

beruht auch darauf, daß als Wirte zweijährige Pflanzen, besonders Unkräuter, in Frage kommen. Die starke Ausbreitung der Kartoffelviren dürfte auch mit darin begründet sein, daß zu viele Kulturschäler gemacht werden. Auch kann die Überwinterung im Laub eine Rolle spielen. Hinsichtlich der Morphologie der Virusteilchen wurde mit Hilfe des Elektronenmikroskops klar gestellt, daß drei Formen in Frage kommen und zwar 1.) starre, 2.) flexible und 3.) sphärische Teilchen. Hinsichtlich der Lage der Viruspartikel in der Zelle konnte bislang kein Grund gefunden werden, weshalb bestimmte Viren nicht durch Blattläuse übertragen werden. Zur Frage der Bekämpfung wird mitgeteilt, daß Viruserreger in Pflanzensaften durch Antibiotika inaktiviert werden können. Mittels innerer Therapie wurde beim Tabak-Mosaik-Virus ein erster Erfolg erreicht. Auch durch Wärmeerhöhung konnten Erfolge gegen Viruskrankheiten erzielt werden. Die Heilung blattrollkranker Kartoffelknollen scheint aussichtsreich durch Bestrahlung mit UV-Licht.

F. DUSPIVA, Heidelberg: *Weitere Untersuchungen über stoffwechselphysiologische Beziehungen zwischen Rhynchoen und ihren Wirtspflanzen**.

Die Speicheldrüsen der Blattläuse enthalten eine Trehalase und Maltase, der Darm außerdem eine Glucosaccharase sowie schwächere Enzyme zur Spaltung von Turanose, Cellobiose, Melibiose und Lactose. Die Darmenzyme bewirken im Verlauf der Saccharosespaltung „in vitro“ eine Synthese zahlreicher Oligosaccharide nach dem Prinzip der Gruppenübertragung, die 3 Reihen angehören. Die 1. Reihe entspricht papierchromatographisch dem R_f -Wert nach den Spaltprodukten von Stärke nach partieller Säurehydrolyse (Amylose-Reihe), die 2. Reihe einem entsprechenden Hydrolysat von Dextran (Dextran-Reihe). Alle diese Oligosaccharide reduzieren und enthalten Glucose als einzigen Baustein. Die Glieder der 3. Reihe reduzieren nicht, bei milder Säurehydrolyse spalten sie Fructose ab und gehen in die nächstniederen Glieder der Amylose-Reihe über; sie enthalten also terminal Saccharose. Die höchsten beobachteten Glieder entsprechen Hexasacchariden. Im Honigtau der Blattläuse ließen sich ebenfalls zahlreiche Glieder dieser drei Reihen nachweisen, wenn die Läuse an Pflanzenteilen saugen, die reich an Saccharose sind. Im Honigtau der Blattlaus und von *Aphis pomi* wurden freie Aminosäuren gefunden. Durch Blattlausbefall vergaltete Gewebe des Apfelbaumes enthalten mehr freie Aminosäuren als normales Gewebe. Die Speicheldrüsen der gallenbildenden Blattläuse *Tetraneura ulmi* und der Blattlaus verwandeln „in vitro“ enzymatisch Tryptophan in Produkte, die das Wurzelwachstum von Portulak-Keimlingen hemmen. Papierchromatographisch konnten drei wachstums-hemmende Flecke dargestellt werden, mit den R_f -Werten 0,85, 0,71 und 0,30 (Solvans: Butanol, Pyridin, Wasser), davon entspricht der Fleck 0,71 der Indolessigsäure. Bei der Blattlaus ließ sich nur der Fleck 0,30 einwandfrei sichern. Die Speicheldrüsen mehrerer nicht gallenerzeugender Blattlausarten bilden *in vitro* keinerlei Hemmstoffe.

L. [VB 528]

Chemisches Kolloquium der T. H. Aachen

am 10. Dezember 1958

R. HAASE, Aachen: *Wärmeleitfähigkeit in dissoziierenden Gasen*.

Magnanini und Mitarbeiter^{1, 2)} beobachteten 1897 bzw. 1900, daß die Wärmeleitfähigkeit von N_2O_4 in einem bestimmten Temperaturbereich abnorm hohe Werte erreicht. *Nernst*³⁾ deutete dies 1904 durch die Annahme, an jedem Orte des gasförmigen Systems stelle sich das zu der betreffenden Temperatur gehörige chemische Gleichgewicht der Dissoziationsreaktion $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ ein, wodurch dem normalen Wärmeleitungsmechanismus ein Mechanismus infolge von Diffusion der Reaktionsenthalpie überlagert werde. Die von *Nernst* angegebene Formel für die Wärmeleitfähigkeit λ_A lautet:

$$\lambda_A = \lambda + \frac{\alpha(1-\alpha) p \bar{H}_R D'}{(1+\alpha) R^2 T^2}$$

(λ = Wärmeleitfähigkeit bei gehemmter Reaktion, ermittelbar aus der kinetischen Gastheorie, α = Dissoziationsgrad, p = Druck, \bar{H}_R = molare Reaktionsenthalpie, D' = Diffusionskoeffizient der

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 163 [1953].

²⁾ G. Magnanini u. G. Malagnini, Rendic. Acad. dei Lincei, 4, 7, 1897, S. 22.

³⁾ G. Magnanini u. V. Zunino, Gazz. chim. ital. 30, 405 [1900].

³⁾ W. Nernst: Festschrift Ludwig Boltzmann, Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1904, S. 904.

undissozierten Molekülen gegen die dissozierten, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur). Sie beschreibt neuere Experimente an Gasen, die nach dem Schema $A_2 \rightleftharpoons 2 A$ dissoziieren (*E. U. Franck*⁴⁾), nur dann quantitativ, wenn man beachtet, daß der in *Nernst* Formel ursprünglich auftretende Diffusionskoeffizient D' von dem gewöhnlich benutzten und tabellierten Diffusionskoeffizienten D verschieden ist. Es gilt für eine Reaktion vom Typ $A_2 \rightarrow vA$ allgemein⁵⁾:

$$D = D' (v x_1 + x_2),$$

worin v die Zahl der Moleküle ist, in die eine undissozierte Molekül (Sorte 1) zerfällt, und x_1 den Molenbruch des Stoffes 1 bedeutet ($x_1 + x_2 = 1$). *Nernst* setzte mit allem Vorbehalt $D' = D$. Später Autoren beachteten die Vorbehalte nicht, wodurch sich in die Literatur eine unkorrekte Gleichung als „*Nernst* Formel“ eingeschlichen hat.

Der Gültigkeitsbereich der (korrekten) *Nernst* Formel läßt sich durch Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse präzisieren: die allgemeine Gleichung für beliebige reagierende fluide Zweistoffgemische (*Meixner*⁶, *Prigogine* und *Buess*⁷, *Haase*⁸) lautet (bei Voraussetzung des lokalen chemischen Gleichgewichts):

$$\lambda_A = \lambda + \frac{x_1 x_2 c \bar{H}_R D}{(v x_1 + x_2)^2 RT^2 \left[1 + \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T, P} \right]} + \frac{2 c \bar{H}_R D T}{(v x_1 + x_2) T}$$

(c = totale molare Volumenkonzentration, f_1 = Aktivitätskoeffizient der Teilchenart 1, d. h. hier der undissozierten Molekülart, D_T = Thermodiffusionskoeffizient). Aus dieser Gleichung leitet man ab⁹⁾, daß die Formel von *Nernst* unter folgenden Bedingungen richtig ist:

Es wird

- 1.) lokales chemisches Gleichgewicht vorausgesetzt,
- 2.) der Einfluß der Thermodiffusion vernachlässigt,
- 3.) Gültigkeit der Gesetze für ideale Gase angenommen,
- 4.) eine Dissoziationsreaktion vom Typ

$$A_2 \rightleftharpoons 2 A,$$

d. h. der Fall $v = 2$ betrachtet.

Die auf 1.) und 2.) beruhenden Abweichungen liegen bei den bisher untersuchten Fällen innerhalb der Meßfehler und der Unsicherheiten in der Ermittlung anderer Größen, die in der Gleichung auftreten.

v. Li. [VB 535]

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie

am 5. Februar 1954 in Graz

H. FLASCHKA, Graz: *Zur Theorie komplexometrischer Titrationen*.

Untersuchungen von *Calvin*, *Bjerrum* und vor allen *Schwarzenbach* haben unsere Kenntnisse über das Wesen der Energetik und Kinetik der Bildung von Chelatkomplexen wesentlich erweitert. Ersetzt man bei der Komplexbildung mehrere monovalente Liganden durch wenige oder gar nur einen polyfunktionellen, so wird durch Verkleinerung der Reaktionsentropie ein Gewinn an freier Energie erzielt und damit erhält die Reaktion auch eine höhere Komplexbildungsreaktivität. Dieser „Chelateffekt“ (*Schwarzenbach*) ist bei der Ausbildung fünfgliedriger Chelatringe besonders groß. Komplexbildner geeigneter Konstitution, wie sie z. B. bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure gegeben ist, neigen dann zur Bildung sehr stabiler, löslicher Komplexe auch mit jenen Metall-Ionen, die sonst nur geringe Neigung zur Betätigung ihrer Koordinationsstellen aufweisen, wie z. B. die Erdalkalien. Die auf dieser Basis geschaffenen komplexometrischen Titrationen führten zur Entwicklung eines neuen Zweiges der Maßanalyse, für den *Pribil* den Namen „Chelatometrie“ vorgeschlagen hat. Die Komplexe haben eine nur äußerst geringe Spezifität. Wie Vortr. aber zeigte, läßt sich durch Einstellung eines geeigneten pH -Wertes, durch Wahl geeigneter spezifischer Indikatoren, sowie durch Gebrauch zusätzlicher Komplexbildner als Maskierungsmittel eine bedeutende Steigerung der Selektivität erzielen.

F. [VB 539]

⁴⁾ E. U. Franck, Z. physik. Chem. 201, 16 [1952]. E. U. Franck u. W. Spalthoff, Z. Elektrochem., im Druck.

⁵⁾ J. Meixner, Z. Naturforsch. 7a, 553 [1952].

⁶⁾ J. Prigogine u. R. Buess, Bull. Acad. roy. Belgique (Cl. Sc.) 38, 711 [1952].

⁷⁾ R. Haase, Z. Naturforsch. 8a, 729 [1953].