ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 469—484 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 369 ▪ 15. Juli 1933, Nr. 28

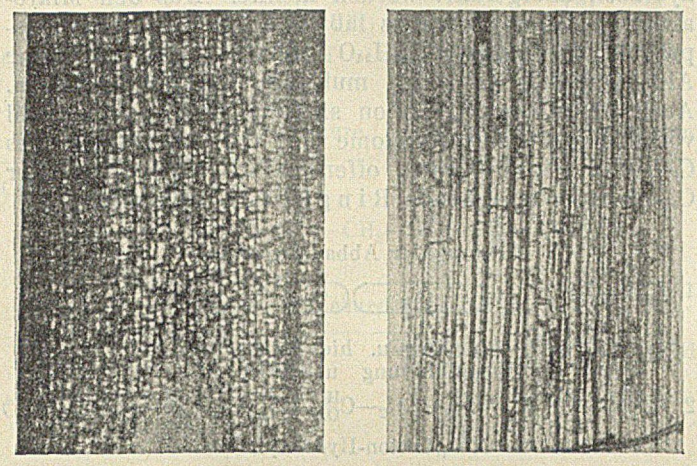
Über Auxine.

Von Prof. Dr. Fritz Kögl, Utrecht.

(Eingeg. 14. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

Der Aufforderung, auf dieser Tagung einen Vortrag über Auxin zu halten, bin ich besonders gern nachgekommen, da sie mir die Gelegenheit gibt, dem Verein deutscher Chemiker für die Verleihung der Emil-Fischer-Denkmünze herzlichst zu danken. Ich weiß nicht, ob ich diese Ehrung verdient habe; wenn unsere Arbeiten diese



a) Abb. 1. b)

Zwei Stadien der Zellstreckung bei der Koleoptile von Hafer (Avena sativa): a) beim zwei Tage alten, b) beim vier Tage alten Pflänzchen.

hohe Anerkennung finden konnten, so ist dies in erster Linie den hervorragenden Leistungen meiner Mitarbeiter zuzuschreiben.

Die hauptsächlich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. *Haagen-Smit* und Fräulein Dr. *Erxleben* durchgeführten Arbeiten über pflanzlichen Wuchsstoff fußen auf neueren pflanzenphysiologischen Untersuchungen über das Wachstum; wir verdanken diese in erster Linie der Schule von Prof. *Went* in Utrecht. Zum Verständnis des Folgenden seien die wichtigsten Befunde kurz zusammengefaßt. Während das tierische Wachstum fast nur durch Zellvermehrung erfolgt, ist bei der Pflanze zwischen Zellteilung und Zellstreckung zu unterscheiden. Die augenfällige Volumzunahme, welche man beim Wachstum der höheren Pflanze beobachtet, beruht hauptsächlich auf Zellstreckung. Abb. 1 zeigt zwei Stadien der Zellstreckung beim Keimpflänzchen von Hafer. Diese Zellstreckung erfolgt unter dem Einfluß bestimmter Wuchsstoffe, die wir Auxine nennen wollen. Ihre physiologische Wirkungsweise und ihr Nachweis ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Die wirksamen Stoffe werden in der Spitze des Keimlings gebildet und wandern von dort zur Basis; wird die Spitze entfernt, so schaffen wir eine „Ausfallserscheinung", durch welche das Streckungswachstum für ein paar Stunden unterbrochen wird. Innerhalb dieser Zeit können wir mit Auxinen irgendwelcher Herkunft neues Wachstum hervorrufen. Wird das wuchsstoffhaltige Agar-Agar-Würfelchen einseitig auf den Koleoptilstumpf gebracht, so entsteht durch ungleiches Wachstum der beiden Flanken eine Krümmung. Diese ist nach *F. W. Went* unter gewissen Voraussetzungen proportional der Konzentration des Wuchsstoffs; beträgt der Krümmungswinkel 10°, so haben wir den Wachstumseffekt einer Avena-Einheit (AE). Es sei noch erwähnt, daß auch die phototropischen und geotropischen Krümmungen der Pflanze durch Auxine verursacht werden; die Schattenflanke bzw. die Unterseite eines Sprosses zeigt nämlich einen höheren Wuchsstoffgehalt als die Lichtflanke bzw. die Oberseite. Die *Went*sche Testreaktion, mit deren Hilfe uns die Isolierung der Auxine gelungen ist, läßt sich am besten im Film zeigen (Vorführung).

Als wir vor 2½ Jahren nach einem geeigneten Ausgangsmaterial für die Isolierung der Auxine suchten, wurden wir auf den hohen Wuchsstoffgehalt des menschlichen Harns aufmerksam. Wie wir heute wissen, ist für die Isolierung des Auxins aus Harn etwa eine 21 000fache Anreicherung zu leisten; für die Isolierung des Wuchsstoffs aus den damals bekannten pflanzlichen Ausgangsmaterialien wäre dagegen mindestens eine 500 000fache Anreicherung zu leisten gewesen. Unter diesen Umständen wird man es vollauf verstehen, daß wir — dem Weg des geringsten Widerstandes folgend — zunächst einmal die Isolierung des Wuchsstoffs aus Harn in Angriff nahmen, obschon das ein tierisches Ausgangsmaterial ist, dessen Verwendung wohl mancher Botaniker als Schönheitsfehler unserer Arbeit empfand.

Über den Gang der Reindarstellung des Auxins aus Harn haben wir früher berichtet. Die Menge kristallisierten Auxins, die wir bisher erhalten haben — 345 mg — hätte vor 17 Jahren, also vor der Einführung der Mikroanalyse durch *Fritz Pregl*, zu drei Elementaranalysen ausgereicht. Nun, wenn wir alle Kräfte an die

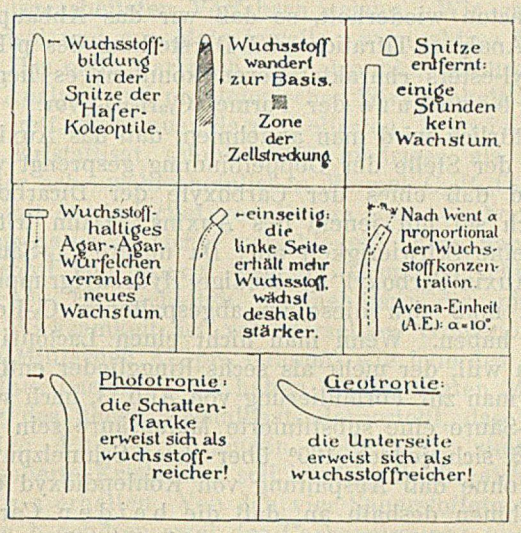


Abb. 2.

Reindarstellung von Auxin gesetzt hätten, wäre es wohl möglich gewesen, den „Knüppelweg", der uns zum kristallisierten Auxin führt, zu einer gut gangbaren Straße auszubauen. Für das Gesamtproblem schien es uns aber wichtiger, einen Teil der Arbeitskraft dem Studium neu aufgetauchter physiologischer Fragen zu widmen, was übrigens auch für die chemische Forschungsrichtung in mancher Hinsicht von Nutzen war;

überdies konnten wir den Materialmangel durch Vervollkommnung in der präparativen Mikrotechnik leidlich gut ausgleichen.

Mikroanalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Titrationen führten uns zur Formel $C_{18}H_{32}O_5$ für Auxin; mit dieser Zusammensetzung stehen auch die bisher dargestellten Derivate in Einklang. Das Molekül enthält neben der Carboxylgruppe drei alkoholische Hydroxyle; aus dem Verlauf der Hydrierung ist zu schließen, daß Auxin eine Doppelbindung und einen Kohlenstoffring besitzt; es ist also eine monocyclische, einfach ungesättigte Trioxycarbonsäure. Wenn wir den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{36}$ Auxan nennen, ist der Wuchsstoff als Auxen-tri-ol-säure zu bezeichnen.

Als zweites physiologisch ebenso aktives Kristallisat haben wir das Auxinlacton ($C_{18}H_{30}O_4$) kennengelernt. Wie Auxin zeigt auch das Lacton Mutarotation; diese ist offensichtlich durch die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Säure und Lacton bedingt. Der konstante Endwert der Drehung wird bereits nach 2 bis 3 Stunden erreicht; hieraus läßt sich auf die Größe des Lactonrings schließen, wenn wir Ergebnisse von *Haworth* und seinen Mitarbeitern zum Vergleich heranziehen dürfen. Nach diesen Autoren erreichen δ-Lactone den Gleichgewichtszustand zumeist in wenigen Stunden, γ-Lactone dagegen erst nach Tagen. Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß in unserem Fall ein δ-Lacton vorliegt. Da wohl die Bildung eines γ-Lactons vor der eines δ-Lactons bevorzugt wäre, muß man dann ferner annehmen, daß das zum Carboxyl γ-ständige Kohlenstoffatom des Auxinmoleküls keine Hydroxylgruppe trägt.

Für die Abbauversuche haben wir bisher nur 126 mg Substanz verwenden können. Fräulein Dr. *Erxleben* ist es gelungen, zwei wichtige Abbauprodukte zu fassen. Den ersten oxydativen Angriff richteten wir gegen die Doppelbindung des Auxins. Bei der Oxydation von 25 mg Substanz mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung wurde eine schön kristallisierende optisch aktive Säure erhalten. Der Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis noch zweimal mit der Säure und einmal mit dem Lacton wiederholt, so daß wir das Abbauprodukt durch Analyse, Titration und Darstellung des p-Phenylphenacyl-esters charakterisieren konnten; es liegt eine Dicarbonsäure der Formel $C_{13}H_{24}O_4$ vor.

Natürlich wird man annehmen, daß das Auxinmolekül an der Stelle der Doppelbindung gesprengt worden ist, und daß eines der Carboxyle der Dicarbonsäure identisch sei mit jenem des Auxins. Dann tritt aber sofort eine Schwierigkeit auf: Da unsere C_{13}-Säure die zum „Auxin-Carboxyl" δ-ständige Hydroxylgruppe nicht enthält, muß sich diese im abgespaltenen C_5-Rest befunden haben. Wenn man nicht einen Lactonring annehmen will, der mehr als sechs Ringglieder enthält, so kommt man zur Formulierung von Abb. 3, nach welcher die C_{13}-Säure eine substituierte Malonsäure sein müßte. Sie ließ sich jedoch 100° über ihren Schmelzpunkt erhitzen, ohne daß Abspaltung von Kohlendioxyd eintrat. Wir nehmen deshalb an, daß die beiden Carboxyle der C_{13}-Säure bei der Oxydation des Auxins neu entstanden sind, während das „Auxin-Carboxyl" dem abgespaltenen C_5-Rest angehört.

Um diese Auffassung weiter zu prüfen, haben wir Dihydro-auxin in Eisessiglösung mit Chromtrioxyd oxydiert. Der Versuch konnte bisher leider nur einmal mit 22 mg Substanz durchgeführt werden. Glücklicherweise haben wir bei diesem Abbau nicht ausschließlich Oxalsäure erhalten, sondern auch ein Neutralprodukt, das in ein kristallisiertes p-Nitrophenylhydrazon übergeführt werden konnte. Aus den Mikroanalysen dieses Derivates läßt sich für das Oxydationsprodukt die Formel $C_{13}H_{24}O$ ableiten. Da es keine Aldehydreaktionen zeigt, muß ein Keton vorliegen. Auch bei dieser Oxydation sind die im Auxinmolekül vorhandenen Sauerstoffatome mit der Abspaltung des C_5-Restes verschwunden, offensichtlich ist also das der C_{13}-Säure entsprechende Ringketon entstanden.

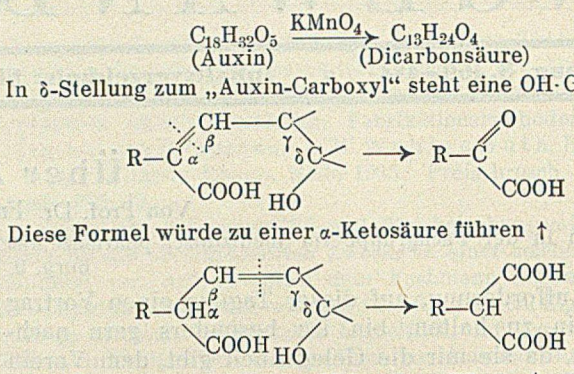


Abb. 3.

Deutung der Abbau-Ergebnisse:

1. $C_{18}H_{32}O_5$: C_{13} C_5
   hier Ring- u. Doppelbindung; hier 3 (OH) u. -COOH
2. C_5-Rest: R—C^H_{OH}—CH_2—C^H_{OH}—C^H_{OH}—COOH
   „Lacton-Hydroxyl"
3. C_{13}-Rest und Verknüpfung mit C_5-Rest:
   a) Auxin $\xrightarrow{KMnO_4}$ Dicarbonsäure $C_{13}H_{24}O_4$:
   b) Dihydro-auxin $\xrightarrow{CrO_3}$ Keton $C_{13}H_{24}O$:

Abb. 4.

Die einfachste Deutung der Abbauergebnisse führt zu folgender Arbeitshypothese (Abb. 4):

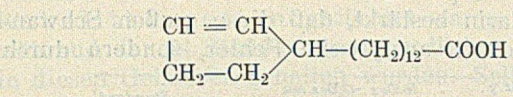
1. Die drei Hydroxylgruppen sind nicht über das ganze Molekül „verstreut", sondern in einem Bezirk von fünf Kohlenstoffatomen lokalisiert; eines dieser fünf Kohlenstoffatome gehört der Carboxylgruppe an.

2. In diesem C_5-Rest befindet sich wahrscheinlich eine Hydroxylgruppe in δ-Stellung zum Carboxyl, während die γ-Stelle hydroxylfrei sein dürfte. Die beiden anderen Hydroxyle müßten sich dann in α- und β-Stellung befinden.

3. Der Ring des Auxins ist nicht endständig; er enthält sehr wahrscheinlich die Doppelbindung, und zwar muß an dieser der erwähnte C_5-Rest abzweigen.

In einem derartigen Stadium der Konstitutionsaufklärung pflegt man im Laboratorium Dutzende von eventuell möglichen Formeln aufzuschreiben, die als Arbeitshypothesen berechtigt, ja notwendig sind. Eine andere Frage ist es, ob man sie veröffentlichen soll. Tut man es nicht, so beeilen sich manchmal andere, mit ihrer Phantasie helfend einzuspringen; umgekehrt mag aber die Veröffentlichung solcher hypothetischer Formeln mitunter etwas voreilig erscheinen. Ich möchte mich hier auf ein paar Formeln beschränken, die heute

bereits widerlegt oder unwahrscheinlich geworden sind, die aber doch einen Einblick in das Konstitutionsproblem geben. Zunächst sei auf die Formel der Chaulmoograsäure hingewiesen:



Diese aus dem Pflanzenreich isolierte Säure enthält ebenso wie Auxin 18 C-Atome, eine Doppelbindung und einen Ring; es bestehen jedoch sicher keine verwandtschaftlichen Beziehungen, da Chaulmoograsäure einen

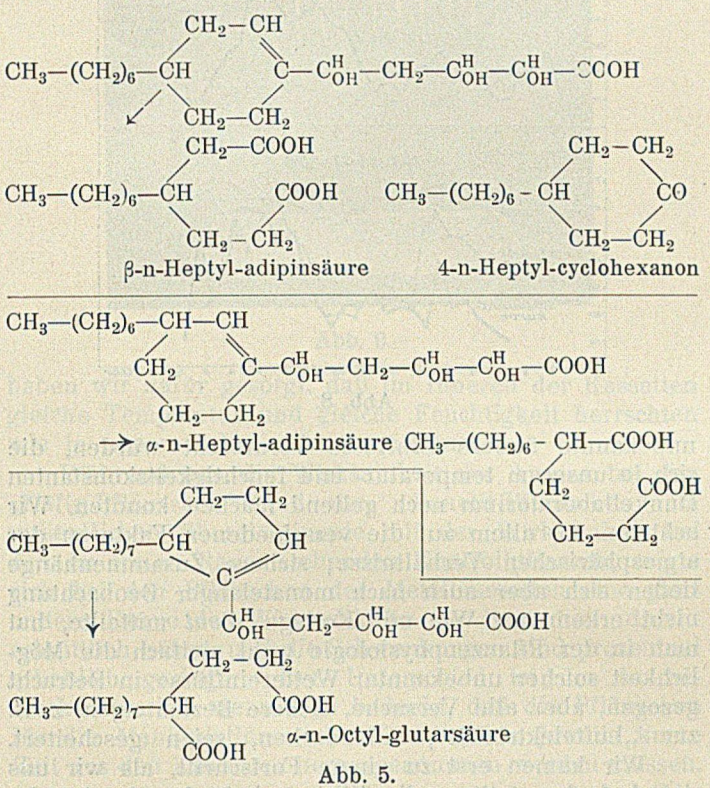


Abb. 5.

endständigen Ring besitzt. Von den Formeln in Abb. 5 ist die erste mit Sicherheit auszuschließen, da das von Herrn *Picard* synthetisierte 4-n-Heptyl-cyclohexanon mit unserem C_{13}-Keton nicht identisch war. Der exakte Vergleich der ebenfalls synthetisch dargestellten β-n-Heptyl-adipinsäure mit unserer Abbausäure steht noch aus, da die synthetische Verbindung noch nicht in die Antipoden gespalten ist; dasselbe gilt von der durch Herrn *Koningsberger* synthetisierten α-n-Heptyl-adipinsäure, welche nach der nächsten Formel beim Abbau entstehen müßte. Die Schmelzpunkte dieser beiden racemischen Adipinsäuren liegen jedoch erheblich niedriger als jener unserer C_{13}-Säure, und die folgenden Versuche gaben uns in der Tat die Gewißheit, daß der analytischen Verbindung eine andere Struktur zukommt. Wir haben nämlich diese Adipinsäuren in Mengen von 20 mg der *Blanc*schen Reaktion unterworfen und konnten hierbei eindeutig die Bildung der Brenzketone nachweisen. Dagegen lieferte unsere Abbausäure bei derselben Behandlung kein Brenzketon, sondern ein Säureanhydrid; die fraglichen Säuren sind also sicher voneinander verschieden. Säureanhydridbildung bei der *Blanc*schen Reaktion ist bei Glutarsäuren die Regel, bei Adipinsäuren die Ausnahme. Wir halten es daher für wahrscheinlicher, daß unser Abbauprodukt eine Glutarsäure ist und Auxin demnach einen Fünfring enthält. In meinem Institut sind zahlreiche Synthesen substituierter Glutarsäuren in Angriff genommen worden, z. B. auch die Synthese der α-n-Octyl-glutarsäure.

Wenn unsere Arbeitshypothese in den großen Zügen das Richtige trifft, so besteht das Problem jetzt in erster Linie darin, wie der C_8-Rest an die Glutarsäure bzw. an den Cyclopentenring anzugliedern ist. Vielleicht kommen wir der Auxin-Konstitution durch die ebenfalls im Gange befindlichen Synthesen der Dibutyl-glutarsäuren näher; wir denken dabei vor allem auch an Isopren als Baustein. Natürlich wird auch die röntgenographische Methode herangezogen werden, und wir hoffen, daß wir nicht die theoretisch möglichen 1200 Glutarsäuren der C_{13}-Reihe synthetisieren und spalten müssen . . .

Wenn es auch selbstverständlich war, den pflanzlichen Wuchsstoff zunächst aus dem günstigsten Ausgangsmaterial zu isolieren, so waren wir uns doch von Anfang an bewußt, daß sich später die Isolierung aus pflanzlichen Ausgangsmaterialien anschließen müsse. Nach unseren ganzen Erfahrungen konnte man die *Went*sche Reaktion als streng spezifischen Test bezeichnen und vermuten, daß die wirksamen Stoffe der verschiedenen Ausgangsmaterialien identisch oder sehr nahe verwandt seien. In der letzten Zeit verlangen solche Vorhersagen den experimentellen Beweis noch mehr als früher, da z. B. bei den Follikelhormonen die Erfahrung gemacht wurde, daß das „Schloß" nicht nur durch den „klassischen Schlüssel", sondern auch durch weniger gut funktionierende Nachschlüssel oder gar Dietriche geöffnet werden kann . . .

Mein Mitarbeiter *Kostermans* hat die schwierige Aufgabe übernommen, den pflanzlichen Wuchsstoff aus Hefe zu isolieren, wozu etwa 500 000fach angereichert werden muß. Fräulein Dr. *Erxleben* ist es in den letzten Monaten bereits geglückt, aus anderen pflanzlichen Materialien aktive Kristallisate darzustellen, und zwar zuerst aus Maiskeimöl und dann aus Malz. Beide Ausgangsmaterialien stehen der ursprünglichen Fundstätte des Wuchsstoffs — den Koleoptilspitzen der Haferpflänzchen — außerordentlich nahe. Obschon wir besonders günstige Sorten verwendeten, war beim Maisöl eine 300 000fache und beim Malz eine 100 000fache Anreicherung nötig, die im wesentlichen nach dem beim Harn ausgearbeiteten Verfahren gelang. Wir erhielten aus Maisöl und aus Malz jeweils zwei aktive Kristallisate. Das erste war nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Analyse und physiologischer Wirksamkeit identisch mit dem aus Harn isolierten Auxin. Das zweite Kristallisat schmilzt 13° niedriger als Auxin. Nach der sehr wahrscheinlichen Formel $C_{18}H_{30}O_4$ ist es isomer mit Auxin-lacton, von diesem aber — schon durch die Säurenatur — sicher verschieden. Eine nahe Verwandtschaft zum Auxin war auf Grund verschiedener chemischer Eigenschaften anzunehmen; die physiologische Wirksamkeit ist von derselben Größenordnung (um 50 Milliarden AE pro Gramm) wie jene des Auxins und seines Lactons. Wir haben in den letzten Monaten 120 mg des neuen Kristallisats dargestellt, das wir im folgenden Auxin b nennen wollen; das zuerst aus Harn isolierte Kristallisat soll künftig die Bezeichnung[1]) Auxin a erhalten. Von den vier Sauerstoffatomen des Auxin b gehören zwei der Carboxylgruppe und eines einer Hydroxylgruppe an. Aus dem Verlauf der Mutarotation vermuten wir, daß dieses Hydroxyl wieder in δ-Stellung zum Carboxyl steht. Das letzte Sauerstoffatom trafen wir in einer Ketogruppe an: Auxin b gibt ein kri-

[1]) Im Vortrag wurde für das neue Kristallisat die Bezeichnung Proto-auxin verwendet. Aus hier nicht näher zu erörternden Gründen wollen wir jedoch künftig von Auxin a und Auxin b sprechen; diese Bezeichnungsweise ist auch für die botanische Literatur vorteilhafter.

stallisiertes Semicarbazon und bei der Behandlung mit Methanol-Chlorwasserstoff ein kristallisiertes Lacton des Dimethyl-acetals. Schließlich können wir auch noch eine Angabe über die relative Lage des Carbonyls zur Carboxylgruppe machen. Beim Schmelzpunkt spaltet Auxin b stürmisch Kohlendioxyd ab und geht hierbei in ein Neutralprodukt über. Soweit wir sehen, ist dies nur mit der Annahme zu erklären, daß Auxin b

Auxin a $C_{18}H_{32}O_5$ (Auxen-tri-ol-säure)

$$R-C^{H}_{OH}-CH_2-C^{H}_{OH}-C^{H}_{OH}-COOH$$

Auxin b $C_{18}H_{30}O_4$ (Auxen-ol-on-säure)

$$R-C^{H}_{OH}-CH_2-CO-CH_2-COOH$$

Abb. 6.

eine β-Ketosäure ist (Abb. 6); es hat uns überrascht, daß die Verbindung trotzdem isolierbar ist.

Den experimentellen Übergang von Auxin b zu Auxin a haben wir noch nicht verwirklicht. Es gelang aber bereits, Auxin b mit Permanganat zu derselben Tridecan-disäure abzubauen, die wir aus Auxin a erhalten haben; die Doppelbindung muß sich also in beiden Molekülen an derselben Stelle befinden. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Kristalle des Auxin b wie jene des Auxin a nach einigen Monaten physiologisch völlig inaktiv werden. Nach allem steht die sehr nahe Verwandtschaft unserer beiden Phytohormone außer Zweifel.

Aus Harn haben wir bisher kein Auxin b isolieren können; es ist daher anzunehmen, daß das mit der Nahrung aufgenommene Auxin b im Organismus in Auxin a umgewandelt wird. Es sei hierzu an die Beziehungen zwischen Methyl-glyoxal und Glycerin sowie an jene zwischen Follikelhormon und seinem Hydrat erinnert.

Natürlich hat die Isolierung des Auxin b auch in physiologischer Hinsicht wieder manche neue Fragen gebracht. Heute sei nur kurz erwähnt, daß nach Versuchen, die wir Herrn Dr. *Albert Fischer* in Kopenhagen verdanken, das Wachstum von Herzfibroblasten nicht be-

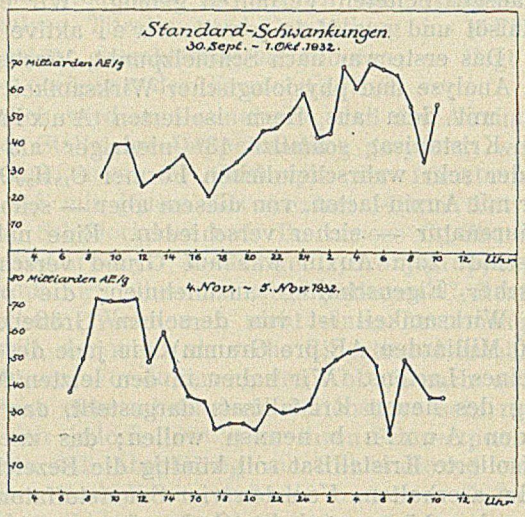


Abb. 7.

fördert wird, wenn Auxin a oder Auxin b bei Gewebekulturen dem Nährmedium zugesetzt wird.

Zum Schluß möchte ich nun noch über Untersuchungen berichten, die für uns Chemiker eigentlich ein „Nebenprodukt" darstellen, denen aber in biologischer Hinsicht wohl großes Interesse zukommt. Die Wirksamkeit von 50 Milliarden AE pro Gramm unserer Phytohormone stellt nur einen Durchschnittswert dar; der wirkliche Wert schwankt von Tag zu Tag, im Laufe der Zeit haben wir bei den Standardlösungen alle möglichen Werte zwischen ungefähr 10 Milliarden und 100 Milliarden AE pro Gramm beobachtet. Wir wurden immer mehr darin bestärkt, daß diese großen Schwankungen nicht durch analytische Fehler, sondern durch

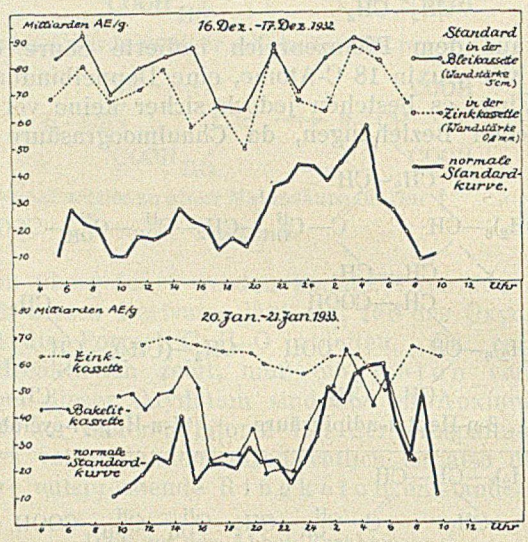


Abb. 8.

unbekannte äußere Einflüsse verursacht wurden, die sich in unserem temperatur- und feuchtigkeitskonstanten Dunkellaboratorium noch geltend machen konnten. Wir achteten vor allem auf die verschiedenen Faktoren der atmosphärischen Verhältnisse; sichere Zusammenhänge ließen sich aber auch nach monatelanger Beobachtung nicht erkennen. Wie mir Kollege *Went* mitteilte, hat man in der Pflanzenphysiologie wohl vielfach die Möglichkeit solcher unbekannter Wettereinflüsse in Betracht gezogen, aber alle Versuche, sichere Beziehungen, z. B. zur „Luftelektrizität", aufzudecken, seien gescheitert.

Wir kamen erst zu einem Fortschritt, als wir uns die Aufgabe stellten, die Wirksamkeit der Auxine im Laufe einzelner Tagesperioden von Stunde zu Stunde zu bestimmen. Der Plan war leichter als die Verwirklichung! Aber durch die Geschicklichkeit und die Ausdauer meines Mitarbeiters Dr. *Haagen-Smit* sind alle technischen Schwierigkeiten überwunden worden. Während wir die Testreaktion normalerweise täglich an 300 bis 400 Pflänzchen durchführen, mußten an den folgenden wichtigen Versuchstagen bis zu 1500 Pflänzchen geprüft werden. Da das Alter der Pflänzchen bei der Testreaktion nicht gleichgültig ist, verwenden wir die Keimlinge genau 88 Stunden nach der Aussaat. Die Bestimmung der Wirksamkeit während der 24 Stunden des Versuchstages war demnach nur einwandfrei, wenn vier Tage vorher auch die Aussaat von Stunde zu Stunde vorgenommen war. Das Ergebnis der Versuche ist in den Abb. 7 und 8 in historischer Reihenfolge dargestellt; ich möchte es hier in einige Erfahrungssätze zusammenfassen:

Es zeigte sich, daß in den Morgenstunden — nicht immer, aber meist — ein ausgesprochenes Maximum der Wirksamkeit auftritt; so wirkte z. B. ein und dieselbe Auxinlösung am 17. Dezember um 4 Uhr morgens sechsmal stärker als in den Vormittagsstunden des Vortages! Wirksamkeiten, die wir bisher als charakteristisch für den einzelnen Tag angesehen hatten, gelten also in Wirklichkeit nur für die betreffende Versuchsstunde.

Nachdem wir uns im physikalischen Institut bei Prof. *Ornstein* und seinem Assistenten, Herrn *Jan Went*, beraten hatten, haben wir zur Aufklärung der Ursache

unserer Standardschwankungen verschiedene neue Versuchsserien durchgeführt. Wir prüften nämlich die Wirksamkeit der Auxinlösungen bei Pflänzchen, die im Faraday-Käfig, in Metallkassetten oder in Bakelitkassetten gezüchtet waren und die auch während der 24 Stunden des eigentlichen Versuchstages in diesen Gehäusen gehalten wurden. Selbstverständlich

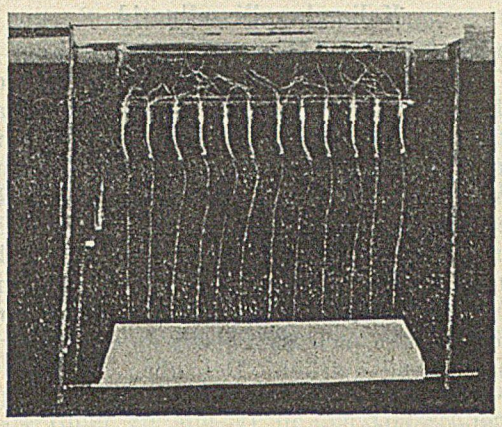


Abb. 9.

haben wir dafür gesorgt, daß im Inneren der Kassetten gleiche Temperatur und gleiche Feuchtigkeit herrschten wie in unserem Versuchslaboratorium.

Während nun die Wirksamkeit des Auxins bei den „Käfig-Pflänzchen" und den „Bakelit-Pflänzchen" im wesentlichen übereinstimmte mit der Wirksamkeit bei den im freien Raum stehenden Kontrollpflanzen, zeigte sich bei den Pflänzchen der Metallkassetten eine ganz andere Kurve der Wirksamkeit; sie liegt hier durchschnittlich höher, und die Schwankungen sind prozentual erheblich geringer. Der Unterschied ist um so bemerkenswerter, wenn man bedenkt, daß die Pflänzchen für die Manipulationen der Testreaktion jeweils kurze Zeit aus den Kassetten herausgenommen werden müssen.

Welche Schlüsse lassen sich nun aus diesen Versuchen ziehen? Der wesentliche Unterschied zwischen den Metallkassetten und der Bakelitkassette ist wohl der, daß wir in ersteren, also im Inneren von Leitern, ein elektrisches Feld ausschalten und Luftionen beseitigen. Auch im Inneren des Käfigs ist das elektrische Feld ausgeschaltet, dagegen haben wir eine weniger große Verarmung an Luftionen anzunehmen. Ein Unterschied zwischen der Zinkkassette mit 0,8 mm und der Bleikassette mit 5 cm Wandstärke hat sich nicht gezeigt. Die Bleikassette ist von unseren physikalischen Beratern vorgeschlagen worden, um einen eventuellen Einfluß kosmischer Strahlung zu erkennen.

Es war natürlich unser Ziel, die Wirksamkeit der Auxinlösungen durch physikalische Versuche willkürlich beeinflussen zu können. Mit Hilfe von definierten elektrischen Feldern, unter Zufuhr von Luftionen, war dies noch nicht möglich, wohl aber durch eine Versuchsanordnung, auf die wir durch eine Unterredung mit Prof. *Pohl* in Göttingen kamen. In der Annahme, daß die beobachteten Schwankungen durch sehr schwache elektrische Ströme in der Pflanze verursacht werden, haben wir künstlich eine Potentialdifferenz in der Pflanze erzeugt. Hierzu (vgl. Abb. 9) wurde ein feuchter Seidenfaden am Agar-Agar-Würfelchen angeklebt und z. B. mit dem +-Pol der Stromquelle verbunden, während der Pflanzentrog mit dem —-Pol in Verbindung stand, oder umgekehrt; beispielsweise hatten wir eine Potentialdifferenz von 80 mV/cm und einen Strom von 0,0008 mA. Und der Effekt?

Die Auxine sind Säuren. Wenn der Seidenfaden mit dem —-Pol verbunden ist, wird der Transport des physiologisch aktiven Auxin-Anions zur Basis beschleunigt. In diesem Falle können wir die Wirksamkeit bis über 120 Milliarden AE pro Gramm steigern. Wenn wir dagegen umpolen, wird der Transport des Auxin-Anions zur Basis gehemmt, und wir können die Wirksamkeit bis auf etwa 10 Milliarden AE pro Gramm senken.

Schließlich muß noch auf die bekannte physikalische Erfahrung hingewiesen werden, daß die Leitfähigkeit der Luft auch in geschlossenen Räumen einen täglichen Gang zeigt.

Wir haben also guten Grund, anzunehmen, daß auch die normalen Schwankungen durch Veränderungen in den luftelektrischen Verhältnissen zustande kommen.

Es wird die Aufgabe der Botaniker sein, aus diesen Versuchen Folgerungen über den feineren Mechanismus pflanzlicher Tropismen zu ziehen. Aber auch die medizinische Forschung wird unseren Versuchen wohl Interesse entgegenbringen, zumal die Rolle unbekannter Wettereinflüsse bei Krankheiten und die ungleiche Häufigkeit der Geburten und der Todesfälle während der 24 Stunden des Tages in der letzten Zeit wieder viel diskutiert worden sind. Der Arzt hat es allerdings schwieriger als wir — der Mensch ist ein weniger geeignetes „Testobjekt" als unsere Pflänzchen! [A. 60.]

Über die Darstellung und Eigenschaften einiger Berylliumfluoridgläser.

Von Dr. G. Heyne.
Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin.
(Eingeg. 12. Mai 1933.)

Die Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit eine Verbindung der allgemeinen Formel AX_2 der Verbindung SiO_2 isomorph ist, wurden von *V. M. Goldschmidt* folgendermaßen formuliert[1]): 1. Das Verhältnis der Atomradien der Elemente A und X muß zwischen 0,22 und 0,41 liegen; 2. X darf nicht stärker polarisierbar sein als etwa Sauerstoff oder Fluor.

Hand in Hand mit dem Isomorphismus mit SiO_2 geht auch die Fähigkeit, Gläser zu bilden. Tatsächlich sind außer SiO_2 auch nur zwei Verbindungen der allgemeinen Formel AX_2 bekannt, die dieses tun: GeO_2 und BeF_2. Zu den Bedingungen, unter denen Verbindungen fähig sind, glasartig zu erstarren, hat später *Zachariasen*[2]) noch drei weitere hinzugefügt, die die Lage der Atome im Atomgitter betreffen, die bei den drei genannten Verbindungen auch erfüllt sind.

Wie nun nicht nur reines SiO_2 Glas bildet, sondern auch in Verbindung mit Basen, wobei meist SiO_2 im Überschuß vorhanden ist, so bilden auch die Berylliumdoppelfluoride Gläser, und zwar nicht die der Formel R_2BeF_4 entsprechenden Doppelfluoride, sondern die, bei denen Berylliumfluorid im Überschuß vorhanden ist. Solche Gläser hat *V. M. Goldschmidt* hergestellt[3]). Bei der Beschreibung ihrer Eigenschaften weist er auf ihren niedrigen Erweichungspunkt, ihre niedrige Lichtbrechung

[1]) Skv. Vid. Akad. Oslo. Mat. Naturv. Kl. 1926, Nr. 8. Ztschr. techn. Physik 8, 251—264 [1927].

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3841/51 [1932]. [3]) A. a. O.

und Dispersion, die gleich der des Wassers oder niedriger ist, hin, desgleichen auf ihre Wasserlöslichkeit und Hygroskopizität.

Es sollte nun versucht werden, verschiedenartige Berylliumfluoridgläser darzustellen, in der Weise, daß Berylliumfluorid mit anderen Fluoriden, zumal denen der Alkalien und Erdalkalien, aber auch mit anderen Salzen, Oxyden, Sulfaten, Phosphaten, verschmolzen und jedesmal die Zusammensetzung in möglichst weiten Grenzen verändert wurde. Zur genaueren Kenntnis dieser Gläser wurden aus den Untersuchungsreihen einige Proben herausgegriffen und deren Eigenschaften bestimmt. Dementsprechend ist auch diese Arbeit gegliedert.

Nun ist ohne weiteres einleuchtend, daß man von solchen Gläsern keine streng umrissene chemische Zusammensetzung oder gar Formel angeben kann. Allein durch die Abkühlungsbedingungen hat man es oft in der Hand, eine Schmelze glasig oder kristallin erstarren zu lassen.

Arbeitsweise.

Ganz allgemein werden die Berylliumfluoridgläser erhalten durch Verschmelzen von Alkali- oder Ammoniumberylliumfluoriden untereinander oder mit anderen Fluoriden. Geschmolzen wird über einem Gasbrenner in einem Platintiegel. Auch ein Quarztiegel scheint brauchbar zu sein. Der Tiegel wird in die Öffnung einer schräg gestellten Asbestpappe eingepaßt, damit die Verbrennungsgase des Brenners nicht in den Schmelztiegel schlagen. Bei der leichten Hydrolysierbarkeit des Berylliumfluorides kann sich sonst Berylliumoxyd ausscheiden und die Schmelze trüb werden. Bei dem Schmelzen stoßen die Fluoride viel weißen Rauch aus (Fluorwasserstoff aus Bifluoriden oder Ammonfluoriddämpfe) und schmelzen dann erst trüb und bräunlich. Bei stärkerem Erhitzen auf Rotglut wird die Schmelze hell und klar und muß dann vergossen werden, da bei längerem Schmelzen das Glas leicht wieder trüb wird, offenbar durch Umwandlung der Fluoride in Oxyd. Als Gußform für das Vergießen der Gläser dienten Nickel- oder Graphitformen.

Die Alkaliberylliumfluoride wurden entweder fertig bezogen *(Riedel-de Haën)* oder hergestellt durch Auflösen von Berylliumcarbonat einerseits, von reinstem Kalium- oder Natriumcarbonat andererseits in Flußsäure, Filtrieren der Lösungen, Vermischen und Eindampfen in Platin-, Guttapercha- oder Haveg- (Bakelit-[4]) Schalen. Ammoniumberylliumfluorid wird durch Vermischen von Berylliumfluoridlösung mit reinstem Ammoniumfluorid *(Merck)* und Eindampfen erhalten, reiner durch Umkristallisieren aus Methylalkohol[5]).

Solche Ansätze sind z. B.: Natriumberylliumfluorid: 46 g Berylliumcarbonat (*Riedel-de Haën*, mit 54% BeO), 72 g Natriumcarbonat (wasserhaltig z. A.), jedes in überschüssiger Flußsäure (z. A.) gelöst. Kaliumberylliumfluorid: 46 g Berylliumcarbonat (wie oben), 44 g Kaliumcarbonat (z. A.), jedes für sich in überschüssiger Flußsäure gelöst. Ammoniumberylliumfluorid: 45 g Berylliumcarbonat (wie oben), gelöst in 130 cm³ Flußsäure und zu der Lösung 74 g Ammoniumfluorid (z. A.) zugegeben.

Berylliumfluorid.

Berylliumfluorid selbst wurde durch Schmelzen von Berylliumammoniumfluorid nach der beschriebenen Arbeitsweise als durch kohlige Verunreinigungen braun gefärbte, blasige, hygroskopische Glasmasse erhalten[6]). Daneben wurden reichliche Mengen grauer Faserbüschel beobachtet, wahrscheinlich sublimiertes Berylliumfluorid oder Oxyfluorid. Da eine praktische Verwendung derartiger Massen fernlag, wurde von weiteren Versuchen, zu reinen Schmelzen zu gelangen, abgesehen.

Kaliumberylliumfluorid.

Schmilzt man eine Masse, die so berechnet ist, daß auf 3 Gewichtsteile Berylliumfluorid 2 Gewichtsteile Kaliumfluorid kommen, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem klaren Glase. Steigert man den Kaliumfluoridzusatz auf gleiche Gewichtsteile oder mehr Kaliumfluorid, so treten kleine kristalline Ausscheidungen auf, die viele capillare Risse in dem Glase nach sich ziehen. Bei noch stärkerem Zusatze von KF erstarren die Schmelzen porzellanartig weiß. Steigert man den Berylliumfluoridgehalt auf etwa 3 Teile BeF_2 gegen 1 Teil KF, so scheint die Schmelze zwar auch noch glasig zu erstarren, ist aber weiß opalisierend getrübt. Der oben genannte Ansatz aus Berylliumcarbonat, Kaliumcarbonat und Flußsäure gibt ein klares Glas.

Natriumberylliumfluorid.

Schmelzen von Berylliumfluorid mit Natriumfluorid geben ein ganz ähnliches Bild. Die beginnende Kristallisation bei zu hohem Natriumfluoridzusatz ist unter dem Mikroskop deutlich als kugelige Zusammenballungen zu erkennen, bei zu hohem Berylliumfluoridzusatz treten leicht schön opalisierende Trübungen auf (in der Durchsicht gelb, in der Aufsicht bläulich). Der oben genannte Ansatz (Berylliumcarbonat, Natriumcarbonat und Flußsäure) gibt gleichfalls ein klares Glas.

Kaliumnatriumberylliumfluorid.

Gemische von Kalium- und Natriumfluorid geben mit Berylliumfluorid Gläser, die sich kaum von den Kalium- bzw. Natriumberylliumfluoridgläsern unterscheiden. Doch gelingt es hier, mit dem Alkalifluoridgehalt (KF+NaF) höher zu gehen, als wenn man nur eins von den Alkalifluoriden allein verwendet. Z. B. gelang es, ein klares Glas der Zusammensetzung 50 Gew.% BeF_2, 19 Gew.-% KF und 31 Gew.-% NaF (in Molprozenten 50, 15 bzw. 35%) zu erschmelzen. Statt Kaliumfluorid ist in einigen Fällen auch Kaliumborfluorid verwendet worden. Beim Schmelzen entwich naturgemäß das Borfluorid zum größten Teile. Ein Rest Bor war aber noch nachweisbar.

Lithiumberylliumfluorid.

Ähnlich wie Kalium- oder Natriumfluorid bildet auch Lithiumfluorid mit Berylliumfluorid Gläser, wie es auch *V. M. Goldschmidt* beschreibt[7]), und zwar sowohl allein als auch mit Kaliumfluorid zusammen. Die Gläser sind aber hygroskopisch und verwittern beim Liegen an der Luft leicht.

Magnesiumberylliumfluorid.

Das Magnesiumfluorid allein scheint mit Berylliumfluorid keine klaren Gläser zu geben, erst bei Zusatz von Alkalifluorid, z. B. bei einer Schmelze, die 54 Gew.-% BeF_2, 28 Gew.-% KF, 18 Gew.-% MgF_2 (60 Mol-% BeF_2, 25 Mol-% KF, 15 Mol-% MgF_2) enthält. Bei zu hohem Gehalt an Berylliumfluorid oder Magnesiumfluorid (z. B. 70 Gew.-% BeF_2 oder 30 Gew.-% MgF_2) erstarren die Schmelzen trüb opalisierend. Bei dem verwendeten Magnesiumfluorid ist besonders auf Oxydfreiheit zu

[4]) Hersteller: Säureschutz G. m. b. H., Berlin-Altglienicke.

[5]) Mitteilung von Prof. *V. M. Goldschmidt* an Prof. *Pirani*. Darstellung von komplexen Berylliumfluoriden s. a. *N. N. Ray*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **201**, 289—300 [1931].

[6]) Vgl. *Lebeau*, Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 1418/21 [1898], nach Chem. Ztrbl. **69**, 86/87 [1898].

[7]) A. a. O.

achten, da das gefällte Salz leicht Oxyd enthält. Gefälltes Magnesiumfluorid wird daher am besten mit einer Lösung von etwa der halben Gewichtsmenge an Ammoniumfluorid eingedampft und das so erhaltene Fluoridgemenge zum Schmelzen verwendet.

Calciumberylliumfluorid.

Das Calciumfluorid ist hinsichtlich seiner Verschmelzbarkeit mit Berylliumfluorid dem Magnesiumfluorid durchaus ähnlich. Zum Beispiel wurde ein klares Glas von der Zusammensetzung 57 Gew.-% BeF_2, 26 Gew.-% KF, 17 Gew.-% CaF_2 (bzw. 64, 24, 12 Mol-%) oder 60 Gew.-% BeF_2, je 20 Gew.-% KF und CaF_2 (bzw. 68, 19, 13 Mol-%) erhalten. Bei zu hohem Calciumfluoridgehalt (über 30%) erstarren die Schmelzen kristallin, bei zu hohem Berylliumfluoridgehalt (über 70%) opalisierend.

Aluminiumberylliumfluorid.

Aluminiumfluorid vermag das Berylliumfluorid in Alkaliberylliumfluoridgläsern zum Teil zu vertreten. Erforderlich ist ein wasserfreies, oxydfreies Aluminiumfluorid (geliefert Fa: *Riedel-de-Haën*). Es kann bis über 30 Gew.-% (über 20 Mol-%) in den Gläsern enthalten sein, ohne daß diese beim Erstarren Kristalle ausscheiden. Steigert man die Aluminiumfluoridmenge, so bleibt das Glas im großen und ganzen durchsichtig, man beobachtet aber feine Trübungen, in denen man unter dem Mikroskop häufig charakteristische Kristallgebilde entdecken kann. Wieweit solche Kristallausscheidungen verunreinigendem Aluminiumoxyd zugeschrieben werden müssen, konnte nicht geklärt werden[8]). Bei zu geringem Zusatz traten auch hier wieder opalisierende Trübungen auf.

Aus den zahlreichen Schmelzversuchen mit Aluminiumfluorid seien einige herausgegriffen und in der Tafel 1 zusammengestellt.

Tafel 1. Zusammensetzung und Ergebnis einiger Aluminium-Alkali-Berylliumfluorid-Glasschmelzen.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung Gew.-%	Mol-%	Ergebnis
31	47	55 BeF_2	Klares Glas
	36	35 KF	
	17	11	
192	41	46 BeF_2	Klares Glas
	29	36 NaF	
	30	18 AlF_3	
193	39	44 BeF_2	Klares Glas
	27	34 NaF	
	34	33 AlF_3	
194	36	42 BeF_2	Beginnende Kristallausscheidung
	25	33 NaF	
	39	25 AlF_3	
165	64	67 BeF_2	Glasig opalisierend
	21	24 NaF	
	15	9 AlF_3	
95	31	36 BeF_2	Unter dem Mikroskop mehr oder weniger ausgeprägte Kristalle zu erkennen
	16	15 KF	
	21	28 NaF	
	32	21 AlF_3	
91	31	34 BeF_2	Bei langsamem Erstarren kristallin, bei schnellem glasig
	32	29 KF	
	21	27 NaF	
	16	10 AlF_3	
118	41	47 BeF_2	Klares Glas
	29	28 KF	
	10	12 NaF	
	20	13 AlF_3	

[8]) Solche mikroskopischen Kriställchen in sonst klaren Gläsern wurden auch bei höheren Alkalifluoridzusätzen beobachtet.

Kobaltberylliumfluorid.

Kobaltfluorid wird nur in geringer Menge bis etwa 0,4% von Kaliumberylliumfluorid aufgenommen. Es färbt die Gläser violettstichig rot. Größere Mengen von Kobaltfluorid geben trübe violettrote Erstarrungsprodukte. Vielfach scheiden sich auch braune Flocken in dem Glase aus, offenbar Oxydteilchen infolge Hydrolyse. Das Kobaltfluorid wird am besten in Form eines wasserfreien ammonfluoridhaltigen Salzes eingeschmolzen.

Zusatz von anderen Metallfluoriden.

Zinkfluorid, Zirkon- und Titanfluorid trübten Kaliumberylliumfluoridgläser, selbst wenn sie nur in Mengen von wenigen Prozenten zugesetzt wurden.

Oxydzusatz.

Ein Zusatz von nur 1% Berylliumoxyd vermag ein Natriumberylliumfluoridglas schon stark zu trüben. Es wurde mehrfach beobachtet, daß Gläser trüb oder fleckig wurden, wenn man bei den eingeschmolzenen Fluoriden nicht auf völliges Freisein von Oxyd Wert gelegt hatte. Wahrscheinlich ist auch das Trübwerden der Gläser unter dem Einfluß der Flammengase, besonders das Opalisieren der alkaliarmen Gläser, auf das Ausscheiden von Oxyd oder Oxyfluorid infolge Hydrolyse zurückzuführen.

Abgesehen von Fluoriden wurde noch versucht, Sulfate und Phosphate mit Berylliumfluoridgläsern zu verschmelzen.

Sulfatzusatz.

Ein Zusatz von 20% Sulfat zu 100 Teilen Kaliumberylliumfluorid ist möglich. Die Schmelzen müssen aber, um glasig zu bleiben, schnell gekühlt werden, bei langsamerem Kühlen scheiden sich Kristalle aus. Als Sulfat wurde das bei 830° eutektisch schmelzende Gemisch von 8 Mol Na_2SO_4 und 2 Mol K_2SO_4 benutzt.

Metaphosphatzusatz.

Mit Natriummetaphosphat lassen sich die Alkaliberylliumfluoridgläser anscheinend in jedem Verhältnis verschmelzen. Gläser mit Magnesiumfluorid, die sonst meist weiße Einschlüsse zeigen, wurden mit Phosphatzusatz völlig klar. Wahrscheinlich rührt das daher, daß das Metaphosphat kleine Mengen von Oxyden, die ungelöst in der Schmelze sind, auflöst. Ein brauchbarer Ansatz dazu ist: 1) 10 g Kaliumberylliumfluorid, 4 g Aluminiumfluorid, 0,4 g Natriummetaphosphat; 2) 6,2 g Kaliumberylliumfluorid, 1,6 g Magnesiumfluorid, 0,1 g Natriummetaphosphat.

Chemische Eigenschaften.

Die genannten Berylliumfluoridgläser sind sämtlich gegen Wasser unbeständig. Sie zerfallen im Wasser je nach der Zusammensetzung zu mehr oder weniger getrübten Lösungen. An feuchtigkeitsgesättigter Luft ziehen sie alle Wasser an. Manche verwittern auch bei monatelangem Liegen an der Zimmerluft, besonders die lithiumhaltigen.

In organischen Lösungsmitteln, auch Alkohol und Aceton, sind die Gläser beständig.

Mechanische Eigenschaften.

Das spez. Gewicht und die Ritzhärte wurden an einem Kalium-Aluminium-Berylliumfluorid-Glase bestimmt. Das spez. Gewicht betrug in diesem Falle 2,35. Die Ritzhärte liegt nahe der des Flußspates, Härte 4 der *Mohs*schen Skala.

Die Gläser sind mit Glaspulver wie auch mit Schmirgel gut schleifbar, mit Metallsägen schneidbar, mit der Feile bearbeitbar.

Thermische Eigenschaften.

Zur Kenntnis der ungefähren Lage des Erweichungspunktes dieser Gläser wurden sie in einem Heizblock langsam höher und höher erwärmt und die Temperatur festgestellt, bei der eine Eisenspitze — herausgearbeitet aus einem runden, etwa 2 mm starken Eisenstabe — durch mäßigen Druck mit der Hand in dem Glase den ersten merkbaren Eindruck hervorrief. Reine Alkaliberylliumfluoride erweichen danach bei 160—170°. Zusätze von Calcium-, Magnesium- oder Aluminiumfluorid setzen den Erweichungspunkt bis etwa 280° herauf, geringe Mengen Metaphosphat noch mehr bis etwa 300° C. Die Zahlenwerte im einzelnen gibt Tafel 2 wieder.

Tafel 2. Erweichungspunkte und Ausdehnungskoeffizienten von Berylliumfluoridgläsern.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung %	Erweichungspunkt °C	Ausdehnungskoeffizient zw. 20—100 °C $\alpha \cdot 10^{-7}$
21	69 BeF_2, 31 NaF	165	—
24	59 BeF_2, 41 NaF	160	—
59	59 BeF_2, 41 NaF	—	253
28	57 BeF_2, 43 KF	170	—
81	58 BeF_2, 30 KF, 12 NaF	—	237
42	53 BeF_2, 26 KF, 21 LiF	160	—
44	53 BeF_2, 34 KF, 13 CaF_2	212	—
75	51 BeF_2, 30 KF, 19 MgF_2	250	—
78	50 BeF_2, 26 KF, 24 MgF_2	265	216
79	51 BeF_2, 25 NaF, 24 MgF_2	240	231,5
31	47 BeF_2, 36 KF, 17 AlF_3	240	241
32	40 BeF_2, 30 KF, 30 AlF_3	282	—
82	36 BeF_2, 19 KF, 26 NaF, 19 AlF_3	237	—
124	48 BeF_2, 27 KF, 17 MgF_2, 8 $NaPO_3$	305	—
145	49 BeF_2, 29 KF, 18 MgF_2, 4 $NaPO_3$	298	—
123	38 BeF_2, 28 KF, 27 AlF_3, 7 $NaPO_3$	300	—
144	39 BeF_2, 30 KF, 28 AlF_3, 3 $NaPO_3$	295	—
13	55 BeF_2, 20 KF*), 25 NaF	—	325

*) Als KBF_4 zugesetzt.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde an einigen Gläsern nach der Vergleichsmethode gemessen (Vergleich der Ausdehnung eines Berylliumfluoridglasstabes mit Glas bekannter Ausdehnung mittels Kathetometers[9]). Er ist im Vergleich zu den gewöhnlichen Gläsern sehr hoch. Es wurden Werte zwischen 200 und 260 . 10^{-7} gemessen, bei stärker alkalifluoridhaltigen Gläsern und solchen, die mit einem Zusatz von Borfluoriden geschmolzen waren, sogar über 300 . 10^{-7}. Wegen ihres hohen Ausdehnungskoeffizienten lassen sich diese Gläser nicht mit gewöhnlichen Gläsern verschmelzen. Ebenso haften die Berylliumfluoridgläser nicht an den sonst für Glaseinschmelzungen gebräuchlichen Metallen Pt, Ni, Fe, W, Mo, Cu. Besser gelingen Verschmelzungen mit Metallen von hohem Ausdehnungskoeffizienten, wie Zn, Al. Die gemessenen Zahlenwerte sind ebenfalls in Tafel 2 niedergelegt.

Optische Eigenschaften.

Die auffälligste optische Eigenschaft der Berylliumfluoridgläser ist ihre gute Durchlässigkeit im Ultraviolett.

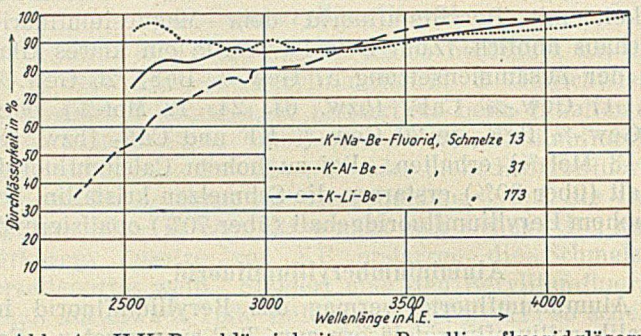


Abb. 1. U.V.-Durchlässigkeit von Berylliumfluoridgläsern.

Abb. 1 gibt die Kurven prozentualer Durchlässigkeit (sichtbares Licht = 100) in Abhängigkeit der Wellenlängen wieder bis hinab zur Quecksilberlinie 2537 Å[10]). Die einzelnen Glasschmelzen sind durch die Strichart der Linien wiedergegeben. Es bedeutet:

——— Schmelze 13, 55% BeF_2, 20% KF, 25% NaF (KF als KBF_4 eingeschmolzen), Schichtdicke 3,5 mm;
- - - - Schmelze 173, 58% BeF_2, 23% KF, 19% LiF, Schichtdicke 5,5 mm;
..... Schmelze 31, 47% BeF_2, 36% KF, 17% AlF_3, Schichtdicke 1,4 mm.

Als Beleg der guten Durchlässigkeit auch im kürzerwelligen Ultraviolett möge die Wiedergabe einiger Spektrogramme dienen (Abb. 2). Auf einer mit Dihydrocollidindicarbonsäureester-Vaselin sensibilisierten photographischen Platte[11]) wurde das Spektrum eines kondensierten Kupfer-Silber-Funkens mehrmals aufgenommen, a (oben) durch eine Quarzplatte, b (darunter) durch ein Magnesium-Kalium-Berylliumfluorid-Glas, c und d durch Natriumberylliumfluoridgläser, von denen das eine im Platin-, das andere im Quarztiegel geschmolzen war. Die Durchlässigkeit ist bis unter 2200 Å zu verfolgen. Wenn sie hier schlechter erscheint als die des Quarzes, so ist das wohl wenigstens zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Berylliumfluoridgläser optisch nicht einwandfrei, getrübt oder unregelmäßig in der Oberfläche sind, da alle

[9]) Herrn Dr. *C. Agte* danke ich auch an dieser Stelle für die Ausführung der Messungen.

[10]) Die Messungen, ebenso wie die der Infrarotdurchlässigkeit (s. u.), danke ich Herrn Dr. *H. Krefft*.

[11]) Vgl. *C. E. Kenneth Mees*, Journ. opt. Soc. America 21, 753/75 [1931]. 1 Teil Dihydrocollidindicarbonsäure-Äthylester und 2 bis 3 Teile Vaselinöl werden zu einer Salbe verrieben und von dieser eine hauchdünne Schicht auf die Schichtseite einer photographischen Platte (Agfa Extrarapid) aufgestrichen.

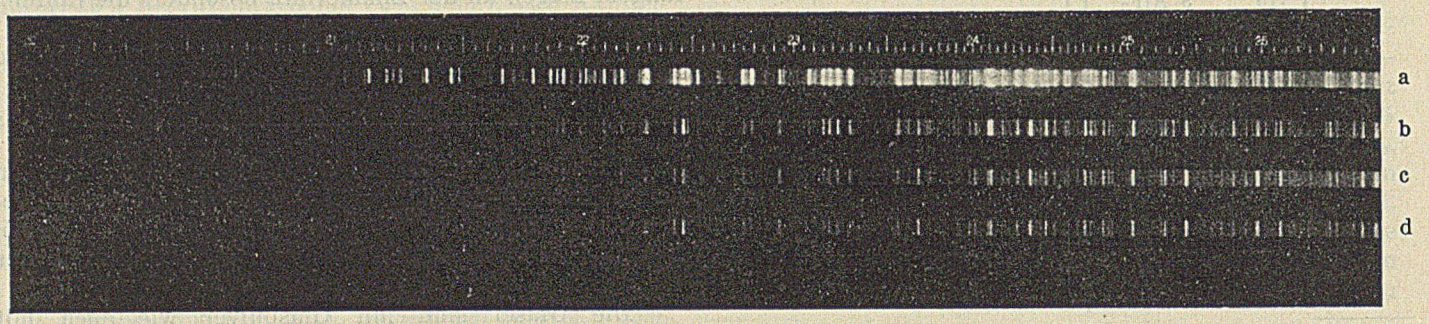


Abb. 2. Ultraviolettdurchlässigkeit von Berylliumfluoridgläsern.
a Quarzplatte, b Mg-K-Berylliumfluoridglas, c, d Natriumberylliumfluoridgläser.

drei Spektren trotz gleicher Belichtungszeit dunkler ausgefallen sind als das durch Quarz aufgenommene. Phosphat- und Sulfatzusatz setzt die U. V.-Durchlässigkeit herab.

Die Infrarotdurchlässigkeit ist gekennzeichnet durch ein flaches Maximum bei 2,2—2,6 μ, ein scharfes Minimum zwischen 3,0—3,1 μ und ein anderes Maximum zwischen 3,5—4,0 μ. Undurchlässig werden die Gläser bei 5—5,5 μ bis mindestens 10 μ. Beimischen von Phosphat beeinträchtigt die I. R.-Durchlässigkeit schon von 3 μ an, Borfluorid weniger, aber noch merklich. Zum Belege seien einige Kurven (Abb. 3) beigegeben.

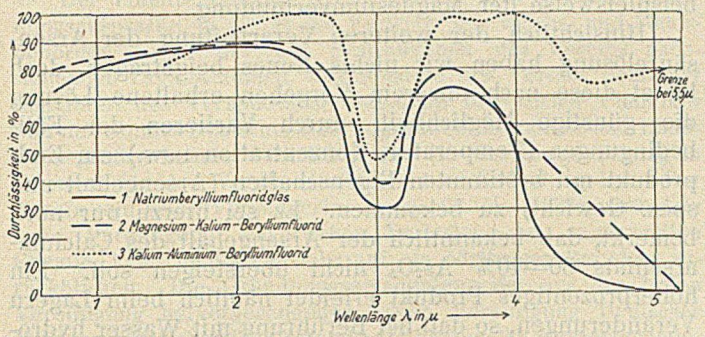


Abb. 3. Infrarotdurchlässigkeit von Berylliumfluoridgläsern.

Vergleicht man diese Kurven mit den Kurven von Silicatgläsern[12]), so zeigt sich, daß im Infrarot die Berylliumfluoridgläser den Silicatgläsern nicht überlegen sind, höchstens in geringem Maße im Wellenlängenbezirk 4—5 (oder 5,5) μ.

Eine praktische Verwendung dürften die Gläser da finden, wo man ihre hervorstechenden Eigenschaften verwenden will. Unter diesen sind besonders die gute U. V.-Durchlässigkeit und der niedere Erweichungspunkt bzw. Leichtschmelzbarkeit hervorzuheben. Bei ihrer U. V.-Durchlässigkeit könnten sie eine gewisse Rolle in der Optik spielen, zumal da man bisher bei den u. v.-durchlässigen Baustoffen an bestimmte Mineralien, Quarz, Flußspat, Steinsalz, gebunden ist, also deren optische Eigenschaften nicht abstufen kann. Bei solchen Gläsern aber mit weiteren Existenzbereichen ist man voraussichtlich in der Lage, durch geeignete Wahl der Zusammensetzung die optischen Eigenschaften auf geforderte Werte abzustimmen. Die Leichtschmelzbarkeit der Berylliumfluoridgläser läßt sie als glasiges Einbettungsmaterial geeignet erscheinen, wobei noch die leichte Bearbeitbarkeit zugute kommt. Da sie ferner im geschmolzenen Zustande einige Stoffe zu lösen vermögen, die beim Erstarren wieder auskristallisieren, kann man sie auch zur Züchtung von Kristallen benutzen.

Erschwerend für die praktische Verwendung, besonders in der Optik, ist entschieden die Wasserlöslichkeit und die damit verbundene Neigung zum Verwittern. Die Berylliumfluoridgläser müssen also, wo ein längeres Klarbleiben verlangt wird, vor Luftfeuchtigkeit geschützt oder in geeignete Stoffe eingebettet werden.

[12]) *Fritz-Schmidt, Gehlhoff* u. *Thomas*, Ztschr. techn. Physik 11, 289/326 [1930].

Zusammenfassung.

Die Darstellung von Berylliumfluoridgläsern wird beschrieben, besonders die der alkalifluoridhaltigen. Bei zu hohem Alkalifluoridgehalt erstarren sie kristallin, bei zu niederem werden sie leicht trüb-opalisierend.

Calcium-, Magnesium- und Aluminiumfluorid geben mit Alkaliberylliumfluorid ebenfalls klare Gläser, Kobaltfluorid in geringer Menge zugesetzt, gibt ein violettrotes Glas, Zink-, Zirkon- und Titanfluorid lassen sich, wenn überhaupt, so nur in ganz geringen Mengen zu klaren Gläsern mit Alkaliberylliumfluorid verschmelzen, desgleichen Oxyde. Ein Zusatz von Sulfat ist möglich. Metaphosphat wird anscheinend in unbegrenzter Menge aufgenommen.

Die Eigenschaften der Gläser sind:

Chemische Eigenschaften: Durch Wasser und starke Luftfeuchtigkeit zersetzbar. — Mechanische Eigenschaften: Spez. Gew.: Etwa in Höhe leichterer Silicatgläser. Härte: Nahe unter 4 der *Mohs*schen Skala (Flußspat). — Thermische Eigenschaften: Erweichungspunkt: Reine Alkaliberylliumfluoride um 160°, durch Zusätze (MgF_2, CaF_2, AlF_3, $NaPO_3$) bis auf etwa 300° zu erhöhen. — Ausdehnungskoeffizient: 215—350 . 10^{-7} (Silicatgläser 15—90 . 10^{-7}). — Optische Eigenschaften: U. V.-durchlässig bis etwa 2200 Å. I. R.-durchlässig bis 5,0—5,5 μ, starkes Minimum bis 3 μ. [A. 40.]

Calciumarseniat.

Von Prof. Dr. G. Fester und Ing.-Chem. F. Bertuzzi.
Chem. Fakultät d. Litoraluniversität, Santa Fe.

(Eingeg. 25. April 1933.)

Es ist auffallend, daß der naheliegende Gedanke, Hypochlorit zur Oxydation dreiwertigen Arsens zu benutzen, erst vor wenigen Jahren in Patentvorschlägen aufgetreten ist. Verfahren der wenigen Patente[1]), die bisher vorliegen, haben nun offenbar den Nachteil, in einer Operation vom Arsenik bis zum fertigen Calciumarseniat gelangen zu wollen, wodurch es naturgemäß unmöglich wird, die jeweils günstigsten Bedingungen für die beiden Teilreaktionen — Oxydation und Fällung — zu schaffen. Auch wir hatten bei einem früheren Verfahren[2]) ähnlich gearbeitet, d. h. wir hatten zu Arsenik in wässeriger Lösung oder Suspension bei Siedehitze gewöhnlichen, basischen Chlorkalk und Kalkmilch hinzugegeben und hatten so unmittelbar Calciumtriarseniat erhalten. Die Mängel dieses Vorgehens liegen auf der Hand: Vorheriges Lösen des Arseniks ist umständlich, erfordert viel Wasser und hohe Temperatur. Kochen ist wiederum auch notwendig, um die Oxydation (Calciumarsenit zu Calciumarseniat) im inhomogenen Medium durchzuführen, ohne daß aber die Vollständigkeit gewährleistet ist (auch die rasche Betriebskontrolle ist schwierig). Andererseits ist die hohe Temperatur gerade für den exotherm verlaufenden Oxydationsvorgang nachteilig. Es entstehen erhebliche Chlorverluste, entweder direkt oder durch Chlorbildung, und, um Belästigungen zu vermeiden, wird eine komplizierte Apparatur notwendig; letzteres gilt in noch höherem Maße, falls gasförmiges Chlor in die Mischung von Arsenik und Kalkmilch eingeleitet wird.

Wir haben nun neuerdings den komplexen Vorgang wieder in seine beiden Teilreaktionen zerlegt und sind dabei durch zweckmäßige Auswahl der Oxydationsbedingungen zu einem überraschend einfachen, eleganten Ablauf der ersten Phase des Verfahrens gelangt. Notwendig ist zunächst einmal Beseitigung der auftretenden Reaktionswärme (Kühlung auf unter 25—30°), um Chlorentwicklung durch Zersetzung der intermediär sich bil-

[1]) Franz. Pat. 543 708 (1921); Engl. Pat. 214 951 (1924); Amer. Pat. 1 184 693 (1916), 1 544 250 (1925), 1 578 150 (1926).

[2]) Argent. Pat. 26 583 (1927).

denden unterchlorigen Säure zu vermeiden. Und ferner ist besonders wichtig die Einhaltung der richtigen Acidität, d. h. es soll weder freie Salzsäure auftreten, noch darf infolge von Basenüberschuß Inhomogenität des Mediums durch vorzeitigen Niederschlag entstehen. Wir benutzten eine klare, durch Chlorieren von Kalkmilch erhaltene Bleichlauge der Celluloseindustrie (mit 7,1% aktivem Chlor bzw. Sauerstoff, als Chlor gerechnet), die genau das richtige Basenverhältnis aufweist. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlen allmählich zu dem in wenig Wasser suspendierten Arsenik hinzugegeben, der unter Oxydation rasch in Lösung geht, ohne daß Chlorentwicklung merkbar wird. Die Bruttoformel der Reaktion ist folgende:

$$As_2O_3 + CaO_2Cl_2 = As_2O_5 + CaCl_2.$$

Im Gegensatz zu den Verfahren, die stärker basisch arbeiten, kann ein Niederschlag nur vorübergehend in der Einlaufzone auftreten, wird aber rasch wieder gelöst:

$$2H_3AsO_4 + 3CaO_2Cl_2 = Ca_3As_2O_8 + 6HClO$$
$$2HClO + As_2O_3 = As_2O_5 + 2HCl$$
$$Ca_3As_2O_8 + 6HCl = 2H_3AsO_4 + 3CaCl_2.$$

Naturgemäß wird die zunächst äußerst rasch verlaufende Reaktion gegen Ende erheblich verlangsamt, so daß es sich zur Ersparung von Zeit und Oxydationsmittel empfiehlt, in der Praxis etwa 10% des Arseniks unoxydiert zu lassen, wodurch die Operation im kleinen sich schon in wenigen Minuten durchführen läßt. Man zieht von dem ungelösten Arsenik ab, der sich sehr leicht absetzt, und läßt ihn für den nächsten Ansatz im Oxydationsgefäß.

Naturgemäß kann auch Chlorgas in eine Mischung von Arsenik und Kalkmilch eingeleitet werden, wobei die Menge letzterer nicht größer sein darf, als zur Bindung der Salzsäure hinreicht:

$$As_2O_3 + 2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 2CaCl_2.$$

Immerhin aber scheint uns die Verwendung fertiger Hypochloritlösung als das einfachere Vorgehen. Endlich können die geschilderten Prinzipien auch noch auf die Herstellung anderer Arseniate angewendet werden, so beispielsweise der Magnesiumverbindung.

Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung der Arsensäurelösung haben wir nichts Neues beigetragen, doch bietet diese nach unserem Vorgehen erhaltene Lösung die günstige Möglichkeit, durch Variieren der Fällbedingungen (Temperatur, Konzentration usw.) ein Endprodukt mit bestimmten Eigenschaften (Arsengehalt und spez. Gewicht) zu bekommen. Es sei hierzu nur noch bemerkt, daß bekanntlich der Arsengehalt des Calciumarseniats 30—40% As_2O_5 nicht übersteigen soll. Ein höherprozentiges Produkt erleidet nämlich beim Lagern Veränderungen, so daß bei Berührung mit Wasser hydrolytische Abspaltung sauren Arseniats eintritt, wodurch Pflanzenschädigungen bewirkt werden können. [A. 36.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Berlin, 12. Juni 1933.

Vorsitz: Geh.-Rat Prof. Dr. K. A. Hofmann.

Prof. Dr. Richard Kuhn, Direktor des Instituts für Chemie des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg: *„Elektrospin und Magnetismus in ihrer Bedeutung für die organische und biologische Chemie*[1]*)*."

Wie die atomphysikalischen Ergebnisse der letzten Jahre gezeigt haben, sind diejenigen Atome bzw. Moleküle paramagnetisch, die eine unpaare Elektronenzahl haben, und diamagnetisch diejenigen mit paarer Elektronenzahl. Das magnetische Moment rührt in der Regel[2]) vom Elektronenspin[3]) her. Bei paarer Elektronenzahl findet Kompensation je zweier Spins statt, und das magnetische Moment verschwindet, der Körper ist diamagnetisch. Wie schon 1925 von *G. N. Lewis* gezeigt wurde, sind — im Einklang mit der Spintheorie — von den Verbindungen N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5 diejenigen mit einem Stickstoffatom paramagnetisch, die mit zwei Stickstoffatomen diamagnetisch. Die Elektronenzahl von Sauerstoff ist gerade, die von Stickstoff ungerade, es können also von den genannten Verbindungen nur die mit einem Stickstoffatom eine unpaare Elektronenzahl haben.

Vortr. hat nun gemeinsam mit *H. Katz* eine große Anzahl organischer Stickstoffverbindungen auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden, daß diejenigen Verbindungen, in denen der Stickstoff eine paare Elektronenzahl hat — das trifft für solche mit dreiwertigem Stickstoff (N_{III}) und für solche mit vierwertigem positiv geladenem Stickstoff (N_{IV}^+) zu (alle Amine, Betaine, Aminoxyde) —, diamagnetisch sind, und die, in denen der Stickstoff eine unpaare Elektronenzahl hat — das trifft für solche mit zweiwertigem Stickstoff (N_{II}, 7 Elektronen), dreiwertigem positiv geladenem Stickstoff (N_{III}^+, 7 Elektronen) und vierwertigem Stickstoff (N_{IV}, 9 Elektronen) zu —, paramagnetisch sind. Von organischen Stickstoff-Radikalen erwiesen sich Diarylstickstoffe und das Trinitrodiphenylhydrazyl (*St. Goldschmidt*), Verbindungen mit N_{II}, als paramagnetisch. Die Molekularsuszeptibilität entspricht 1 Bohrschen Magneton. Tritolylamminiumperchlorat (N_{III}^+) und Dianisylstickstoffoxyd (N_{IV}) sind paramagnetisch, ihre Molekularsuszeptibilität entspricht ebenfalls 1 Bohrschen Magneton. Umgekehrt läßt das magnetische Verhalten einer Verbindung Schlüsse auf ihre Konstitution zu. Besonders aufschlußreich sind die Untersuchungen an den Merichinon-di-imonium-Salzen. Entgegen anderen Auffassungen kann für das Oxydationsprodukt des Dimethyl-p-phenylendiamins, das *Wurster*sche Rot, infolge seines Diamagnetismus keine Radikalstruktur angenommen werden, während dagegen das bei der Oxydation von Tetramethyl-p-phenylendiamin entstehende *Wurster*sche Blau paramagnetisch ist und dementsprechend ein Radikal darstellt. Auch Trimethyl-p-phenylendiamin gibt im Gegensatz zu dem Dimethylderivat ein paramagnetisches Oxydationsprodukt. Wie aus den magnetischen Untersuchungen, so folgt auch aus den Absorptionsspektren, daß die Farbsalze aus p-Phenylendiamin, dessen Mono- und Dimethylderivat in festem Zustand bimolekular sind; in konzentrierten Lösungen sind die Farbsalze der ersten beiden diamagnetisch, die des Dimethyl-p-phenylendiamins dissoziieren bei sehr hoher Verdünnung. Alle untersuchten Chinhydrone sind in festem Zustand diamagnetisch. — Ferner hat Vortr. solche Metallkomplexe organischer Verbindungen untersucht, die in Beziehung zum Blutfarbstoff stehen. Für Hämin wird eine magnetische Suszeptibilität entsprechend 5 Bohrschen Magnetonen gefunden. Überträgt man die von *Sidgwick* und *Bose* für anorganische Durchdringungskomplexe aufgestellte Regel auf organische Fe-Komplexe, so ergibt sich für die Bindungsart des Eisens im Häminmolekül eine andere Formulierung als die von *Willstätter* gegebene, das Fe ist im Molekül an alle vier N-Atome gleichmäßig gebunden, eine fünfte Wertigkeit wird durch Cl abgesättigt. Die magnetische Suszeptibilität des Hämins in Pyridin nimmt mit der Zeit ab, es wird langsam diamagnetisch, durch Kochen der Lösung wird die alte Suszeptibilität wieder erhalten. Hämin ist sehr empfindlich gegen Wasser, Zusatz von einem Tropfen Wasser zur trockenen Lösung in Pyridin bewirkt Umschlag von Para- in Diamagnetismus und Farbumschlag von Braun nach Kirschrot. — Da den paramagnetischen Häminverbindungen ein anderer Typus des Absorptionsspektrums eigen ist als den diamagnetischen, so kann man bei solchen Häminverbindungen, bei denen nur das Spektrum bekannt ist, wie bei den Fermenten, aus dem Absorptionsspektrum auf das magnetische Verhalten schließen. Katalase zeigt ein Absorptionsspektrum,

[1]) Zur Einführung vgl. den Aufsatz „Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen" von *W. Klemm*, diese Ztschr. 44, 250 [1931].

[2]) Ausnahmen O_2, S_2, die paramagnetisch sind.

[3]) Über den Spin vgl. diese Ztschr. 46, 179 [1933].

wie es für paramagnetische, Peroxydase und die CO-Verbindung des *Warburg*schen Atmungsfermentes besitzen Absorptionsspektra, wie sie für diamagnetische Hämine typisch sind. — Zum Schluß weist Vortr. darauf hin, daß auch für chemische Reaktionen das magnetische Verhalten maßgebend ist. Stoffe mit unpaaren Elektronenzahlen sind gute Katalysatoren. Auch die biologischen Oxydationen sind vielleicht mit Hilfe des Elektronenspins zu deuten.

30. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker.

Eisenach, 23. und 24. Mai 1933.

Vorsitzender: Prof. Dr. Bömer, Münster.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. Bömer, wies in seiner Eröffnungsansprache, in der er die Vertreter der Reichs- und Staatsbehörden sowie der den Bestrebungen des Vereins nahestehenden Organisationen, insbesondere des Vereins deutscher Chemiker, des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker und des Bundes Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler begrüßen konnte, darauf hin, daß die diesjährige Tagung in Eisenach für den Verein eine besondere Bedeutung hat. Der Verein und seine Vorgängerin, die am 26. Mai 1883 gegründete freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie, kann in diesem Jahr auf ein 50jähriges Bestehen zurückblicken. Die Gründungsversammlung der aus der freien Vereinigung hervorgegangenen freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker hat, wie die heutige 30. Hauptversammlung, 1902 in Eisenach getagt.

In der geschlossenen Mitgliederversammlung wurde, den politischen Verhältnissen entsprechend, die Gleichschaltung des Vorstandes vorgenommen. Den Vorsitz übernimmt Prof. Dr. Nottbohm, Hamburg, der bisherige Kassen- und Geschäftsführer, Prof. Dr. Gerum, Würzburg, behält dieses Amt auch weiter, der bisherige Vorsitzende, Prof. Dr. Bömer, Münster, sowie Prof. Dr. Beythien, Dresden, Prof. Dr. Fresenius, Wiesbaden, und Geh.-Rat Prof. Dr. Juckenack, Berlin, wurden zu Ehrenmitgliedern des Vereins gewählt.

Prof. Dr. Nottbohm legt eine von der Versammlung angenommene Entschließung vor:

„Die deutschen Lebensmittelchemiker unter nationalsozialistischer Führung.

Der amtlichen Lebensmittelkontrolle ist mit dem Übergang der Regierungsgewalt in die Hände des Volkskanzlers eine besonders verantwortliche Aufgabe zugefallen. Adolf Hitlers Sorge um Arbeit und Brot legt den Lebensmittelchemikern Pflichten auf, die eine restlose Hingabe an den Beruf erfordern. Sie tragen einen großen Teil der Verantwortung dafür, daß die Lebensmittel, auch wo sie vorübergehend nur knapp zur Verfügung gestellt werden können, wenigstens in einwandfreier, vollwertiger Beschaffenheit und preiswert zur Verteilung kommen. Die beamteten Chemiker werden die Lebensmittelkontrolle so handhaben, daß dem Ärmsten sein Recht wird und daß daneben auch die wirtschaftlichen Belange der Erzeuger einen gerechten Ausgleich finden. Diese Aufgabe im Rahmen des Volksganzen kann aber nur dann ihre Erfüllung finden, wenn die Organisation der Lebensmittelkontrolle auf eine einheitliche Grundlage gestellt wird. Bisher ist sie noch unvollkommen, ein Abbild der politischen Zerrissenheit unserer Vergangenheit. Eine einheitliche, lediglich auf das Wohl der Bevölkerung gerichtete Durchführung der Lebensmittelüberwachung in die Wege zu leiten, ist eine große und dankbare Aufgabe der nationalsozialistischen Führung des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker."

Als Ort der nächstjährigen Tagung wurde Würzburg bestimmt. —

Prof. Dr. A. Beythien, Dresden: *„Der Kampf gegen die Geheimmittel."*

Abgesehen von der eigentlichen Domäne, der Lebensmittelkontrolle, sind fast alle Gebiete der Hygiene auf die Mitwirkung der chemischen Untersuchungsanstalten angewiesen. Ein wichtiges Gebiet der Tätigkeit ist auch die Bekämpfung der Kurpfuscherei und des Geheimmittelschwindels. Die Mißstände, die hier bestehen, schildert Vortr. an Hand einiger drastischer Beispiele aus seiner eigenen Tätigkeit, aus denen hervorgeht, daß der Geheimmittelschwindel eine ungeheuere Gefahr für das Volkswohl darstellt und nicht nur die Gesundheit schädigt, sondern auch dem Volksvermögen Unsummen entzieht. Allein aus dem Auslande werden Jahr für Jahr Hunderte von Doppelzentnern Geheimmittel eingeführt, und zur Schätzung der dadurch verlorengehenden Werte wird die Angabe genügen, daß allein der gezahlte Einfuhrzoll sich auf Hunderttausende von Mark beläuft. Die älteren Ministerialerlasse und Verordnungen, die nach dem Vorbilde des Bundesratsbeschlusses vom 23. Mai 1903 in den einzelnen deutschen Staaten und Provinzen erlassen wurden, konnten nur eine geringe Wirkung ausüben, weil sie sich auf 95 einzeln namhaft gemachte Mittel bezogen und durch einfache Abänderung der Bezeichnung leicht zu umgehen waren. Auch die schärferen Vorschriften mehrerer Bundesregierungen und Polizeiverwaltungen, die ganz allgemein die öffentliche Ankündigung von Geheimmitteln, wenn diesen über ihren wahren Wert hinausgehende Wirkungen beigelegt wurden, verboten, erwiesen sich bei dem geschäftlichen Raffinement der Hersteller meist als unzureichend. Einen großen Fortschritt bedeutete demgegenüber der nach Zustimmung des Bundesrates am 18. November 1910 dem Reichstage zugeleitete Entwurf eines Gesetzes gegen Mißstände im Heilgewerbe; der Entwurf ist aber niemals Gesetz geworden. Es folgte dann die Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 22. März 1917, die den Handel mit Arzneimitteln von einer besonderen Erlaubnis abhängig machte, aber die Ausnahme der bereits vor dem 1. August 1914 im Geschäfte befindlichen Personen, ferner der Kleinhandelsbetriebe usw. ließ auch diese Vorschriften illusorisch erscheinen. Wie es dem neuesten, im Jahre 1931 veröffentlichten Entwurfe der Reichsregierung zu einem Arzneimittelgesetze ergehen wird, bleibt abzuwarten, allzu günstig dürften auch seine Aussichten nicht sein. Jedenfalls harrt eine Frage der Volksgesundheit ihrer Lösung, so wichtig wie die Bekämpfung der Cholera und der Tuberkulose, und der Staat, der für die Gesundheit seiner Bürger verantwortlich ist, hat die Pflicht, unbekümmert um den Widerstand der Kurpfuscher und Geheimmittelschwindler die notwendigen Maßnahmen zu treffen. —

Prof. Dr. F. E. Nottbohm und F. Mayer, Hamburg: *„Die Verwendung phosphatidhaltiger Präparate zur Herstellung von Lebensmitteln."* (Vorgetragen von Nottbohm.)

Die im Handel befindlichen Präparate werden am besten eingeteilt in: 1. lecithinhaltige Präparate aus Eigelb und 2. phosphatidhaltige Präparate aus Pflanzen. An erster Stelle finden in der Lebensmittelherstellung immer noch die verschiedenen Sorten technischen Eigelbs Verwendung. Daneben spielen auch reine Lecithinpräparate und Mischungen von Lecithin mit Eieröl und anderen Grundstoffen eine Rolle. Lecithin aus Eigelb hat eine ganz einheitliche Zusammensetzung, die in einer Phosphatid-Lecithin-Zahl (P.L.-Zahl) von 1 . 4 ihren Ausdruck findet. Diese Zahl liegt bei Pflanzenphosphatiden wesentlich höher, d. h. bei ihnen überwiegt der Kephalinanteil. Damit ist die Möglichkeit gegeben, beide Sorten von Phosphatiden in Lebensmitteln nachzuweisen und mengenmäßig zu ermitteln. Während Pflanzenphosphatide anfangs 20—40% arteigenes Öl enthielten, stellt man sie heute nahezu ölfrei her und mischt sie für ihre Verwendung in der Schokoladenindustrie von vornherein mit Kakaobutter. Ein Zusatz von geringen Mengen Pflanzenlecithin wirkt beschleunigend auf die Herstellung der Schokolade. Die amtliche Lebensmittelkontrolle sieht für eine solche Verwendung keinerlei Deklaration vor. Vegetabilische Speiseöle und ausgelassene tierische Fette haben bei ihrer Verwendung zu Bratzwecken den Nachteil, daß sie spritzen und sich nicht bräunen. Schon ein Bruchteil eines Prozentes Eigelb oder Pflanzenlecithin schafft Abhilfe. Der Zusatz erfolgt demnach auch hier lediglich aus technischen Gründen und sollte entsprechend der Verwendung bei der Schokoladeherstellung nicht kenntlich gemacht werden. Damit würde für die Margarineindustrie ein Hinweis auf die Verwendung von Eiern in Fortfall kommen müssen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Teigwaren. Die im Entwurf zu einer Verordnung über Teigwaren vorgesehene „Lecithin-Teigware" verliert ihre Existenzberechtigung, da für sie nur 1,5 g Pflanzenlecithin auf 1 kg Mehl vorgesehen ist. Es fragt sich auch, ob eine Verwendung von 3 Eiern auf 1 kg Mehl die Bezeichnung Eierteigwaren rechtfertigt, nachdem sich herausgestellt hat, daß das Weizenmehl viel reicher an Lecithin ist, als bisher angenommen

wurde. Eine Kenntlichmachung des Eizusatzes erscheint erst dann gerechtfertigt, wenn er sich im Wohlgeschmack der Nudel ausprägt. Als „Närmil" kommt neuerdings eine Mischung von Magermilchpulver mit Pflanzenlecithin auf den Markt, die als Zusatz zu Getreidesuppen und anderen Speisen Verwendung finden soll. In diesem Falle dürfte es sich in der Hauptsache um eine Erhöhung der Nährstoffe handeln, weshalb auf einen entsprechend hohen Zusatz von Pflanzenlecithin Wert gelegt werden muß. Gegen den Namen selbst ist Einspruch zu erheben, da unter Milch im Sinne des Milchgesetzes stets Vollmilch zu verstehen ist. Die Schreibweise ohne „h" ist nicht imstande, den Eindruck, daß es sich um ein besonders nahrhaftes Präparat handelt, abzuschwächen. Zur einheitlichen Beurteilung der mit Phosphatiden hergestellten Lebensmittel ist die Festlegung des Begriffes „Reinlecithin" erforderlich. Der Ruf, den die Phosphatide in ernährungsphysiologischer Hinsicht genießen, verleitet dazu, die Einstellung des Verbrauchers durch den Hinweis auf das Vorhandensein von Lecithin zu beeinflussen, auch wenn seine Menge diese Einstellung nicht rechtfertigt. Es lag daher nahe, die mengenmäßige Verwendung von Phosphatiden bei der Herstellung verschiedenartiger Lebensmittel zu erörtern und alle die Fälle zusammenzufassen, in denen ihre Benutzung lediglich technische Zwecke verfolgt. Dabei hat sich gezeigt, daß Phosphatide tierischer und pflanzlicher Herkunft einerseits zur Erleichterung der Fabrikation einzelner Lebensmittel gebraucht werden, andererseits aber auch, um der fertigen Ware Eigenschaften zu verleihen, die ihren Gebrauchswert erhöhen. Demgegenüber steht in vereinzelten Fällen eine Einwirkung auf den Wohlgeschmack und nur in den seltensten Fällen eine Steigerung des Nährwertes. Es bleibt daher zu überlegen, ob man nicht bei den in Betracht kommenden Verordnungen über Lebensmittel auf die Wiedergabe von Einzelvorschriften verzichten und dafür die Beurteilung der Verwendung von Phosphatiden unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfassen soll.

Die überaus rege Aussprache über die Ausführungen Prof. Nottbohms beschäftigte sich insbesondere mit der Analytik der Lecithine sowie mit den Veränderungen des Lecithingehalts beim Lagern von Eiernudeln. —

Prof. Dr. Mohr, Kiel: *„Über Butterherstellung."*

Die als maßgeblich angesehenen dänischen Verfahren stammen tatsächlich aus Deutschland. Die Entrahmung wird jetzt bei höherer Temperatur (bis zu 60°) durchgeführt, dadurch wird die Entrahmungsschärfe besser und es bleibt weniger Fett in der Magermilch. Es findet eine Entlüftung der Milch statt, durch die die schlechten Gase herausgetrieben werden. Über 80° darf man allerdings mit der Temperatur nicht gehen, da sonst eine Zersetzung des Eiweiß stattfindet. Die Pasteurisierung des Rahms soll bei möglichst hohen Temperaturen erfolgen, weil dadurch ein bakteriell einwandfreier Rahm gewonnen wird und die Qualität und Haltbarkeit der Butter besser wird. Für die weitere Verarbeitung verwendet man zweckmäßig Rahmsäuerungs-Reinkulturen, die den Milchzucker zersetzen und der Butter das Aroma geben. Infektion durch Oidium und Fettsäurebakterien verringert die Haltbarkeit der Butter, Bacterium fluorescens, das häufig im Wasser vorkommt, bewirkt eine Fettzersetzung. Auf einwandfreies Wasser ist besonders zu achten. Wichtig ist auch die Verwendung von Apparaturen, die nicht korrodieren, Zink und Kupfer sind für die Haltbarkeit der Butter schädlich, einwandfrei sind Zinn und Aluminium, die aber nicht mit allen Elementen gekuppelt werden dürfen, weil sonst Lokalelementbildung eintreten kann. V2A-Stahl ist gegen warme Salzlösungen empfindlich und kann daher für Gefäße, in welchen die Salzlake zum Salzen der Butter hergestellt wird, nicht Verwendung finden. Das Salzen der Butter soll nicht mit Trockensalz, sondern mit konzentrierten Lösungen erfolgen, 1 Pfund Salz auf 2 l Wasser aufgekocht. Auch die Reinheit des Salzes ist für die Haltbarkeit der Butter von ausschlaggebender Bedeutung. Allgemein geht das Bestreben dahin, den Salzgehalt der Butter herunterzudrücken. Heute wird in Schleswig-Holstein die Butter nur mit 0,4 bis 0,5% Salzgehalt hergestellt, sowohl aus Gründen des Geschmackes wie der Haltbarkeit. Der Wassergehalt in der gesalzenen Butter soll 16% nicht überschreiten. Ein Diacetylzusatz verkürzt die Haltbarkeit der Butter überall, wo Magermilchreste enthalten sind. Vortr. vertritt den Standpunkt, daß dieser Zusatz verboten und die damit versetzte Ware als verfälscht angesehen sein soll. Die chemische Zusammensetzung des Fetts in den Fettmolekülen verschiedener Größenordnung ist nicht gleich. Daß das Fett durch die Fütterung weitgehend beeinflußt wird, zeigt eine Gegenüberstellung von Sommer- und Winterfett. Die ungleichmäßige Wasserverteilung, die vielfach zu Klagen führt, kann man vermeiden, wenn man den ganzen Butterungsprozeß einwandfrei leitet. Feine Verteilung der Wassertröpfchen ist auch in bakteriologischer Hinsicht günstig. Auch die Geschwindigkeit der Kühlung spielt für die Qualität und Haltbarkeit der Butter eine Rolle. Für die wichtige Kontrolle des Wassergehalts ist eine einfache Zeigerwaage mit Dämpfung konstruiert worden; mit Hilfe eines Nomogramms lassen sich die Umrechnungen sehr leicht und schnell durchführen, so daß dieses Verfahren besonders für Massenuntersuchungen geeignet ist. —

Dr. Weinstein, Bochum: *„Gefrierpunktsbestimmung bei Eiern."*

Im Anschluß an Arbeiten holländischer Forscher durchgeführte systematische Versuche an frischen Eiern sowie mehrere Wochen alten Eiern ergaben, daß es möglich ist, durch die Gefrierpunktsdifferenzen zwischen Eigelb und Eiklar und die Schwimmprobe zu erkennen, ob ein frisches Ei vorliegt, ein Trinkei oder ein Ei der Gütegruppe I. Bei vollfrischen Eiern muß die Gefrierpunktsdifferenz über 14 betragen. Neu ist, daß man mit Kalk oder Wasserglas konservierte Eier auf diese Weise nachweisen kann. Die so konservierten Eier behalten ihr ursprüngliches spezifisches Gewicht lange, aber die Gefrierpunktsdifferenz sinkt schon nach 4 Wochen unter 10, nach 8 Wochen ist sie noch deutlich tiefer. Die Kühlhauseier dagegen erkennt man an einem sehr niedrigen spezifischen Gewicht und einer niedrigen Gefrierpunktsdifferenz. —

Dr. G. Kappeller, Magdeburg: *„Kartoffel-Trockenpräparate."*

Besprechung der von gewerblicher Seite aufgestellten Richtlinien für Kartoffelstärkemehl. —

Dr. F. Bengen, Frankfurt a. M.: *„Über den Nachweis der Milcherhitzung auf 63 bis 65°."*

Die bisher bekannten Verfahren zum Nachweis der Milcherhitzung beruhen fast alle auf dem Enzymgehalt der Milch, der aber zu großen Schwankungen unterliegt, als daß er eine völlig sichere Grundlage für die Beurteilung abgeben kann. Vortr. hat ein Verfahren ausgearbeitet, das auf dem Gehalt an leicht gerinnbaren Albuminen beruht, die noch nicht bei 60°, wohl aber bei der Temperatur der Dauerpasteurisierung fast augenblicklich koagulieren. Durch Zusatz von 20 g Ammonsulfat zu 100 cm³ Milch wird ein Serum hergestellt, das dies leicht gerinnende Albumin noch enthält, wenn die Milch roh war, in dem es aber fehlt, wenn sie auf 63—65° erhitzt worden war. Im ersten Falle trübt sich das Serum durch Gerinnung bereits bei 64—65°, aber im zweiten Falle nicht unter 71°. Bei Gemischen von pasteurisierter Milch mit Rohmilch liegt diese Trübungstemperatur zwischen diesen Werten, und zwar desto näher an 65°, je mehr Rohmilch zugesetzt war. Der Gehalt an Rohmilch läßt sich dadurch ziemlich genau schätzen. Als Vergleichslösung wird eine besondere Art von Stärkelösung mit sehr schwacher, aber gleichbleibender Trübung benutzt.

In der Aussprache wird u. a. bemängelt, daß das Verfahren nur nachweist, ob die Milch 5 min auf 63—65° erhitzt war, nach dem Milchgesetz aber ist Milch erst ausreichend pasteurisiert, wenn sie eine halbe Stunde auf diese Temperatur erhitzt wurde. Dr. Weinstein verweist auf die *Hopp*sche Probe, die sich gut bewährt. Prof. Rothenfußer hat unter Verwendung des Bleiserums in gleicher Weise den Nachweis zwischen roher, dauer- und hocherhitzter Milch durchgeführt, und bemerkt, daß die zuweilen auftretenden Differenzen auf den verschiedenen Bleigehalt des Bleiessigs zurückzuführen sind. Dr. Rinck möchte dem Verfahren von *Rothenfußer* den Vorzug geben. —

Prof. Dr. Täufel, München (gemeinsam mit B. Peter und H. Thaler): *„Zur Analytik der Pentosane."*

Das für die menschliche und tierische Ernährung in Betracht kommende pflanzliche Material enthält immer inkrustierte Zellwände und damit Pentosan. Als pentosanfrei haben sich bisher nur Baumwolle, dann die vom Bacterium xylinum abgeschiedene sog. β-Cellulose sowie das Tunicin erwiesen.

Relativ arm an Pentosan dürften im allgemeinen die Nährgewebe von Samen sein, und damit erkennt man die Wichtigkeit der Pentosanbestimmung für solche Lebensmittel, bei denen eine Scheidung des Anteils des Nährgewebes von den umgebenden Frucht-, Samenschalen usw. vorgenommen wird, z. B. bei Stärkemehlen, Getreidemehlen, Leguminosenmehlen, Kakaopulver, gewissen Gewürzen und den daraus hergestellten Zubereitungen. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ergibt sich, wenn man die Frage stellt, ob und in welcher Weise die Zubereitung pentosanhaltiger Lebensmittel, z. B. Rösten des Kaffees, Kakaos, Backen des Roggenbrotes usw., sich auf den Pentosananteil auswirkt. Voraussetzung für die Bearbeitung solcher und ähnlicher Fragen ist das Vorhandensein einwandfreier analytischer Arbeitsverfahren. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Furfurols mit Phloroglucin und Barbitursäure schlägt Vortr. vor, die bisher übliche Phloroglucinmethode durch das Barbitursäureverfahren zu ersetzen, ferner nicht mehr wie bisher den Pentosangehalt eines untersuchten Materials aus den gefundenen Furfurolwerten zu berechnen, sondern es bei der Angabe dieser letzteren Werte bewenden zu lassen. Die auf diese Weise erhaltene Kennzahl ist ein zuverlässigerer Ausdruck für den Pentosangehalt als die durch Umrechnung aus dem Furfurolwert erhaltene. Die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der mit der Barbitursäuremethode erhaltenen Ergebnisse geben die Möglichkeit, den Furfurolwert eines Lebens- und Futtermittels mehr in den Bereich der analytischen Diskussion zu ziehen, als dies bei der unzuverlässigen Phloroglucinmethode möglich war. —

Dr. A. Beckel, Düsseldorf: *„Ermittlung des Eindickungsgrades von Dosenmilch."* — *„Anwendung der Großzahlforschung in der Lebensmittelchemie."* —

Dr. Mayer, Würzburg: *„Zur Bestimmung der Nitrate im Wasser."*

Die Herstellung haltbarer Indigolösungen gelingt auf einfache Weise durch Erwärmen von Indigotin mit reiner Schwefelsäure. Die Lösung ist eine echte Lösung und hat sich drei Jahre hindurch im Titer nicht geändert. Auch die kleineren Schwierigkeiten durch Anwesenheit von schwefliger Säure und organischen Stoffe sind behoben durch Zusatz von Permanganat. Mit den so hergestellten Indigolösungen läßt sich Nitrat im Wasser gut bestimmen. —

Prof. Dr. Beythien, Dresden: *„Leitsätze für die Beurteilung von Süßmosten."* (Zweite Lesung.)

Zu den im Vorjahr in erster Lesung angenommenen Leitsätzen schlägt Vortr. einige Änderungen bzw. Ergänzungen vor. In den Begriffsbestimmungen für Traubensüßmost soll ausdrücklich zum Ausdruck gebracht werden, daß kein Zusatz von Wasser und Zucker erfolgen dürfe, da aus der Fassung, „er unterliegt den Vorschriften des Weingesetzes", dieses nicht klar genug hervorgehe. Bei Beeren- und Kirschsüßmost, wo ein Zusatz von Zucker und Wasser erlaubt sein soll, ist zum Ausdruck zu bringen, daß der Zusatz auf diejenige Menge zu beschränken ist, die technisch erforderlich ist, um einem Mangel an Zucker und einem Übermaß an Säure abzuhelfen. Weiter schlägt Vortr. die Schaffung einer neuen Definition für die durch Verdünnung von Süßmosten und Obstdicksäften hergestellten Getränke vor. Die Herstellung dieser Erzeugnisse kann nicht völlig verboten werden, doch ist eine richtige Kennzeichnung unbedingt erforderlich. Weiter weist Vortr. darauf hin, daß von einer Seite auch die Aufnahme der Filtrationsenzyme unter die zulässige Kellerbehandlung gewünscht wird. Hinsichtlich der Kennzeichnung sollen die Artenbezeichnungen als Hauptinschrift angebracht werden, weitere Angaben in höchstens halb so großen Buchstaben.

Die Vorschläge lösten eine sehr lebhafte Aussprache aus. Die Leitsätze für die Beurteilung von Obstsüßmosten und Obstdicksäften wurden in 2. Lesung im wesentlichen angenommen. —

Prof. Dr. S. Rothenfußer, München: *„Neues über Zuckerbestimmung."*

Das neue Verfahren beruht auf der Bestimmung des molekularen Basenbindungsvermögens der einzelnen Zuckerarten, welche ohne Anwendung von Wärme erfolgt. Als Basen kommen die Erdalkalien, vornehmlich Barium und Strontium in $^n/_2$ und $^n/_4$ Lösungen in Verwendung. Von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung, daß z. B. $Ba(OH)_2$ in Methylalkohol mehrfach leichter löslich ist als in Wasser. So läßt sich bei Einhaltung der Arbeitsbedingungen leicht eine hinreichende oder völlige Dehydration der Zuckerverbindung erreichen, so daß diese sofort quantitativ und in einem für das Abfiltrieren günstigen physikalischen Zustand ausfällt. (Als besonders geeignet wurde das Faltenfilter Nr. 1117½, Durchmesser 18,5 cm, empfohlen.) Nach dem Abfiltrieren wird in einem aliquoten Teil der Überschuß an Base zurücktitriert und damit der für den Zucker verbrauchte Basenanteil festgestellt. Am Schluß der durchgeführten Bestimmung ist der jeweilige Zucker noch unverändert vorhanden und nach Abspaltung des Erdalkalis mit Kohlensäure, verdünnter Phosphorsäure oder Schwefelsäure usw. in reinem Zustande in Lösung, den man polarisieren oder anderweitig verarbeiten kann. Besonders vorteilhaft ist, daß man von stark zuckerhaltigen Flüssigkeiten usw. unmittelbar ausgehen kann, was namentlich in der lebensmittelchemischen Praxis von Bedeutung ist (Süßwein, Marmeladen usw.). In der letzten Zeit wurden mit Erfolg auch Versuche mit gekoppelten Laugen (z. B. Barium-Strontium), die sich in der Wirkung hintereinanderschalten, gemacht, wodurch jedwede Bildung überbasischer Verbindungen ausgeschaltet werden soll. Ein Mol. $Ba(OH)_2$ (Mol.-Gew. 171.4) entspricht einem Molekül Saccharose (Mol.-Gew. 342.2) oder einem Mol. Monosaccharid. 1 cm³ $^n/_4$ alkalische Lauge = 0.04274 g Saccharose. Liegen Monosaccharide neben Disacchariden vor, so wird erst eine Gesamtzuckerbestimmung ausgeführt, dann invertiert und eine weitere Titration gemacht; an dem Grad der Steigerung des Basenbindungsvermögens wird die Menge des vorhandenen Disaccharids erkannt. (Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalabhandlung verwiesen.) —

Dr. W. Plücker und W. Keilholz, Solingen: *„Bestimmung von Chlorogen- und Kaffeesäure."* (Vorgetragen von W. Plücker.)

Die elektrometrische Titration der Chlorogensäure zeigt an, daß die Chlorogensäure zweibasisch ist. Für die praktische Bestimmung wurde am besten die mit Chinhydron angewandt. Bei der Überführung der Chlorogensäure in Kaffeesäure werden zweckmäßig zu 50 cm³ Chlorogensäurelösung 12 cm³ 30%ige Kalilauge zugegeben und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen; hierbei wurde die größte Ausbeute an Kaffeesäure erhalten. Die so erhaltene Kaffeesäure wurde potentiometrisch unter Zusatz von Chinhydron titriert, sie ist nach den Versuchen mehrbasisch. Für die Trennung von Chlorogen- und Kaffeesäure durch Ausschüttelung mit Äther wurde ein Arbeitsgang ausgearbeitet. Kaffee- und Chlorogensäure wurden sowohl in wässerigen Rohkaffeeauszügen wie in geröstetem Kaffee bestimmt. Für die Bestimmung von Chlorogensäure im Rohkaffee wurde das Verfahren verbessert, da festgestellt wurde, daß nach dem üblichen Verfahren das Filtrat der Chlorogensäurefällung mit Bleiacetat noch ziemlich viel Chlorogensäure enthält. Das ist darauf zurückzuführen, daß die aus dem Bleiacetat freiwerdende Essigsäure lösend einwirkt. Um eine quantitative Ausfällung zu erreichen, muß man einen pH-Wert von 5,9 einhalten. Auch das Ausschüttelungsverfahren der Kaffeesäure wurde verbessert. Die Spaltung der Chlorogensäure durch Alkali wurde nicht mehr bei der im Arbeitsraum herrschenden Temperatur, sondern bei 20° vorgenommen; die Fällung mit Bleiacetat ohne Erwärmen bewirkt, daß sich der Niederschlag gut filtrieren ließ. Nach dem verbesserten Verfahren wurde ein Trennungsgang aufgestellt. Es wurde dann im Eintauchrefraktometer die Refraktion verschieden starker wässeriger Chlorogensäurelösungen bei 25° bestimmt. Bei der Bestimmung des Chlorogensäuregehaltes der alkoholischen Mutterlauge, aus der kein chlorogensaures Coffein-Kalium mehr auskristallisierte, wurden refraktometrisch und polarimetrisch verschiedene Werte gefunden. Es scheinen zwei Chlorogensäuren verschiedener Drehung vorhanden zu sein. Als Ergebnis der Untersuchungen stellen Vortr. fest,

1. daß nach dem verbesserten Verfahren eine quantitative Bestimmung der Chlorogen- und Kaffeesäure möglich ist;

2. daß durch das *Lendrich*sche Verfahren tatsächlich ein Abbau der Chlorogensäure erfolgt, der sich sowohl nach dem verbesserten Verfahren wie auch polarimetrisch nachweisen

läßt. Es scheinen sich aber bei dieser Behandlung nicht alle Kaffees gleich zu verhalten;

3. die Chlorogensäure ist ein leicht zersetzlicher Stoff, schon ein längeres Kochen mit Wasser genügt, um einen Abbau herbeizuführen. —

Dr. Hoepfner, Hamburg: *„Der Gehalt an Chlorogensäure im rohen und gerösteten Kaffee.“*

Die bekannteste Methode zur Ermittlung des Chlorogensäuregehalts ist die Fällung mit Bleisalzen. Diese Bleifällung aus Kaffee-Extrakten ungerösteter Bohnen schließt jedoch immer verschiedene Substanzen ein, auch erhält man mit wechselnder Konzentration und Temperatur verschiedene Werte. Aus wäßrigen Auszügen bekommt man größere Mengen an Chlorogensäure als aus alkoholischen Auszügen. Vortr. hat 1932 eine Methode zur Chlorogensäurebestimmung mit Nitrit veröffentlicht, auf die er hinweist. Die neuen Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß der Gehalt an Chlorogensäure in rohen Bohnen höher liegt als in den gerösteten Bohnen, und daß in dem gerösteten, mit Wasserdampf behandelten „Idee-Kaffee“ der Gehalt an Gesamtchlorogensäure geringer ist als in der gleichen, aber unbehandelten Kaffeesorte. Bei der Röstung wird zuerst das chlorogensaure Kali-Coffein zerstört.

In der Aussprache zu den beiden Vorträgen von Dr. Plücker und Dr. Hoepfner wird u. a. darauf hingewiesen, daß die pharmakologische Wirkung der Chlorogensäure noch nicht feststeht. Diese müßte aber bekannt sein, um die Behauptung zu erhärten, daß in dem nach dem *Lendrich*-Verfahren vorbehandelten Idee-Kaffee die Bekömmlichkeit auf die Spaltung der Chlorogensäure zurückzuführen ist. —

Prof. Dr. Behre, Altona: *„Über die Beurteilung von Fleischsalat.“*

Gemeinsam mit der Fachgruppe Fleischsalat im Reichsverband der Fleischwarenindustrie war über die Beurteilung von Fleischsalat mit Mayonnaise, Heringssalat mit Mayonnaise und Mayonnaise beraten worden. Als Ergebnis legt Vortr. der Versammlung einen Entwurf von Leitsätzen für die Beurteilung von Fleischsalat mit Mayonnaise, Heringssalat mit Mayonnaise und Mayonnaise vor, der mit geringen, meist redaktionellen Änderungen angenommen wurde. Eine Meinungsverschiedenheit ergab sich nur hinsichtlich der Verwendung von Ganzei für die Zubereitung von Mayonnaise. Nach Ansicht der Industrie soll nur Eigelb verwendet werden, da Eiweiß beim Rühren zur Schaumbildung führt und die Luft die Haltbarkeit des Erzeugnisses beeinträchtigt. Demgegenüber tritt Dr. Popp, Frankfurt/Main, für die Verwendung ganzer, frisch aus der Schale geschlagener Eier ein mit dem Hinweis, daß bei richtigem Arbeiten eine Schaumbildung vermieden werden kann. Es wird angenommen: „Entwurf von Leitsätzen für die Beurteilung von Fleischsalat mit Mayonnaise, Heringssalat mit Mayonnaise und Mayonnaise.“ —

Dr. Habicht, Leipzig: *„Über Schmelzkäse und Schmelzsalze.“*

Vortr. berichtet über eine im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig durchgeführte Arbeit, deren Ziel es war, die physikalischen und chemischen Vorgänge zu klären, die während des Schmelzens von Käse vor sich gehen und die Funktion der Schmelzsalze festzustellen. Die Versuche über die Dispersität führten zu dem Schluß, daß man den Schmelzkäse in erhitztem Zustand als ein konzentriertes Sol auffassen kann, und daß man die Beobachtungen an verdünnten Solen auch auf das konzentrierte Sol, den Käse, übertragen kann. Die mit über 50 Elektrolyten durchgeführten Versuche ergaben, daß Elektrolyte, die ein einwertiges Kation haben, Käse zu dispergieren imstande sind. Elektrolyte mit mehr als einem Kation fällen ein beständiges Sol aus. Die Wertigkeit des Anions spielt bei der Dispersion eine fundamentale Rolle. Bemerkenswert ist, daß die Lösefähigkeit von Salzen im ein-, zwei- und dreiwertigen Anion sich wie 1 : 10 : 100 verhalten. Die Beobachtungen ließen darauf schließen, daß die Lösung des Käses durch Aufladung zustande kommt, und zwar durch Adsorption des negativen Anions. Für die Praxis ergibt sich aus den Untersuchungen der wichtige Schluß, daß es aussichtslos ist, mit Schmelzsalzen zu schmelzen, die nicht über ein mindestens dreiwertiges Anion verfügen. —

Prof. Dr. Nottbohm, Hamburg: *„Leitsätze für die Beurteilung von Schmelzkäse.“*

Die im Vorjahre gewählte Kommission zur Ausarbeitung von Richtlinien für die Beurteilung von Schmelzkäse hat auf Grund von Beratungen mit der in Frage kommenden Industrie Leitsätze aufgestellt, die der Versammlung vorgelegt wurden. Vortr. weist besonders auf zwei vielumstrittene Punkte hin, auf die Kennzeichnung und die Höhe des Wassergehaltes. Vertreter der Schmelzkäseindustrie haben sich besonders gegen die Bezeichnung „Schmelzkäse“ gewandt. Es wurden Vorschläge gemacht, das Erzeugnis als „Käse ohne Rinde“ oder als „Pasteurisierten Käse“ zu bezeichnen, was aber die Lebensmittelchemiker ablehnen müssen. Hinsichtlich des Wassergehaltes wurden verschiedene Grenzwerte bei Emmentaler, den übrigen schnittfesten Käsen und den streichfähigen Käsen gewünscht. Vortr. persönlich würde ein einheitliche Höchstgrenze von 50% Wasser für Emmentaler und die schnittfesten Käse vorziehen, für die streichfähigen Käse ist auch die Industrie einstimmig der Ansicht, daß 67% die angemessene Grenze sei.

Die Leitsätze wurden dann einer eingehenden Erörterung unterworfen und angenommen, wobei von seiten der Schmelzkäsereien abermals gegen die Bezeichnung Schmelzkäse sowie die Begriffsbestimmung, daß das Erzeugnis durch „Schmelzen von Käse“ hergestellt werde, Einspruch erhoben wird. In der Frage des Wassergehaltes ist eine Einigung nicht zustande gekommen, hier sollen noch weitere Feststellungen erfolgen. Nur die Grenze für die streichfähigen Käse wurde in der vorgeschlagenen Fassung angenommen. —

Dr. W. Pflücker und H. Gautsch, Solingen: *„Chloren und Entchloren von Trinkwasser.“* (Vorgetragen von W. Pflükker.)

Das Öffentliche Untersuchungsamt in Solingen hatte die Aufgabe, die bei der Talsperre eingebaute Chlorungsanlage auf ihre Wirksamkeit zu prüfen. Die in der Literatur angegebene Menge für die gewöhnliche Chlorung schwankt von 0,07 bis 2 mg/l, bei der Hochchlorierung nach *Adler* von 2 *bis* 20 mg/l. Diese großen Unterschiede sind auf die verschiedene Zusammensetzung des Wassers zurückzuführen, Nitrite, Eisen, Mangan sowie organische Substanzen binden einen Teil des Chlors, so daß es für Desinfektionszwecke nicht mehr in Frage kommt. Durch Permanganat werden hauptsächlich Huminsubstanzen oxydiert, weniger eiweißartige. Durch Chlor werden in erster Linie die letzteren angegriffen. Die Chlorzahl bildet einen besseren Maßstab für die Menge des dem Wasser zuzusetzenden Chlors als der Permanganatverbrauch. Man muß daher das Chlorbindungsvermögen des Wassers bestimmen, am besten nach dem Verfahren von *Olzewski*. Das Chlorbindungsvermögen des Wassers ist stark von der Temperatur abhängig. Die Anwendung des Chlors kann in verschiedener Weise geschehen, als Hypochlorit, als Chloramin, in gasförmigem Zustand oder auch in Verbindung mit Kaliumpermanganat, Aluminium- oder Eisensulfat, Kupfer oder Silber; für den untersuchten Zweck kam nur gasförmiges Chlor bzw. Hypochlorit oder Chloramin in Frage. Zunächst wurde festgestellt, nach welcher Zeit sich in den Endsträngen freies Chlor bemerkbar machte, wenn der Überschuß desselben 0,1 mg/l betrug. Freies Chlor war erst nachweisbar, nachdem die Anlage 12 h in Betrieb war. Zur Bestimmung des freien Chlors wurde das Verfahren von *Ellms* und *Hauser* mit o-Tolidin angewandt. Bei der Frage der Wirksamkeit von Chlor handelt es sich besonders darum, ob pathogene Keime abgetötet werden. Versuche mit Reinkulturen von Bact. coli ergaben bei einem Chlorüberschuß von 0,05 mg/l die beste Wirkung mit Chlorgas. Bei 0,1 mg Cl-Überschuß war die Wirkung von Chloramin ebenso gut wie bei Chlorgas, während Hypochlorit sich als weniger wirksam erwies. Bei höheren Konzentrationen (0,2 mg Cl/l) erwies sich Hypochlorit ebenso wirksam wie Chlorgas bzw. Chloramin. Es wurden noch Versuche mit Chloramin angestellt, wobei die wirksame Menge Chlor 0,4 bzw. 0,5 mg/l betrug. Um sicherzugehen, wird man 0,5 mg/l freies Chlor anwenden müssen.

Entchlorungsversuche mit Torf ergaben, daß hiermit die glatte Umwandlung des überschüssigen Chlors in Salzsäure erfolgt, was durch katalytische Wirkung des im Torf vorhandenen

Mangans bewirkt wird. Eine geschmackliche Beeinflussung durch die Torffiltration wurde nicht festgestellt. Torf läßt sich nach den Versuchen mit gutem Erfolge zum Entchloren von Wasser benutzen. Vor der aktiven Kohle hat er den Vorteil der größeren Billigkeit und der größeren Wirksamkeit. Durch geeignete Behandlung des Torfs wird es auch möglich sein, die Gelbfärbung der ersten Wasseranteile auf ein Minimum zu beschränken. Nun hat die Kohle nicht nur die Aufgabe, das freie Chlor zu entfernen, sondern auch Geschmacks- und Geruchsstoffe zu beseitigen. Lästig ist vor allen Dingen Phenol, von dem schon sehr geringe Mengen sich mit Chlor zu übel riechendem und schmeckendem Chlorphenol verbinden. Chlorphenol wird noch in einer Verdünnung von 1 : 500 000 000 deutlich wahrgenommen. Durch Zusatz von Ammoniak vor dem Chlorzusatz wird der üble Chlorphenolgeschmack verhindert, da Chloramin mit Phenol keine geschmacklich hervortretenden Verbindungen eingeht. *Sierp* hat den Nachweis erbracht, daß durch aktive Kohle das Chlorphenol zu beseitigen ist und um so besser, je langsamer und gleichmäßiger die Filtration vor sich geht. Die wenigen Versuche, die bisher in dieser Beziehung mit Torf ausgeführt wurden, ergaben, daß die Torfarten sich nicht gleichartig verhalten; während durch die einen das Chlorphenol vollständig beseitigt wird, gibt es andere, bei denen das nicht der Fall ist. —

Prof. Dr. M. Rüdiger, Hohenheim: *„Bestimmung der Alkoholergiebigkeit von Getreidearten und polarimetrische Stärkebestimmung."*

Maßgebend für die Alkoholausbeute ist der „Stärkewert" der Rohstoffe, d. h. der Gesamtgehalt an vergärbaren, bzw. in vergärbare Form überführbaren Kohlehydraten. Bei Rohkartoffeln liefert die auf Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Kartoffeln beruhende technische Methode der Stärkebestimmung ausreichend genaue Ergebnisse. Dagegen ist man für die Getreidearten auf chemische, polarimetrische oder refraktometrische Untersuchungsarten angewiesen. Zur Ermittlung zuverlässiger Beziehungen zwischen Stärkebestimmung und Alkoholergiebigkeit wurden zunächst verschiedene Stärkebestimmungsmethoden auf ihre Abweichungen bei Parallelversuchen am gleichen Material genauer geprüft. Um die Bedingungen für eine einwandfreie biologische Methode der Alkoholausbeutebestimmung durch Gärung zu ermitteln, wurde eine große Anzahl von Gärversuchen, zunächst mit einem Mais, durchgeführt. Geprüft wurde die Aufschließung mit und ohne Hochdruck, die Wirkung von Säurezusätzen und Pufferlösungen, von Darrmalz in Substanz und von Malzauszügen bei der Verzuckerung, von verschiedenen Formalinzusätzen zur Reinhaltung der Gärung. Variiert wurden ferner die Hefeaussaatmengen bei der Gärung, die Hefeart (Preßhefe, Reinhefe, gereinigte Preßhefe) und die Bestimmungsart des gebildeten Alkohols. Es wird eine zweckmäßige und sichere Arbeitsweise angegeben. Zur Feststellung der Beziehungen der biologisch ermittelten Alkoholausbeute zu dem polarimetrisch bestimmten Stärkewert wurde in einer größeren Zahl von Maissorten der Stärkewert nach *Ewers* und nach *Lintner-Schwarcz* bestimmt, während Gärversuche nach der angegebenen Methode durchgeführt wurden. Da die Alkoholausbeuten den Stärkewerten parallel liefen, konnte aus den Mittelwerten eine für Mais allgemein zutreffende rechnerische Ermittelung der Alkoholergiebigkeit aus den Ergebnissen der Polarisationsmethoden abgeleitet und eine Tabelle für Entnahme der zu erwartenden Alkoholausbeuten aufgestellt werden. Die rechnerische Bestimmung des Alkohols ergab von der durch Gärversuch ermittelten nur Abweichungen von 0,3 l Alkohol je 100 kg Material. Die Ergebnisse sind für technische Zwecke als bei bestem Betrieb erreichbare Maximalausbeuten zu betrachten. Die Untersuchungen wurden auf andere Getreidearten, so Darisorten, Roggen und Kartoffelflocken ausgedehnt. Zusammenfassend ergibt sich, daß bei gleichmäßiger zusammengesetzten Getreidearten (Mais und Dari) die Beziehungen zwischen polarimetrisch ermitteltem Stärkegehalt und Alkoholergiebigkeit so zuverlässig geklärt werden konnten, daß hier auf die Ausführung des umständlichen Gärversuches verzichtet werden kann. Bei Roggen und bei Kartoffelflocken konnten wenigstens sichere Anhaltspunkte für ungefähre Schätzung der zu erwartenden Alkoholausbeute gewonnen werden, welche im allgemeinen für praktische Zwecke genügen dürften. —

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Prof. Dr. W. Roth, Köthen, langjähriger Hauptschriftleiter der Chemiker-Zeitung[2]), ist aus der Schriftleitung der Chemiker-Zeitung ausgeschieden. An seine Stelle ist Dr. H. Stadlinger getreten, bisheriger Schriftleiter der Zweigredaktion Berlin der Chemiker-Zeitung und Schriftleiter der Beilage der Chemiker-Zeitung, der „Technischen Praxis". — Die verantwortliche Schriftleitung der „Pharmazeutischen Zeitung" hat an Stelle des langjährigen bisherigen Schriftleiters, Apoth. Ernst Urban, Apoth. St. D. A. Conrad Skibbe übernommen.

Oberregierungsrat Dr. O. Anselmino, a. o. Prof. für Pharmazie an der Universität Berlin, feierte am 15. Juli seinen 60. Geburtstag. — Dr. F. Treubert, Hauptkonservator a. D. der Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft an der Technischen Hochschule München, feierte am 11. Juli seinen 80. Geburtstag.

Ernannt wurden: Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig, zum Dekan der Abteilung für Chemie an der Technischen Hochschule dortselbst. — Dr. M. Seddig, a. o. Prof. der Physik und Leiter der Abteilung für wissenschaftliche Photographie des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt a. M., zum persönlichen Ordinarius unter Vorbehalt späterer Festsetzung seiner Lehrverpflichtung.

Habilitiert: Dr. L. Schmitt, an der Technischen Hochschule Darmstadt für Agrikulturchemie, insbesondere Bodenkunde.

Gewählt wurde: Prof. Dr. F. Paneth, Königsberg[1]), von der American Academy of Arts and Sciences in Boston zum auswärtigen Ehrenmitglied.

Geh. Rat Prof. Dr. O. Appel, Direktor der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin, ist in den Ruhestand getreten. — Apoth. G. Brand, Direktor der Firma C. H. Burk, Stuttgart, Filiale der Gehe & Co. A.-G., Dresden, ist in den Ruhestand getreten.

Gestorben: K. Hebbeler, Leiter der Berkefeld-Filter-Gesellschaft in Celle, Ende Juni im Alter von 75 Jahren.

NEUE BÜCHER

Taschenbuch für die Wachs-Industrie. Unter Mitwirkung von von Dr. Carl Lüdecke herausgegeben von Dipl.-Ing. E. J. Better und Dr. J. Davidsohn. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1932. Preis gebunden RM. 12,50.

Wachskörper bilden in der Putzmittel-, Textil- und Lederindustrie, in der Kosmetik und Pharmazeutik usw. ein unentbehrliches Rohmaterial, an das jede Spezialindustrie besondere Anforderungen stellt. Infolgedessen hat die chemische Industrie mit Erfolg versucht, ausländische Naturprodukte zu veredeln und, wenn möglich, ihre Reihe durch synthetische Produkte zu erweitern; im besonderen wurde in den durch Hochdruckreduktion der Fettsäuren hergestellten Fettalkoholen der für eine Wachssynthese bisher fehlende Baustein geliefert. Daher war das Bestreben berechtigt, in einem kurzen, übersichtlichen Handbuch alles Wissenswerte zusammenzufassen. Die gestellte Aufgabe darf mit dem vorliegenden Taschenbuch als durchaus erfüllt betrachtet werden.

Bei der Übersicht der Rohstoffe im ersten Teil ist auch auf eine kürzere theoretische Erörterung verzichtet, dafür aber sind die einzelnen im Handel befindlichen Wachstypen und ihre Merkmale ausführlich behandelt worden. An die Beschreibung der Kunstwachse schließt sich die Besprechung der den Wachsen äußerlich ähnlichen Kohlenwasserstoffe u. dgl. sowie der meist benutzten Wachslösungsmittel. Die Ausführungen über die Verwendung der Wachse stellen die Schuhcreme- und Bohnermassenindustrie in den Vordergrund und geben trotz knapper Fassung eine Fülle von Rezepten, Hinweisen und Anregungen. Leider muß aber der Textilfachmann auf Richtlinien verzichten, wiewohl auch die Textilindustrie heute Großverbraucher in Wachsstoffen ist. Die Besprechung der einschlägigen Untersuchungsmethoden, eine Zusammenstellung von physikalischen Konstanten, Literaturangaben usw. sind besonders fürs Laboratorium vorzüglich geeignet, so daß sowohl hier wie im Betrieb dem handlichen Buch eine gute Verbreitung zu wünschen ist.

Schrauth. [BB. 82.]

[1]) Angew. Chem. 46, 271 [1933]. [2]) Ebenda 44, 268 [1931].

Industrieteere und verwandte Produkte. Von Emil J. Fischer. Technischer Chemiker. Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden, herausgegeben von Patentanwalt L. M. Wohlgemuth, Band LII. Mit 11 Abbildungen und 12 Tabellen. Verlag Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1933. Preis geh. RM. 12,60, geb. RM. 13,90.

Das Vorwort des Buches weist schon darauf hin, daß heute außer den bisher bekannten Teerarten, nämlich Steinkohlen-, Braunkohlen-, Torf- und Ölgasteer, die Tieftemperaturteere und Urteere der festen Brennstoffe und sonstige früher noch weniger bekannte Teere in den Vordergrund des Interesses gerückt und für die Forschung ein wichtiges und ergiebiges Arbeitsgebiet geworden sind. Das Buch bringt deshalb eine Zusammenfassung aller Teerarten, auch von solchen, die noch ohne besondere technische Bedeutung sind. Es wird der Begriff Teer überhaupt erläutert und die Gewinnung der verschiedenen Industrieteere nach verschiedenen Fabrikationsverfahren behandelt. Über Destillatteere, Kontaktteere, Teere aus Fossilien und rezenten Vegetabilien, Rückstandsteere, Säureteere, technische Teerpräparate gibt das Buch klaren, leicht verständlichen Aufschluß. Ein ausführliches Eingehen auf die Mischungen von Teerpechen und Teerölen, also auf die präparierten Teere, die heute besonders für den Straßenbau wichtig sind, wäre sicher für manchen Leser noch erwünscht gewesen, hätte aber allerdings den Umfang des Buches nicht unwesentlich vergrößert. Im übrigen ist die Bemerkung über Teeremulsionen und Kaltasphalte unrichtig, da man in der Chemie der Straßenteere und im Straßenbau darunter ganz verschiedene Teerprodukte versteht. Auch ein kurzer Hinweis über Untersuchung der Teere für praktische Zwecke ist vorhanden. Die Bestimmung des freien Kohlenstoffes ist, so wie sie angegeben ist, nicht für jedermann verständlich. Einen schönen Überblick gewähren die zwölf großen Tabellen am Ende des Buches über Kennzahlen und Eigenschaften der verschiedenen Teerarten sowie über die mannigfaltigen Destillationsprodukte der wichtigsten Teere. Ein ausführliches Literaturverzeichnis ergänzt die übersichtlichen Ausführungen des Verfassers. Das Werkchen wird von Interessenten sicher begrüßt werden, um so mehr, als Angaben über einzelne, besonders über die weniger bekannten Teere, teilweise ganz neu oder sonst in der übrigen Literatur sehr zerstreut sind. Es wird mit diesem Buch wirklich eine Lücke ausgefüllt. *H. Wagner, Nürnberg.* [BB. 71.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Württemberg. Sitzung am Freitag, dem 16. Juni 1933, 20 Uhr c. t., im Hörsaal des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Schellingstr. 26. Vorsitzender: Prof. Dr. E. Sauer. Teilnehmerzahl: 80 Personen. — Geschäftliches: Mitteilung über die Neuwahl des Vorstandes am 31. Mai 1933. Bericht über die Hauptversammlung in Würzburg.

Dr. Strohecker, Frankfurt a. M.: *„Die Anwendung physikalisch-chemischer und chemischer Methoden in der Lebensmittelchemie.“*

Vortr. berichtete über die Ergebnisse einer Reihe von ihm und anderen Forschern im Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie in Frankfurt a. M. ausgeführten Arbeiten. Behandelt wurde zunächst die Anwendung der Leitfähigkeit und der Stufentitration in der Lebensmittelchemie, weiterhin wurden die Messung und Bedeutung der Reduktions-Oxydations-Potentiale bei lebensmittelchemischen Untersuchungen besprochen. Die Leitfähigkeit sowohl in Form der Messung der spezifischen Leitfähigkeit von wäßrigen Auszügen (Mehl) oder der Lebensmittel selbst (Milch, Wasser) als auch in Form des Leitfähigkeitsabfalls hat vielfache Bedeutung. Die Messung des Leitfähigkeitsabfalls gegenüber Salzsäure hat bei dem Nachweis der Milchneutralisation, der Asche-Alkalitätsbestimmung und beim Verfolgen der Kaltverseifung zu praktisch wichtigen Ergebnissen geführt. Die Stufentitration kann gleichfalls zum Nachweis der Neutralisation, zum Nachweis von Weinessig und zur Milchsäurebestimmung in Wein verwendet werden. Die Bedeutung der Reduktions-Oxydations-Potentiale wurde hervorgehoben und ihre praktische Anwendung in der Lebensmittelchemie besprochen, z. B. ihre Bedeutung für die Bestimmung des C-Vitamins nach *Tillmans*[1]) sowie bei der vom Vortr. abgeänderten *Schardinger*-Reaktion. Ein chemisches Verfahren zur Ermittelung eines Roggenmehlgehaltes in Mehlmischungen, sowohl in Mehlen wie auch in den daraus bereiteten Backwaren, wird mitgeteilt; es beruht auf der Bestimmung des von *Tillmans* aufgefundenen Trifructosans.

Diskussion: Schrempf, Sieber, Umbrecht, G. Schmidt, Sauer. —

Nachsitzung: Mensaakademika.

Ortsgruppe Danzig. Bericht über die erste Sitzung am Montag, dem 19. Juni 1933, 18 Uhr c. t., im Großen Hörsaal der Chemischen Institute der Technischen Hochschule Danzig. Vorsitzender: Prof. Dr. W. Klemm. Anwesend etwa 100 Mitglieder und Gäste.

Als Vorstand der neugegründeten Ortsgruppe Danzig wurden gewählt: Vorsitzender: Prof. Dr. W. Klemm; stellvertretender Vorsitzender: Dr. Georg Hofer; Schatzmeister: Dr. Ph. Albrecht; Schriftführer: Priv.-Doz. Dr. E. Müller.

Es wird beschlossen, daß der Vorstand die Satzungen der Ortsgruppe ausarbeitet, die dann bei einer der nächsten Sitzungen vorgelegt werden sollen.

Vortrag: Priv.-Doz. Dr. Butenandt, Göttingen: *„Die Konstitution der Sexualhormone und ihre Beziehungen zu anderen Naturstoffen.“*

Vortr. besprach die schon weitgehend gesicherte Konstitution des weiblichen Sexualhormons und behandelte eingehend die nahe Verwandtschaft der Sexual-Hormone mit den Sterinen und Gallensäuren. (Ausführliche Mitteilung in der „Zeitschrift für physiologische Chemie“ und in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“.)

Nachsitzung im Deutschen Studentenhaus mit etwa 25 Teilnehmern.

Bezirksverein Aachen. Sitzungen vom 26. Mai und 2. Juni 1933. Prof. Dr. P. Lipp: *„Neues aus der Chemie der Vitamine A und C, des Follikel-Hormons und des Auxins.“*

Vortr. gab einen interessanten Bericht über die neuesten Forschungen und ihre Ergebnisse.

Bezirksverein Schleswig-Holstein. Sitzung am Dienstag, dem 20. Juni 1933, im großen Hörsaal des Chemischen Instituts in Kiel. Vorsitzender: Prof. Dr. O. Mumm. Teilnehmerzahl: 70. — An Stelle des durch Krankheit verhinderten Prof. Blunck, Kitzeberg, sprach Priv.-Doz. Dr. Moritz, Kiel: *„Moderne Mittel im Kampf gegen Pflanzenkrankheiten“* (mit Lichtbildern).

MITTEILUNGEN DER GESCHÄFTSSTELLE

Anerkennung des Allgemeinen deutschen Gebührenverzeichnisses für Chemiker.

Auf Grund nachstehender Verordnung des Württembergischen Staatsministeriums vom 8. Juli 1933 ist das Allgemeine deutsche Gebührenverzeichnis für Chemiker zur Taxvorschrift im Sinne von § 16 der Gebührenordnung für Zeugen und Sachverständige erhoben worden.

„Verordnung des Staatsministeriums.

Über die Gebühren der Chemiker wird verordnet:

§ 1.

Chemiker (staatliche, städtische oder private Chemische Untersuchungsanstalten) erhalten für die ihnen von einer Behörde aufgetragenen Untersuchungen die Sätze, die im II. bis VI. Teil des Allgemeinen deutschen Gebührenverzeichnisses für Chemiker, aufgestellt vom Gebührenausschuß für chemische Arbeiten unter Führung des Vereins deutscher Chemiker genannt sind.

§ 2.

Diese Verordnung tritt mit dem Tage ihrer Verkündigung in Kraft.

Stuttgart, den 8. Juli 1933.

Das Staatsministerium:

gez. Mergenthaler, Dr. Dehlinger, Dr. Schmid.“

Damit ist erfreulicherweise Württemberg dem Beispiel von Thüringen gefolgt, das schon vor einer Reihe von Jahren das Gebührenverzeichnis in gleicher Weise anerkannt hat.

[1]) Vgl. *Tillmans*, Angew. Chem. 44, 952 [1931]; 45, 479 [1932].

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. W. Foerst, 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.