

Nach diesen Erfolgen sind wir dazu übergegangen, nach Durchbrechung von drei übereinanderliegenden Decken im Physikalisch-Chemischen Institut München eine Trennvorrichtung in dem so geschaffenen 14 m hohen Raum aufzustellen, mit der eine weitgehende Trennung der Chlorisotopen möglich geworden ist. Dazu wurde Chlorwasserstoff verwendet; die besten Daten sind bisher die Anreicherung des leichten Chlorisotops Cl^{35} auf einen Gehalt von 96%, die des schweren Cl^{37} auf einen Gehalt von 90%, was Atomgewichten von 35,06

und 36,80 entspricht. Das normale Atomgewicht des Chlors beträgt 35,46.

Zurzeit sind wir mit Versuchen zur Anreicherung der schweren C- und O-Isotope beschäftigt. Doch dürfte das Verfahren auch zur Trennung isomerer Gemische organischer Dämpfe verwendbar sein. Es muß allerdings betont werden, daß noch sehr viel Entwicklungsarbeit zu leisten ist, bevor die neue Methode zur allgemeinen laboratoriumsmäßigen Anwendung zur Verfügung steht.

GAUTAGUNG DER SÜDWESTDEUTSCHEN CHEMIEDOZENTEN.

Donnerstag, den 22., und Freitag, den 23. September.

W. Feitknecht, Bern: „*Topochemische Umsetzungen laminardisperser Hydroxyde und basischer Salze.*“

Eine Reihe von Hydroxyden zweiwertiger Metalle besitzt ein Schichtengitter vom C6-Typ. Einige von ihnen treten für sich oder in Verbindung mit einem anderen Hydroxyd in einer weiteren, der α -Form auf, bei der Schichten vom Bau des normalen unterteilt sind von Schichten von amorphem Hydroxyd. Die basischen Salze der gleichen Metalle besitzen häufig ein Schichtengitter, ähnlich wie die normalen Hydroxyde, doch ist ein Teil der Hydroxylionen nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten durch andere Anionen ersetzt. Nebst dem können sie auch ein „Doppelschichtengitter“ besitzen wie die α -Hydroxyde, wobei dann die Zwischenschichten aus Salz bzw. basischem Salz bestehen. Bei beiden Strukturarten bilden sich leicht Formen, die stark blättrig aufgeteilt sind.

Topochemische Umsetzungen derartiger laminardisperser Stoffe können so erfolgen, daß sich die Reaktion in einer äußerst dünnen Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche oder in den Poren des Ausgangsmaterials abspielt. Es sind dabei die gleichen Faktoren maßgebend wie bei topochemischen Umsetzungen anderer disperser Stoffe, und es gelingt unter Umständen auf diese Weise, besondere Formen von Hydroxyden und basischen Salzen zu erhalten.

Neben diesen „zweiphasig“ verlaufenden Umsetzungen sind auch solche beobachtet, bei denen der Übergang vom Anfangs- zum Endprodukt ohne unvermitteltes Auftreten einer neuen Phase, also „einphasig“, erfolgt. In diesem Falle verschieben sich die Gitterbausteine mit fortschreitender Reaktion ganz allmählich. Die Möglichkeit solcher kontinuierlicher Veränderungen des Gitters steht in engem Zusammenhang mit dem laminaren Bau der so reagierenden Stoffe. Einige derartige Reaktionen, so die Reaktion des blauen Kobalthydroxyds und der grünen basischen Kobaltsalze, werden auch quantitativ untersucht.

Aussprache: Baur, Zürich: Warum soll für laminardisperse Phasen die Entscheidung zwischen Verbindung und Lösung auf Grund der Phasentheorie versagen? — Vortr.: Die Verhältnisse sind die gleichen wie bei intermetallischen Verbindungen. Die Auffassung steht nicht im Gegensatz zur Phasenlehre, die Phasenlehre reicht aber nicht aus, sämtliche basischen Salze zu erfassen. — Lieser, Halle, fragt, ob der Oxydationsverlauf beim $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ähnlich zu denken sei wie beim $\text{Co}(\text{OH})_2$, und ob es sich beim Schützen des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit Zuckern um eine chemische Verbindung, eine Additionsverbindung, handelt analog den bei $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Zuckern nachgewiesenen Verhältnissen. — Vortr.: Zucker sind nur an der Oberfläche der Teilchen, hier aber möglicherweise durch Nebenvalenzkräfte, gebunden, als Adsorptionsverbindung. Es ließe sich nur experimentell entscheiden, ob die Oxydation beim $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ähnlich verläuft wie beim $\alpha\text{-Cu}(\text{OH})_2$. — Die Frage von Jander, Frankfurt a. M., nach der Hydratation des MgO beantwortet Vortr.: Daß MgO direkt in Lösung geht, folgt aus der viel größeren Löslichkeit des MgO als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in MgCl_2 -Lösung. Der Austritt der Mg^{++} - und O^{--} -Ionen aus dem Gitter ist mit einer Hydratation verknüpft, doch findet Ausscheidung des festen Hydroxyds erst nachträglich statt. — Fricke, Stuttgart: Die Untersuchungen des Vortr. zeigen, welche großen neuen Variationsmöglichkeiten man ganz allgemein für die Herstellung anorganischer Verbindungen erhält, wenn man bei topochemischen Reaktionen nicht nur Zusammensetzung und Kristallart, sondern auch den „physikalischen“ Zustand (Teilchengröße, Gitterstörungen usw.) der Ausgangsmaterialien und die Reaktionsart bewußt variiert. Ist versucht worden, aus der Breite der hkl-Interferenzen (hko und ool fallen hier dafür aus) die mittlere Dicke der einzelnen Schichten zu berechnen? Wenn diese Dicke sehr gering ist, dürften hkl-Interferenzen gar nicht auftreten. — Vortr.: Die Linienverbreiterungen

sind noch nicht quantitativ ausgewertet; die Untersuchung wurde vorläufig mehr in die Breite als in die Tiefe ausgedehnt.

H. Nowotny, Karlsruhe: „*Über Schillerschichten in Eisenoxydsolen.*“

Wie Zocher zum ersten Male fand, bilden sich in Eisenoxydsolen, die aus scheibenförmigen Teilchen bestehen, sog. Schillerschichten, in denen zwischen den Lamellen aus $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit) das Dispersionsmedium regelmäßig eingelagert ist, wobei die Abstände in der Größenordnung der optischen Wellenlänge liegen. Läßt man die Hydrolyse von FeCl_3 in der Wärme bzw. unter Bestrahlung ablaufen, so wird die Entwicklung von Schillerschichten stark beschleunigt. Die so entstehenden Schillerschichten enthalten nicht Goethit, sondern $\beta\text{-FeOOH}$. Dieses ist metastabil und wird nur in Chlorionenhaltigem Milieu angetroffen, während es sonst nur in laminardispersen Zustand auftritt. Es handelt sich, wie röntgenographische Untersuchungen ergeben haben, um das sog. amorphe Eisenoxydhydrat, das demnach sehr feinverteiltes $\beta\text{-FeOOH}$ ist. Die Elementarzelle von $\beta\text{-FeOOH}$, die neu bestimmt wurde, zeigt den engen Zusammenhang mit dem Gitter von $\alpha\text{-FeOOH}$, in das es sich mit der Zeit umwandelt. Die Faserstruktur in den $\beta\text{-FeOOH}$ -Schillerschichten ist sehr ausgeprägt und parallel zur c-Achse orientiert. Die (001)-Ebene ist wie bei den Goethit-Schillerschichten sehr intensiv (Begrenzungsebene der blättchenförmigen Teilchen). Vollkommen eingetrocknete Schillerschichten zeigten neben $\beta\text{-FeOOH}$ auch etwas Goethit, welcher die gleiche Orientierung (c-Achse = Faserachse) aufweist.

W. H. Albrecht, Dresden: „*Magnetische Messungen als Hilfsmittel zur Kennzeichnung von Eisen(III)-oxydhydraten.*“

Bei früheren Untersuchungen wurde eine Systematik der Oxydhydrate des 3wertigen Eisens auf Grund der magnetischen Eigenschaften aufgestellt. Da seinerzeit die Präparate nur bei Zimmertemperatur gemessen worden waren, schien es wünschenswert, die typischen Vertreter genauer zu messen und die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur zu untersuchen. Es wurde gefunden, daß die beiden kristallisierten Monohydrate sich charakteristisch von den roten Oxydhydraten unterscheiden. Die letzteren zeigen in frisch gefälltem Zustand den Magnetismus des 3wertigen Eisenions, während bei den kristallisierten Monohydraten die Änderung der Suszeptibilität mit der Temperatur weitgehend herabgesetzt ist. Die Ergebnisse werden verglichen mit solchen, die an Oxydhydraten von Mangan, Chrom und Nickel erhalten wurden, und ihre Bedeutung für die Diskussion der Struktur der Oxydhydrate besprochen.

Aussprache: Jander, Frankfurt a. M.: Die zuletzt entwickelten Anschauungen stimmen ungefähr überein mit denen von G. Jander, Greifswald, nach denen die in wäßriger Lösung beim Übergang vom sauren ins basische Gebiet auftretenden Aggregationen auch teilweise das Altern der Oxydhydrate hervorrufen, wobei also Ionenbindungen in homöopolare übergehen.

C. Schöpf, Darmstadt: „*Über die Alkaloide im Gift des Feuer- und Alpensalamanders*“¹⁾.

Neben dem Hauptalkaloid Samandarin $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$, das 60–67% der Gesamtalkaloide ausmacht²⁾, kommt im Gift

¹⁾ Nach Versuchen von K. Koch.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 514, 69 [1934].

des Feuer- und Alpensalamanders noch Samandaron, das dem Samandarin entsprechende Keton, zu 17–20% und in geringer Menge, zu etwa 3–4% der Gesamtalkaloide, eine Base $C_{21}H_{31}O_3N$ vor, für die der Name Samandaridin vorgeschlagen wird. Samandaridin ist eine gesättigte sekundäre Base. Zwei der Sauerstoffatome liegen als Lactongruppe vor, das dritte dürfte als Äthersauerstoff vorliegen. Samandaridin besitzt wie Samandarin drei hydrierte Kohlenstoffringe. Es zeigt die für Samandarin charakteristische Blaufärbung mit konz. Salzsäure in Gegenwart von Luftsauerstoff nicht.

Im Samandarin hat sich die gegenseitige Lage des ringförmig gebundenen sekundären Stickstoffs, des Äthersauerstoffatoms und des alkoholischen Hydroxyls aufklären lassen. Das durch Hofmannschen Abbau entstehende *des*-N-Dimethylsamandarin ist ein Enoläther; Stickstoff und Äthersauerstoffatom müssen also im Samandarin an benachbarten Kohlenstoffatomen angreifen. Bei der Hydrolyse der *des*-Base mit Säuren entsteht das Oxydihydro-*des*-N-dimethylsamandarin, in dem die durch die Hydrolyse des Enoläthers entstandene Ketogruppe durch Darstellung eines Oxims und Semicarbazons nachgewiesen werden konnte. Das schließlich bei der Chromsäureoxydation erhaltene Samandeson³⁾, das alkalilöslich ist und mit Natriumalkoholat unter Wasseraufnahme in eine Säure übergeht, ist ein 1,3-Diketon. Die Konstitution eines cyclischen 1,2-Diketons, das ebenfalls alkalilöslich sein müßte und die Benzilsäureumlagerung geben könnte, ist ausgeschlossen, da dann das Oxydihydro-*des*-N-dimethylsamandarin ein 1,2-Glykol sein müßte, was wegen der Beständigkeit gegen Bleitetracetat und Überjodsäure nicht der Fall sein kann. Demnach liegt im Samandarin die Atomanordnung $=C-NH-CH-CH-O-CH-CH_2-CHOH$ vor, in der die Punkte hydrierte Fünf- oder Sechsringe bedeuten. Ein naher Zusammenhang der Salamanderalkaloide mit den Sterinen ist aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich.

Aussprache: Ott, Stuttgart: Auf Veranlassung von E. S. Faust, der schon vor Jahrzehnten die wirksamen Giftstoffe des Salamanders bearbeitete, wurden in der Ges. f. Chem. Industrie, Basel, Versuche gemacht, aus den Extrakten Stoffe mit digitalisartigen Wirkungen zu isolieren. Derartige pharmakologische Wirkungen könnten dem Samandaridin zukommen, da es einen Lactonring enthält, der bei den Digitalisalkaloiden bekanntlich der Träger der Herzwirkungen ist, da diese beim Öffnen des Lactonrings verschwinden. — Vortr.: Pharmakologische Prüfungen des Samandaridins wurden bisher aus Materialmangel nicht ausgeführt; das Samandarin besitzt starke Krampfwirkungen (O. Geßner).

C. Schöpf, Darmstadt: „Über die Insektenfarbstoffe der Pteringeruppe“^{1,2)}.

Das Leukopterin $C_{19}H_{17}O_{11}N_{15}$ enthält nach den Untersuchungen von Wieland u. Mitarb. drei Pyrimidinringe, die in der 5-Stellung eine Aminogruppe tragen. Das folgt aus der Bildung eines Triglykol-hexamethyläthers bei der Einwirkung von Chlor in Methanol und aus der Bildung von Glykokoll bei der völligen Hydrolyse mit Salzsäure⁴⁾.

Bei der jetzt von E. Becker durchgeführten Spaltung des Guanopterins $C_{19}H_{20}O_8N_{20}$ konnten neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Ammoniak 2,5 Mol Glykokoll als Hippursäure gefaßt werden, so daß auch im Guanopterin drei in der 5-Stellung durch Stickstoff substituierte Pyrimidinringe anzunehmen sind.

Beim Xanthopterin, für das eine Entscheidung zwischen der wahrscheinlicheren Summenformel $C_{19}H_{18}O_6N_{16}$ und der von Koscharka diskutierten Formel $C_{18}H_{11}O_4N_{11}$ ⁵⁾ durch Molekulargewichtsbestimmung in Ameisensäure nicht herbeigeführt werden konnte, lassen sich bei der völligen Hydrolyse mit Salzsäure nur 1,3 Mol Glykokoll fassen, was auf die Gegenwart von nur zwei Pyrimidinringen hinweist. Beim Abbau mit Chlorat und Salzsäure liefert Xanthopterin Oxalylguanidin $NH_2-C:NH-NH-CO-COOH$, das in gleicher Weise auch

aus dem 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin erhalten wird. Die Ausbeute spricht hier für das Vorliegen von drei Pyrimidinringen. Einer davon könnte in dehydrierter Form vorliegen, so daß er kein Glykokoll bei der Hydrolyse liefert, und zugleich für die Farbe des Xanthopterins verantwortlich sein. Über die chromophore Gruppe des Xanthopterins läßt sich noch nichts Sicheres aussagen; sie wird bei der Oxydation des Xanthopterins immer zuerst angegriffen. Neben Oxalylguanidin läßt sich noch Oxalsäure und Glyoxylsäure fassen. Die Summe der isolierten Spaltstücke mit C_2 -Ketten zeigt, daß mindestens fünfmal eine C_2 -Kette im Xanthopterin vorliegen muß. Das bedeutet, daß in den Teilen des Moleküls, die die wahrscheinlich vorhandenen 3 Pyrimidinringe verknüpfen, mindestens zweimal eine C_2 -Kette vorkommen muß.

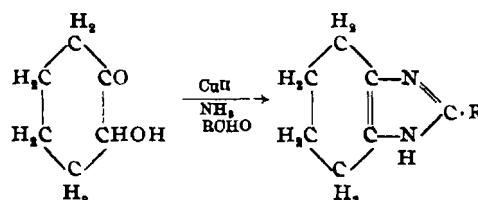
Der Abbau mit Nitrit und Säure führt gleich sehr weit, so daß hier außer Oxalylguanidin kein Zwischenprodukt, insbes. kein Desimino-xanthopterin gefaßt werden konnte. Bei 100° wird Xanthopterin quantitativ zu CO_2 und N_2 umgesetzt.

Aus Erythropterin ließen sich bei der völligen Hydrolyse nur 0,8 Mol Glykokoll fassen, was für das Vorliegen von nur einem Glykokoll liefernden Pyrimidinring spricht.

Xanthopterin, das nach Tschesche die Ziegenmilchanämie der Ratte heilt, ist bei der perniziösen Anämie des Menschen nach klinischen Versuchen der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, ohne Wirkung.

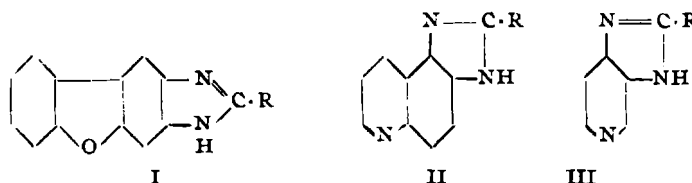
R. Weidenhagen, H. Wegner u. U. Weeden, Berlin: „Synthese neuer Heterocyklen.“

Für die Darstellung von Imidazolderivaten wurden früher zwei Verfahren entwickelt. Das erste⁶⁾ besteht in der Oxydation von 1,2-Oxy-oxo-Verbindungen mit ammoniakalischer Cu(II)-Lösung, das zweite⁷⁾ in der Oxydation von 1,2-Diaminen mit Cu(II)-Salzen, in beiden Fällen bei Gegenwart eines zum Ringschluß geeigneten Aldehyds. Mit Hilfe des ersten Verfahrens konnten jetzt cyclische Acyloine vom Typus des Cyclohexanolons-(1,2) in Tetrahydrobenzimidazole (Cyclotetramethylen-imidazole) übergeführt werden, deren Darstellung durch Hydrierung von Benzimidazol bisher vergebens versucht wurde:



Die neuen Verbindungen zeichnen sich gegenüber den schwach sauren Benzimidazolen durch starke Basizität aus. Ihre pharmakologische Untersuchung wurde in Angriff genommen.

Die zweite Synthese führte, ausgehend von den entsprechenden heterocyclischen o-Diaminen, zu den kondensierten Ringsystemen: Imidazolo-diphenylenoxyd (I), Imidazolo-chinolin (II) und Imidazolo-pyridin (III):



Für beide Darstellungsmethoden haben sich die Aldehyde der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe als geeignet erwiesen, so daß beliebige 2-Substitutionsprodukte zugänglich sind. Während bei den ersten beiden Heterocyclen die Umsetzung wie in der aromatischen Reihe bei Wasserbadtemperatur erfolgt, bedarf der Ringschluß beim o-Diaminopyridin der Erhitzung im Bombenrohr, was offenbar mit der tautomerer Form des Pyridin-derivates zusammenhängt. Auch diese Verbindungen kristallisieren wie die der Tetra-

³⁾ Nach Versuchen von E. Becker u. A. Kotler, vgl. hierzu auch diese Ztschr. 49, 27 [1936]. Die Mittel zur Durchführung der Untersuchungen über Pterine verdanken wir der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Roche-Fonds) und der W. G. Kerckhoff-Stiftung in Bad Nauheim.

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 507, 226 [1933].

⁵⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 250, 161 [1937].

⁶⁾ R. Weidenhagen u. R. Herrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1953 [1935].

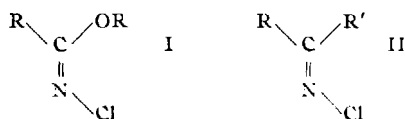
⁷⁾ R. Weidenhagen, ebenda 69, 2263 [1936].

hydrobenzimidazol-Reihe hervorragend (Demonstration) und zeigen im übrigen Eigenschaften, die ihre pharmakologische Untersuchung rechtfertigen.

Aussprache: Den Vorschlag von Neunhöffer, Breslau, statt der α -Oxyverbindungen α -Halogenaldehyde bzw. Ketone zu verwenden, lehnt Vortr. ab; in der aliphatischen Reihe sind die Ausbeuten zu gering, in der aromatischen ist es vorzuziehen, über die leicht zugänglichen Carbinole zu gehen.

W. Theilacker, Tübingen: „Zur Stereochemie der Keton-chlorimine.“

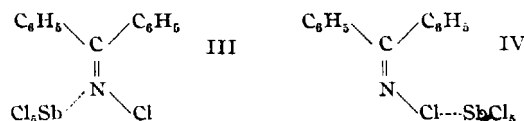
Chloriminoverbindungen von Carbonsäureestern (I) und unsymmetrischen Ketonen (II) treten in zwei isomeren Formen



auf, für die Stieglitz bewiesen hat, daß es Stereoisomere sind. Der endgültige Beweis, die Konfigurationsbestimmung, steht noch aus, da es nicht gelang, die Chlorimine nach Beckmann umzulagern. Aus den Dipolmomenten der beiden p-Chlor-benzophenon-chlorimine (α -Verb. Schmp. 104°: 2,47, β -Verb. Schmp. 55°: 2,67 $\cdot 10^{-18}$ e.s.E.) ergibt sich für das hochschmelzende Chlorimin die *anti*-, für das niedrigschmelzende die *syn*-Konfiguration, vorausgesetzt, daß das N-Cl-Moment so gerichtet ist, daß der negative Pol auf der Seite des Chloratoms liegt. Letzteres konnte wahrscheinlich gemacht werden, da in diesem Fall sich

das Moment der $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C}=\text{N}$ -Gruppe zu 2,82, für die umgekehrte Richtung dagegen zu 3,04 $\cdot 10^{-18}$ e.s.E. berechnet. Der letztere Wert liegt höher als das Dipolmoment des Benzophenons (2,99) und ist deshalb unwahrscheinlich, da die Momente der O-Verbindungen durchweg höher liegen als die der entsprechenden N-Verbindungen.

Um das Ergebnis dieser Konfigurationsbestimmung zu stützen, wurde die Beckmannsche Umlagerung am Beispiel des Benzophenon-chlorimins erneut versucht. Da die üblichen Umlagerungsmittel alle versagen, wurde die Komplexbildung mit anorganischen Chloriden herangezogen. Mit SbCl_5 bildet Benzophenon-chlorimin bei 0° eine sehr stabile Additionsverbindung im Verhältnis 1 : 1, die sich unverändert umkristallisieren läßt und bei der Zersetzung keine Beckmannsche Umlagerung erleidet. Letztere tritt dagegen ein, wenn man SbCl_5 bei 45° auf Benzophenon-chlorimin einwirken läßt. Die Beckmannsche Umlagerung muß stattfinden, ehe die Molekülverbindung entsteht, denn sobald sie einmal gebildet ist, tritt keine Umlagerung mehr ein. Dafür sind zwei Erklärungen möglich. Da die stabile Molekülverbindung sicher der Formel III entspricht,



kann die Umlagerung über eine zuerst sich bildende instabile Verbindung IV erfolgen, in der die N-Cl-Bindung durch den Einbau des Chloratoms in den Komplex geschwächt ist. Oder aber tritt die Beckmannsche Umlagerung bei höherer Temperatur dadurch ein, daß schon bei Annäherung des SbCl_5 -Moleküls, ehe die Molekülverbindung gebildet wird, eine Auflockerung des Chloriminmoleküls stattfindet, die zur Umlagerung führt. Für die Konfigurationsbestimmung ist die Umlagerung mit SbCl_5 nicht brauchbar, da beide p-Chlor-benzophenon-chlorimine ein Gemisch der beiden möglichen Umlagerungsprodukte liefern. Es findet demnach außer der strukturellen auch sterische Umlagerung statt.

M. Steiner, Stuttgart: „Untersuchungen über den natürlichen Kreislauf des Phosphors.“

Der natürliche Kreislauf der biogenen Elemente ist eine Voraussetzung für die Fortdauer des Lebens auf der Erde. Die durch den assimilatorischen Stoffwechsel von Pflanze und Tier geschaffenen Verbindungen müssen abgebaut und die sie zusammensetzenden Elemente in diejenige Bindungsform

zurückverwandelt werden, in der sie neuerdings als Pflanzen-nährstoffe dienen können. Für die verwickelten und verzweigten Kreisläufe des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Schwefels sind die wesentlichen Teilvorgänge wenigstens grundsätzlich bekannt. Wir wissen, daß bei der „Remineralisierung“ dieser Elemente der abbauenden Tätigkeit von Mikroorganismen die wesentliche Rolle zufällt. Für den Phosphatkreislauf liegen die Dinge verhältnismäßig einfach. Es handelt sich um ein einfaches Hin- und Herpendeln zwischen organischer Bindung und anorganischer, ionogener Form der Orthophosphorsäure. Über die Dynamik des Abbaus der organischen Phosphorverbindungen des Organismus wußten wir aber bisher kaum etwas. Eine besondere Bedeutung kommt diesem Vorgang in der Produktionsbiologie unserer nährstoffarmen Süßwasserseen zu. Das Phosphat ist dort produktionsbegrenzender Minimumstoff. Die organischen Phosphorverbindungen toter Organismen müssen offenbar sehr rasch mineralisiert werden, wenn nicht der ganze Produktionsvorgang ins Stocken kommen soll. Mikrobielle Vorgänge spielen dabei eine untergeordnete Rolle, im Vordergrund steht die Abspaltung anorganischen Phosphats durch die Tätigkeit organismeneigener Enzyme bei der postmortalen Autolyse. Wird eine angereicherte Planktonaufschwemmung, gleichgültig, ob vorwiegend pflanzlicher oder tierischer Zusammensetzung, durch Zusatz eines Antiseptikums (Toluol, Chloroform) unter Schonung der Enzyme abgetötet, so beobachtet man ein Austreten anorganischen Phosphats, das in 48 h 80% und mehr des Gesamtphosphats umfassen kann. In gekochtem Plankton bleibt die Phosphatausscheidung bei etwa 10% stehen. Die enzymatische Natur dieser Phosphatabspaltung kann durch Versuche mit zusätzlichen Substraten erwiesen werden. Als solche können entweder reine Organophosphate (Glycerinphosphorsäure, Fructose-di-phosphorsäure, Phytin, Nucleinsäure) oder der Gesamtkomplex der organischen P-Verbindungen von Kochplankton dienen. Der Enzymaustritt aus dem getöteten Plankton, der in vitro festgestellt wird, spielt auch am natürlichen Lebensort eine Rolle, wie sich aus einer geringen phosphatatischen Aktivität des Wassers planktonreicher Tiefenstufen in Seen schließen läßt. Das vielseitige Eingreifen von Phosphatasen im Stoffwechselgetriebe des lebenden Organismus ist bekannt. Die Bedeutung dieser gleichen Fermente beim autolytischen Zerfall für den natürlichen Stoffkreislauf, wie es hier für die limnischen Phosphatumsetzungen gezeigt wurde, war bisher unbeachtet geblieben. Neben dieser allgemein wichtigen Erkenntnis vermitteln uns die Ergebnisse dieser Untersuchungen im besonderen einen Weg zum Verständnis eines wichtigen Teilfaktors in der Produktionsbiologie gewisser Binnengewässer.

Aussprache: Weidenhagen, Berlin: Bei Hefen und Bakterien ist der Phosphatstoffwechsel bereits eingehend untersucht. Wurde schon eine Klassifizierung der im Plankton gefundenen Phosphatasen vorgenommen? — Vortr.: Die Kennzeichnung der Phosphatasen ist in Angriff genommen, zweifellos liegt eine Vielzahl vor.

E. Cremer, Berlin: „Adsorption an Oberflächen mit eingefrorenem thermischen Gleichgewicht der aktiven Stellen.“

Die Abhängigkeit der an einer Oberfläche adsorbierten Menge (a) von der in der angrenzenden flüssigen oder gasförmigen Phase vorhandenen Konzentration (c) adsorbierbarer Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) wird klassisch durch ein Potenzgesetz beschrieben:

$$a = K c^n \quad (n < 1), \quad (1)$$

wobei K und n empirische Konstanten bedeuten. Nach der Langmuirschen Theorie sollte die Adsorption nach der Gleichung

$$a = z b c / (1 - bc) \quad (2)$$

(z = Plätze auf der Oberfläche, b = Adsorptionskoeffizient) vor sich gehen. Obgleich die zweite Formel theoretisch sehr gut begründet ist, findet man in der Praxis häufiger die erste Formel. Die Auffassung von (1) als bloße Näherungsformel muß abgelehnt werden. Die Formel findet sich vielfach über mehrere Zehnerpotenzen bestätigt, was namentlich kürzlich von Erbacher⁸⁾ bei der Adsorption von Bleionen an

⁸⁾ Diese Ztschr. 51, 513 [1938].

Nickelblechen gezeigt werden konnte. Die beiden Formeln (1) und (2) können durch die Annahme versöhnt werden, daß die Oberfläche aus verschiedenen Arten von Zentren besteht. Für jede einzelne Zentrenart gilt die *Langmuirsche Isotherme*. Man weiß nun zunächst nichts über die Häufigkeit der einzelnen Zentrenarten, doch führen Erfahrungen an Katalysatoren, namentlich an Oxyden der dritten Gruppe des Periodischen Systems⁹⁾, zu dem Schluß, daß sich auf einer Oberfläche, die auf eine maximale Temperatur \bar{T} erhitzt worden ist, eine Energieverteilung $e^{-E/R\bar{T}}$ eingestellt hat und beim Abkühlen eingefroren ist. Ein solches Verhalten wird verständlich, wenn man die „aktiven Zentren“ als Löcher in der Oberfläche ansieht, deren Fehlordnungenergie E ist. Unter Voraussetzung einer derartigen Verteilung und der weiteren Annahme, daß die den einzelnen Zentren zugehörige Adsorptionsenergie linear mit E ansteigt, ergibt sich für die Häufigkeit jeder Zentrenart eine exponentielle Abhängigkeit von der Adsorptionswärme. Durch diesen Ansatz gewinnt man die Möglichkeit, die Summierung über alle Zentren auszuführen. Die gemeinsam mit S. Flüge durchgeführte Rechnung ergibt ein Potenzgesetz von der gesuchten Form, wobei der Exponent der Quotient: „Versuchstemperatur“ durch „Herstellungstemperatur des Adsorbens“ ist, also eine einfache physikalische Bedeutung hat. Es werden eigene Adsorptionsmessungen von Alkohol an Neodymoxid mitgeteilt. Sie zeigen das von der Theorie geforderte starke Anwachsen der Adsorptionsfähigkeit mit der Herstellungstemperatur und innerhalb der Meßgenauigkeit vollständige Übereinstimmung zwischen dem theoretisch berechneten und dem experimentell gemessenen Wert für n .

Aussprache: Brill, Ludwigshafen: 1. Aus diesen Ausführungen ergibt sich, daß man um so bessere Katalysatoren erhalten sollte, je höher man sie erhitzt. Das widerspricht doch eigentlich der Erfahrung. 2. Vortr. hat ihre Rechnung mit der Voraussetzung eines konkreten Bildes von den aktiven Stellen gemacht, unter der Voraussetzung nämlich, daß sie als Löcher anzusehen sind. Kann man nicht auch unter anderen Voraussetzungen befriedigende Ansätze machen, oder kommt man nur mit der gemachten Annahme zum Ziel? — Vortr.: 1. Natürlich widerspricht dies der Erfahrung! Es dürfte wahrscheinlich nur selten gelingen, die reine Gesetzmäßigkeit aufzufinden, ohne daß sie von anderen Störungen überlagert wird. Bei meinen Adsorbenzen habe ich allerdings auch eine Erhöhung der katalytischen Aktivität durch höheres Vorerhitzen nachweisen können. Bei den Katalysatoren, die erfahrungsgemäß sehr durch Hitze geschädigt werden, findet vermutlich bei der Wärmebehandlung entweder eine starke Verkleinerung der Gesamtoberfläche durch Sinterung statt, oder man hat von Anfang an keine Oberfläche im eingefrorenen thermischen Gleichgewicht. 2. Die Löcher atomarer Größe sind die einfachsten, auf der Oberfläche sicher realisierten Gebilde, die den zwei notwendigen Forderungen genügen: 1. exponentielle Abhängigkeit von $E/R\bar{T}$ und 2. relativ große Stabilität. — Stamm, Halle (Saale): Ist das Steigen der Adsorptionsfähigkeit von Neodymoxid für Alkoholdampf bei Steigerung der Herstellungstemperatur nicht möglicherweise darauf zurückzuführen, daß vorher eine Verunreinigung adsorbiert war, die um so stärker beseitigt worden ist, je höher die Herstellungstemperatur des Adsorbens gewählt wurde? — Vortr.: Dieser Fall dürfte bei meinen Messungen nicht vorliegen, doch sind zur Führung des exakten Beweises noch besondere Messungen geplant. — Neunhöffer, Breslau: Im Absinken katalytischer Fähigkeiten mit ansteigender Adsorptionsfähigkeit braucht kein Widerspruch gesehen zu werden, wenn man annimmt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Teil des katalytischen Vorgangs die Wegführung des fertigen Produkts von der Katalysatoroberfläche ist. — Vortr.: Auch das ist möglich, doch ist bei der von mir untersuchten Reaktion diese Annahme nicht einmal erforderlich, da ja die katalytische Aktivität in gleicher Richtung wie die Adsorptionsfähigkeit angestiegen ist.

G. Kortüm, Tübingen: „*Fluoreszenzauslöschung und Solvation*.“

Wie die Untersuchungen über die Konzentrationsauslöschung der Fluoreszenz gezeigt haben, ist die Fluoreszenzfähigkeit eine Eigenschaft des isolierten, vollständig solvatisierten Ions. Man kann deshalb aus der Beeinflussung der Fluoreszenz durch Fremdionen oder durch Veränderung des Lösungsmittels ebenso Schlüsse über die Wechselwirkung des Ions mit seiner Umgebung ziehen wie etwa aus der Verschiebung der Absorptionsbanden. Eine Reihe von Messungen über die Auslöschung der Fluoreszenz des Eosin-Anions in hoch-

verdünnter wäßriger Lösung durch verschiedene anorganische und organische Verbindungen ergänzt und bestätigt die Ergebnisse aus anderen optischen Messungen an Elektrolytlösungen. Dabei wird die Bedeutung der Solvation der Reaktionsteilnehmer für den Elementarakt der Fluoreszenzauslöschung an verschiedenen Beispielen nachgewiesen.

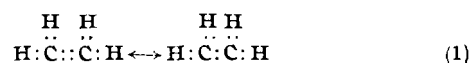
E. Wiberg, A. Bolz u. K. Schuster, Karlsruhe: „*Über die Polymerisationsfähigkeit des „anorganischen Äthylens“ BNH_4 und seiner Substitutionsprodukte*“ (vorgetragen von E. Wiberg).

Ersetzt man in organischen Verbindungen wie Äthan, Äthylen, Acetylen und ihren Derivaten die beiden Kohlenstoffatome durch ein Bor- und Stickstoffatom mit zusammen gleicher Außenelektronenzahl, so erhält man anorganische Analoga dieser organischen Körper:

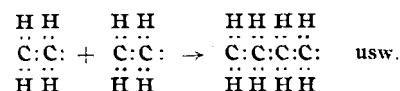


In Fortführung begonnener Untersuchungen¹⁰⁾ über das durch Polymerisation des „anorganischen Acetylen“ (III) entstehende „Benzol“ $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ wurde nunmehr die Polymerisationsfähigkeit des „anorganischen Äthylens“ (II) und seiner Substitutionsprodukte geprüft.

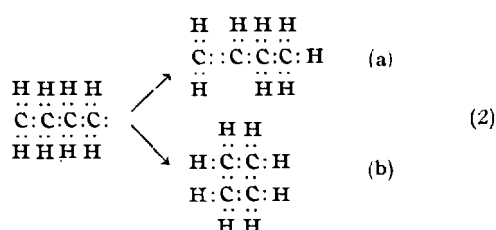
Der erste Schritt bei der Polymerisation organischer Äthylene besteht bekanntlich in einer Aktivierung der Äthylenkörper:



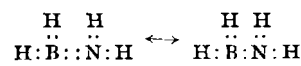
Die Bildung solcher aktivierter Moleküle wird begünstigt durch geeignete „positivierende“ und „negativierende“ Substituenten, durch Licht, Wärme, durch Katalysatoren. In einer Kettenreaktion vereinigen sich dann die angeregten Moleküle zu größeren Ketten:



bis durch Beseitigung der vorhandenen Valenzlücke, z. B. durch Wasserstoffwanderung oder Ringschluß — im Falle dimerer Produkte also durch Bildung von Buten- (Isobutylene \rightarrow Diisobutylene) oder Cyclobutanderivaten (Zimtsäure \rightarrow Truxillsäure) — eine Stabilisierung erfolgt:



Bei dem „anorganischen Äthylen“ $\text{BH}_2 = \text{NH}_2$ ist infolge der Ungleichartigkeit der beiden Doppelbindungspartner die das Polymerisationsvermögen bedingende Mesomerie (1) von vornherein gegeben:



Damit liegen im „anorganischen Äthylen“ und seinen Derivaten einfache Modelle aktivierter Äthylene vor. In Übereinstimmung damit erfolgt ihre Polymerisation sehr viel leichter — schon bei Zimmertemperatur und ohne Katalysator — als die der entsprechenden organischen Verbindungen.

$\text{BH}_2 = \text{NH}_2$ selbst polymerisiert so leicht, daß es bisher nur in höhermolekularer Form gewonnen werden konnte. Die als „anorganische Isobutylene“ zu bezeichnenden, sehr flüchtigen Dimethylverbindungen $\text{BH}_2 = \text{NR}_2$ und $\text{BR}_2 = \text{NH}_2$ dagegen sind in monomerer Form faßbar.

⁹⁾ E. Cremer, Z. physik. Chem. Abt. A, 144, 231 [1929].

¹⁰⁾ E. Wiberg u. A. Bolz, diese Ztschr. 51, 396 [1938].

$\text{BH}_2\text{--NR}_2$ dimerisiert sich in umkehrbarer Reaktion leicht zu einer weißen, leicht sublimierenden und prachtvoll kristallisierenden Verbindung (Schmp. 74° , Sdp. 95°):



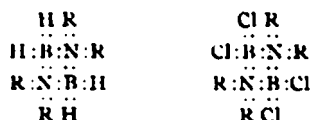
das Gleichgewicht liegt bei Zimmertemperatur ganz auf der rechten, bei 200° ganz auf der linken Seite. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_p = p^{\text{monomer}}/p^{\text{dimer}}$ wird durch die Beziehung

$$\log K_p = 12.1487 - 3790.5/T$$

wiedergegeben, aus der sich eine Polymerisationswärme von 17.3 kcal errechnet. $\text{BR}_2\text{--NH}_2$ polymerisiert weit schwerer als $\text{BH}_2\text{--NR}_2$. Bei Zimmertemperatur ist es noch vollkommen monomer, und erst bei Temperaturen unterhalb -50° erfolgt langsame Polymerisation.

Wie bei den organischen hängt demnach auch bei den „anorganischen“ Äthylenen die Polymerisationsfähigkeit weitgehend von der Art der Substituenten an der Doppelbindung ab. Nähere Untersuchungen zeigten, daß erwartungsgemäß „positivierende“ Gruppen am Bor und „negativierende“ am Stickstoff polymerisationsfördernd, „negativierende“ Gruppen am Bor und „positivierende“ am Stickstoff dagegen polymerisationshemmend wirken. So bildet beispielsweise $\text{BCl}_2\text{--NR}_2$ (Schmp. -46° , Sdp. $+112^\circ$) ein besonders stabiles Dimerisationsprodukt (Schmp. 142°), während $\text{B}(\text{NR}_2)_2 = \text{NR}_2$ (Schmp. -40° , Sdp. $+148^\circ$) keine Neigung zur Polymerisation mehr aufweist.

Die Konstitutionsermittlung an den Dimerisationsprodukten von $\text{BH}_2\text{--NR}_2$ und $\text{BCl}_2\text{--NR}_2$ ergab, daß diese als „Cyclobutan“-Derivate aufzufassen sind:



Die Stabilisierung des primären Polymerisationsproduktes erfolgt also auf einem der Reaktion (2b) analogen Wege. In der Tat ist ja die Bildung eines „Buten“-Derivates nach (2a) in diesem Falle unmöglich, da das hierfür notwendige bewegliche Wasserstoffatom am Stickstoff fehlt.

Ausprache: Pietsch, Berlin: Bei der verblüffenden Übereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften des organischen und anorganischen Benzols wäre die Untersuchung des Raman-Spektrums wünschenswert. Liegen darüber bereits Versuche vor? — Vortr.: Das Raman-Spektrum des „anorganischen Benzols“ wurde bis jetzt noch nicht untersucht. Jedoch liegt eine Messung der Elektronenbeugung an $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_4$ vor: die unter gleichen Bedingungen gewonnenen Aufnahmen von organischem und anorganischem Benzol zeigten im Intensitätsverlauf vollkommene Übereinstimmung. Der Abstand eines Boratoms vom nächstliegenden Stickstoffatom ergab sich zu 1.47 \AA (entsprechender Atomabstand im Benzol: 1.42 \AA) — Koenig, Karlsruhe: Die Bemerkung des Vortr. unter Bezugnahme auf *Schmitz-Dumont* über aktiven Zustand und Polymerisierbarkeit des Äthylens („je aktiver, desto inaktiver“) könnte als innerer Widerspruch aufgefaßt werden. Es ist sicher, daß zur Reaktion Aktivierung erforderlich ist, und daß der aktive Zustand in den inaktiven übergeht entweder spontan in monomolekularer Reaktion unter Energieabstrahlung oder durch Umsetzung mit anderem aktivem Reaktionspartner, wobei die Wärmetönung der Gesamtreaktion (Reaktionswärme + Aktivierungswärmen) von einem Dritten übernommen werden muß (Dreierstoß oder Katalyse an Grenzflächen). Die Polymerisationsneigung muß dementsprechend davon abhängen, was rascher erfolgt: Die spontane Desaktivierung oder die Reaktion.

G. Grubitsch, Graz: „Schnellkorrosionsprüfung mittels Dithizon: Die Heißwasserkorrosion von Zink.“

Der Korrosionsangriff von Wasser auf Zink nimmt bei höheren Temperaturen außerordentlich stark zu und geht bei etwa 60° durch ein Maximum. Diese Erfahrungen wurden an verzinkten Heißwasserboilern festgestellt und durch Langzeit-Korrosionsversuche von amerikanischen Forschern bestätigt.

Zur Schnellkorrosionsprüfung läßt sich die quantitative Metallspurenanalyse mittels Dithizon¹¹⁾ sehr gut verwenden. Man bestimmt in diesem Falle die in der Flüssigkeit (kolloidal)

¹¹⁾ Vgl. *Hellm. Fischer*, „Dithizonverfahren in der chem. Analyse“, diese Ztschr. **50**, 919 [1937].

gelösten Korrosionsprodukte. Von den Analysenverfahren erwies sich die Mischfarbentitration am geeignetsten. Es wurde festgestellt, daß bei diesem Verfahren ein Mischfarbengebiet größter Empfindlichkeit besteht, d. h. in diesem Gebiet ist der Quotient $\frac{\Delta \text{Farbänderung}}{\Delta \text{Metallion}}$ am größten. Bei der Titration

auf diese „empfindliche Mischfarbe“ lassen sich Titrationsgenauigkeiten von $\pm 3\%$ in einem sehr großen Konzentrationsgebiet erreichen.

Mittels dieses Verfahrens gelang es, die Heißwasserkorrosion von Zink bei einer Versuchsdauer von 5–10 min einwandfrei zu erfassen, wobei die erhaltenen Korrosionskurven qualitativ gut mit jenen von *Maconachie* bzw. *Cox* übereinstimmen. Der mittlere Fehler dieser Bestimmungen beträgt $\pm 10\%$.

An Hand dieses Schnellkorrosionsverfahrens soll versucht werden, die Ursache der Ausbildung des Maximums aufzuklären; ferner sollen verschiedene Zinklegierungen auf ihr Korrosionsverhalten gegenüber heißem Wasser systematisch untersucht werden, um eine heißwasserkorrosionsbeständige Zinklegierung aufzufinden.

Ausprache: Pietsch, Berlin, weist auf das Erfordernis gleichbleibender Belüftung des benutzten Wassers, seinen pH-Wert, Lage der Probe usw. hin. Der Kurzzeitversuch ist im Falle des Ersatzes eines Werkstoffes bzw. der Einführung eines neuen nicht als entscheidend zu bezeichnen, hier wird immer daneben der Langzeitversuch erforderlich sein. Ferner ist die Prüfung im Zusammenhang mit gleichzeitigen Festigkeitsprüfungen vorzunehmen, um die Betriebsfähigkeit des Werkstoffes sicherzustellen. Allgemein ist bei der zeitlichen Kürze dieser Probe die Möglichkeit gegeben, daß das praktische betriebliche Verhalten des Werkstoffes gar nicht erfüllt wird, da man sich noch in dem Zeitintervall der Ausbildung schützender Oberflächenschichten befindet.

H. Lux, München: „Die Sauerstoffionenkonzentration im Schmelzfluß.“

Es gelingt, die O^{2-} -Konzentration in oxydischen Schmelzen durch Potentialmessungen zu bestimmen. Als Lösungsmittel diene vorerst das $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ -Eutektikum bei 950° . Bei Zusatz steigender Mengen Na_2O werden zwischen einer konstanten Bezugselektrode (Rh) und einer Elektrode in der Lösung (An) gut reproduzierbare Potentialdifferenzen erhalten.

Im bisher gemessenen Bereich vom Molenbruch $n = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4} = 0.1\text{--}1000 \cdot 10^{-4}$ (entsprechend etwa 0,0005–5 Gew.-%) steigen die Potentiale in Abhängigkeit vom \log der analytischen Konzentration des Na_2O linear an, zunächst mit 195 mV je Zehnerpotenz, von $35 \cdot 10^{-4}$ ab steiler mit etwa 388 mV . Bei Konzentrationen unterhalb $5 \cdot 10^{-4}$ werden die Verluste durch Verdampfen von Na_2O merklich, während bei etwa $100 \cdot 10^{-4}$ der Angriff auf das Tiegelmaterial (Al_2O_3) einsetzt. Die Na_2O -Konzentration im reinen Eutektikum stellt sich beim Durchleiten von Luft auf $0.2 \cdot 10^{-4}$ ein. Bei diesem „Neutralpunkt“ verdampfen dann Na_2O und SO_3 im Verhältnis 1:1. Die Abhängigkeit der Potentiale vom O_2 -Partialdruck ist gering. Welcher Vorgang der Potentialstellung zugrunde liegt, läßt sich noch nicht sagen; vielleicht ist der steile Anstieg bei höherer Konzentration dem Vorgang $\text{O}_2 = \text{O}_2^-$ zu verdanken.

Die bei der pH-Messung entwickelten Vorstellungen lassen sich hierher übertragen. Zur Definition der Begriffe „Säure“ und „Base“ dient die Gleichung: Base \rightleftharpoons Säure + O^{2-} . Die O^{2-} -Konzentration kann zweckmäßig durch den negativen dekadischen Logarithmus des Molenbruches als p_{O} dargestellt werden.

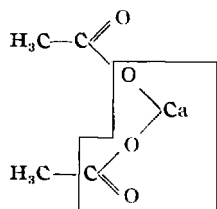
Das neue Meßverfahren gestattet Dissoziations-, Zersetzungs- und Löslichkeitsgleichgewichte von in Schmelzen vorhandenen „Säuren“ und „Basen“ zu untersuchen. So liegt z. B. die Na_2O - bzw. O^{2-} -Konzentration von im Eutektikum gelösten Na_2CO_3 ($n = 62 \cdot 10^{-4}$) im Gleichgewicht mit CO_2 von 1 at bei etwa $1.3 \cdot 10^{-4}$ in Berührung mit atmosphärischer Luft beträgt die $5\text{--}10 \cdot 10^{-4}$, während sie beim Durchleiten CO_2 -freier Luft der gleichen O^{2-} -Konzentration zustrebt, die sich beim Eintragen der äquivalenten Menge Na_2O oder Na_2O_2 einstellt.

Beim Titrieren der Base Na_2O mit der Säure NaPO_3 bzw. PO_3 ändert sich das Potential bei der Zusammensetzung 1:1 sprunghaft, im ganzen um etwa 1 V in 1%iger Lösung. Die Dissoziationskonstante $\frac{[\text{O}^{2-}][\text{PO}_3]}{[\text{PO}_3^-]}$ ergibt sich zu $1 \cdot 10^{-4}$.

Das Meßverfahren eröffnet ein neues Feld der Untersuchung zahlloser wissenschaftlicher und technischer Fragen, bei denen Schmelzvorgänge eine Rolle spielen.

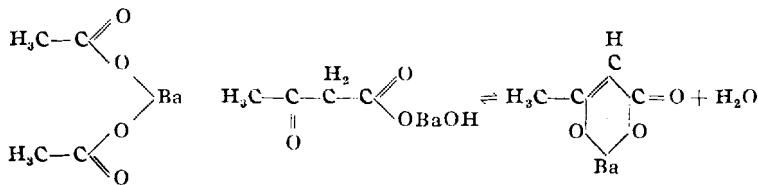
O. Neunhoffer, Breslau: „*Mechanismus der Ketonbildung aus Carbonsäuren*“ (mitbearbeitet von P. Paschke u. A. Brilka).

Die Ketonbildung aus Carbonsäuren wird meist am Beispiel des Calciumacetats in der Weise formuliert, daß ein Molekül in Calciumcarbonat und Aceton zerfällt.



Diese Formulierung dürfte den Ablauf der Reaktion nicht richtig darstellen. Wir glauben die Umsetzung so formulieren zu müssen, daß sich in der ersten Stufe eine β -Ketosäure bildet, die in der zweiten decarboxyliert wird. Nach dieser Auffassung kann z. B. Trimethyllessigsäure kein Keton bilden, was mit unseren Versuchen übereinstimmt. Als positiver Beweis kann die Bildung von Indoxylcarbonsäure aus Phenylglycino-carbonsäure gelten; jedoch könnte dies eine Ausnahme darstellen.

Unsere Formulierung kann bei den Salzen Schwierigkeiten ergeben durch Bildung eines enol-carbonsauren Salzes, das



ohne Hinzutritt von Wasser nicht decarboxylierbar ist. Tatsächlich gibt höchstgetrocknetes adipinsäures Barium auch kein Cyclopentanon, sondern die gleichen Zersetzungsprodukte wie cyclopentanon-o-carbonsäures Barium. Schwach feuchtes Bariumsalz gibt dagegen Cyclopentanon, das allerdings in besserer Ausbeute durch langsame Destillation der Adipinsäure — aus dem Quarzkolben — erhalten wird. Bei Essigsäure dagegen sind salzbildende Basen als Katalysatoren vorteilhaft, wenn auch nicht unumgänglich notwendig.

Beim Erhitzen der Salze der Adipinsäure und der Hydrozimt-o-carbonsäure kann unter geeigneten Versuchsbedingungen die gebildete β -Ketosäure mittels der Eisenchloridreaktion nachgewiesen werden. Bei der Zersetzungsdestillation des sauren Adipinsäureesters wird in geringer Menge Cyclopentanon-o-carbonsäureester erhalten.

Die Reaktion der Ketonbildung aus Carbonsäuren ist auch umkehrbar. Aceton gibt mit Kohlendioxyd und Wasserdampf erhitzt Essigsäure, die als Acetanilid nachgewiesen wurde, Cyclopentanon unter denselben Versuchsbedingungen Adipinsäure. Diese Umkehrung ist nur nach der oben angegebenen Formulierung denkbar, die demnach als richtig anzusehen ist. Bei aromatischen Carbonsäuren werden ebenfalls Zwischenprodukte erhalten, deren Konstitution jedoch noch nicht geklärt ist.

E. Baur, Zürich: „*Die Photolyse der Kohlensäure*.“

Es sind viele und sehr verschiedene Versuche unternommen worden¹²⁾, um Kohlensäure durch sichtbare Strahlung zu zerlegen. Es wurde auch versucht, die Carbonsäuregruppe von Polyphenolcarbonsäuren photolytisch zu reduzieren, in der Meinung, daß die Kohlensäure, um die Einwirkung eines sensibilisatorischen Farbstoffes zu erleiden, in organischer Bindung vorliegen müsse. Geht man noch einen Schritt weiter, so wird man versuchen, die zu reduzierende Carbonsäuregruppe dem Farbstoffmolekül selbst einzuverleiben. Doch genügt auch diese Maßnahme nicht.

Allein vor einigen Jahren ist gefunden worden, daß photodynamische Farbstoffe, welche eine veresterte Carboxylgruppe tragen, bei Belichtung eine photolytische Veränderung erfahren, welche an einer Bildung von Formaldehyd erkannt wird¹³⁾. Nach Lage der Dinge mußte geschlossen werden, daß das entstandene Formaldehyd von der Reduktion der Carboxylgruppe der betreffenden Farbstoffe — nämlich Chlorophyll, Eosine und Rhodamine — herrührt. Nun ist neuerdings gefunden worden, daß veresterte Carboxylgruppen auch dann photolytisch reduziert werden, wenn sie nicht dem sensibilisatorischen Farbstoffmolekül angehören. Es genügt, wenn Kohlensäure in überhaupt veresteter Form der Einwirkung eines sensibilisatorischen Farbstoffes ausgesetzt wird.

Der Versuch geht wie folgt vor sich: Acetatseide, nicht gezwirnt, wird gefärbt durch Eintränken in Oktan, das den geeigneten photodynamischen Farbstoff und Cetylalkohol enthält. Die so angefärbte Acetatseide flottiert in einer Wasserphase, welche mit Kohlensäure gesättigt, mit Calciumcarbonat gepuffert und mit einem Redoxmittel versetzt ist. Belichtung bei Sonnen- oder Lampenlicht. Als Farbstoff dient entweder Chlorophyll oder ein fluoreszierender Vertreter der modernen, in der Acetatfärberei verwendeten Celliton- oder Cibacetfarbstoffe. Redoxmittel können z. B. sein: Ferrichlorid, Methylenblau, Phenosafranin.

Es entstehen Formaldehyd und Sauerstoff. Weder die Farbstoffe noch die Reduktionsmittel noch deren Träger verändern sich wesentlich; die Photolyseprodukte müssen der Kohlensäure entstammen. Sowohl diese als auch die mit dem Sensibilisator ausgestattete cetylalkoholische Phase (Ol-Phase), als auch das Redoxmittel sind notwendige Bedingungen. Der Wachsalkohol — auch Geraniol kann genommen werden — hat die Aufgabe, die Kohlensäure in die der Photolyse zugängliche Form zu bringen; das Redoxmittel ist ein Vorseppan. Die Theorie ist früher¹⁴⁾ gegeben worden.

Aussprache: Clusius, München, fragt nach der Quantenausbeute bei der Verwendung der Farbstoffe. — Vortr.: Die Lichtausbeute ist sehr schlecht. Es bildet sich ein stationärer Zustand aus, der verhindert, daß sich die Formaldehydkonzentration über einen gewissen niedrigen Spiegel erhebt. Es wird Aufgabe weiterer Forschung sein, den Prozeß der Reduktion der Kohlensäure zu einem fortlaufenden zu machen.

G. Wittig, Freiburg i. Br.: „*Über den Vorgang der Autoxydation des Benzaldehyds in Gegenwart von inhibierendem Dibiphenyl-äthyl*.“

Wittig u. Kröhne¹⁵⁾ hatten gefunden, daß $\omega\omega'$ -Tetra-phenyl-polyene mit zunehmender Zahl der C=C-Bindungen die Autoxydation des Benzaldehyds zunehmend verzögern, wobei die an und für sich beständigen Kohlenwasserstoffe entsprechend zunehmend oxydiert werden. Dieser ursächliche Zusammenhang von Inhibierung und Zerstörung des Inhibitors wird an dem besonders geeigneten Kohlenwasserstoff Dibiphenyl-äthyl dargestellt, der ebenfalls die Autoxydation des Aldehyds verzögert und schließlich quantitativ zu Fluorenon oxydiert wird. Modellversuche mit möglichen Zwischenprodukten dieser Kohlenwasserstoffoxydation führen zur Ablehnung des Schemas von Haber u. Willstätter, nach denen die Träger der Aldehydautoxydation Hydroxyl- und Acylradikale sind.

Demgegenüber vertritt Vortr. die Auffassung, daß ein Addukt von molekularem Sauerstoff an Benzaldehyd der Träger der Kettenreaktion ist, die bei Abgabe dieses durch Elektronensymmetrie aktivierten Sauerstoffs an den inhibierenden Kohlenwasserstoff abgebrochen wird. Nebenher stabilisiert sich das Addukt Aldehyd-Sauerstoff zu Benzopersäure, ein für den Fortgang der Aldehydoxydation unwesentlicher Prozeß, da dieser Säure viel schwächere Oxydationswirkung zukommt als dem Moladdukt.

Ferner wird nachgewiesen, daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff, der in Tetrachlorkohlenstoff oder in Cyclohexan gegen Sauerstoff beständig ist, in polaren Lösungsmitteln wie Dioxan ebenfalls zu Fluorenon oxydiert wird, wobei zusätzlich ein Teil des Dioxans mit zerstört wird. Eine gleiche Reaktions-

¹³⁾ Vgl. E. Baur, Helv. chim. Acta 18, 1157 [1935]; 20, 387, 970 [1937].

¹⁴⁾ Ebenda 20, 387 [1937].

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 529, 142 [1937].

kopplung wurde in dem System Kohlenwasserstoff—Benzaldehyd nachgewiesen, dessen Oxydationsverlauf sich demzufolge aus zwei voneinander unabhängigen Kopplungsreaktionen zusammensetzt. Auch diese Vorgänge lassen sich zwanglos mit der Aufnahme und Abgabe aktivierten Sauerstoffs deuten.

Aussprache. Rieche, Wolfen: Die Ausführungen und Deutungen des Vortr. scheinen sich mir nur auf den untersuchten Fall zu beziehen und berechtigen nicht zu allgemeinen Schlüssen auf die Inhibitorwirkung und den Ablauf der Autoxydation. Während hier das Tetraphenyläthylens oxydiert wird neben dem Aldehyd — vielleicht durch ein Anlagerungsprodukt des Sauerstoffs an Aldehyd mit stärkerer Oxydationswirkung als Benzopersäure — und damit die normalen Oxydationsprodukte auftreten, vermögen echte Inhibitoren, auch wenn man sie nur in Spuren verwendet, die Autoxydation zu verhindern, ohne daß sie verändert werden. Auch wenn bereits Sauerstoffmengen von dem autoxydablen Stoff aufgenommen sind, die zur vollständigen Oxydation der kleinen Inhibitormengen ausreichen würden, besteht dessen Wirksamkeit noch unverändert fort. Es muß also die Anschauung bestehen bleiben, daß bei echter Inhibitorwirkung durch den Inhibitor lediglich die Energie des Kettenträgers der Reaktion abgeleitet wird. Darum kann m. E. die Beobachtung, daß in der Reaktion keine OH-Gruppen abgefangen werden (Pinakonbildung), nicht gegen die Radikalkettentheorie angewendet werden. Inhibitoren wirken also i. allg. nicht als Sauerstoffabfänger. Auch die oft sehr spezifischen Wirkungen von Inhibitoren auf ganz bestimmte Stoffe wären schlecht erklärbar, wenn diese lediglich durch Aufnahme des aktivierten Sauerstoffs wirken. — Vortr.: Die Tatsache, daß Verbindungen wie Hydrochinon anscheinend unverändert Aldehyde konservieren, ist vielleicht so zu erklären, daß das Molexyd, dessen Sauerstoff durch einseitige Nebenvalenzbindung aktiviert ist, durch zweiseitige Nebenvalenzbindung mit Inhibitor A...O=O...J inaktiviert wird, da Elektrosymmetrie der O=O-Bindung wiederhergestellt ist. — Binapfl., Krefeld: Es ist zu überprüfen, ob die Wirkung des Dibiphenyläthylens nicht nur für die Autoxydation des Benzaldehyds sondern allgemein für sämtliche Autoxydationsvorgänge gültig ist. Eine ähnliche Hemmung der Autoxydation des Benzaldehyds läßt sich auch bei Zusatz von Äthylbenzol und Isopropylbenzol beobachten; es entsteht dabei aus beiden Kohlenwasserstoffen Acetophenon. — Vortr.: Auch wir haben Kohlenwasserstoffe dem Aldehyd zugesetzt und z. B. beim Fluoren inhibierende Wirkung beobachtet, wobei Fluoren entsteht.

K. Zeile, Göttingen: „**Synthese der Kreatinphosphorsäure.**“

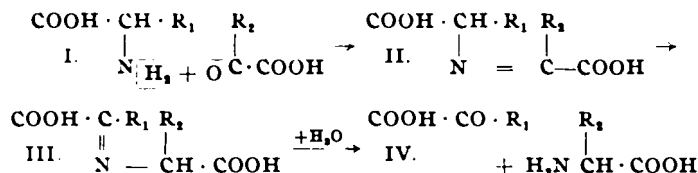
Die Kreatinphosphorsäure, das Phosphagen des Wirbeltiermuskels, dient für den Kontraktionsvorgang als Energiereservoir. Sie war bisher nicht auf chemischem Wege zugänglich. Mit Fawaz wurde eine Umsetzung von Kreatin mit POCl_3 ausgearbeitet, die die Substanz nunmehr im Laboratoriumsmaßstab zugänglich macht. Auch aus der Kreatininphosphorsäure, für die die Haftstelle des Phosphatrestes kürzlich am exocyclischen N-Atom bewiesen wurde, läßt sich Kreatinphosphorsäure darstellen. Unter Berücksichtigung des letztgenannten Reaktionsweges zeigen die Titrationskurven, daß die Kreatinphosphorsäure Zwitterioncharakter besitzen muß; sie trägt drei Säureäquivalente (zwei des Phosphorsäurerestes, eine Carboxylgruppe) und einen basischen Rest, die Guanidogruppe.

F. Knoop u. C. Martius, Tübingen: „**Die Umaminierung von Aminosäuren an Hand einer neuen Oktopin-synthese**“¹⁶⁾.

Braunstein u. Kritzmann¹⁷⁾ haben gezeigt, daß tierische Gewebe eine Reaktion zwischen α -Ketonsäuren und Aminosäuren zu katalysieren vermögen derart, daß z. B. aus Brenztraubensäure und Glutaminsäure Alanin und α -Ketoglutar-säure wird. Die Reaktion ist reversibel und endet schon nach etwa 25 min bei einem Gleichgewicht von etwa 50:50.

Der Reaktionsmechanismus läßt sich ungezwungen ableiten aus unseren früheren Untersuchungen über die Fähigkeit des Tierkörpers, aus Ketonsäuren unter Anlagerung von Ammoniak und Wasserstoff Aminosäuren zu bilden. Hierbei wurde als Zwischenprodukt die Bildung einer Iminosäure angenommen ($\text{C}=\text{NH}$), die als Wasserstoffacceptor fungiert. Bei der Umaminierung wäre danach anzunehmen, daß nicht Ammoniak, sondern die Aminogruppe einer Aminosäure die entsprechende Schiff'sche Base mit Brenztraubensäure zu bilden vermag. Wenn nunmehr die Doppelbindung springt und, von

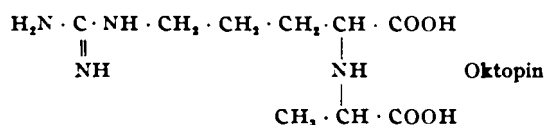
der Propionsäure aus gerechnet, aus der Imino-aminosäure eine Amino-imosäure wird, und diese nun in der gleichen Weise hydrolytisch gespalten wird, wie beim Abbau der unnatürlichen Aminosäuren diese in Ammoniak und Ketosäure zerfallen, so wäre damit der Reaktionsmechanismus erklärt¹⁸⁾:



Braunstein u. Kritzmann entwickeln die gleichen Formeln und stützen sich dabei auf eine ganze Anzahl inzwischen veröffentlichter Untersuchungen verschiedener Autoren. Während nach ihnen die Kondensation und die spätere Aufspaltung als spontan möglich angesehen werden, sehen sie das Spezifische der biologischen Reaktion in der Umlagerung der Doppelbindung. Aber alle diese Überlegungen sind bisher mehr theoretischer Art.

Wir glauben nun, durch folgenden Befund einen Beitrag liefern zu können, der die Richtigkeit der hier gemachten Annahmen belegen kann:

Es ist von japanischen, amerikanischen und deutschen Autoren das Vorkommen von Oktopin in verschiedenen Tierformen beschrieben worden. Diese Substanz ist der erste Vertreter einer Verbindungsart, in dem die Kohlenstoffketten von Aminosäuren durch eine gemeinsame α -NH-Gruppe miteinander verbunden sind, in diesem Falle von Arginin und Alanin:



Die Konstitution ist gesichert durch eine Synthese zwischen Arginin und α -Brompropionsäure. Die Überlegung, wie diese Substanz aber physiologisch entstanden sein kann, führte uns zu dem Versuch, Arginin mit Brenztraubensäure zusammenzubringen und zu versuchen, ob hierbei eine Schiff'sche Base entsteht, die als Wasserstoffacceptor fungieren müßte. Das ist nun in der Tat der Fall. Es lassen sich so bei Zimmertemperatur und ohne Druck durch Schütteln des Gemisches mit Wasserstoff und Katalysator in kürzester Zeit größte Mengen von Oktopin gewinnen.

Damit ist also gezeigt worden, daß in der Tat Brenztraubensäure und Alanin ein Kondensationsprodukt bilden, das entsprechend den Formeln von Braunstein u. Kritzmann als Schiff'sche Base anzusehen ist, die leicht Wasserstoff aufnimmt. Und damit hat die Auffassung von B. u. K. betr. der ersten Phase ihrer Umaminierungsreaktion eine Bestätigung gefunden, die nun wohl auch den weiteren Ablauf der Reaktion so anzusehen erlaubt, wie er nach obigem anzunehmen war.

H. Stamm, Halle: „**Reaktionen der sog. Thio-schwefligsäureester.**“

Von verschiedenen Autoren ist vermutet worden, daß thioschweflige Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, das Primärprodukt der Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung sei (Wackenrodersche Reaktion). Da weder die freie thioschweflige Säure noch Salze davon dargestellt werden können, wurde gemeinsam mit H. Winter das Verhalten der Alkylthiosulfite bei der Verseifung durch Säuren untersucht. Die hierbei zunächst entstehende freie thioschweflige Säure kann in zwei Richtungen zerfallen. Einmal kann sie in H_2S und SO_2 übergehen; diese Reaktion erfolgt bei Gegenwart von Ag^+ unter bestimmten Bedingungen quantitativ, und zwar unter Bildung eines bisher nicht bekannten rotbraunen Doppelsalzes von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_3$. Zum anderen kann die thioschweflige Säure oxydierend wirken, wobei ihr Schwefel in elementarer Form abgeschieden wird; diese Reaktion erfolgt quantitativ, wenn man Alkylthiosulfit mit 98%iger Ameisensäure bei Gegenwart

¹⁶⁾ S. a. Knoop, diese Ztschr. 51, 770 [1938].

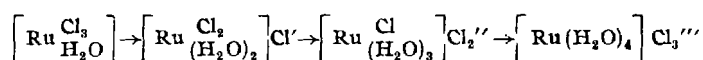
¹⁷⁾ Nature, London 140, 503 [1937].

¹⁸⁾ $\text{R}_1 = \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; $\text{R}_2 = \cdot \text{CH}_3$.

von Jodwasserstoff verseift. Nach den Versuchsergebnissen anderer Autoren muß bei der *Wackenroderschen* Reaktion ein nicht isolierbares Zwischenprodukt auftreten, das im Gegensatz zu den Ausgangs- und den Endprodukten von Jod nicht oxidiert wird, und das rückwärts wieder in H_2S und SO_2 übergehen kann. Die Untersuchungen des Vortr. erweisen die Richtigkeit der Annahme, daß dieses Zwischenprodukt thioschweflige Säure sei, zumal diese erwartungsgemäß mit H_2S zu Schwefel und mit SO_2 zu Polythionsäuren reagiert.

G. Grube u. H. Nann, Stuttgart: „*Beiträge zur Chemie des Rutheniums*.“

1. Löst man Rutheniumtrichlorid in kaltem Wasser, so erhält man eine braune Lösung, die nach einiger Zeit smaragdgrün wird. Die Farbe der grünen Lösung schlägt beim Kochen wieder in Braun um. Aus der frisch hergestellten Lösung wird durch Silbernitrat praktisch kein Chlor gefällt. Durch Leitfähigkeitsmessungen und potentiometrische Titration des Chlors wurde der Nachweis geführt, daß die Farbänderung der Lösung auf einer Hydratisierung des Rutheniumtrichlorids beruht im Sinne der Reaktionsgleichung



In der smaragdgrünen Lösung ist ein Chlorion des Rutheniumtrichlorids ionogen vorhanden. Es wird angenommen, daß das Ruthenium im Trichlorid die Koordinationszahl 4 hat, weil beim Eindunsten einer Rutheniumtrichlorid-Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz das Salz der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten wird.

2. Die blaue Lösung, die bei der elektrolytischen Reduktion salzsaurer Rutheniumtrichloridlösungen gebildet wird, wurde auf den Gehalt an einwertigem und zweiwertigem Ruthenium untersucht. Es wurde festgestellt, daß man durch potentiometrische Titration mit Wasserstoffsuperoxyd die beiden Oxydationsstufen nebeneinander quantitativ bestimmen kann. Bei der elektrolytischen Reduktion des Ru^{+++} in starker salzsaurer Lösung erhält man vorwiegend Ru^{++} , in schwach salzsaurer Lösung wird vorwiegend Ru^+ gebildet. Ru^+ ist in allen

untersuchten Salzsäurekonzentrationen — von $n/10$ bis $2n$ — instabil und disproportioniert nach $2 \text{Ru}^+ \rightarrow \text{Ru} + \text{Ru}^{++}$. Ru^{++} ist in $2n\text{-HCl}$ beständig, dagegen zerfällt es in verdünnter Salzsäure nach $3 \text{Ru}^{++} \rightarrow \text{Ru} + 2 \text{Ru}^{+++}$ in Metall und dreiwertiges Ruthenium.

R. Fricke, Stuttgart: „*Über pyrophores Kupfer*.“ (Nach Versuchen zusammen mit F. R. Meyer).

Aktives Kupfer wurde nach folgenden Methoden hergestellt:

Reduktion von aktivem Kupferoxyd mit Wasserstoff bei Temperaturen von 60, 100, 250 u. 450°, Reduktion von basischem Kupfercarbonat mit Wasserstoff bei 120°, Reduktion von auf Eisen(III)-oxydhydrat bzw. Kieselgur niedergeschlagenem, aktivem Kupferoxyd mit Wasserstoff bei 120°, Fällung aus Kupfersalzlösung mit reinem Zinkstaub, Zerstäubung von Kupfer im Hochspannungsfunken unter Wasserstoff, Verpuffen von Acetylenkupfer unter H_2 . Die Darstellung, Reinigung, Trocknung, Abfüllung und analytische Untersuchung der Präparate geschah unter Ausschluß von Luftsaurestoff. Mit Ausnahme der bei 250° und 450° hergestellten waren alle Präparate pyrophor. Ohne weiteres entzündeten sich an der Luft die aus Kupferoxyd auf Trägersubstanz durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellten, sowie die durch Fällung mit Zink und durch Verpuffen von Acetylenkupfer hergestellten Präparate. Das Abbrennen der anderen an der Luft konnte durch Berühren mit einem heißen Gegenstand eingeleitet werden.

Die Präparate wurden röntgenographisch auf Teilchengröße, Gitterstörungen und Gitterdehnungen untersucht. Bei dem auf Eisenoxyd niedergeschlagenen pyrophoren Kupfer fanden sich starke unregelmäßige Gitterstörungen, entsprechend einer mittleren Störampplitude von 0,15 Å und einer korrespondierenden Störtemperatur von etwa 1000° abs. Außerdem hatten alle pyrophoren Präparate kleine Primärteilchengrößen (herunter bis zu 45 Å).

Die calorimetrische Untersuchung ergab für das auf Eisenoxyd niedergeschlagene pyrophore Kupfer einen Mehrgehalt an Wärme gegenüber normalem Kupfer von rund 3 kcal pro g-Atom. Dieser Mehrgehalt läßt sich durch die geringe Teilchengröße des Präparates allein bestimmt nicht erklären. Er ist zum großen Teil durch die Gitterstörungen mitbedingt.

KOLLOIDGESELLSCHAFT.

XII. Hauptversammlung in Stuttgart am 16. und 17. September 1938.

Hauptvorträge.

The Svedberg, Upsala: „*Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie*.“

Nach Schilderung der Methode¹⁾ werden ihre Ergebnisse in der Eiweißchemie besprochen. Die Versuche wurden an den Zellproteinen der inneren und äußeren Respiration, an den Serumproteinen von Menschen und Tieren (wobei auch phyllogenetische Unterschiede entdeckt wurden), an Antikörpern, Schlangengiften, vegetabilischen Produkten und an Urease angestellt. Die Hauptergebnisse sind die Bestimmung der Molekulargewichte und die Feststellung der Monomolekulardispersität der natürlichen Eiweißkörper. Die Eiweißkörper weisen im Bau Regelmäßigkeiten auf, die mit dem *Bergmannschen* Grundprinzip, daß verschiedene Aminosäuren in regelmäßigen Intervallen im Molekül wiederkehren, in Einklang stehen. Abweichungen kommen durch die Substitution von Aminosäuren durch andere Gruppen zustande.

Aussprache: Schneider, Dresden: Wie wird vom Vortr. das Lactalbumin, das verschiedene Molekulargewichte zeigt, bis zu 1000 eingereiht? Kann man auch hier Vorgänge der Dissoziation und Assoziation annehmen, und glaubt Vortr. an die Spaltung von Hauptvalenzen? — Vortr.: Bei Proteinen von sehr hohem Molekulargewicht (z. B. bei den Hämocyaninen) sind die Kräfte der ersten Dissoziationsstufen sehr schwach. Mit zunehmender Unterteilung der Molekel scheinen die zusammenhaltenden Kräfte zu nehmen. Was für eine Art von Valenzen hier obwaltet, wissen wir noch nicht. — Wo. Ostwald, Leipzig: Regelmäßigkeiten be-

ginnen im Molekulargewichtsbereich von 16000—8000. Spaltungen darunter sind hier nicht in Betracht gezogen worden. — Wöhlisch, Würzburg: Sind beim Fibrinogen mit der Sedimentationsanalyse verschiedene Fraktionen feststellbar? *Kylin* u. *Paulsen* fanden 3 Fraktionen auf elektrophoretischem Wege, die z. T. nach der Anode, z. T. nach der Kathode wandern und sich durch verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit und verschiedene Lichtdurchlässigkeit unterscheiden. — Vortr.: Mit Hilfe der Ultrazentrifugierung wurde nur eine Globulinfraktion gefunden. — *Tiselius*, Upsala, fand durch elektrophoretische Messungen nur ein negatives, *Rosier* dagegen nur ein positives Fibrinogen. Als Fehlerquelle der Methode von *Kylin* u. *Paulsen* wurden die auftretenden Konvektionsströme ermittelt. — Wöhlisch: Bei einer bestimmten Salzkonzentration zeigt das Fibrinogen zwei Flockungsmaxima. Dieser Befund spricht jedoch nicht dagegen, daß das Fibrinogen nur eine Globulinfraktion darstellt, da es durch teilweise Veränderung des Proteins durch das Salz erklärt werden kann. Sicherlich ist die Methode von *Tiselius* heute die fehlerfreieste und geeignet, um Nachprüfungen anzustellen. — Seelich, Kiel: Was für Veränderungen finden bei der Hitzeinaktivierung des Serums statt? — Vortr.: Ein Teil der Eiweißkörper wird denaturiert, ein Teil bleibt unverändert. Auch elektrophoretische Veränderungen kommen vor. — Auf die Frage von *Manegold*, Dresden, wird der Einfluß der elektrischen Ladung auf die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge erörtert²⁾.

A. *Tiselius*, Upsala: „*Elektrophoretische Messungen am Eiweiß*.“³⁾

Mit Hilfe der elektrophoretischen Messung kann man auch verwandte Eiweißkörper unterscheiden und charakterisieren. Die Serumglobuline, die alle das gleiche Molekular-

¹⁾ Siehe *The Svedberg*, Naturwiss. 22, 225 [1934]; *Mutzenbecher*, diese Ztschr. 51, 633 [1938].

²⁾ Vgl. *Kai O. Peterson* (Upsala), diese Ztschr. 45, 586 [1932].

³⁾ Vgl. a. *A. Tiselius*, ebenda 45, 586 [1932].