die Entstehungsweise der Tetraperoxy-monowolframsäure (-molybdänsäure),  $H_4[WO_8]$  und  $H_4[MoO_8]$ , sowie der Hydrogendifperoxy-monowolframsäure (-molybdänsäure),  $H_2[HWO_8]$  und  $H_2[HMnO_8]$ , in wässriger Lösung und erörtert die Bedeutung dieser Verbindungen für den Ablauf einiger charakteristischer Vorgänge der homogenen Katalyse bzw. Reaktionslenkung in Lösungen<sup>1)</sup>.

H. Hartmann, Breslau: „Über die Produkte des thermischen Abbaus von Bariumamid.“

In Verfolg der früheren Untersuchungen über den thermischen Zerfall von Erdalkaliamiden wurde das Verhalten von Bariumamid bei erhöhter Temperatur (etwa von 400° bis 550°) untersucht. Wie bei der Zersetzung des Strontiumamids entstehen verschiedene Produkte, je nachdem man den Abbau bei Atmosphärendruck oder wenig darüber oder im Hochvakuum vor sich gehen läßt. Im ersten Falle entsteht citronengelbes, äußerst feuchtigkeitsempfindliches Bariumimid, welches schon mit H. J. Fröhlich erhalten werden konnte. Seine Dichte konnte pyknometrisch zu  $D_4^0 = 4,92$  bestimmt werden. Bei der Zersetzung im Hochvakuum werden zwischen 460° und 470° kastanienbraune Produkte gebildet, welche bei der Umsetzung mit verd. Salzsäure freien Stickstoff abgeben. In Anlehnung an die beim Strontium gefundenen Eigenschaften des Pernitrides wird die Stickstoffabgabe auf die Gegenwart von Bariumpernitrid zurückgeführt und aus der Menge ein Gehalt des Abbauproduktes an Pernitrid von rund 32% berechnet. Wie sowohl aus der Analyse, als auch aus dem Debye-Scherrer-Diagramm geschlossen werden muß, entsteht neben dem Pernitrid Bariumimid.

Die oberhalb 470° gebildeten Zersetzungprodukte geben bei der Reaktion mit verd. Salzsäure keinen freien Stickstoff mehr, dafür aber freien Wasserstoff. Das nunmehr fast schwarze Produkt ist neben Nitrid, Imid und Hydrid.

Übereinstimmend aus mehreren Versuchen berechnet sich das molare Verhältnis unterhalb 470° Imid:Pernitrid = 6:1 bzw. Imid:Hydrid = 2:1 oberhalb dieser Temperatur.

Für den Reaktionsverlauf wurde folgendes Schema angenommen:

1. a)  $3Ba(NH_3)_2 = Ba_3N_4 + 4NH_3$
- b)  $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$
2.  $Ba(NH_3)_2 = BaNH + NH_3$
3.  $Ba_3N_4 + 2H_2 \rightleftharpoons BaH_2 + 2BaNH$   
(nach Dafert u. Miklauš).

Hieraus ist ersichtlich, daß gemäß der oben gefundenen Beziehung zwischen Hydrid und Imid diese beiden Körper stets im Verhältnis  $BaH_2:2BaNH$  auftreten müssen, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Versuches.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 51, 175 [1938], sowie auch Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 894, 903, 1127 [1938].

Die Bildung des Pernitrides kann nur dadurch erfolgen, daß gemäß



mehr Wasserstoff abgegeben wird als Ammoniak.

Es wurde auf verschiedene Weise versucht, diese abgegebenen Gase zu analysieren. Die Verwendung einer Sprengelpumpe führte nur zur Bildung von Imid. Wurden die Gase an A-Kohle adsorbiert, so waren sie mit Fremdgasen unreinigt. Es sollte daher das abgegebene Gas an gegen  $H_2$  und  $N_2$  aktive Erdalkalimetalle gebunden werden. Aber auch hier entstand nur das Imid, da die Bindung der Gase zu träge verlief, so daß das erforderliche hohe Vakuum nicht mehr aufrechtzuerhalten war. Es ist daher zurzeit noch nicht möglich, über den Reaktionsverlauf und damit über die Konstitution des Pernitrides etwas Genaues auszusagen. Versuche, diese zu erklären, sind in Aussicht genommen.

*Aussprache:* Hertel, Danzig: Wir müssen bei Reaktionen im kristallisierten Aggregatzustand, die zur Entwicklung eines Gases führen, grundsätzlich zwei verschiedene Typen des Reaktionsmechanismus unterscheiden: 1. Der Primärvorgang besteht im Übergang des Kristallgitters in eine andere Struktur, die an dem Stoff ärmer ist, der als Gas auftreten kann. Dieser entweicht sekundär. In diesem Fall ist ein scharfes Röntgenogramm zu erwarten. 2. Der Primärvorgang besteht im Abspalten eines Atoms oder einer Atomgruppe, die gasbildend entweichen, der Rückstand kann amorph sein bzw. sekundär ein neues Gitter bilden. Reicht die Temperatur nicht aus, um die Bildung eines neuen Gitters zu ermöglichen, so erhält man kein Röntgenogramm. Man sollte in solchem Fall immer versuchen, durch thermische Nachbehandlung Rekristallisation herbeizuführen.

P. L. Günther, Königsberg (Pr.): „Über die thermische Zersetzung von Oxalaten.“

Erhitzt man Neodymoxalat im Vakuum bei 340°, so wird  $CO$  und  $CO_2$  entwickelt. Unter Berücksichtigung der Sekundärreaktion  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  werden primär pro Mol Oxalat zwei Mol  $CO$  entwickelt. Diese beiden Mole  $CO$  werden aus derselben Oxalatgruppe abgespalten, und das führt zur Bildung eines Peroxyd-dioxalats. Beim Behandeln dieses Peroxyds mit Säuren wird primär atomarer Sauerstoff frei, der zum Teil noch vorhandene Oxalatgruppen zu  $CO_2$  und den fein verteilten sehr reaktionsfähigen Kohlenstoff zu  $CO$ , und  $CO$  oxydiert, zum Teil frei entweicht. In der Lösung kann mit Titansulfat Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Peroxyd-dioxalat beträgt 100%. Bei Na-, Ca-, Ba- und Thoriumoxalat konnte die Bildung von Peroxyd qualitativ festgestellt werden.

*Aussprache:* Haul, Berlin: Die Darstellung solcher wahrscheinlich sehr feinteiliger und gleichzeitiger Kohlenstoffsole wäre sehr interessant. Die Frage, ob eine ultramikroskopische Untersuchung der kolloidalen Lösungen bereits vorgenommen ist, wird vom Vortr. verneint. — U. Hofmann, Rostock, möchte vermuten, daß es sich bei den gelben kolloiden Kohlenstofflösungen mehr um hochmolekulare Kohlenstoffverbindungen handelt als um Sole von elementarem Kohlenstoff, die wohl schwarz wären.

F. Fehér, Dresden: „Raumbeanspruchung und Gitterstruktur der Alkaliperoxyde.“

Es ist notwendig, die vom Vortr. auf Grund von Debye-Lau- und Drehkristallaufnahmen durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung an  $H_2O_2$  durch eine systematische Untersuchung der Alkaliperoxyde zu erweitern. Die röntgenographische Bearbeitung der Dreistoffsysteme Alkaliperoxyd— $H_2O_2$ — $H_2O$  versprach auch in chemischer Hinsicht interessante Ergebnisse, denn über die Existenz dieser Peroxydhydrate findet man in der Literatur z. T. widersprechende Angaben. So wurde die Verbindung  $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$  hergestellt, im Exsiccator über  $P_2O_5$  entwässert, von Zeit zu Zeit eine Debye-Aufnahme hergestellt und eine Dichtebestimmung durchgeführt. Den Verbindungen  $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Li_4O_2 \cdot H_2O_2$  (anders geschrieben  $LiHO_2$ ) und  $Li_2O_2$  entsprachen wohldefinierte Debye-Aufnahmen. Im Zwischengebiet  $Li_2O_2 \cdot H_2O_2$ ,  $3H_2O$  und  $Li_4O_2 \cdot H_2O_2$  verschwinden die Interferenzen, so daß man bei der  $H_2O_2$ -Abgabe eine vorübergehende Zerstörung des Gitters annehmen muß. Im Gebiet zwischen  $Li_2O_2 \cdot H_2O_2$  und  $Li_4O_2$  sind zwei Gitter nebeneinander vorhanden, die Debye-Aufnahme setzt sich additiv aus den Interferenzen der beiden

Grenzverbindungen zusammen. Von den erhaltenen Debye-Aufnahmen konnte die für  $\text{Li}_2\text{O}_2$  mit den Hullschen Kurven beziffert werden. Unter Heranziehung der Dichte  $D_{\text{Li}_2\text{O}_2} = 2,14$  wurde folgende tetragonale Zelle gefunden

$$a = 5,48, c = 7,74, Z = 8$$

Für  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ergab sich auf die gleiche Art:  $D_{\text{Na}_2\text{O}_2} = 2,47$ ,

$$a = 6,65, c = 9,91, Z = 8$$

Intensitätsbetrachtungen und die Erörterungen über die Raumbeanspruchung der einzelnen Atome ergaben, daß der Sauerstoffabstand in der Reihenfolge Erdalkaliperoxyd-Alkaliperoxyd- $\text{H}_2\text{O}_2$  zunimmt. Der Strukturtyp der Alkaliperoxyde zeigt wahrscheinlich eine gewisse Ähnlichkeit mit dem bei den Mercurohalogeniden gefundenen.

*Aussprache:* Hückel, Breslau: Der Abstand der peroxydischen Sauerstoffatome erscheint mit 1,7 Å bemerkenswert groß. Die Sauerstoffatome befinden sich da in einer Entfernung, die dem Abstand B-B in  $\text{B}_2\text{H}_6$  (1,86 Å) ungefähr entspricht. Aus der Ähnlichkeit des Abstandes könnte man auf eine Ähnlichkeit des Bindungszustandes schließen. In  $\text{H}_2\text{O}_2$  wäre danach die O—O-Bindung nicht einer N—N-Bindung im Hydrazin oder einer C—C-Bindung vergleichbar. Es ist sehr erfreulich, daß der Abstand O—O im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gitter so sicher feststeht. Ein Vergleich mit dem O—O-Abstand in organischen Peroxyden wäre interessant. — Vortr.: Trotz der Ähnlichkeit des B—B-Abstandes mit dem O—O-Abstand sind die Strukturen von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht gleich. Die Heranziehung der organischen Peroxyde stößt wegen der Explosionsgefahren bei der Handhabung dieser Stoffe auf große Schwierigkeiten. Ein Vergleich wäre auch nach meiner Ansicht nicht nur kristallographisch, sondern auch ramanspektroskopisch interessant. — Auf die Frage von Helferich, ob im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Kristall jede Andeutung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls verloren sei, antwortet Vortr., daß die Frage, ob im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Kristall die Moleküle als solche einzeln erhalten sind, identisch sei mit der Frage nach dem Ort der H-Atome (Protonen). Experimentell sichergestellt ist nur, daß die jeweilige Zusammengehörigkeit zweier O-Atome sicher zu erkennen ist. Die O—O-Gruppen sind also im Gitter als erkennbare Einheiten vorhanden. Die Lage der H-Atome kann man durch Röntgenaufnahmen nicht ermitteln. Man kann nur unter Heranziehung von analogen Fällen und anderer Gesichtspunkte die einzelnen Möglichkeiten diskutieren. Wahrscheinlich sind die einzelnen Protonen gleichzeitig mehreren O-Atomen koordiniert und sitzen, statistisch genommen, im Mittelpunkt eines aus O-Atomen gebildeten Tetraeders. Bezuglich des ganzen Moleküls, also die H-Atome inbegriffen, muß man sagen, daß die Moleküle im Gitter nicht mehr einzeln zu erkennen sind.

#### A. Helms, Danzig: „Die Struktur der Alkalitetroxyde.“

Linus Pauling hat die Frage gestellt, ob dem Kaliumtetroxyd die Formel  $\text{KO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{O}_4$  zukäme. Da das  $\text{O}_4^{2-}$ -Ion ebenso wie das gleichgebaute  $\text{NO}_3^-$ -Molekül paramagnetisch ist, müßte auch  $\text{KO}_4$  paramagnetisch sein. Die von Neumann angestellten Versuche zeigten, daß das Peroxyd paramagnetisch ist; damit wurde für Kaliumtetroxyd die Formel  $\text{KO}_4$  als bewiesen angesehen. Klemm und Sodomann bemerkten aber, daß auch die Formel  $\text{K}_2\text{O}_4$  zu einem Paramagnetismus führen kann. Wenn man nämlich  $\text{O}_4^{2-}$  als Anlagerung von  $\text{O}_2$  an das  $\text{O}_4^{2-}$ -Ion auffaßt, so könnte sich der Paramagnetismus des  $\text{O}_4^{2-}$ -Moleküls im  $\text{K}_2\text{O}_4$  wiederfinden. Die experimentell ermittelten Werte ließen sich auch mit dieser Auffassung in Einklang bringen.

Eine Entscheidung mußte also auf anderem Wege gesucht werden. Die russischen Forscher Kolow und Kassatochkin haben auf Grund von Debye-Scherrer-Aufnahmen gefunden, daß Kaliumperoxyd im  $\text{CaC}_2$ -Typ kristallisiert. Diese Angaben wurden nachgeprüft und bestätigt. Um aber die grundsätzlich bei Debye-Scherrer-Aufnahmen bestehenden Schwierigkeiten für eine eindeutige Auswertung zu verringern, wurden auch Caesium- und Rubidiumtetroxyd untersucht. Auch hier stehen die Debye-Aufnahmen mit der Annahme von  $\text{CaC}_2$ -Typ im besten Einklang.

Danach ist ziemlich sicher, daß in diesen Peroxyden ein  $\text{O}_4^{2-}$ -Ion vorliegt, daß es sich also wirklich um  $\text{MO}_4$  handelt. Die Dimensionen des Gitters sind:

	a	c
$\text{KO}_4$	5,70	6,72
$\text{RbO}_4$	5,98	7,00
$\text{CsO}_4$	6,25	7,25

Nach den Gitterdimensionen stellt das  $\text{O}_4^{2-}$  ein Rotationsellipsoid mit der halben kleinen Achse 1,50 Å und der halben

großen Achse 2,00 Å dar. Im raumchemischen Sinne nach W. Biltz ergibt sich für das  $\text{O}_4^{2-}$ -Ion eine Raumbeanspruchung von 16  $\text{cm}^3$ .

*Aussprache:* Fehér, Dresden: Es ist bemerkenswert, daß die Struktur des  $\text{KHC}_2$  genau die gleiche ist wie die von  $\text{CoC}_2$ ,  $\text{BoO}_2$ ,  $\text{KO}_2$  usw., also als wenn die Protonen gar nicht vorhanden wären. Die Lage der Wasserstoffatome ist hier auch nicht festzulegen. Sie sind sicherlich statistisch auf die Sauerstoffatome verteilt.

P. W. Schenk, Königsberg: „Über Schwefelmonoxid“<sup>18)</sup>.

Schwefelmonoxid zeigt im U. V. ein Absorptionsspektrum, das H. Cordes kürzlich einem metastabilen  $\text{S}_2$ -Gas zugeordnet hat. Zur Klärung der Diskrepanz zwischen den chemischen Befunden, die das SO als solches eindeutig identifiziert haben, und dem spektroskopischen Befund wurden Bestimmungen des Molgew. sowie der Kontraktion beim völligen Zerfall in festen Schwefel und SO, nach der Gleichung  $2\text{SO} = \text{S}_{\text{fest}} + \text{SO}_2$  ausgeführt. Besteht das Gas aus reinem SO, so müssen ein Molgew. von 48 und eine Kontraktion von 2 Vol. auf 1 Vol. gefunden werden. Besteht das Gas aus einem stöchiometrischen Gemisch von  $\text{S}_2 + 2\text{SO}_2$ , so müssen ein Molgew. von 64 und eine Kontraktion von 3 Vol. auf 2 Vol. gefunden werden. Letzteres ist der Fall. Es ergibt sich also, daß SO ein relativ kurzlebiges Gas ist, das ziemlich rasch in das metastabile  $\text{S}_2$ -Gas und  $\text{SO}_2$  zerfällt. Dieses Gemisch ist relativ lange haltbar (1–2 Tage) und hat die stöchiometrische Zusammensetzung des SO, aus dem es entstanden ist. Arbeitet man dagegen mit strömendem SO und läßt, wie es etwa bei der Synthese des  $\text{SOCl}_2$  aus  $\text{SO} + \text{Cl}_2$  durchgeführt wurde, das Zusatzgas unmittelbar nach der Entstehung auf das SO einwirken, so erhält man die Reaktionen des SO, da dann noch genügende Mengen an unzergänglichem SO vorhanden sind. Versuche, das metastabile  $\text{S}_2$ -Gas auf anderem Wege außer durch den Zerfall von Schwefelmonoxid zu erhalten, sind bisher erfolglos geblieben.

*Aussprache:* Klemm, Danzig: Kann man nicht das SO-Spektrum direkt hinter der Entstehungsstelle erhalten? — Vortr.: Solche Versuche sind bisher vergeblich gewesen.

Sonntag, den 3. Juli.

Vorsitzender: Bauer, Leipzig.

#### H. Carlsohn, Leipzig: „Über den Einfluß organischer Basen auf die Farbe komplexer Metall-Rhodanide.“

Vortr. berichtet zunächst über Darstellung und Verhalten von Verbindungen aus Kupfer(II)-rhodanid und organischen Basen. Ausgehend von dem von Spacu zur Cu-Bestimmung empfohlenen grünen  $\text{Cu}(\text{Pyr})_2(\text{SCN})_4$ , welches sich einerseits durch Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet, andererseits sehr leicht in Chloroform löslich ist und durch Chloroform aus wässr. Phase ausgeschüttelt werden kann, untersuchte Vortr. das Verhalten anderer Kernstickstoffbasen auf Verbindungsbildung mit  $\text{Cu}(\text{SCN})_4$ . Es können 3 Gruppen solcher Komplexverbindungen unterschieden werden, welche sich in bezug auf Löslichkeit in Chloroform und Farbe unterscheiden:

Base	Löslichkeit in Chloroform der komplexen $\text{Cu}(\text{SCN})_4$ -Verbindung		Farbe
	unlöslich	löslich	
Ammoniak			blau
Athanolamin			
Triäthanolamin			
Pyridin			
$\beta$ -Picolin			
2,6-Lutidin			
Chinolin			
Isochinolin			
2-Amino-pyridin			
2,4-Lutidin			
2,4,6-Kollidin			
Kollidincarbonsäure-Ester			
Chinaldin			

Die grünen Salze sind stabiler als die braunschwarzen und können durch Fällen mit Äther aus der Chloroformlösung isoliert werden. Die braunschwarzen werden zwar auch durch Äther abgeschieden. Die erhaltenen Produkte geben aber leicht die Base ab und hinterlassen in Chloroform unlösliches  $\text{Cu}(\text{SCN})_4$ . Die angeführten Verschiedenheiten in

<sup>18)</sup> Vgl. hierzu Cordes, diese Ztschr. 50, 413 [1937].

der Farbe können zur Konstitutionsermittlung und Unterscheidung von organischen Basen herangezogen werden.

Vortr. berichtet weiter über die Salze der Ferrirhodanwasserstoffsäure mit organischen Basen, ihre Herstellung, Farbe und Chloroformlöslichkeit. Aus sauren  $\text{Fe}(\text{SCN})_5$ -haltigen Lösungen lässt sich bei allmählichem Zusatz von Pyridin im pH-Gebiet von etwa 4—5 das gesamte Eisen als Pyridinsalz der Ferrirhodanwasserstoffsäure  $\text{H}_5[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$  ausschütteln. Die Farbe ist sehr intensiv und permanganatähnlich. Die Reaktion ist sehr empfindlich und lässt sich zur Bestimmung kleiner Mengen Eisen anwenden. Die Salze entsprechen den in der Literatur beschriebenen, allerdings in Lösung nur wenig beständigen Alkalosalzen dieser Säure. Eine große Zahl anderer Basen, insbes. Pyridinbasen, verhält sich analog. Ausnahmen bilden die Basen 2,4-Lutidin und 2,4,6-Kollidin, von denen die letztere überhaupt kein Basensalz gibt und auch eine Chloroformlösung des Pyridinsalzes sofort entfärbt. Diese Ergebnisse scheinen in Zusammenhang mit Rhodanierungsvorgängen zu stehen und werden noch näher untersucht.

*Ause sprache:* Klemm, Danzig, fragt nach der Zusammensetzung der Cu-Verbindungen und weist darauf hin, daß hier wie beim  $\text{CuBr}_3$  die tiefe Farbe mit der Unbeständigkeit der Verbindungen zusammenhängen könnte. — *Vortr.:* Die Zusammensetzung der grünen Kupfer-pyridinbase-rhodanide ist  $\text{Cu}(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{ Mol. Base}$ . Die braunschwarzen Verbindungen enthalten die Base nur in lockerer Bindung.

H. Bredereck, Leipzig: „*Berylliumchlorid in organischen Reaktionen*.“

„Die Friedel-Craftsche Reaktion des Aluminiumchlorids gibt das Berylliumchlorid nicht“ heißt es im *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie<sup>10)</sup>). Die Angabe trifft zu, wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wird. Geht man jedoch mit der Temperatur höher, so treten die Reaktionen ein. Vortr. zeigt, welche Reaktionstypen bisher festgestellt werden konnten, mit welchen Ausbeuten sie verlaufen — insbesondere im Vergleich zu entsprechenden Aluminiumchloridsynthesen — welches der allgemeine Reaktionsmechanismus ist (Isolierung von Zwischenverbindungen) und schließlich, daß mit Berylliumchlorid nicht nur Friedel-Craftsche Reaktionen ablaufen, sondern auch ganz allgemein Kondensationsreaktionen, Friesche Verschiebungsreaktionen, Crackreaktionen, Polymerisationsreaktionen.

Es wird der Unterschied der Wirkung von Aluminiumchlorid und Berylliumchlorid gezeigt, der auch theoretisch erwartet werden durfte. Zuletzt äußert Vortr. Vermutungen über evtl. Anwendungsgebiete und die Verwendbarkeitsgrenzen.

*Aus sprache:* Johannsen fragt, welches  $BeCl_2$  verwendet wurde. — Vortr.: Kristallines Präparat der Scheideanstalt. — Klemm, Danzig, regt an, möglichst exakte Untersuchungen über die Zusammensetzung und Beständigkeit der in Frage kommenden Komplexe durchzuführen, da das für die Aufklärung der Prozesse sicherlich von Bedeutung wäre.

H. Siebert, Berlin-Dahlem: „Der Einfluß des Reduktionsproduktes bei der elektrochemischen Reduktion“.

Bei der Reduktion an kleinen Quecksilberkathoden treten unter geeigneten Bedingungen spannungskurven auf. Die Größe des Sättigungsstroms ist durch die Anzahl reduzierbarer Moleküle gegeben, die in einer bestimmten Zeit durch Diffusion und Adsorption an die Oberfläche der Kathode transportiert werden. Schaltet man die Adsorption durch Zugabe einer oberflächenaktiven Substanz aus, so sinkt die Stromstärke bis auf einen Wert, der durch die Diffusion allein bestimmt ist. Eine ähnliche Rolle wie eine solche zugesetzte Substanz spielt das an der Kathode ent-

10) VII. Auflage, Bd. II, 2. Abtlg.,  
S. 537

<sup>20)</sup> Siehe a. Siebert, diese Ztschr. 51, 40 [1938].

stehende Reduktionsprodukt, infolgedessen ist die Konzentrationsabhängigkeit des Sättigungsstroms nicht linear.

Im Verlauf einer Stromspannungskurve kann der Fall eintreten, daß das Reduktionsprodukt zunächst an der Grenzfläche durch den reduzierbaren Stoff verdrängt wird, daß aber bei höherem Kathodenpotential infolge der vergrößerten Reduktionsgeschwindigkeit der umgekehrte Fall eintritt. Die Stromstärke geht dann durch ein Maximum, dessen Höhe durch die Adsorption bestimmt ist, und fällt dann auf einen Wert, der der Diffusion durch eine adsorbierte Schicht des Reduktionsproduktes entspricht. Man kann auf diese Weise ohne zusätzliche Annahmen das Auftreten von Maxima an Stromspannungskurven, wie sie in der Polarographie eine große Rolle spielen, erklären.

*Ausprache:* Neunhoeffer, Breslau, hält die präparative Durcharbeitung der angegebenen Reaktionen für dringend notwendig. — *Vortr.:* Untersuchungen, das Reduktionsprodukt zu fassen, sind beabsichtigt, die Frage, welches Reduktionsprodukt entsteht, ist aber für meine Ausführungen ohne Bedeutung.

A. Lenz, Danzig-Langfuhr: „Die kathodische Reduktion unterhalb des Wasserstoffabcheidungspotentials.“

Es sollte ein Maß für die Reduzierbarkeit organischer Verbindungen und für den induktiven Einfluß von Substituenten gefunden werden. Zu diesem Zwecke wurden Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven in Abhängigkeit von Rührgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration, Art des gelösten Stoffes, Elektrodenmaterial und Lösungsmittel aufgenommen.

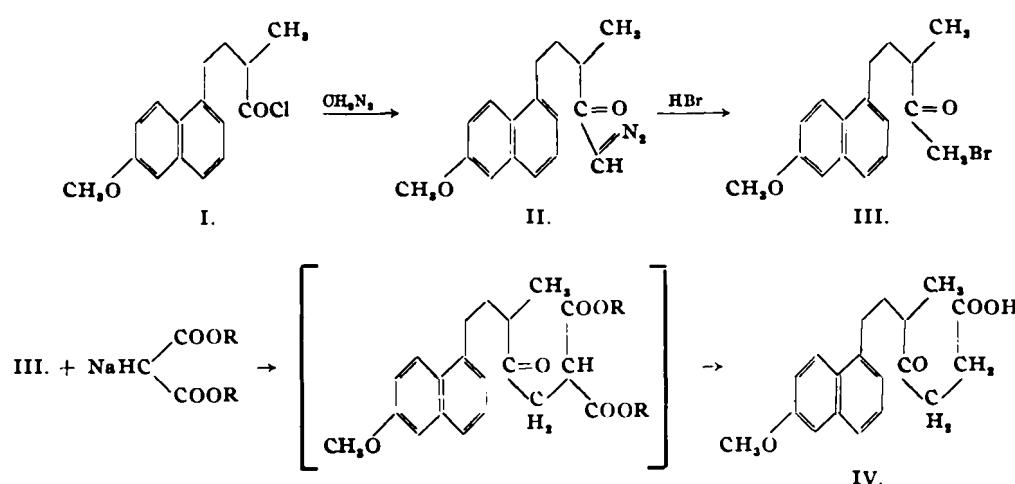
Es ergab sich die Brauchbarkeit dieser Methode für derartige Messungen.

G. Haberland, Breslau: „*Versuche zur Synthese von Stoffen der Cyclopentanophenanthrenreihe.*“

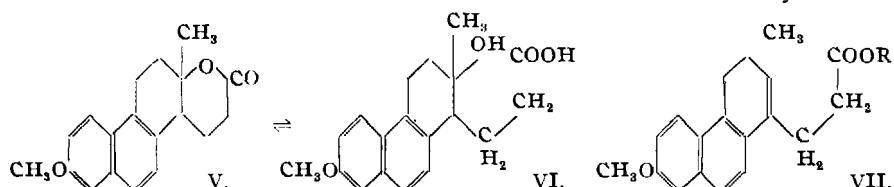
Alle totalsynthetischen Versuche in dieser Gruppe scheiterten bisher in einem Punkte, nämlich dann, wenn es sich darum handelte, die Stoffe dieser Reihe so aufzubauen, wie sie im Organismus aufgefunden werden. In zwei früheren Veröffentlichungen<sup>1)</sup> wurde nun eine Methode beschrieben, die einen aussichtsreichen Weg zur Synthese dieser natürlichen Cyclopentano-phenanthren-Derivate eröffnet. Das Ausgangsmaterial hierzu ist das Methoxytetralon. Durch die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe ist ein Anbau einer Kohlenstoffkette nach den verschiedensten Methoden möglich. Durch Verlängerung der Kette lassen sich dann die interessante Methoxy-naphthyl-buttersäure, ihr  $\alpha$ -Methylderivat und die Ringschlußprodukte beider Säuren, die entsprechenden Methoxy-tetrahydro-phenanthrenketone erhalten.

Eine weitere Verlängerung der Kohlenstoffkette dieser Naphthylbuttersäuren gelang nun unter Zuhilfenahme von Diazomethan. Aus dem Säurechlorid der  $\alpha$ -Methyl-naphthylbuttersäure bildet sich mit Diazomethan das Diazoketon (II), das ins Bromketon (III) übergeführt wurde. Durch eine Malonestersynthese konnte nun eine Kette von insgesamt sieben Kohlenstoffatomen gebaut werden (IV).

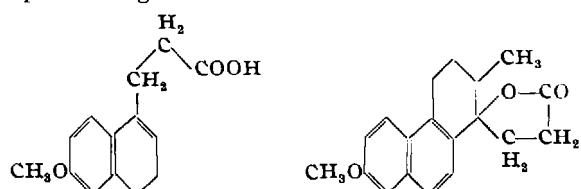
<sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1380 [1936] u. **70**, 169 [1937].



Eine unmittelbare Umwandlung dieser Säure (IV) in ein Cyclopenteno-phenanthren-Derivat gelang nun nicht. Die Säure gibt mit kondensierenden Mitteln ein Lacton (V), dessen Konstitution durch Aufspaltung zur Oxysäure (VI) bewiesen wurde. Um nun stufenweise weiter zu arbeiten, wurde der Ester der Säure (IV) mit starker Schwefelsäure behandelt; dabei entstand der Ester einer Methoxy-dihydro-phenanthren-propionsäure (VII). Der Ester ließ sich glatt verseifen, die zugehörige Säure ließ sich jedoch nicht gewinnen, da sie sofort ein Lacton bildet.



Es wurde nun auch noch versucht, auf einem anderen Wege zu solchen Lactonen zu kommen. Überraschenderweise gelang dies ziemlich glatt durch Kondensation der entsprechenden Ketone mit  $\beta$ -Brompropionester. So wurde aus Methoxy-tetralon und  $\beta$ -Brompropionester die Methoxy-dihydronaphthyl-propionsäure, aus Methoxy-methyl-tetrahydro-phenanthron das Lacton einer Methoxy-methyl-tetrahydro-oxy-phenanthren-propionsäure gewonnen.



Versuche, aus diesen Lactonen tetracyclische Ketone herzustellen, sind im Gange; daher können nähere Mitteilungen zu diesem Problem zurzeit noch nicht gemacht werden.

*Aussprache:* Butenandt, Berlin-Dahlem: Wer die Literatur des Gebietes kennt und weiß, mit welcher Intensität an vielen Forschungsstätten (besonders des Auslandes) unter Einsatz größter Mittel und unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter der Frage nach der Synthese des Steroidskelettes nachgegangen wird, kann dem Vortr. nur herzlich gratulieren zu den schönen Erfolgen, die er im Rahmen der ihm zur Verfügung stehenden Möglichkeiten erzielt hat.

L. Klemm, Danzig: „Über das magnetische Verhalten einiger Elemente.“

Um einige der im Periodischen System vorhandenen Lücken bzw. Unstimmigkeiten hinsichtlich des magnetischen Verhaltens der Elemente aufzuklären, wurden folgende Metalle der Übergangselemente bei  $20^\circ$  und  $-183^\circ$  gemessen: B, Ti, Zr, Th (de Boer, Eindhoven); B (Wolf, Göttingen); Ti, Zr (Kroll, Luxemburg); V (Döring, Freiberg). Die hier gefundenen Atom-Suszeptibilitäten  $\cdot 10^6$  sind die folgenden:

	$T = 290^\circ$	$T = 90^\circ$
B .....	$- 6,5 \pm 0,2$	$- 6,8 \pm 0,2$
Ti .....	$+ 150 \pm 8$	$+ 141 \pm 8$
Zr .....	$+ 123 \pm 7$	$+ 119 \pm 7$
Th .....	$+ 124 \pm 20$	$+ 150 \pm 20$
V .....	$+ 198 \pm 30$	$+ 198 \pm 30$

Die Fehlerrgrenzen für Th und V sind deshalb so groß angegeben, weil nur je ein Präparat zur Verfügung stand, das nicht ganz eisenfrei war. Der für Zr gefundene Wert stimmt mit unveröffentlichten Messungen von E. Vogt, Marburg, überein. Mit den neuen Werten wird der Gang der Suszeptibilitäten in der vierten bis sechsten Gruppe sehr viel regelmäßiger. Erwünscht ist vor allem eine Untersuchung der Erdalkali-Metalle und der Elemente der dritten Gruppe.

G. Graue, Berlin-Dahlem: „Porenstruktur und Diffusionsvorgänge in festen Substanzen.“<sup>22)</sup>

Die Oberflächenausdehnung wird i. allg. röntgenographisch aus der Teilchengröße ermittelt. Die so ermittelten Werte können aber innerhalb sehr weiter Grenzen falsch sein, und zwar

<sup>22)</sup> Siehe a. Graue u. Riehl, diese Ztschr. 51, 123 [1938].

dadurch, daß in vielen Fällen die Primärteilchen eine Sekundärstruktur besitzen, die dazu führt, daß neben der äußeren Oberfläche auch eine innere Oberfläche wirksam wird, die erhebliche Ausdehnung haben kann. Es wurde deshalb eine Methode entwickelt, die die Untersuchung beliebiger fester Substanzen gestattet und angibt, ob und in welcher Größenordnung in ihnen Poren vorhanden sind. Die Methode beruht darauf, daß neben einer gewöhnlichen Bestimmung des spezifischen Gewichts mit Xylool oder ähnlichen Substanzen als Pyknometerflüssigkeit eine 2. Bestimmung durchgeführt

wird mit Hilfe der radioaktiven Emanation, die im Gegensatz zu den Flüssigkeiten auch in sehr feine Poren einzudringen vermag. Ergeben sich zwischen den beiden Bestimmungen Unterschiede, so kann daraus auf das Volumen und die Art der Poren geschlossen werden. Gleichzeitig mit diesem Verfahren kann das zu untersuchende

System auch mit Hilfe der sog. Hahnschen Emaniermethode auf das Vorhandensein, die Veränderung und die Zugänglichkeit innerer Poren untersucht werden.

Durch Vereinigung dieser beiden Methoden wurde festgestellt, daß ungeglühtes Eisenoxyd bzw. Oxydhydrat von sehr zahlreichen und sehr kleinen Poren durchzogen ist, die beim Übergang in das  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  scheinbar verschwinden. Beim Erhitzen auf Temperaturen über  $400^\circ$ , d. h. den üblichen Bereich als Katalysator, werden aber die scheinbar verschwundenen „atomaren Poren“ wieder zugänglich, und zwar bei steigender Temperatur in steigendem Maße. Es wird der Schluß gezogen, daß die „atomaren Poren“ mit dem Zwischengitterraum, d. h. den unbesetzten Stellen im Gitter, identisch sind. In gleicher Weise wurde auch das Zinksulfid untersucht und dort ebenfalls festgestellt, daß dieses zunächst von sehr zahlreichen, sehr feinen Poren durchzogen ist, die genau wie beim Eisen beim Erhitzen und der Kristallisation unzugänglich werden. Aber auch bei diesem System ist bereits bei einer Temperatur von etwa  $350^\circ$  eine Diffusion im Zwischengitterraum möglich. Es konnte auf diese Weise gezeigt werden, daß die Aktivierung der Zinksulfidphosphore nicht durch Poren, sondern durch Diffusion der aktivierenden Substanz im Zwischengitterraum erfolgt.

Die Untersuchungen haben grundsätzlich gezeigt, daß Diffusionsvorgänge, wie etwa das Eindringen von Gasen bei festen Körpern, z. B. Katalysatoren, ohne die Anwesenheit von makroskopischen Poren mit großer Geschwindigkeit schon bei Temperaturen erfolgen kann, die weit unter dem Schmelzpunkt liegen, wenn nur die Gitterstruktur die Möglichkeit einer Diffusion im Zwischengitterraum zuläßt. Wie orientierende Versuche gezeigt haben, ist das Eindringen von Gasen andernfalls erst in der Nähe des Umwandlungsbzw. des Erweichungspunktes möglich.

*Aussprache:* Günther, Königsberg: Wie wird bei diesen Versuchen der radioaktive Rückstoß berücksichtigt? — Vortr.: Der Rückstoß muß bei quantitativen Messungen berücksichtigt werden, besonders bei der Hahnschen Methode. Die Durchrechnung ergab, daß die Korrektur im vorliegenden Fall bei der Em-Beladung gering ist. — Klemm, Danzig: Die „Löcher“ im ZnS-(bzw. Diamant-)Gitter, von denen Vortr. sprach, bringen vielleicht auch eine Erklärung dafür, daß Ge(Diamant-Gitter) Sb zu einigen Prozent in fester Lösung aufnehmen kann, ohne daß sich die Gitterkonstante ändert. Damit es Platz hat, müßten allerdings in diesem Fall die Sb-Atome zum Ellipsoid deformiert sein.

H. Witzmann, Berlin-Dahlem: „Vergleichende Betrachtungen über die Messung der Porosität von Filtern.“

Es werden zunächst die Methoden zur Bestimmung der Porenweite von Filtern und porösen Materialien sowie die Möglichkeit ihrer Anwendung besprochen. Rein kolloidchemische Verfahren, welche auf der Siebwirkung von Teilchen definierter Größe beruhen, sind infolge unübersichtlicher Absorptions-, Koagulations- und elektrocäpilarer Vorgänge an der Filteroberfläche auszuschließen. Die zur Errechnung von Porenweiten nach Goppelsvoeder zu bestimmenden maximalen Steighöhen sind wegen der durch die lange Zeitdauer des Aufstiegs bedingten Verdunstung experimentell schwer zu erfassen. Es wird gezeigt, daß das von Lukas ausgearbeitete Verfahren zur Messung der Steiggeschwindigkeit nur dann zu richtigen Werten führt, wenn der Steigversuch stets in bestimmter Richtung zur Filterfaser ausgeführt wird und eine hundert-

prozentige Benetzung der Steigflüssigkeit mit dem Filter vorliegt. Wie weit die Steiggeschwindigkeit von der Oberflächenspannung der Steigflüssigkeit zum Filter abhängt, ersieht man aus dem Verhalten des weichen Filters 589 Weißband (Schleicher & Schüll) beim capillaren Aufstieg gegen Wasser, das wahrscheinlich infolge besonderer Vorbehandlung der Filterfaser zu viel zu großen Steigzeiten führt und nach dem Lukasschen Verfahren als hartes Filter anzusehen wäre.

Die von Bechhold ausgearbeitete Methode der Bestimmung des geringsten Blasendruckes ergibt infolge der bevorzugten Durchlässigkeit der größten Poren i. allg. zu große Porenweiten und ist daher zur Bestimmung des mittleren Porenradius nur wenig geeignet. Auch das vom selben Autor beschriebene Verfahren zur Ermittlung der Wasserdurchlässigkeit ist nur beschränkt brauchbar. Es zeigt sich, daß im Laufe solcher Messungen allmähliches Blockieren und, insbes. bei Papierfiltern, Quellung des Filtermaterials eintritt, so daß die Durchlaufzeiten aufeinanderfolgender Versuche am gleichen Filter stets größere Werte annehmen.

Um solche Quellungserscheinungen auszuschließen, wurde der mittlere Porenradius aus der Luftdurchlässigkeit bestimmt. Es wird eine einfache Apparatur beschrieben, womit man den sich jeweils ergebenden Filterwiderstand in Abhängigkeit von der durch das Filter gestromten Gasmenge zwischen 10 l/min und 50 l/min mißt. Durch den gradlinigen Anstieg der so erhaltenen Q/p-Kurve geht hervor, daß sich die Strömung im laminaren Gebiet vollzieht. Bei mehreren übereinander liegenden Filtern konnte ein additives Verhalten des gemessenen Filterwiderstandes nachgewiesen werden, wobei die gradlinige Abhängigkeit der Q/p-Kurve erhalten blieb. Zur Berechnung des mittleren Porenradius wurde die von Manegold aus

dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz abgeleitete Beziehung:

$$r = \sqrt{8 \cdot D \cdot d \cdot \eta_{\text{We}}^{-1}} \text{ benutzt;}$$

D = Durchlässigkeit, berechnet nach

$D = \frac{Q}{p \cdot t \cdot F}$ , worin Q die durch das Filter gestromte Gasmenge in  $\text{cm}^3$ , p den sich ergebenden Druck in  $\text{cm H}_2\text{O}$ , F die wirksame Filterfläche in  $\text{cm}^2$ ; ferner  $\eta$  die Zähigkeit der Luft im  $\text{cm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ -System und We das effektive Hohlraumvolumen bezeichnet, das sich aus dem Produkt des gefundenen Hohlraumvolumens mit einem von Manegold errechneten Strukturfaktor ergibt.

Es konnten nach dieser Methode brauchbare Werte für die mittleren Porenradien der von Schleicher & Schüll angefertigten Papierfilter sowie von Jenaer Glasfritten (Schott u. Gen.) und Filtersteinen verschiedenster Firmen ermittelt werden.

H. Schütza, Berlin-Dahlem: „Über Gleichgewichte zwischen  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  und Metallhalogenidschmelzen.“

Bei der Untersuchung des Gleichgewichts  $\text{MeCl}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{MeBr}_2 + \text{Cl}_2$  ist zu beachten, daß die gasförmige Phase nicht nur freies  $\text{Br}_2$  und  $\text{Cl}_2$ , sondern auch  $\text{BrCl}$  zu erheblichem Prozentsatz enthält. Durch Absorption der Gasphase in Alkalilauge und Analyse lassen sich die wahren Halogenpartialdrucke nicht fassen, da  $\text{BrCl}$  leicht zerfällt. Durch Kombination zweier Versuche mit verschiedenen mol-prozentischen Zusammensetzungen der flüssigen Phase ist es jedoch möglich, sämtliche Partialdrucke zu berechnen. Es wurden bei 500° und 800° die Gleichgewichte mit den Halogeniden von Na, Ag, Pb und Cd bestimmt sowie die Dissoziationskonstante des  $\text{BrCl}$  bei diesen Temperaturen ermittelt und in Übereinstimmung mit den bei 25° auf optischem Wege erhaltenen Werten gefunden.

## NEUE BUCHER

**Die Alchemie im Mittelalter.** Von Dr. W. Ganzenmüller. 240 S., 9 Abb. Verlag der Bonifacius-Druckerei, Paderborn 1938. Kart. RM. 3,90, geb. RM. 4,80.

Der Verfasser, der Fachwelt durch eine Reihe von trefflichen Untersuchungen zur Geschichte chemisch-technischer Probleme bekannt, hat mit seinem Buch einem seit Jahren bestehenden Mangel abgeholfen. Während in der englisch sprechenden Welt in den letzten Jahrzehnten immer wieder neue Darstellungen der Alchemiegeschichte herausgekommen sind, hatte sich in Deutschland seit dem Erscheinen von E. von Lippmanns grundlegendem Werk Entstehung und Ausbreitung der Alchemie (1919) niemand mehr an die Aufgabe gewagt, die Geschichte der Alchemie auf Grund der inzwischen fortgeschrittenen Forschung für einen weiteren Leserkreis darzustellen. Ganzenmüllers Werk füllt diese Lücke jetzt in einer Weise aus, die nicht nur bei Fachchemikern, sondern bei allen für die Geschichte der mittelalterlichen Wissenschaft interessierten Lesern Beifall finden wird. Es zeugt nicht nur von gründlichstem Studium und voller Beherrschung des Themas, sondern ist auch in einer so anmutigen Form geschrieben, daß es bis zur letzten Seite zu fesseln vermag. Der Stoff ist so geordnet, daß nach einigen einleitenden Kapiteln und einer Übersicht über das alchemistische Schrifttum zuerst die Stellung des Alchemisten in der mittelalterlichen Gesellschaft und der Bildungsgang des Alchemisten, dann die alchemistische Theorie und Praxis und schließlich „Alchemie und Religion“ behandelt wird. J. Ruska. [BB. 77.]

**Schicksal einer Goetheschrift. Druckgeschichtliche Funde zur Farbenlehre.** Von Günther Schmid. Werkstätten der Stadt Halle, Burg Giebichenstein. 1937. Preis geh. RM. 2,50.

Goethes Farbenlehre ist in zwei umfangreichen Oktavbändchen und einem dünnen Quartheft gedruckt worden, das aus Bildtafeln und Begleittext besteht. G. Schmid ist der Herstellungs- und Verlagsgeschichte dieses Quartheftes nachgegangen und hat dabei festgestellt, daß in einem Wiener Verlag vom Jahre 1810 an Goethes Werke bis zum 26. Band (1817) in einem unberechtigten Nachdruck herausgegeben wurden (Österreich erteilte damals grundsätzlich kein Privileg

gegen Nachdruck!). Erst nach langem Bemühen war es seinerzeit Goethe — als einzigen deutschen Klassiker und hauptsächlich auf Grund einer Fürsprache Metternichs — gelungen, das Privileg für die letzte Ausgabe seiner Werke zu erhalten. Wie der Verfasser nachweisen konnte, weist nun das nachgedruckte Quartheft eine Menge Druckfehler und Abweichungen, z. T. sinnentstellender Art, gegenüber der Cottaschen Ausgabe auf, deren Herstellung und Ausgabe Goethe sorgfältig überwacht hatte. Unglücklicherweise haben spätere Ausgaben, vor allem die Hempelsche Ausgabe von 1878 und die angeblich vorbildliche Sophien-Ausgabe von Weimar, sich den unberechtigten Wiener Nachdruck zur Vorlage genommen, so daß diese „gereinigten“ Ausgaben uns Goethes wichtigstes naturwissenschaftliches Werk keineswegs einwandfrei überliefern! Gewiß keine weltbewegende Angelegenheit, aber immerhin ein auch den Naturwissenschaftler angehender Fund, der um so bemerkenswerter ist, als er bisher den emsigen Goethe-Forschern entgangen ist. G. Bugge. [BB. 75.]

**Das Leben und Wirken des Nikolaus Kopernikus, genannt Coppernicus.** Von E. Zinner. Deutsches Museum: Abhandlungen und Berichte, 9. Jahrg., Heft 6. VDI-Verlag, Berlin 1937. Preis geh. RM. 0,90.

Die kleine, mit Bildern versehene Schrift gibt einen anschaulichen Bericht vom Leben und Werk des großen Astronomen, der nach Abstammung und Denkweise kein Pole, sondern ein Deutscher war. G. Bugge. [BB. 76.]

**Gerbereichemisches Taschenbuch.** Herausgegeben von der Vereinigung Akademischer Gerbereichemiker Darmstadt (Vagda). 4. Auflage, 367 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1938. Preis geb. RM. 10,—.

Die Tatsache, daß das „Vagda-Taschenbuch“ in 10 Jahren bereits die 4. Auflage erlebt, obwohl es eigentlich nur für den verhältnismäßig beschränkten Kreis der Gerbereichemiker und -techniker bestimmt ist, gibt den besten Beweis, wie es seine Aufgabe, „allen Gerbereichemikern ein nützlicher Berater bei den Laboratoriumsarbeiten und der Betriebskontrolle zu sein“, auf das Beste erfüllt. Unter Mitarbeit erfahrener Fachleute haben die Herren Prof. Kuntzel, Dr. Rieß und Dr. Wolf vom Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt in Überarbeitung der früheren Auflagen das Gerbereichemische Taschenbuch in seiner 4. Auflage von