Tab. 2 zeigt, besteht zwischen der H_2O-Produktion und dem O_2-Verbrauch eine ähnliche Abhängigkeit wie zwischen CO_2 und O_2. Der R entsprechende Wasser-Sauerstoff-Quotient R_w ist in Tab. 3, Spalte II angegeben. Als für die Regeneration ungünstigster Grenzwert kann etwa 0,85 angenommen werden, während aus Gleichung (2) für Na_2O_2 ein Regenerations-Quotient $\varrho_w = 2{,}0$ hervorgeht, was besagt, daß auch die H_2O-Menge der Atemluft allein nicht für eine Regeneration ausreicht.

Aus der Übereinstimmung der Regenerations-Quotienten für $\frac{CO_2}{O_2}$ und $\frac{H_2O}{O_2}$ (beide sind gleich 2,0) ergibt sich, daß für die O_2-Entwicklung aus Alkalisuperoxyden 1 Mol. CO_2 genau gleichwertig 1 Mol. H_2O ist, daß also eine Addition durchführbar ist, die einen neuen totalen Regenerations-Quotienten $\frac{CO_2 + H_2O}{O_2} = \varrho_t$ ergibt, dem ein totaler Respirations-Quotient (R_t) entspricht, der in Tab. 3, Spalte III für die

Tabelle 3.

	$R = \frac{CO_2}{O_2}$	$R_w = \frac{H_2O}{O_2}$	$R_t = \frac{CO_2 + H_2O}{O_2}$
1.	0,849	0,943	1,792
2.	0,866	0,897	1,763
3.	0,876	0,923	1,799
4.	0,891	0,913	1,804
5.	0,938	0,948	1,886

verschiedenen Arbeitsleistungen aufgestellt ist. Der ungünstigste Wert $R_t = 1{,}7$ besagt, daß von der Atmung für die Ergänzung eines Moleküls verbrauchten O_2 insgesamt 1,7 Mol. ($CO_2 + H_2O$) zur Verfügung gestellt werden. Für die Entscheidung der Frage, ob Alkalisuperoxyde für die vollständige Regeneration der Atemluft in Frage kommen, ist also maßgebend, daß ihr totaler Regenerations-Quotient $\varrho_t \gtreqless 1{,}7$ ist. Wie aus Gleichung (1) und (2) hervorgeht, beträgt für Na_2O_2 $\varrho_t = 2{,}0$, was bedeutet, daß für die Erzeugung von 1 Mol. O_2 aus Na_2O_2 insgesamt 2 Mol. ($CO_2 + H_2O$) gebraucht werden, während aus der Atmung nur 1,7 zur Verfügung stehen. Na_2O_2 ist also für die vollständige Regeneration ungeeignet. Der O_2-Mangel geht auch aus Tab. 2, Spalte V hervor.

Für die praktische Verwertung bedürfen die gefundenen Werte noch einer Korrektur. Erstens erfahren die Wassermengen, die zur Umsetzung mit den Superoxyden gelangen, eine Verminderung, da sich in der Leitung der Atemluft zu den Superoxyden, die nicht direkt am Munde angebracht werden können, ein Teil des Wasserdampfes niederschlägt; zweitens trifft die bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung, daß der Reaktionsverlauf ein vollständiger sei, nicht zu. Die regenerierte Luft enthält meist etwas CO_2 und vor allem immer Wasser. Während normalerweise die kondensierte Wassermenge und die nicht gebundene CO_2-Menge in mäßigen Grenzen gehalten werden können, ist der Feuchtigkeitsgehalt der regenerierten Luft beträchtlich und beträgt nach Stampe und Horn[9]) bei Versuchen mit hydratisiertem Na_2O_2 etwa 35%, bezogen auf Luft von 30°. Danach gelangen von der Gesamtwassermenge nur etwa 60 bis 65% zur Umsetzung mit den Superoxyden, so daß sich der praktische Regenerations-Quotient auf nicht mehr als 1,2 stellen dürfte.

Die Untauglichkeit des Na_2O_2 für die Regeneration suchte man durch hydratisierte (6% H_2O) Na_2O_2-Präparate zu beheben, die bei ihrer durch die Reaktionswärme hervorgerufenen Zersetzung die fehlende O_2-Menge liefern sollten. Dies stellt jedoch nur eine Behelfslösung vor, da eine Lösung des Problems, die O_2-Entwicklung durch die Atemtätigkeit selbst zu regeln, nicht erreicht wird. Außerdem kann sich der auf der thermischen Zersetzung beruhende O_2-Zuschuß, dessen Größe sehr von der Außentemperatur abhängt, dem wechselnden O_2-Bedarf (vgl. Tab. 2, Spalte V) nicht anpassen, so daß ohne Rücksicht auf die beim Lagern eintretende Alterung der Präparate, auch bei der gleichen Versuchsreihe, neben guten Resultaten oft ganz unerwartet Versager eintraten.

Eine Lösung des Problems der vollständig selbsttätigen Regeneration der Atemluft allein auf Grund des Gaswechsels der Lunge ist durch Verwendung der höheren Superoxyde der Alkalien, also des Kaliumnatriumperoxyds $KNaO_3$ (oder prozentual anders zusammengesetzten Mischungen von Na_2O_2 und K_2O_4) und

Tabelle 4.

	Na_2O_2	$KNaO_3$	K_2O_4
$\varrho_t = \frac{CO_2 + H_2O}{O_2}$	2,0	1,0	0,66

des Kaliumtetroxyds K_2O_4 zu erreichen. In Tab. 4 sind die totalen Regenerations-Quotienten angegeben. Für $KNaO_3$ beträgt er 1,0; für K_2O_4 0,66, in beiden Fällen ist er also kleiner als 1,7 und auch kleiner als der um etwa 30% niedrigere praktische Respirations-Quotient. Diese Superoxyde werden den atemphysiologischen Anforderungen gerecht und decken in Reaktion mit den Exspirationsprodukten den O_2-Bedarf reichlich. Ob die technischen Schwierigkeiten, an denen Bamberger und Böck[10]) gescheitert sind, zu beheben sind, können nur praktische Versuche entscheiden. Vorher bedarf auch die Frage der Rentabilität einer eingehenden Berücksichtigung. [A. 51.]

[9]) G. Stampe u. E. Horn, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 25, 419 [1930].

[10]) M. Bamberger u. Fr. Böck, Glückauf 25, 798 [1905]. Fr. Böck, Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenwesen 5, 6 [1911].

Zur Darstellung und Aufbewahrung von Nitroso-methylharnstoff.

Von Prof. Dr. F. Arndt und Dr. H. Scholz,
Chemisches Institut der Universität Breslau.

(Eingeg. 29. November 1932.)

Die vor einiger Zeit beschriebene[1]) Methode zur bequemen und billigen Darstellung hydroxylfreier Diazomethan-Lösungen über Nitrosomethylharnstoff hat inzwischen vielerorts Eingang gefunden. Daher seien die nachfolgenden Vereinfachungen und Verbesserungen mitgeteilt, welche bei den hiesigen Arbeiten, darunter z. T. seitens der Kollegen Dr. *K. H. Slotta* und Dr. *H. Pardon*, eingeführt wurden.

Aufbewahrung von Nitrosomethylharnstoff. Bis zu der früheren Mitteilung war eine Selbstzersetzung von vorrätigen Präparaten nicht vorgekommen. In der Folgezeit haben sich dagegen sowohl in Breslau wie anderorts[2]) wiederholt spontane Zersetzungen ereignet, bei denen in weniger als 1 min der gesamte Vorrat unter massenhafter Entwicklung von

[1]) *Arndt* u. *Amende*, Angew. Chem. 43, 444 [1930].

[2]) In Bonn und in Aachen; s. *H. Lipp*, Liebigs Ann. 499, 23, Fußnote 2 [1932].

beißendem Rauch zerstört wurde und meist das Gefäß infolge Erhitzung sprang. Diese Fälle sind jedoch ausnahmslos an heißen Sommertagen eingetreten, wenn die Raumtemperatur sich 30° näherte. Im hiesigen Institut werden nunmehr die Präparate während der heißen Jahreszeit im Eisschrank aufbewahrt; seitdem sind keine Selbstzersetzungen mehr vorgekommen, und ein Jahr aufbewahrte Präparate haben ihre Brauchbarkeit behalten. Verfügt man also im Sommer über einen kühlen Raum, so besteht gegen Herstellung von Nitrosomethylharnstoff auf Vorrat kein Bedenken.

Darstellung von Nitrosomethylharnstoff.

a) Aus Methylaminhydrochlorid. Wie früher beschrieben; nur wird die mit Wasser und Nitrit versetzte Lösung in eine mit Kältemischung gekühlte Mischung von 100 g konz. Schwefelsäure und 500 g Eis in kleinen Portionen unter Umrühren mit einem Holzstock eingetragen. Eine Probe des abgesaugten Niederschlages wird auf Löslichkeit in Methanol geprüft: bleibt ein Salzrückstand, so wird der gesamte Niederschlag in einem Kolben mit Wasser von Raumtemperatur bedeckt, unter Umschütteln 15 min stehengelassen, dann wieder abgesaugt, mit eiskaltem Wasser nachgewaschen und auf Ton, zuletzt im Vakuum-Exsikkator, getrocknet. Umlösen aus Methanol nicht nötig. Ausbeute aus 100 g technischem Methylaminhydrochlorid 120—140 g.

b) Aus Ammoniak und Dimethylsulfat. In 400 cm³ konz. Ammoniak, die sich in einem mit Kältemischung gekühlten Metallgefäße befinden, werden unter Turbinieren 300 g technisches Dimethylsulfat so eingetropft, daß die Temperatur nicht über 20° steigt; Dauer etwa 20 min. Dann wird 2 h auf dem Wasserbade erwärmt und 10—15 min kräftig gekocht, nach Umgießen in ein Glasgefäß mit 250 cm³ Wasser und 150 g technischem Kaliumcyanat 20 min gekocht, filtriert, nach Zusatz von 200 cm³ Wasser und 120 g Natriumnitrit abgekühlt und wie oben in eine Mischung von 120 g konz. Schwefelsäure und 500 g Eis eingegossen. Weiter wie unter a); Ausbeute 65 g.

Nitrosoäthylharnstoff. Zur Gewinnung von Diazoäthan ist das Verfahren entsprechend b) besonders willkommen, weil Äthylamin unseres Wissens nicht als technisches Produkt und daher nicht zu annehmbarem Preise zur Verfügung steht, wohl dagegen Diäthylsulfat. In einem Kolben werden 500 cm³ konz. Ammoniak mit 300 g Diäthylsulfat versetzt, durch gelindes Erwärmen und Rühren die Reaktion eingeleitet und je nach Verlauf gekühlt oder erwärmt, bis alles Diäthylsulfat verschwunden ist. Weiter wie oben unter b). Ausbeute etwa 50 g. Empfehlenswert ist Umkristallisieren aus Benzol, Aufbewahrung wie bei Nitrosomethylharnstoff.

Darstellung von Diazomethan bzw. Diazoäthan. Die Vorschriften „ohne Gasphase" empfehlen sich für ätherische Lösungen nur zwecks Tastversuchen mit kleinen Mengen. Benzolische Lösungen werden auch in großem Maßstabe so bereitet und vorsichtig durch eine Jenaer Glasfritte gesaugt. Wenn es bei den „über Gasphase" bereiteten ätherischen Lösungen besonders auf Wasserfreiheit ankommt, so läßt man die Lösung 2—3 h über Pastillen (nicht kantigen Stücken!) von Kaliumhydroxyd stehen; zur extremen Trocknung kann dann noch Natriumdraht dienen. Bei der Darstellung von ätherischer Diazoäthan-Lösung braucht kein Äther vorgelegt zu werden, da das Diazoäthan von Anfang an nur als ätherische Lösung übergeht. [A. 107.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Neuere analytische Verfahren im Eisenhüttenwesen.

Von W. Böttger, Leipzig. (Eingeg. 15. August 1932.)

Im folgenden werden die Ergebnisse der Arbeiten des Chemiker-Ausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zusammengefaßt, die als Berichte Nr. 63 bis 87 in den Jahren 1929 bis 1932 erschienen sind. Es kann hier nur ein Überblick über die den einzelnen Arbeiten zugrunde liegenden Fragestellungen und über die Ergebnisse geboten werden[1]). Die Resultate sind in der Mehrzahl der Fälle das Ergebnis von Gemeinschaftsuntersuchungen, an denen mehrere Laboratorien beteiligt gewesen sind.

Bestimmung des Chroms in Sonderstählen. (Dr. E. Schiffer † und Dr. P. Klinger, Bericht Nr. 75.) Es sind die verschiedenen Stoffe, die zur Überführung des Cr in die Chromatstufe benutzt werden können, vergleichend auf ihre Anwendbarkeit untersucht worden, nämlich Na_2O_2, $KMnO_4$ (in alkalischer Nitrat- bzw. alkalischer Chloridlösung und in schwefelsaurer Lösung), $KClO_3$ in salpetersaurer Lösung, Persulfat bzw. Persulfat + $AgNO_3$ in schwefelsaurer Lösung. Die Bestimmung des Chromats ist auf gewichtsanalytischem, oxydimetrischem und jodometrischem Wege erprobt worden. — Für reine Chromstähle mit niedrigem C-Gehalt werden als sichere Verfahren empfohlen das Aufschlußverfahren der Ammoniakfällung (mittels Na_2O_2) mit darauffolgender jodometrischer Bestimmung des Chromats, die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung (ebenfalls mit jodometrischer Bestimmung des Chromats) und als das beste Verfahren die Oxydation mit Persulfat-$AgNO_3$ in saurer Lösung mit oxydimetrischer Chromatbestimmung (Reduktion mit Fe[2]salz und Austitrieren mit Permanganat). Für Chromstähle mit hohem Cr- und C-Gehalt kommen der direkte Aufschluß mit Na_2O_2 und jodometrische Bestimmung des Chromats in Betracht. Bei Chromstählen, welche Ni bzw. Co, V, Mo oder W enthalten, sind einige Ausnahmen zu beachten. Andere Elemente (Co, B, Al, Ti, Zr, Ta und U) haben keinen Einfluß auf die Cr-Bestimmung.

Bestimmung des Schwefels. (Dr.-Ing. C. Holthaus: Bestimmung des S in legierten Stählen, Bericht Nr. 83 und Bericht Nr. 84; G. Zenker: Bestimmung des S in Gießerei-Roheisen.) Bei ersterer Aufgabe ergab sich unter Heranziehung von je 2 W-, Cr-, Mo-, V-, Ni-, Co-, Cu-, Al und Mn-Stählen und einem Ti-Stahl, daß nach dem sogenannten Ätherverfahren (Oxydation des Sulfids mit HNO_3 — d = 1,4 — Abdampfen und Lösen in Salzsäure, Ausschütteln des $FeCl_3$ mit Äther, Entfernen des SiO_2 und Fällen des SO_4'' mit $BaCl_2$) für sämtliche legierten Stähle genaue und übereinstimmende Werte erzielt werden konnten. Die gleichen Resultate ergab das Verfahren nach Holthaus (Verbrennung im Sauerstoffstrom, Auffangen der Gase in H_2O und titrierter NaOH und Rücktitration mit Schwefelsäure, Indikator: alizarinsulfosaures Natrium). Die Verbrennungstemperatur muß bei Untersuchungen an W- und Cr-Stählen zwischen 1100—1300° liegen.

[1]) Stahl-Eisen m. b. H., Düsseldorf, Postschließfach 664.

Als weiteres Verfahren kam die jodometrische Bestimmung nach Reinhardt zur Anwendung. Die Methode beruht auf Zersetzung durch Säure und Bildung von CdS, das mit Jodlösung unter Rücktitration mit Thiosulfat bestimmt wird. Bei unvollständiger Auflösung durch HCl muß der S-Gehalt im Rückstand gesondert bestimmt werden. Auf V-, W-, Cr-, Mo-, Ti- und hochprozentige Ni-Stähle ist das Verfahren nur mit Einschränkung bzw. nicht anwendbar. Als Ergebnis kann hier hervorgehoben werden, daß das Äther- wie das Verbrennungsverfahren für legierte Stähle am zweckmäßigsten sind. Das letztere hat den Vorzug rascher Durchführbarkeit.

Mit Bezug auf die Bestimmung des Schwefels in Gießerei-Roheisen hat sich bei der vergleichenden Untersuchung unter Beteiligung von sechs Laboratorien ergeben, daß mit den verschiedenen gewichts- und maßanalytischen Verfahren (Äther-, CdS-CuO-Verfahren und den Verfahren nach Reinhardt, Pinsl, Kinder und Holthaus) brauchbare Resultate erhalten werden, sofern genügend Zeit zur Ausführung der verschiedenen Teiloperationen aufgewendet werden kann. Bei beschränkter Zeit gilt das eben über die Methode von Holthaus Gesagte.

Die *magnetische Schnellbestimmung des Kohlenstoffs* im Stahl mit dem *Carbometer* nach Malmberg. Dr. P. Klinger und Dipl.-Ing. H. Fucke, (Bericht Nr. 69 sowie von H. Kornfeld, Bericht Nr. 81). Die Methode beruht auf der galvanometrisch ablesbaren Veränderlichkeit der Permeabilität des Fe mit dem C-Gehalt. Der Zusammenhang zwischen Galvanometerausschlag und C-Gehalt des Fe in Probestücken wird in Eichkurven wiedergegeben; er ist für jedes Carbometer gesondert festzustellen. Ebenso ist der Einfluß einzelner Legierungsbestandteile festgelegt. Es zeigte sich dabei, daß das Carbometer für Edelstahlwerke nur mit Einschränkungen benutzt werden kann, soweit sie nämlich mit niedrig legierten Edelstählen arbeiten. Unbrauchbar ist dagegen die magnetische Schnellmethode, wenn hoch- und mehrfach legierte Edelstähle untersucht werden sollen. Bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise und bei erschütterungsfreier Aufstellung hat sich der Apparat für C-Stähle als geeignet erwiesen. In Verbindung mit diesen Versuchen ist eine Nachprüfung der von Malmberg angegebenen Vorschriften über Probeentnahme und Härtung des Fe durchgeführt worden.

Im 87. Bericht sind die Erfahrungen niedergelegt, die von sieben Eisenhüttenwerken mit dem Carbometer an reinen und legierten Stählen gemacht worden sind. An Hand von Häufigkeitskurven, welche die absolute und prozentuale Abweichung der Carbometerwerte von den bei ein und derselben Probe analytisch ermittelten C-Gehalten angeben, sowie von Zahlentafeln, die außerdem den Prozentsatz der aus dem zulässigen Streuungsbereich fallenden Werte („Unzuverlässigkeit" der Methode) enthalten, wird ersichtlich gemacht, daß die neue Methode bei hohen Anforderungen hinsichtlich Zuverlässigkeit nicht sehr sicher arbeitet. Mit steigendem C-Gehalt wächst zwar die „Zuverlässigkeit"; für Proben mit über 0,5% C beträgt die „Unzuverlässigkeit" immerhin noch rund 20%.

Für Schmelzprozesse, bei welchen der C-Gehalt so rasch absinkt, daß die Laboratoriumsanalyse nicht nachkommt, ist die Carbometerbestimmung sehr wertvoll, da sie bei geringer Analysendauer und bei einer großen Zahl von Bestimmungen immerhin eine quantitative Verfolgung des Prozesses gestattet.

Aufnahmefähigkeit des reinen Eisens und einiger seiner Legierungen für Wasserstoff und Stickstoff (E. Martin, Bericht Nr. 70). Zu den Versuchen ist ein Kohlespiralofen benutzt worden, mit dem eine Temperatur von 1200° erreicht wird. Die Erhitzung des Metalls findet in einem Tiegel aus geschmolzenem Quarz statt, der in einem Rohr aus gleichem Material eingebettet ist. Gefäße aus Porzellan (K-Masse) sind nicht verwendbar, da sie bei höheren Temperaturen Gas adsorbieren bzw. von Wasserstoff reduziert werden. Die Bestimmung selbst geschah auf folgende Weise: Es wurden zunächst die Ausdehnungskurven für Argon, das als inertes Gas zur Bestimmung des Freivolumens diente, dann die für N_2 und H_2 in dem Bereich 400° bis 1200° ohne Metalleinsatz bestimmt. Die Lage der drei Leerwertkurven zueinander ist damit festgelegt. Der abweichende Verlauf der N- bzw. H-Kurve bei Metalleinsatz, d. h. die Differenz zwischen zwei entsprechenden Kurven, gibt den Betrag an, der von dem eingesetzten Metall bei den dazugehörigen Temperaturen an Gas aufgenommen wird. Durch die Versuche wird wahrscheinlich gemacht, daß der Stickstoff im Fe in gelöster Form vorhanden ist. Cr nimmt nur wenig Wasserstoff auf. Oberhalb 600° entsteht mit N_2 ein sehr beständiges Nitrid. Mo nimmt noch weniger Wasserstoff und Stickstoff auf, und von W werden nachweisbare Mengen nicht aufgenommen.

Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff. Bestimmung nach dem Wasserstoff-Reduktionsverfahren. (H. Petersen, Bericht Nr. 71.) Es wird dabei der Bildung von CO Rechnung getragen, durch Überführung (nach Sabatier und Senderens unter Anwendung von fein verteiltem Ni mit 10% Th-Oxyd als Katalysator) in Methan und Wasser, welch letzteres nach Absorbieren durch P_2O_5 gewogen wird. Nur bei stückförmigen Proben werden einwandfreie Resultate erhalten, wenn bei 1250° gearbeitet, als Legierungsmetall Sn (im Verhältnis 1 : 1) verwendet und der Leerversuch mit dem bereits reduzierten Regulus ausgeführt wird. Der Kohlenstoff ist an der Reduktion stark beteiligt; die Einschränkung der Brauchbarkeit des Verfahrens bei Anwesenheit von Si ist nur zutreffend, wenn auch der C-Gehalt sehr gering ist.

Ein anderer Weg für die Bestimmung oxydischer Einschlüsse besteht in der Verflüchtigung des Eisens als Chlorid durch Erhitzen in einem trockenen, sauerstofffreien Cl-Strom, wobei die im Fe enthaltenen Oxyde (von Mn, Fe, Al, Si) zurückbleiben. Nach R. Wasmuht und P. Oberhoffer (Bericht Nr. 64) werden SiO_2 und Al_2O_3 bei einer Chlorierungstemperatur von 500 bis 600° erfaßt. Um Fe_2O_3 und FeO zu bestimmen, wird die Chlorierung am besten bei 350° durchgeführt. S und P bewirken Störungen. Durch Bestimmung der Phosphorsäure im Rückstand kann dem Einfluß des Phosphors Rechnung getragen werden. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist die Arbeitsweise nur bei einfachen C-, Si- und Mn-Stählen anwendbar. In dieser Mitteilung finden sich auch Angaben über Reinigung des Chlorgases durch Verflüssigung von Cl_2 und Absaugen der nicht verflüssigten Fremdgasbestandteile.

Das *Heißextraktionsverfahren.* (H. Diergarten, Berichte Nr. 63 und 72; H. Diergarten und S. Piwowarsky, Bericht Nr. 73.)

In Bericht Nr. 63 sind die Ergebnisse von Versuchen niedergelegt, die darauf abzielen, den Hochfrequenzofen durch einen billigeren Ofen zu ersetzen. Von den verschiedenen Typen hat sich der Kohlespiral-Vakuumofen

am besten bewährt, er liefert bei Benutzung einer Kohlespirale, die mit 95 A (bei 110 V Spannung) belastet wird, eine Temperatur von 2000°. Die Fe-Probe wird in Stücken von 10 bis 150 g mittels einer sinnreichen Vorrichtung eingeführt. Das CO, das als Maß des O-Gehalts dient, wird (bei Verwendung einer kleinen Diffusionspumpe) zu 5% absorbiert. N_2 wird nicht zurückgehalten; Störung durch Methanbildung findet nicht statt. Dagegen ergeben sich bei einem 0,7% überschreitenden Mn-Gehalt zu niedrige O-Werte infolge Adsorption von CO durch Mn. Für H-Bestimmungen kommt der Kohlespiralofen nicht in Frage.

Der 72. Bericht enthält Versuche über die vollständige Erfassung des Sauerstoffs. Bei 1550° können alle Oxyde im Stahl quantitativ reduziert werden. Bei zu hohen Mn- bzw. Al-Gehalten werden zu niedrige O-Werte gefunden. Mit Spänen werden wegen der starken Oxydation unsichere Werte erhalten. Auch Seigerung kann den O-Gehalt beeinflussen.

Auf die Ausführungen über den Sauerstoff im Gußeisen (Bericht Nr. 73) und über die Beziehungen zwischen diesem und den mechanischen Eigenschaften kann hier nicht näher eingegangen werden. Wenn auch bei gesunden Schmelzungen eine Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts von der Behandlung der Schmelzen nicht festzustellen war, so liegt doch eine Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung vor (stark fallender Si-, dagegen schwach abnehmender C- und Mn-Gehalt), wodurch das Gefüge des Fe natürlich geändert wird. An Hand von Abbildungen läßt sich sehr gut eine Ferrit- und Zementitbildung erkennen. Der niedrige O-Gehalt hängt offenbar mit der Bildung von Fe-Silicat zusammen.

Eine Ergänzung der oben erwähnten Arbeit von Diergarten (Nr. 63) bildet die Untersuchung von W. Eilender und H. Diergarten über den Einfluß des Mn- bzw. Al-Gehalts auf die O-, N- und H-Bestimmung nach dem Heißextraktionsverfahren (Bericht Nr. 81). Zu diesen Versuchen sind an dem Kohlespiralofen einige Veränderungen angebracht worden, um eine sicherere Handhabung zu gewährleisten. Eine Beeinträchtigung der O-Bestimmung tritt bei einem 0,6% überschreitenden Mn-Gehalt auf und hängt mit der Aufnahme von CO durch das sublimierte Mn zusammen. Auch Al kann bei einem Gehalt von über 0,2% einen Verlust an CO herbeiführen.

Eine besondere Aufgabe bildet die Bestimmung des *Stickstoffs in Eisen und Stahllegierungen* (bearbeitet von P. Klinger im 82. Bericht). Die Bestimmung als NH_3 nach Lösen in Säure versagt des öfteren bei Ferrolegierungen, die größere Mengen Stickstoff als das reine Eisen enthalten können. Nach einem Verfahren, das sich an die Glausersche Methode anlehnt, kommt man bei allen säurelöslichen und säureunlöslichen Legierungen dadurch zum Ziele, daß die Probe in einem Reagensglas aus schwer schmelzbarem Glase (Felsenglas von Altmann, Berlin) im Vakuum mit Na_2O_2 aufgeschlossen wird. Die Reaktionsgase werden über rotglühendes Cu geleitet, das von O_2 befreite Gas wird im Analysator auf CO_2, CO, O_2 und H_2 geprüft; der verbleibende Rest wird als Stickstoff angesehen. Wenn außerdem der N-Gehalt nach dem Lösungsverfahren bestimmt wird, erhält man als Differenz zwischen diesen Werten den in dem Material gelösten elementaren Stickstoff.

Rationelle Analyse der feuerfesten Tone durch Schwefelsäure-Aufschluß. (H. Grewe, Bericht Nr. 65.) Die der rationellen Analyse zugrunde liegende Annahme, daß die neben der Tonsubstanz vorhandenen Bestandteile nicht angegriffen werden, hat sich nicht bestätigt. Der nach der Aufschließung verbleibende Rückstand besteht nicht ausschließlich aus K-Feldspat und Quarz. Die Nachprüfung der verschiedenen Verfahren (von Seger-Bertel, Bollenbach, Kreiling und Körner) hat zu dem Ergebnis geführt, daß nach der Arbeitsweise von Seger-Bertel die neben der Tonsubstanz vorhandenen Stoffe am wenigsten angegriffen werden. Die Entfernung der verbleibenden Kieselsäure kann am sichersten und leichtesten nach der Methode von Kreiling (abwechselndes Kochen mit Kristallsodalösung und verdünntem NaOH) bewirkt werden. Es wird eine Arbeitsvorschrift mitgeteilt, nach welcher bei der Untersuchung von Kettiger Tonen befriedigende Ergebnisse erhalten worden sind.

Bericht Nr. 76 von H. J. van Royen und H. Grewe über die chemische Untersuchung von feuerfesten Tonen (III) verneint die Frage, ob das Phosphatverfahren auch auf Cr in Gegenwart der übrigen im Chromeisenerz vorhandenen Oxyde angewendet werden kann. Nach einem Richtverfahren der Verfasser wird nach Aufschluß mit Soda und Abscheiden der Kieselsäure in einem Teil des Filtrats die Gesamtmenge von Cr, Al und Fe und außerdem Cr (nach Philips) und Fe durch Titration mit Ti(3)-chlorid nach Knecht und Hibbert bestimmt. Das Al ergibt sich aus der Differenz.

Bestimmung von Kieselsäure neben Silicium in Ferrosilicium (Dr.-Ing. H. Stadeler, Bericht Nr. 74). Bei dieser umstrittenen Frage kommt nur das Verflüchtigungsverfahren mittels Cl_2-Gas in Betracht (geeignetste Temperatur 550°, Chlorierungsgeschwindigkeit 10 l/h). Im Rückstand nach der Chlorierung finden sich bei hochprozentigen Ferrosilicium-Proben größere Mengen von Carbid. Durch Abrauchen mit Flußsäure kann die als eigentliche Verunreinigung vorhandene Kieselsäure von der Silicid-Kieselsäure des Si-Carbids getrennt werden. — Beim Zerkleinern muß starke Erwärmung vermieden werden, um einer Oxydation des vorhandenen Si vorzubeugen.

Sehr eingehend ist die *Bestimmung der Feuchtigkeit in Stein- und Braunkohlen* untersucht worden. (Dr.-Ing. C. Holthaus, Bericht Nr. 68.) Von den zahlreichen Einzelergebnissen soll hier nur die Feststellung hervorgehoben werden, daß die übliche unmittelbare Bestimmung der Gesamtfeuchtigkeit in Kohlen durch Trocknen einer großen Probe über Nacht bei 105° allen Anforderungen hinsichtlich Genauigkeit und schneller Durchführbarkeit genügt, obwohl während des Erhitzens und Abkühlens Luft adsorbiert wird und je nach der Beschaffenheit der Kohlen Oxydation und Abgabe flüchtiger Kohlenwasserstoffe stattfindet.

Messung des Staub- und Teergehalts im Generatorgas. (G. Neumann und Fr. Strähuber, Bericht Nr. 79). Es wird eine Apparatur beschrieben, die sich auch für Dauerversuche eignet. Das Hauptgerät besteht aus fünf hintereinander geschalteten Glasbehältern, die wie Staubsäcke und gleichzeitig als Vorkühler wirken. Der andere Teil setzt sich aus einer Kühlstrecke, zwei bis drei Behältern mit Filterstoffüllung, durch welche die letzten Reste von Staub und Teer aufgenommen werden, und den unmittelbar vor dem Gasmesser angeordneten Sprudelflaschen zusammen. Die Betriebsergebnisse stehen im Einklang mit den im kleineren Maßstabe durchgeführten Versuchen. Im Mittel wurden je nm^3 trockenes Gas festgestellt: 8,65 g Staub, 11,35 g

Teer und 55,8 g Feuchtigkeit (aufgefangene + dampfförmig im Gas noch vorhandene Feuchtigkeit).

Spektrographische Analyse. (Berichte Nr. 66 von Dr. H. Kellermann und Nr. 80 von Prof. Dr. G. Scheibe.) Dr. K. beschreibt die von ihm eingeführte Pastillenelektrode, die den guten Funkenübergang der festen Probe und die Gleichmäßigkeit der flüssigen Probe vereint, den Nachteil einer störenden Absorption durch die Kohle-Napfelektrode aber vermeidet. Die Herstellung der Pastillenelektrode geschieht durch gemeinsames Eintrocknen von Untersuchungslösung und Graphitpulver und anschließendes Pressen der Pastille. Als zweite Elektrode dient ein Stab aus Elektrolyteisen. Im besonderen wird die Anwendung des Pastillenverfahrens auf die Untersuchung von V- und Mo-Stahl beschrieben. Zu Untersuchungen im Eisenhüttenlaboratorium wird ein lichtstarker Glasspektrograph empfohlen, da der Linienreichtum des Fe-Funkens im U-V sehr störend ist und nur durch wesentliche Erhöhung der Dispersion des Spektrographen ein übersichtliches Spektrum erhalten wird. Den Inhalt des 80. Berichts faßt der Autor wie folgt zusammen: Es wird die Verwendbarkeit von Kleinspektrographen zur Feststellung von Mn, Cr, Ni, V, Mo, W, Co, Ti, Si in Eisen gezeigt und ein visuelles Verfahren zur Bestimmung von Si im Fe innerhalb einiger Minuten angegeben. Eine neue Intensitätsmarkenmethode, die die Genauigkeit der Emissions-Spektralanalyse zu steigern erlaubt, wird besprochen und ein einfaches thermoelektrisches Photometer zur Photometrierung der photographierten Spektrallinien beschrieben. Die Eichung für die Intensitätsmarkenmethode wird am Beispiel der Siliciumbestimmung im Fe erläutert und die quantitative Bestimmung von Bor in Stählen bis herunter zu einigen hundertstel Prozent bekanntgegeben. Zum Schluß wird die Verwendbarkeit des logarithmischen Sektors für die Intensitätsmarkenmethode besprochen.

Verwendung der *potentiometrischen Maßanalyse* im Eisenhüttenlaboratorium. (P. Dickens und G. Thanheiser, Berichte Nr. 67 und 85.) Der erstere Bericht betrifft die Bestimmung von Mn, Cr und V nebeneinander, der andere eine allgemein anwendbare Schnellbestimmung des V. — Bei der Bestimmung des Mn, Cr und V wird Mn mit Oxalsäure titriert, Cr und V mit Ferrosulfat reduziert und das reduzierte V mit Permanganat titriert. Die Methode ist zuverlässig und schnell. Besondere Beachtung verdient die Apparatur, sie ist billig und einfach und von jedem Laboranten leicht handhabbar.

Im 85. Bericht finden sich nähere Angaben über die Oxydation von Fe(2)- und Vanadylsalz mittels Permanganat (ohne gleichzeitige Oxydation von Cr(3)salz), über die Reduktion des im Überschuß zugesetzten $KMnO_4$ durch Oxalsäure bei Zimmertemperatur und über ein Schnellverfahren zur V-Bestimmung, das sich in 6—7 min nach Auflösen durchführen läßt und sehr gute Resultate gibt.

Thermochemische Fragen betreffen die Berichte Nr. 68, 77 und 78. Im 77. Bericht behandelt Dr. H. Grewe die Frage, wie den Verschiedenheiten des Heizwertes infolge dessen Abhängigkeit vom Zustand der Stoffe vor der Verbrennung und der Beschaffenheit der Reaktionsprodukte Rechnung getragen werden kann. Zur Erzielung vergleichbarer Werte müssen Gas, Verbrennungsluft und Abgase mit Wasserdampf gesättigt sein und die gleiche Temperatur haben. Mit Hilfe eines näher beschriebenen neuen Luftanfeuchters und Gaskühlers werden diese Bedingungen selbsttätig eingehalten. Der obere Heizwert wird dann um die Verdampfungswärme des Kontraktionswassers zu hoch gefunden, für die gleichbleibend 12 Cal. abgezogen werden können. Zur Bestimmung des Kondenswassers und des Wassergehaltes von Gasgemischen wird ein neues Verbrennungsverfahren über CuO angegeben.

Der Inhalt des 68. Berichts über Beiträge zur Thermochemie des Fe, Mn und Ni ist in Bd. **42**, S. 981 abgedruckt (vgl. hierzu auch **43**, 373). Von dem Beitrage zur Thermochemie des Fe findet sich bereits in Bd. **43**, S. 454 eine auszugsweise Wiedergabe.

[A. 82.]

Berichtigung.

Biesalski: *„Neue katalytische Bestimmung des Wasserstoffs mit Hilfe von Kontaktkerzen."* (45, 767 [1932].) In Tabelle 1 in der 4. Kolumne (Rest) sind die beiden letzten Zahlen vertauscht. Es werden die beiden letzten Zeilen der Tabelle richtig wiedergegeben:

$60\,H_2 + 10\,CH_4 + 30\,N_2$ . .	6	21	40,1
$40\,H_2 + 10\,CH_4 + 50\,N_2$ . .	6	23	60,1

Berichtigung.

Bräuer — Reitstötter — Siebeneicher: *„Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie in den Jahren 1927—1931."* (45, 727 [1932].)

Fußnote 57, statt 1 658 231 richtig: 1 685 231.

Fußnote 255, statt Pauli richtig: Pauling.

Fußnote 32, statt Chemische Fabrik 2 richtig: 1.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin, 21. November 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Freundlich.

L. Wolf und R. Kaechele: *„Über Oberflächenreaktionen am Kaolin."* (Vorgetragen von L. Wolf.)[1]).

In der Agrikulturchemie herrschte bisher die Ansicht vor, daß der Basenaustausch nicht durch den Ton als solchen, sondern durch die Zeolithe und Permutite bewerkstelligt wird. Die Versuche des Vortr. über die Einwirkung von Säure auf Ton und den Basenaustausch mit KCl zeigen jedoch, daß obige Ansicht nicht zu Recht besteht. Die Reaktionen finden vielmehr an der Oberfläche des Tons statt. Dafür spricht auch die Struktur der Tone, die dichteste Kugelpackung haben, während Zeolithe Wabenstruktur besitzen. Eine Tonmicelle stellt ein geregeltes Haufwerk von Aluminiumhydrosilicat-Kristallen dar; an den Reaktionen beteiligen sich die Aluminiummoleküle der äußersten Schicht, die von Wassermolekülen umgeben sind. Je stärker die Hydratation ist, desto schwächer ist der Basenaustausch. Dieser nimmt mit der Plastizität des Tons zu. —

F. Haber: *„Über die Katalyse des Hydroperoxyds."*

Nach Versuchen von J. Weiß verläuft die Oxydation von $FeSO_4$ durch H_2O_2 nach folgendem Kettenmechanismus:

1. $Fe^{II} + H_2O_2 = Fe^{III}OH + OH$. 2. $OH + H_2O_2 = H_2O + O_2H$.
3. $O_2H + H_2O_2 = O_2 + H_2O + OH$. 4. $Fe^{II} + OH = Fe^{III}OH$.

Die Acidität der Lösungen wurde so gewählt, daß $Fe^{\cdots}$ nicht gelöst und $Fe^{\cdot\cdot}$ nicht gefällt wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist sehr abhängig von der Vermischungsgeschwindigkeit der Lösungen. Läßt man aus einer rotierenden Bürette Eisensulfatlösung in Hydroperoxyd laufen, so läßt sich je nach der Vermischungsgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit um das Zwanzigfache steigern. — Zur Annahme von Fe_2O_5 als Zwischenverbindung bei der Reaktion, mit deren Hilfe *Manchot* und *Lehmann*[2]) ihre Versuche gedeutet haben, liegt nicht der geringste Grund vor.

[1]) Vgl. Angew. Chem. 44, 503 [1931]; 45, 663 [1932].

[2]) Liebigs Ann. 460, 179 [1928].

22. Dahlemer medizinischer Abend

am 16. Dezember 1932 im Harnack-Haus der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.

Vorsitz: O. Warburg.

H. A. Krebs, Freiburg: *„Untersuchungen über den Eiweißstoffwechsel."*

Vortr. gibt eine zusammenfassende Darstellung seiner vor eineinhalb Jahren begonnenen Untersuchungen über Fragen des intermediären Eiweißstoffwechsels. Da seine Arbeiten über die Harnstoffbildung im Tierkörper mit *K. Henseleit*, in denen die Leber als Ort der Harnstoffbildung und die bedeutsame Rolle des Ornithins bei dieser Synthese aufgezeigt wurde, bereits publiziert sind[1]), kann hier von einem Bericht über diesen Teil seiner Ausführungen abgesehen werden. Das gleiche gilt von der Arbeit des Vortr. über die Desaminierung der Aminosäuren im Tierkörper, in welcher die Niere als hauptsächlicher Ort der Ammoniakbildung und die Aminosäuren als ausschließliche Quelle des Blut- und Harnammoniaks nachgewiesen werden[2]). Neu waren die Mitteilungen über die Beziehung zwischen optischer Aktivität der Aminosäuren und ihrer Desaminierung in der Niere. Vortr. fand, daß die natürlich nicht vorkommenden Formen mit größerer Geschwindigkeit desaminiert werden als die natürlichen Antipoden. Anläßlich seiner Untersuchungen über Dehydropeptide und Dehydropeptidase hat *M. Bergmann*[3]) die Vermutung ausgesprochen, daß die Desaminierung im Organismus bereits in der Peptidstufe einsetzen könnte. Bei der experimentellen Prüfung dieser Hypothese durch den Vortr. zeigte es sich, daß die Hydrolyse der Peptidbindung durch die Gewebsdipeptidase viel rascher verlief als die oxydative Desaminierung. Da bereits von *E. Fischer* gezeigt worden ist, daß (im Gegensatz zur Desaminierung) nichtnatürliche Peptide durch Dipeptidase nicht aufgespalten werden können, wandte *Krebs* den Kunstgriff an, die Desaminierung des nichtnatürlichen d-Leucyl-glycins mit derjenigen der Komponenten zu vergleichen. Bei dieser Anordnung, die Täuschungen infolge ereptischer Effekte ausschloß, zeigte es sich, daß die Desaminierung des Peptids langsamer verläuft als diejenige der Komponenten.

Aus der *Diskussion*, an der sich Warburg, Lichtwitz, Oppenheimer, Pincussen, Neuberg und Krebs beteiligten, ist hervorzuheben: 1. Es wäre die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die negativen Ergebnisse von Krebs mit Harnstoff als Ammoniakquelle darauf beruhen, daß im Gewebe nicht der präparativ erhältliche Harnstoff reagiert, sondern aktive Isomere desselben, etwa eine Enolform. 2. Es gibt auch Aminosäuren, die nicht oxydativ, sondern hydrolytisch desaminiert werden können. 3. Es wäre zu prüfen, ob die Desaminierung an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden ist, oder ob den von Krebs mit negativem Resultat herangezogenen H-Akzeptoren Methylenblau und Chinon zellvertrautere Akzeptoren vom Typus der *Kisch*schen Adrenalinchinone oder des Cytochroms in diesem Fall überlegen sind. —

B. Mendel, Berlin: *„Über die Beeinflussung der aeroben Glykolyse durch Ferricyanid."*

Vortr. fand in Ferricyanid eine Substanz auf, die ausschließlich die aerobe Gärung der Krebszelle, also ihre charakteristische Stoffwechselstörung, beseitigt. $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ Mol. Ferricyanid in Ringerlösung hemmt, in der *Warburg-Barcroft*-Apparatur untersucht, die Gärung des Jensen-Sarkoms in Sauerstoffatmosphäre. In Stickstoff oder bei Vergiftung der Atmung durch Blausäure steigt die Gärung auf den normalen anaeroben Wert. Das Ferricyanid wird im Gegensatz zur normalen Körperzelle von der Krebszelle gespeichert, seine Wirkung hält daher auch nach Verbringen des Krebsgewebes in ferricyanidfreie Ringerlösung einige Stunden lang an. In vitro oxydiert Ferricyanid bei 37° und neutraler Reaktion Methylglyoxal zu Brenztraubensäure. Fügt man zu aerob gärenden Zellen Ferricyanid, so treten an Stelle der Milchsäure große Mengen Brenztraubensäure auf, ein Zeichen dafür, daß auch in der Zelle intermediär entstandenes Methylglyoxal durch Ferricyanid zu Brenztraubensäure oxydiert wird. Nach *Neuberg* soll das Methylglyoxal durch eine innere Cannizzaro-Reaktion direkt zu Milchsäure stabilisiert werden. Auf Grund früherer Befunde des Vortr., wonach tierische Zellen, die zur Milchsäurebildung befähigt sind, in glucosehaltiger Ringerlösung Brenztraubensäure bilden, wonach ferner kleine Brenztraubensäuremengen die anaerobe Gärung außerordentlich steigern, sowie auf Grund neuer Versuche von *Dickens* nimmt Vortr. an, daß tierische Zellen in der Gärung Brenztraubensäure bilden, die ein für den Gärungsablauf notwendiges Zwischenprodukt darstellt. Er möchte daher die Umwandlung von Methylglyoxal zu Milchsäure nicht als einfache Wasseranlagerung im Sinne *Neubergs*, sondern — ähnlich wie dies *Neuberg* für die letzte Phase der alkoholischen Gärung annimmt — als eine Oxydoreduktion ansehen, bei der unter Disproportionierung des Wassers Methylglyoxal zu Brenztraubensäure oxydiert und Brenztraubensäure zu Milchsäure reduziert wird. Der Eingriff des Ferricyanids in die Milchsäuregärung sei so zu deuten, daß Methylglyoxal durch dasselbe zu Brenztraubensäure oxydiert wird, wobei kein Wasserstoff frei wird, der die Brenztraubensäure zu Milchsäure reduzieren könnte. Diese Wirkungsweise des Ferricyanids entspreche der Wirkung einer intakten Atmung auf die Gärung. Die Krebszelle jedoch, die Methylglyoxal nur durch Oxydoreduktion in Brenztraubensäure umwandeln kann, gerät zwangsläufig auf den Weg der Milchsäurebildung. —

Diskussion: Neuberg erblickt ebenfalls in diesen Befunden eine Bestätigung der von ihm seit langem angenommenen gemischten Cannizzaro-Reaktion. Ob allerdings alle Milchsäurebildung über die Brenztraubensäure geht, ist noch nicht entschieden. Es gibt sogar einen Fall, in dem Brenztraubensäure im Gegenteil durch Oxydation von Lactat entstehe. — Warburg weist auf die aus diesen Versuchen hervorgehende Analogie zwischen Milchsäuregärung und alkoholischer Gärung hin. Die Brenztraubensäure wäre danach in beiden Prozessen das intermediäre Produkt. Für den weiteren Verlauf sei entscheidend, daß in der Tumorzelle die Carboxylase fehlt.

[1]) Klin. Wchschr. 11, 757 [1932]. Ztschr. physiol. Chem. 210, 33 [1932].

[2]) Vgl. Ref. diese Ztschr. 45, 678 [1932].

[3]) Vgl. Zusammenfassung, Naturwiss. 20, 420 [1932].

Landwirtschaftliche Hochschule Berlin.

Berlin, 9. November 1932.

Die Landwirtschaftliche Hochschule in Berlin veranstaltet in diesem Winter eine Reihe von öffentlichen Vorträgen. Den ersten hielt Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Appel: *„Schädlingsbekämpfung und ihre Auswirkung auf die deutsche Volksernährung."*

Guter Ackerbau, richtige Düngung, Benutzung hochwertigen Saat- und Pflanzenguts und endlich Pflanzenschutz führen zur Steigerung der Ernteerträge. Überall, wo der Pflanzenschutz rationell betrieben wird, zeigt sich eine Gleichmäßigkeit der Ernten. Vortr. erinnert an den unseligen Kohlrübenwinter 1917, wo durch die Witterungslage die Entwicklung eines Pilzes gefördert wurde, der die Kartoffelernten auf ein Drittel herabdrückte. In diesem Jahr sind durch den Schwarzrost große Schädigungen an Getreide in Schlesien und Ostpreußen zu verzeichnen, in Schlesien beläuft sich der Schaden durch Minderertrag an Getreide auf 3 bis 3,5 Millionen RM., in Ostpreußen sogar auf 18,2 Millionen RM. Trotzdem der Pflanzenschutz seit 1850 in Deutschland besteht, ist es immer noch notwendig, erneut die Aufmerksamkeit auf seine Bedeutung zu lenken. Vortr. erörtert die Unkrautbekämpfung, insbesondere bedeutet der Hederich eine starke Beeinträchtigung der Ernten. Die beste Methode zur Bekämpfung ist gutes Ausjäten und Ausharken; doch kann man ihn auch durch Bespritzen mit chemischen Mitteln ausrotten. Nachdem heute der Zusammenhang zwischen Schwarzrost- und Berberitzenwachstum erkannt ist, hat man die Möglichkeit zur Bekämpfung des Schwarzrostes. In Amerika, wo der Schwarzrost für den Weizenbau eine große Gefahr bedeutet, will man die Berberitzen durch Bestreuen mit Rohsalz vernichten, und man hofft dort, bis zum Jahre 1934 die letzten Berberitzensträucher beseitigt zu haben. In Deutschland stehen uns nicht die entsprechenden großen Mittel zur Verfügung. Vielleicht könnte man aber im freiwilligen Arbeitsdienst diese Berberitzenbekämpfung ins Auge fassen. Der Kraut- und Knollenfäulnis der Kartoffeln kann man am besten durch Züchtung widerstandsfähiger Sorten Herr werden. Vortr. verweist auf die Gefahren, die dem Kartoffel-

bau durch den Koloradokäfer drohen, der z. Zt. nicht in Deutschland, wohl aber in Frankreich auftritt. Die Brennfleckenkrankheit der Bohnen, die durch einen Pilz hervorgerufen wird, kann durch Einführung hochtragender Pflanzen am wirksamsten bekämpft werden. Der Gefährdung der Äpfel durch den Apfelblattsauger begegnet man durch Bespritzen der Bäume im Winter mit Carbolineum. Von der Biologischen Reichsanstalt ist ein Spritzkalender herausgegeben worden, welcher angibt, zu welchen Jahreszeiten die verschiedenen Obstsorten am besten durch Spritzen mit Kupfer, Arsen oder Carbolineum geschützt werden können. Bei unserem Klima genügt ein drei- bis viermaliges Spritzen im Jahr, während in Amerika zwölfmal im Jahr gespritzt wird. In Gegenden mit starkem Obstbau verwendet man mit Erfolg Motorspritzen. Biologische Bekämpfung der Schädlinge hat sich besonders in Amerika bewährt, so die der Blutlaus durch die Schlupfwespe. Die Bedeutung der Mäusevernichtung wird klar, wenn man bedenkt, daß ein Mäusepaar im Jahr mindestens 300 Nachkommen hat, welche im Jahr mindestens 3,5 Zentner Getreide verzehren. Eine Bekämpfung kann durch Mäuseweizen und Mäusehafer durchgeführt werden. Gut bewährt hat sich auch die neue Methode der Vergasung der Mäusegänge. Wichtig für den Schutz der Pflanzen ist auch der Vogelschutz. So verzehrt z. B. ein Meisenpaar mit seiner Nachkommenschaft jährlich mindestens 1,5 Zentner lebende Insekten, gleich 120 Millionen Insekteneier oder 150 000 Raupen. Der Pflanzenschutz wird durch die Biologische Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft organisiert, die eine Reihe von Außenstellen besitzt. Der 1915 begründete Deutsche Pflanzenschutzdienst hat die Aufgabe, die Praxis zu beraten. Um die Einfuhr von Schädlingen zu verhindern, bestehen Gesetze, so z. B. das Einfuhrverbot von Kartoffeln aus mit Kartoffelkrebs verseuchten Gegenden. An den betreffenden Zollstellen sind besonders ausgebildete Beamte für die Erkennung der verschiedenen Krankheiten tätig.

Berichtigung.

Goebel: *„Über die Bestimmung der Gallertfestigkeit und des Elastizitätsmoduls von Gallerten"* (Jahresversammlung der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker). (45, 775 [1932].) In der letzten Zeile muß es heißen: „Zusätzen wie Formaldehyd oder Kaliumaluminiumsulfat besteht", anstatt Kaliumbichromat.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Diskussionsabende der Deutschen Keramischen Gesellschaft E. V.

1. Diskussionsabend, 18. Januar 1933, nachmittags 5 Uhr, in der Aula der Preußischen Geologischen Landesanstalt, Berlin, Invalidenstr. 44. *Fabrikationsfehler, ihre Ursachen und Vermeidung*", 1. in der Grobkeramik (Ziegel-, Ofenkachel-, Steinzeug- und feuerfeste Industrie), Referent: Dr. M. Pulfrich; 2. in der Feinkeramik, a) in der Steingutindustrie, Referent: noch unbestimmt, b) in der Porzellanindustrie, Referent: Prof. Dr. R. Rieke. — Erwünscht ist das Mitbringen besonders bemerkenswerter Fehlerstücke, die in der Diskussion besprochen werden können. — Unkostenbeitrag: Für Mitglieder (Ausweis Mitgliedskarte 1933) RM. 0,20, für Nichtmitglieder RM. 0,50, Studierende oder stellungslose Mitglieder (Ausweis) Eintritt frei.

Deutsche Glastechnische Gesellschaft E. V. Frankfurt a. M.

16. Glastechnische Tagung und 9. ordentliche Mitgliederversammlung, 19.—20. Januar 1933, Berlin-Dahlem (Harnack-Haus).

Donnerstag, den 19. Januar, 9 Uhr pünktlich: Sitzungen der Fachausschüsse. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. Scheel: *„Physik und Chemie des Glases."* — Dir. Fr. Wekkerle: *„Wärmewirtschaft und Ofenbau."* — Geh. Reg.-Rat Dr. A. Wendler: *„Bearbeitung des Glases."* — Prof. W. v. Eiff: *„Glasveredelung."* — 12 Uhr: Vopelius-Gedenkfeier. Prof. Dr.-Ing. K. Quasebart: Ansprache. — 14 Uhr: Dr. H. Löffler, SFI, Berlin: *„Vorläufige Mitteilungen über Verfärbung von Weißhohlglas."* — 17 Uhr: 9. ordentliche Mitgliederversammlung. —

Freitag, den 20. Januar, Gruppe Goethe-Saal, 9.15 Uhr. Vorsitz: Prof. Dr. M. Pirani. Prof. W. v. Eiff, Stuttgart: *„Die Farbenlehre Goethes und Ostwalds in ihrer Wirkung auf das Künstlerische."* — Prof. Dr. R. Schmidt, Berlin: *„Die Glaskunst Venedigs."* — Prof. Dr. A. Smekal, Halle/Saale: *„Festigkeitsuntersuchungen an Glasstäben. Einfluß von Temperatur, Belastungsgeschwindigkeit und bildsamer Vorverformung."* — 14 Uhr. Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. K. Quasebart. Reichskunstwart Dr. E. Redslob, Berlin: *„Die Erhaltung künstlerisch wertvoller Handwerkstechniken als Pflicht und Hilfe in der Krise der Zeit."* — Prof. Dr. G. Keppeler, T. H., Hannover: *„Gewalztes Spiegelglas aus Wannen."* — Dipl.-Ing. A. Schild, Nürnberg: *„Studien über thermische Wannenströmungen an Hand von Modellversuchen."* — Prof. Dr.-Ing. H. Alt, T. H., Dresden: *„Getriebe bei Glasverarbeitungsmaschinen."* — Gruppe Helmholtz-Saal, 9.15 Uhr. Vorsitz: Prof. Dr. G. Keppeler. Dr. P. H. Prausnitz, Jena: *„Bedeutung und Mißbrauch der Bezeichnung ‚Hartglas'."* — Dr. H. C. Plaut, Berlin-Lichterfelde: *„Großzahlforschung."* — H. Weckerle, cand. chem., Weißwasser/O.-L.: *„Über die Anfärbung von Glas mit Schwefel und Selen."* — Dipl.-Ing. L. v. Reis, Herzogenrath: *„Über die Eigenschaften vorgespannter Spiegelgläser."* — 14 Uhr. Vorsitz: Prof. Dr. W. Eitel. Dr. H. Rein, Frankfurt a. M.: *„Ausbleichen von Färbungen unter verschiedenen Glassorten."* — Dr.-Ing. W. Weyl und E. Thümen: *„Theoretische Grundlagen der Glasfärbungen."* — Dr.-Ing. W. Müllensiefen und Prof. Dr. K. Endell, vorgetragen von Dr.-Ing. W. Müllensiefen, T. H., Berlin: *„Zähigkeitsmessungen an technischen Gläsern und ihre Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit der maschinellen Formgebung."* — Prof. Dr. H. Gerdien, Berlin: *„Hochgesintertes Aluminiumoxyd (Sinterkorund) als Werkstoff."* —

Donnerstag, den 19. Januar, und Freitag, den 20. Januar, in den Räumen des Harnack-Hauses: Schau von Rohstoffen und Hilfsmitteln für die Glaserzeugung. — Das Auslegen von Drucksachen vor und in den Versammlungsräumen wird nicht gestattet.

Teilnehmerkarten für die Tagung werden auf den Namen ausgestellt und sind bei der Geschäftsstelle der DGG, Frankfurt a. M. 17, Gutleutstr. 91, anzufordern. Preis für Mitglieder RM. 6,—, Nichtmitglieder RM. 12,—. Die Karten werden nur gegen Voreinsendung des Betrages auf das Postscheckkonto der DGG, Frankfurt a. M., Nr. 556 06 zugestellt. Studierende und Stellenlose erhalten auf schriftliche Anforderung Teilnehmerkarten zu RM. 2,—. Anmeldungen werden bis spätestens zum 9. Januar erbeten.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Mittwochs, für „Chem. Fabrik" Sonnabends.)

Berufen: Prof. Dr. W. Klemm, Hannover, auf den Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Danzig als Nachfolger von Prof. H. v. Wartenberg[1]) zum 1. April.

Gestorben: Geh. Komm.-Rat Dr.-Ing. e. h. E. von Borsig, Mitinhaber der Firma A. Borsig G. m. b. H., Berlin-Tegel, Vorsitzender der Vereinigung der deutschen Arbeitgeberverbände, am 6. Januar im Alter von 64 Jahren. — Pharmazierat Dr. L. Limpach, Erlangen, der sich um die Entwicklung der Farbstoffchemie große Verdienste erworben hat, früherer langjähriger Besitzer der Hofapotheke Erlangen, am 2. Januar im Alter von 81 Jahren. — Generaldirektor Th. Vorster, Magdeburg, langjähriger früherer Leiter der Chemischen Fabrik Buckau am 24. Dezember 1932 im Alter von 95 Jahren.

Ausland. Mag. pharm. Dr. phil. L. Winkler, Priv.-Doz. für Geschichte der Pharmazie an der Universität Innsbruck feierte am 12. Januar seinen 60. Geburtstag.

Gestorben: Dr. H. Schmid-Volkart, ehem. Direktionsmitglied und techn. Leiter bei der Firma J. R. Geigy A.-G., Basel (Schweiz), am 26. November v. J. in Thalwil am Zürichsee im Alter von 71 Jahren.

[1]) Diese Ztschr. 45, 591 [1932].

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Technische Kulturdenkmale. Im Auftrag der Agricola-Gesellschaft beim Deutschen Museum herausgegeben von C. Matschoß vom Verein Deutscher Ingenieure und Werner Lindner vom Deutschen Bund Heimatschutz unter Mitarbeit von August Hertwig, Hans von und zu Loewenstein, Otto Petersen und Carl Schiffner. Ganzleinenband, 136 Seiten mit 252 Abbildungen. F. Bruckmann A.-G., München 1932. Preis RM. 6,50.

Das vorliegende, von Oscar v. Miller angeregte Werk ist außerordentlich verdienstvoll, da es die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Notwendigkeit der Erhaltung der Zeugen alter technischer Kultur lenkt. An Hand zahlreicher guter Bilder ist hier eine erste Bestandsaufnahme solcher Kulturdenkmale aus den Gebieten des Bergbaus, des Hütten- und Salinenwesens, der Kraftmaschine, der Kultur- und Hochbauten, des Handwerks und der bäuerlichen Technik durchgeführt worden, die erkennen läßt, was die Menschheit verlieren würde, wenn man sich nicht auf die Pflicht besänne, diese ehrwürdigen Beispiele älterer Technik als solche oder wenigstens im Bilde der Nachwelt zu überliefern. Als Chemiker ist man allerdings nicht restlos zufrieden mit diesem Werk. Zwar haben die Eisenhütten-, Metallhütten- und Bergleute mancherlei beigesteuert, was in das Gebiet der angewandten Chemie fällt (alte Puddel-, Glüh- und Temperöfen, Holzverkohlungsöfen, Bilder aus der Technologie der Eisen-, Kupfer- und Zinngewinnung bzw. -verarbeitung usw.); auch sind die Salzgewinnung, die Gerberei, die Weinkelterei und Brauerei, die Töpferei, Papiergewinnung und die Textilindustrie mit einigen zum Teil interessanten Bildern vertreten. Aus der eigentlichen chemischen Industrie fehlen aber eindrucksvolle Wiedergaben alter Apparate — Behälter, Rührwerke, Schüttelmaschinen, Destillationsapparate, Retorten usw. — bedauerlicherweise ganz und gar. Haben die an der Herausgabe dieses Werkes beteiligten Kreise es versäumt, sich mit den interessierten Stellen der chemischen Industrie in Verbindung zu setzen? Es wäre schade, wenn man solange warten wollte, bis auch mit dem besten Willen keine chemisch-technischen Kulturdenkmale mehr aufzufinden wären. Die Fachgruppe für Geschichte der Chemie des Vereins deutscher Chemiker wäre wohl die geeignete Stelle und gerne bereit, sich der schönen Aufgabe anzunehmen, die Bestandsaufnahme, Sichtung und literarische Verarbeitung der noch erreichbaren Überreste aus chemisch-technischer Vergangenheit in die Wege zu leiten. *G. Bugge.* [BB. 187.]

Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens vom Standpunkte der physikalischen Chemie und seine Bedeutung für die land- und forstwirtschaftliche Praxis. Von P. Vageler. Verlag Julius Springer, Berlin 1932. Preis geh. RM. 28,—, geb. RM. 29,80.

Nachdem erst kürzlich das Handbuch der Bodenkunde von E. Blanck vollendet wurde, das zu demselben Gegenstand, den Vageler behandelt, wertvolle und eingehende Beiträge bringt, konnte man zunächst im Zweifel darüber sein, ob die Behandlung des Kationen- und Wasserhaushaltes des Bodens in einem besonderen Werk notwendig war. Studiert man aber Vagelers Buch gründlich durch — und wirklich studiert will dieses Buch werden, nicht bloß gelesen — so muß man zugeben, daß es nicht nur als Zusammenstellung alles Wissenswerten über diesen wichtigen Teil der Bodenkunde Bedeutung hat, sondern daß es infolge der besonderen Art, in der Vageler den Gegenstand behandelt hat, von großem wissenschaftlichem Wert ist.

Von den 336 Seiten des Buches sind 138 zunächst der Klarstellung der grundlegenden physikalischen Begriffe gewidmet. Von besonderem Interesse sind hier die von Vageler im Kapitel III entwickelten Vorstellungen von der Beschaffenheit der Oberflächen. Den Abschnitt über die Grenzflächenkräfte, die allgemeinen Gesetze des Kationenumtausches, wie auch die übrigen Abschnitte dieses einleitenden Teiles wird jeder Fachmann mit größtem Gewinn studieren. Mit Kapitel IV beginnt dann der eigentliche bodenkundliche Teil des Buches. Den Referenten hat hier der Abschnitt über die Bodenazidität und Bodenreaktion naturgemäß besonders interessiert. Allen Auffassungen Vagelers kann in diesen Fragen aber wohl nicht zugestimmt werden, besonders die Rückkehr zu der alten Annahme der wesentlichen Beteiligung des Aluminiums am Ionenaustausch der sauren Böden vermag der Referent nicht zu billigen, ebensowenig die Ablehnung des Austausches der Wasserstoffionen und damit der Neutralsalzzersetzung. Kapitel IV von Vagelers Buch ist der Wasserlieferung und der Wasserbilanz der Böden gewidmet, das nächste Kapitel dem Boden als Nährstofflieferanten und Nährstoffträger, das letzte Kapitel den Untersuchungs- und Analysenmethoden. Hier hatte der Referent eigentlich noch ein allerletztes Kapitel erwartet, in dem Vageler aus dem reichen Schatze seiner Erfahrungen nun einige Beispiele für den erfolgreichen Gebrauch seiner Methoden eingehender dargelegt hätte. Der Referent wenigstens hat Vagelers Buch fortgesetzt in der Erwartung auf die Darlegung praktischer Beispiele mit größter Spannung gelesen und war durch das Fehlen dieses Kapitels etwas enttäuscht.

Daß im übrigen Vagelers umfassende Kenntnisse der Böden verschiedenster Klimagebiete der Darstellung des Gegenstandes zum Vorteil gereichen, soll noch besonders hervorgehoben sein. Daß auch mancherlei Widerspruch gegen Vagelers Auffassungen laut werden wird, kann vorausgesagt werden. Gerade dieser Widerspruch wird aber befruchtend wirken, es wird daher auch durch ihn die Bedeutung des Buches von Vageler für die bodenkundliche Wissenschaft nicht vermindert, sondern nur erhöht werden.

H. Kappen. [BB. 195.]

Berichtigung.

Bräuer-D'Ans: *Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie*[1]). Die Preise betragen nicht, wie angegeben, für Band III, 2. Abteilung RM. 50,40, 3. Abteilung RM. 52,20, sondern: 2. Abteilung RM. 56,—, 3. Abteilung RM. 58,—.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

MITTEILUNGEN DER GESCHÄFTSSTELLE

Betr.: Änderung der Reichsgewerbeordnung.

Dem Herrn Reichswirtschaftsminister, Herrn Reichsminister des Innern, Reichsrat beehren sich die unterzeichneten Verbände folgendes zu unterbreiten:

Chemiker, die im Auftrage der Industrie und des Handels als Sachverständige zur Untersuchung und Beurteilung von Waren aller Art tätig sind, werden als Sachverständige auf Grund des § 36 der Reichsgewerbeordnung für das Deutsche Reich beeidigt und öffentlich angestellt. In diesem Paragraphen sind die Chemiker aber nicht besonders aufgeführt, sie rangieren unter den Personen, welche die Beschaffenheit, Menge oder richtige Verpackung von Waren irgendeiner Art feststellen. Als solche Personen sind aufgeführt: Schaffer, Wäger, Messer, Bracker, Schauer, Stauer usw. Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, handelt es sich also um Personen, die eine Tätigkeit ausüben, zu der eine abgeschlossene Hochschulbildung und eine höhere Bildung überhaupt nicht erforderlich ist. Wenn der Gesetzgeber von einer Prüfung der Warenbeschaffenheit gesprochen hat, so ist zweifellos seinerzeit nicht an chemische Untersuchungen gedacht worden, die nur auf Grund einer wissenschaftlichen, durch Hochschulstudium erlangten Ausbildung sachgemäß durchgeführt werden können. Daß in der Gewerbeordnung der Chemiker nicht besonders aufgeführt ist, findet seine Begründung darin, daß dieses Gesetz zu einer Zeit geschaffen worden ist, als die Chemie noch nicht die Bedeutung für Volkswohlfahrt und Volkswirtschaft hatte, die ihr heute zukommt. Man hat daher, als es notwendig wurde, Chemiker öffentlich anzustellen und zu beeidigen, notgedrungen auf § 36 zurückgegriffen. Durch diese Eingliederung in § 36 der Reichsgewerbeordnung ist aber der Stand der Chemiker zweifellos geschädigt worden, denn die Tatsache, daß die Chemiker in Parallele gestellt sind mit Personen ohne jede höhere Bildung, hat vielfach zu einer falschen Beurteilung dieses akademischen Berufes geführt. Die Bedeutung des Chemikers läßt es vielmehr berechtigt erscheinen, daß dieser Beruf in der Reichsgewerbeordnung besonders genannt wird, wie dies z. B. auch bezgl. der Feldmesser geschehen ist. Eine solche Benennung kann herbeigeführt werden, wenn die in dem Buchstaben c zu § 36 der Reichs-

[1]) Diese Ztschr. 45, 682 [1932].

gewerbeordnung neugeschaffenen Bestimmungen der II. Verordnung des Reichspräsidenten zur Sicherung von Wirtschaft und Finanzen vom 5. Juni 1931, Reichsgesetzblatt 279, Kapitel VI — Änderung der Gewerbeordnung — in Anwendung gebracht werden, wonach Personen, die nicht den im § 36 aufgeführten Berufen angehören, durch die Staats- oder Kommunalbehörden beeidigt und öffentlich angestellt werden können. Im Zusammenhang hiermit wäre festzulegen, nur solche Personen als Chemiker zur Beeidigung und öffentlichen Anstellung zuzulassen, die entweder die Doktorprüfung an Universitäten mit dem Hauptfach Chemie, die staatliche Prüfung als Nahrungsmittelchemiker oder die Diplomprüfung für Chemiker oder für Hüttenleute an Technischen Hochschulen und Bergakademien abgelegt haben.

Wir bitten daher, die Reichsgewerbeordnung dahin zu ergänzen, daß der Beruf des Chemikers hinsichtlich Bestellung und Beeidigung als Sachverständiger in der Gewerbeordnung besonders benannt wird.

Berlin, den 1. Dezember 1932.

Unterzeichnet war das Schreiben von: Verein deutscher Chemiker e. V., Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e. V., Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands e. V., Bund deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler e. V., Reichsverband des deutschen Nahrungsmittel-Großhandels e. V., Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., Verein deutscher Eisenhüttenleute, Reichsverband der deutschen Industrie.

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Oberrhein, Ortsgruppe Darmstadt. Freitag, 25. November 1932, im Großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Techn. Hochschule Darmstadt. Etwa 50 bis 60 Teilnehmer.

Privatdozent Dr. A. Küntzel, Darmstadt: *„Neuere Ergebnisse der Strukturermittlung tierischer Fasern.“*

Unter den zahlreichen Faserstrukturen tierischer Entstehung sind von technischer Bedeutung nur Seide, Wolle und die bindegewebige Fasersubstanz der Haut (Kollagen). Diese ist gegenüber den anderen durch gewisse Besonderheiten ausgezeichnet, so z. B. dadurch, daß die Bindegewebsfasern beim Auftrocknen miteinander verkleben und daher (aber auch noch aus anderen Gründen) eine Gerbung notwendig machen, um technisch verwendbar zu werden. Die Morphologie der Bindegewebsfasern, die an Schnittbildern und Faserpräparaten von Rindersehnen und Rattenschwanzsehnen demonstriert wurde, ist sehr viel einfacher als die der Wollfaser, aber komplizierter als die der Seidenfaser. Die native Sehnenfaser erscheint aus etwa 10 μ dicken Primitivfasern zusammengesetzt, läßt sich aber durch mechanisches Zerzupfen leicht in sehr viel feinere Einzelfibrillen zerlegen, bis herab zur Grenze der mikroskopischen Auflösbarkeit. Angaben darüber, ob die mechanische Zerlegung eine natürliche Grenze findet, können daher nicht gemacht werden. Um in den submikroskopischen Feinbau einzudringen, werden in erster Linie die Ergebnisse einer sorgfältigen Quellungsanalyse, aber auch — so weit wie möglich — die einer röntgenographischen und polarisationsmikroskopischen Untersuchung nutzbar gemacht. Beim Austrocknen der nativen, dem Körpergewebe entnommenen Faser und beim Wiederquellen in Wasser findet lediglich ein zwischenmicellarer Wasseraustritt und -wiedereintritt statt. Denn das Röntgendiagramm läßt eine Änderung des Gitterabstandes nicht erkennen. Aus der Längenzunahme (4%) und Dickenzunahme (45%) der lufttrockenen Faser beim Quellen in Wasser ergibt sich, daß die Micelle zehnmal länger als breit ist. Dagegen führt die Quellung in verdünnten Säuren zu einer intramicellaren Wasseraufnahme und ist von einer starken Formveränderung der Faser begleitet (Dickenzunahme 650%, Verkürzung 30%, Volumenzunahme 9000%, verglichen mit lufttrockener Faser). Trotz dieser großen Volumenzunahme ist die Quellung reversibel, d. h. die Faser nimmt beim Neutralisieren unter freiwilliger Wiederverlängerung ihre alte Form an. Die von der Cellulosefaser her bekannten Erklärungsversuche für die Faserverkürzung beim Quellen versagen, teils weil die morphologischen Vorbedingungen andere sind, teils weil sie nicht die Reversibilität der Verkürzung erklären können. Auch die Verkürzungstheorie von *K. H. Meyer* (im zwitterionischen Zustand spiralig eingerollt, im aufgeladenen Zustand gestreckt) ist nicht anwendbar, weil hier mit der Aufladung eine Verkürzung und nicht eine Streckung parallel geht. Die Reversibilität und das Auftreten einer Verkürzung bei der Säurequellung werden dagegen verständlich, wenn man annimmt, daß infolge osmotischer Druckwirkung an aufgeladenen Stellen die Hauptvalenzketten auseinanderrücken, während sie an dazwischenliegenden Stellen den ursprünglichen Abstand beibehalten; daraus folgt eine Wellung der Hauptvalenzketten bei gleichzeitiger Verkürzung und Verdickung der Faser. — Eine weitere Umwandlung der Faser, die sogen. Schrumpfung, erfolgt durch Erhitzen auf 62—70° oder durch Behandeln mit konzentrierten Säuren und Lösungen bestimmter Salze. Die Schrumpfung ist irreversibel und erfolgt unabhängig vom Ladungs- und Quellungszustand. Die Faser verkürzt sich auf ein Drittel bis ein Viertel der ursprünglichen Länge und verdickt sich dementsprechend, unter Beibehaltung des Faservolumens. Bei der Annahme, daß die Micelle bei der Schrumpfung die gleiche Formveränderung erleidet wie die Faser selbst, geht sie aus der ursprünglich gestreckten in eine kugelig-würfelförmige Form von gleicher Länge und Breite über. Damit stimmt überein, daß die Faser durch das Schrumpfen die optische Anisotropie verliert. Wichtig für das Verständnis dieses Verkürzungsvorganges ist, daß die Faser dabei Wasser abgibt, was sich in einer Dilatation des Systems Faser + Wasser äußert. Ist die Faser mit Formaldehyd vorbehandelt, so erleidet sie unter dem Einfluß der gleichen Elektrolytlösungen und bei Erwärmung eine Verkürzung von gleichem Ausmaß, jedoch in reversibler Weise. Wasser wird dabei nicht abgegeben. Diese Erscheinungen zwingen zur Anahme, daß weder ganze Fibrillen noch einzelne Hauptvalenzketten, sondern die Micellen eine Verkürzung infolge Torsion oder Zusammenknicken erfahren, wobei die Parallelorientierung der Hauptvalenzketten innerhalb der Micellen erhalten bleibt. Da diese Verkürzung nicht allein durch Wärmewirkung, sondern auch durch indifferente Lösungsmittel (z. B. Formamid) herbeigeführt wird, läßt sich die Verkürzung nicht nach *Meyer, Valko* und *Susich* auf Erhöhung der intramolekularen Schwingungen in den Ketten (Schlängelung und damit verbunden Verkürzung) zurückführen; sie ist vielmehr durch Entzug des im Gitter eingelagerten Wassers zu erklären, ein Vorgang, der sowohl durch konzentrierte Elektrolytlösungen, wie auch durch Erwärmung (Überführen in eine wasserärmere Modifikation, analoge Fälle bei Gelatine sind bekannt) herbeigeführt wird. Technische Gelatine wird auf dem Umweg über den geschrumpften Zustand des Kollagens erhalten. Doch gelingt es auch, die Micellen des nativen Kollagens in Lösung zu bringen, wie *Nageotte* gezeigt hat und bestätigt werden konnte. Die Gerbung beruht auf Vernähung der Hauptvalenzketten unter Ersatz des ursprünglich zwischengelagerten Wassers. Folge: Erhöhung der Heißwasserbeständigkeit und Aufhebung der Verklebbarkeit der Faser. Seide und Wolle zeigen keine Schrumpfung, offenbar fehlt Wasser im Gitter.

Bezirksverein Südbayern. Sitzung am Freitag, dem 18. November 1932 in München. Teilnehmerzahl: 90 Personen. Vorsitzender: Prof. Dr. Bleyer.

Dr. G. Schlenck, München: *„Zur Geschichte und Kultur der Chinarinde sowie der Entdeckung und Bedeutung des Chinins.“* —

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Bleyer, Dietzel und Vortr. —

Eine Nachsitzung fand im Hotel Schottenhamel statt.

Bezirksverein Sachsen und Anhalt. Jahreshauptversammlung am 3. Dezember 1932, 18 Uhr, im Chemischen Institut der Universität Halle. Teilnehmerzahl: 65.

Geschäftliche Sitzung: Jahresbericht des Vorsitzenden; Kassenbericht; Vorstandswahl; Bericht über die Vorstandssitzung des Hauptvereins am 18. November 1932.

Anschließend: Dir. Dr.-Ing. Schaal, Tornesch (Holst.): *„Das Scholler-Tornesch-Verfahren zur Herstellung von Zucker und Alkohol aus Holz“* (mit Lichtbildern und Film)[1].

[1]) Vgl. *Lüers*, diese Ztschr. 43, 455 [1930]; 45, 369 [1932]. — *Rassow*, Chem.-Ztg. 56, 329 [1932]. Chem.-Techn. Übers. 56, 169 [1932]. — *Schaal*, diese Ztschr. 45, 288, 510, 516 [1932].

Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien. Hauptversammlung am 7. Dezember 1932 im Anorgan.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Breslau. Vorsitzender: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff. Anwesend etwa 200 Teilnehmer.

Geschäftliche Sitzung: Geschäftsbericht; Kassenbericht; Vorstandswahl.

Anschließend: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff: *„Über die Chemie der hohen Temperaturen"*[1]). —

Nachsitzung im Studentenheim der Technischen Hochschule Breslau mit 30 Teilnehmern.

Bezirksverein Braunschweig. Sitzung am Freitag, dem 16. Dezember 1932, um 20.30 Uhr pünktlich, im Hörsaal 41 der Technischen Hochschule.

Dr. Schönfelder, Gelsenkirchen: *„Die Chemie im Ruhrbergbau."*

Vortr. geht zunächst kurz auf die Produkte der Kokerei ein und erörtert an Hand zahlreicher Lichtbilder die modernen Trennungs- und Reinigungsverfahren der einzelnen Produkte. Er kommt sodann auf die Gewinnung von reinem Wasserstoff für die Ammoniaksynthese zu sprechen und erörtert wiederum an Hand von Lichtbildern den neuesten Stand der Technik auf diesem Gebiete und gibt Anregung für deren fernere Entwicklung.

CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

25. Sitzung am 20. Oktober, abends 6.20 bis 7.30 Uhr, im chemischen Institut der Deutschen Universität. Vorsitzender: Prof. Starkenstein. 103 Teilnehmer. Es erfolgte die Aufnahme von fünf neuen Mitgliedern. Eine während der Sitzung durchgeführte Werbeaktion brachte der Gesellschaft weitere vier Mitglieder.

Geheimrat Prof. Dr. A. v. Weinberg, Frankfurt a. M.: *„Über die Bindungsfestigkeiten in organischen Körpern."*

Auf verschiedenen Wegen ist man in den letzten Jahren zu neuen Bestimmungen der Dissoziationsenergien von Bindungen in einfachen Molekülen gelangt. Vor allem haben die Spektralbeobachtungen Unterlagen geliefert. Doch hat die Interpretation der Bandenspektren nur bei einfachen Molekülen, wie H_2, O_2, Cl_2, zu zuverlässigen Ergebnissen geführt. Die Anwendung der Methode auf Moleküle, die CC, CH, CO usw. enthalten, ist trotz erheblicher Fortschritte (*Mecke*) noch nicht so entwickelt, daß die Ergebnisse durchweg als zuverlässig zu betrachten sind. Hauptsächlich aus dem Grunde, weil es häufig unsicher bleibt, ob die Spaltungsstriche neutrale oder angeregte Atome sind. — Eine andere Methode, die gute Anhaltspunkte zu liefern verspricht, ist die Berechnung von Bindungsfestigkeiten aus den Ramanspektren. Die hieraus abgeleiteten Frequenzen der Valenz- und Deformationsschwingungen im Molekül geben eine Unterlage zur Bestimmung der quasielastischen Kräfte, die zwischen den Atomen vorhanden sind. Bei den organischen Körpern steht uns eine weitere Methode zur Verfügung, die nicht außer acht gelassen werden darf. Dieser Weg führt über die Verbrennungswärmen. Der Vorteil besteht darin, daß hier die Endprodukte stets neutrale Moleküle (CO_2, H_2O, N_2 usw.) sind. Als wichtiges Ergebnis für das Gebiet des Kohlenstoffs ist zunächst die Tatsache anzusehen, daß sich für D_{CC} im Diamant und in aliphatischen Körpern der gleiche Betrag ergibt. Aus der Gleichheit der Verbrennungswärmen von Diamant und Graphit folgt weiter, daß die Summe der Energie der vier Bindungen jedes einzelnen Atoms in beiden Formen die gleiche ist. Berücksichtigt man die wesentliche Verschiedenheit der beiden Gitter, so könnte man daraus schließen, daß die Summe der „Affinität" eines C-Atoms eine konstante ist, wie es auch immer gebunden sei. Doch würde ein solcher Schluß wohl zu weit gehen. Wichtige Ergebnisse lassen sich aus der Betrachtung der Sauerstoffbindungen des Kohlenstoffs ableiten. Aus den Verbrennungswärmen von Alkoholen und Äthern folgt, daß die C—O-Bindung in beiden Gruppen gleich fest und etwa 19 kcal schwächer ist als eine CH-Bindung. Ferner, daß die Bindung C=O in Aldehyden und Ketonen gleich fest ist und etwa 24 kcal unter 2 D_{CH} liegt. Für die Festigkeit einer C=O-Bindung in der Kohlensäure ergibt sich jedoch eine wesentlich andere Zahl, nämlich 2 D_{CH} — 2,7 kcal. Die Bindung ist hier mithin bedeutend fester als in Aldehyden und Ketonen, wie dies dem chemischen Verhalten entspricht. — $D_{C=O}$ ist in den Carbonsäuren übereinstimmend mit der Festigkeit in der Kohlensäure.

Völlig verschieden von diesen —C=O ist das Kohlenoxyd konstituiert. Die Berechnung ergibt, daß im Kohlenoxyd die Bindungsfestigkeit D(CO) um D_{CC} größer ist als $D_{C=O}$ in Ketonen und Aldehyden, so daß auch auf diesem Wege sich jene völlig anomale Konstitution ergibt, die von den Physikern durch das Symbol C≡O ausgedrückt worden ist.

Für die einfache Doppelbindung C=C im Äthylen usw. ergibt sich die Festigkeit 2 D_{CC} — 32,4 kcal. Aber auch in Körpern wie Butadien usw. mit konjugierter Doppelbindung ergibt sich im Gegensatz zur Molekularrefraktion annähernd der gleiche Betrag für jede Doppelbindung. Andere Verhältnisse liegen im Benzol vor, in dem für ein C=C die Differenz gegenüber 2 D_{CC} nur etwa die Hälfte der genannten Zahl beträgt, entsprechend der größeren Festigkeit und geringeren Additionsfähigkeit des Benzols.

Die Berechnung der absoluten Größen von D_{CC}, D_{CH} D_{C-O} usw. läßt sich ausführen, sobald man die absolute Größe von D_{H_2}, D_{O_2} sowie entweder von D_{CH} oder von D_{CC} hat. Zwischen letzteren Größen besteht allgemein die Gleichung 2 D_{CH} — D_{CC} = 109 kcal. Die Werte D_{H_2} = 100 kcal, D_{O_2} = 118 kcal sind auf etwa 1% genau bekannt. Über D_{CC} gehen die Ansichten weit auseinander. Vielfach werden für D_{CC} etwa 70 kcal angenommen, eine Zahl, die aus verschiedenen Gründen viel zu niedrig erscheint. Sie beruht im wesentlichen auf einer Berechnung, die von dem Zusammenhang zwischen Siedepunkt des Kohlenstoffs und dem Druck ausgeht. Dabei muß man jedoch eine Annahme über die Natur des Kohlenstoffdampfes machen. Die bisherigen Annahmen sind nicht zutreffend. Um die außerordentlich komplizierte und wechselnde Zusammensetzung zu studieren, sind von *Eisenhut* und *Conrad* (Oppau) wichtige Versuche gemacht worden. Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan und neuerdings auch Cyclohexan, Benzol, wurden durch elektrische Entladungen gespalten und die Spaltprodukte nach der bekannten Parabelmethode analysiert. Es zeigte sich, daß der freie Kohlenstoff dabei als C, C_2 usf. bis C_6 auftritt, und daß sich aus Methan durch Aufbau C_2 und C_3 bildet. Schätzungsweise ist die Menge dieser mehratomigen Teilchen zusammen mindestens ebenso groß wie die der einzelnen C-Atome. Es läßt sich hieraus schließen, daß C-Dampf ein ungeeignetes Objekt für Dissoziationsberechnungen ist. Dies ist auch vor kurzem von *Vaughan* und *Kistiakowsky* bestätigt worden. Bedenkt man nun, daß der Aufbau von C_2 usw. aus Methan in einem Gase erfolgt, das reichlich H-Atome und -Moleküle enthält, so liegt der Schluß nahe, daß zwischen D_{CH} und D_{CC} kein erheblicher Unterschied vorhanden sein kann. Für ein solches Gleichgewicht sprechen auch die Zusammensetzung des natürlichen Petroleums und gewisse Umlagerungen organischer Moleküle, bei denen H-Atome und CH_3-Gruppen wandern.

Wäre $D_{CC} \cong D_{CH}$, so müßten nach der oben angegebenen Gleichung beide Größen in der Nähe von 109 kcal liegen. Dies stimmt durchaus mit den Ergebnissen überein, die *Mecke* aus Bandenspektren abgeleitet hat. Dann wäre auch D_{CH} (109) $> D_{H_2}$ (100) und damit verständlich, weshalb es *Bonhoeffer* nicht gelang, die Reaktion $H + CH_4 = H_2 + CH_3$ zu verwirklichen. Berechnet man auf der Grundlage $D_{CC} \cong 109$ die angeführten Bindungen, so ergibt sich $D_{(CO_2)}$ = 430,5 kcal, $D_{(CO)}$ (Kohlenoxyd) = 303,6 kcal, $D_{C=O}$ (in Ketonen und Aldehyden) 194,5 kcal, D_{CO} in Alkoholen und Äthern = 90 kcal, $D_{C=C}$ (aliphatisch) = 185,6 kcal, $D_{C=C}$ (aromatisch) = 202,9 kcal.

Bedenkt man, daß sich für die Dissoziation von H_2O in Atome 217 kcal ergeben, und daß D_{O-H} mithin nahe an 109 kcal liegt, wie dies auch experimentellen Befunden entspricht (*Wohl* und *Magat*), so lassen sich aus den erhaltenen Ergebnissen interessante Erklärungen für die Leichtigkeit ableiten, mit der sich die Assimilation der Kohlensäure und der Aufbau vieler organischer Substanzen in den Organismen vollziehen.

[1]) Vgl. diese Ztschr. 46, 1 [1933].

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Dr. F. Scharf, Berlin.
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35. — Druck: Maurer & Dimmick G. m. b. H., Berlin SO 16.