ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 627—642 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 513 ▪ 7. Oktober 1933, Nr. 40

Chemische Wirkungen von Röntgenstrahlen.

Von Prof. Dr. Paul Günther, Berlin.

(Eingeg. 27. Juni 1933.)

Vorgetragen in der Zusammenfassenden Fachsitzung „Zum Gedächtnis Conrad Röntgens" auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933*).

Insofern die Röntgenstrahlen wesensgleich sind mit dem Licht und sich nur durch die Wellenlänge davon unterscheiden, muß die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen grundsätzlich aus den wohlbekannten Tatsachen über die Wirksamkeit des Lichtes verständlich sein. Die Wirksamkeit des Lichtes kommt im Sinne des *Einstein*schen photochemischen Gesetzes so zustande, daß ein einzelnes Molekül oder Atom ein einzelnes Strahlungsquant absorbiert und dadurch in den Besitz der Aktivierungsenergie gelangt, die es zum Weiterreagieren braucht. Auch durch die Absorption eines Röntgenquants kann ein Atom zu chemischem Umsatz befähigt werden.

Aber der Umstand, daß die Röntgenquanten etwa zehntausendmal so groß sind wie die Quanten des sichtbaren Lichtes, ist doch für die chemische Wirksamkeit nicht belanglos. Die Absorption des Röntgenquantes fällt zusammen mit einem Photoeffekt, bei dem wegen der extremen Größe des Röntgenquantes die kinetische Energie des fortgehenden Elektrons groß ist im Vergleich zur Ablösungsarbeit. Das sekundäre Elektron kann auf seiner Bahn durch Stoß weitere Moleküle aktivieren und dadurch weitere chemische Umsätze auslösen. Weil nun die kinetische Energie des Elektrons die Aktivierungsenergien größenordnungsmäßig übertrifft, so wird es sehr viele Aktivierungen bewirken, so daß schließlich neben den durch das Elektron ausgelösten elementaren Umsätzen die Umsätze der wenigen einzelnen Atome, die selbst absorbiert hatten, verschwinden. Im Ergebnis wird für die Größe des chemischen Effektes derjenige Energiebetrag maßgeblich sein, der bei der Einstrahlung auf sekundäre Elektronen übertragen wird. Dabei ist grundsätzlich alles, was auf die Bildung aktiver Moleküle des Ausgangsstoffes folgt, nicht mehr von der Strahlung beeinflußt. Insofern die chemischen Aktivierungen durch den Stoß bewegter Elektronen erfolgen, ist der Mechanismus der chemischen Röntgenstrahlenwirkung dem der chemischen Wirksamkeit von β-Strahlen gleich, weil es für die Fähigkeit bewegter Elektronen, durch Stoß zu aktivieren, selbstverständlich gleichgültig ist, durch welchen Mechanismus im einzelnen sie ihre Energie erhalten haben.

Die Betrachtung röntgenchemischer Wirkungen läuft zu einem Teil auf die Fragestellung hinaus, wieviel Elektronenenergie bei vorgegebener Beschaffenheit des chemischen Systems, der Intensität und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung erhalten werden kann. Zum anderen Teil ergibt sich die rein nach chemisch-kinetischen Gesichtspunkten zu behandelnde Frage, welche chemische Reaktion durch die Aktivierung von Molekülen in dem gegebenen chemischen System ausgelöst wird. Die Frage nach der Größe des chemischen Umsatzes, also nach der Röntgenempfindlichkeit des chemischen Systems im Vergleich zu anderen Systemen bei gleicher Intensität und Beschaffenheit der Einstrahlung und ähnlichen Absorptionsverhältnissen, läuft vornehmlich darauf hinaus, ob auf den Aktivierungsakt eine Kettenreaktion folgt oder nicht.

*) Der andere Vortrag, Prof. Dr. W. Gerlach, München, „Entwicklung der Röntgenröhren für die technische und wissenschaftliche Anwendung der Röntgenstrahlen" wird demnächst in der „Chemischen Fabrik" erscheinen.

[1]) Der Vortrag war ursprünglich für die Fachgruppe „Photochemie" bestimmt.

Im röntgenphysikalischen Teil der Betrachtung muß außer über den Photoeffekt noch über einen anderen Weg berichtet werden, der zur Umwandlung aufgestrahlter Röntgenenergie in die Energie sekundärer Elektronen zu führen vermag. Jedes Strahlungsquant hat nach der speziellen Relativitätstheorie die Masse $\frac{h\nu}{c^2}$. Die Streuung der Strahlen an Elektronen kann als ein Zusammenstoß der Strahlungsquanten mit den Elektronen aufgefaßt werden. Wenn die Wellenlänge der Strahlung groß ist und somit die Größe der Quanten und deren Masse entsprechend klein sind, so wird das Strahlungsquant auch an einem locker gebundenen Elektron elastisch reflektiert werden, ohne daß es dazu kommt, daß das Elektron abgerissen und beschleunigt wird. Wird die Masse des Strahlungsquantes aber so groß wie bei den Röntgenstrahlen, so können locker gebundene Elektronen abgelöst und mit einer gewissen Energie in Bewegung gesetzt werden, während die Energie des Strahlungsquantes sich entsprechend verkleinert, was auf eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen hinausläuft. Diese Erscheinung bezeichnet man als Comptoneffekt[2]). Seine quantitative Bedeutung ergibt sich aus folgenden Zahlen: Außer von der Größe des Quants ist der Effekt jeweils auch noch von dem Winkel abhängig, unter dem die Streuung erfolgt. Bei dem in dieser Hinsicht günstigsten Fall erlangt ein Elektron durch die Streuung der weichen Strahlung 0,71 Å zwar nur eine Beschleunigung von 550 Volt, bei der härteren Strahlung 0,21 Å aber schon eine Beschleunigung von 6150 Volt, also annähernd soviel Energie, wie ein Photoelektron besitzt, das durch die Absorption von Kupfer-Kα-Strahlung ausgelöst wird.

Selbstverständlich können diese Rückstoßelektronen so gut wie Photoelektronen durch Stoß Moleküle chemisch aktivieren. Es hängt in jedem Einzelfalle vom Verhältnis der Absorption zur Streuung der Röntgenstrahlen ab, ob für die chemische Aktivierung die Photoelektronen oder die Comptonelektronen die größere Rolle spielen. Wie Absorption und Streuung von der Ordnungszahl der Atome und von der eingestrahlten Wellenlänge abhängig sind, geht aus den Zahlen der Tab. 1 hervor, wo als $\frac{\bar{\mu}}{\rho}$ die Absorptionskoeffizienten und als $\frac{\sigma_\nu}{\rho}$ die Streuungskoeffizienten (beide bezogen auf die gleiche stoffliche Dichte der Substanz $\varrho = 1$) für einige Atomarten und zwei Wellenlängen zusammengestellt sind. Wenn langwellige Röntgenstrahlen auf

	$\bar{\mu}/\rho$		σ_ν/ρ	
	$\lambda = 0{,}12$ Å	$\lambda = 0{,}71$ Å	$\lambda = 0{,}12$ Å	$\lambda = 0{,}71$ Å
C	0,01	0,50	0,14	0,18
Cu	0,28	53,41	0,18	0,29
Pb	4,53	189,38	0,67	0,82

Atome von hoher Ordnungszahl treffen, so sind die günstigsten Bedingungen für zahlreiche Absorptionsakte

[2]) Ein Comptoneffekt als Wechselwirkung sichtbaren Lichtes und ihm benachbarter Frequenzen mit wirklich ganz freien Elektronen scheint in der Corona der Sonne vorzuliegen.

gegeben. Dabei bleibt die Streuung nicht grundsätzlich aus, sondern sie tritt nur an Bedeutung hinter der Absorption zurück[3]). So hat man es im Falle der Einwirkung weicher Strahlen auf die photographische Platte praktisch ausschließlich mit chemisch wirksamen Elektronen zu tun, die durch Photoeffekte ausgelöst sind. Besonders ungünstig für die Absorption von Röntgenstrahlen ist der Fall, daß harte Strahlung auf Atome niederer Ordnungszahlen trifft. Die sog. Tiefentherapie der Mediziner arbeitet mit extrem kurzwelligen Strahlen und hat als Objekt eben das biologische Gewebe, was nahezu ausschließlich aus leichten Atomen besteht. Die biologische Wirksamkeit dieser Strahlung, die im Grunde auf eine chemische zurückgeht, ist verursacht durch Elektronen, die ihre Energie durch den Comptoneffekt erhalten haben, da die Absorption gegenüber dem Streuungsvorgang hier ganz zurücktritt. Bei weitgehender Variation der eingestrahlten Wellenlängen kann man in ein und demselben chemischen System das Verhältnis zwischen der durch den Comptoneffekt und der durch den Photoeffekt übertragenen Elektronenenergie weitgehend verändern, und das sind gerade die Fälle, durch deren Erforschung man den Einblick in das Wesen röntgenchemischer Wirkungen gewonnen hat, von dem ich hier berichte.

Aber ehe ich geradeaus zum Bericht über diese einzelnen Untersuchungen fortschreite, möchte ich noch eine andere Wirkung der Röntgenstrahlen erwähnen, die oft mit ihrer chemischen Wirksamkeit in Verbindung gebracht wird, nämlich ihre ionisierende Wirkung. Von *Glocker*[4a]), dem wir die tiefste Einsicht in die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen verdanken[4b]), ist gezeigt worden, daß auch der physikalische Effekt der Ionisierung der Größe nach durch die Energie der sekundären Elektronen bestimmt wird, die durch Photo- oder Comptoneffekte ausgelöst werden. Wenn so das Ionisierungsvermögen und die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen auf die gleiche Ursache zurückgehen, ist es verständlich, daß man zwischen ihnen einfache Zusammenhänge findet, z. B. daß pro Ionenpaar immer die gleiche Anzahl von elementaren Umsetzungen erfolgt, unabhängig davon, mit welcher Wellenlänge beide Wirkungen ausgelöst werden. Es entspricht eben einer gegebenen Elektronenenergie, unabhängig davon, auf welchem Wege sie durch Einstrahlung erhalten wurde, immer sowohl eine bestimmte Anzahl von Ionenpaaren wie auch von chemischen Umsätzen. Diese höchst wichtige Beobachtung ist schon von *Fricke* und seinen Mitarbeitern[5]) gemacht worden, wobei die chemische Reaktion die Oxydation von Ferrosulfat und die Umwandlung von Oxyhaemoglobin in Methaemoglobin in hochverdünnten wässerigen Lösungen war. Man muß aber vom Standpunkt der chemischen Kinetik feststellen, daß die Verknüpfung eines beobachteten chemischen Umsatzes mit der Anzahl gebildeter Ionenpaare, indem sie die beiden Erscheinungen gemeinsame Ursache als Mittelglied überspringt, keinen unmittelbaren Anschluß an unsere Kenntnisse über die wirklichen Elementarvorgänge im chemischen Geschehen gibt. Denn wenn auch ein ionisiertes Molekül oder Atom zum chemischen Reagieren befähigt sein kann, so verlaufen doch weitaus die meisten chemischen Reaktionen von anderen Zuständen aus. Ein Molekül oder Atom braucht im allgemeinen, um reaktionsfähig zu werden, viel weniger Energie aufzunehmen, als zur völligen Ablösung eines Elektrons erforderlich ist. Bei dem komplizierten Charakter des möglichen Wechselspiels zwischen einem Elektron und seinem Stoßpartner erscheint es vom Standpunkte des Chemikers daher zweckmäßig, als charakteristisch für die Röntgenempfindlichkeit eines chemischen Systems unmittelbar den Betrag der Elektronenenergie anzugeben, der auftreten muß, damit 1 Mol. Umsatz erfolgt. Dies haben zuerst *Glocker* und *Risse* in ihrer Arbeit über den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds und des Ammonpersulfats in hochverdünnten wässerigen Lösungen getan.

Trotz dieses Verzichtes auf eine Beziehung des chemischen Umsatzes auf die gebildeten Ionenpaare hat aber der Röntgenchemiker doch mit der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen dauernd zu tun. Die Intensität der Röntgenstrahlen mißt man nämlich nicht wie die des Lichtes, indem man sie völlig absorbieren läßt und sie durch einen geeigneten elektrischen Effekt zur Anzeige bringt, wie dies etwa in der Thermosäule geschieht, sondern eben durch ihre ionisierende Wirkung auf Luft. Nach dieser Methode können so kleine Energiemengen, wie sie bei Röntgenbestrahlungen zumeist auftreten, mit großer Genauigkeit zur Messung gebracht werden. Die international festgelegte Dosiseinheit der Röntgenstrahlen ist eine Ionisationseinheit, (r), die definiert ist als „die Röntgenstrahlenmenge, die bei voller Ausnutzung der sekundären Elektronen unter Vermeidung der Wandwirkungen in der Ionisationskammer in 1 cm^3 Luft bei 0° und 760 mm Druck eine solche Leitfähigkeit bewirkt, daß eine Ladung von einer elektrostatischen Einheit bei Sättigungsstrom gemessen wird"[7]). Man mißt die Intensität der Röntgenstrahlen, deren chemische Wirkung man beobachten will, indem man an Stelle des chemischen Systems eine Ionometerkammer setzt.

Um aus der Messung der Röntgenenergie in r-Einheiten nun zu berechnen, wieviel Strahlungsenergie in erg oder cal gemessen insgesamt aufgestrahlt wurde, muß man zwei Größen kennen. Zunächst die Arbeit, die notwendig ist, um ein Ionenpaar in Luft zu erzeugen. Diese ist als eine von den Sekundärelektronen geleistete Arbeit anzusprechen. Sie ist durch die Untersuchungen verschiedener Autoren bekannt und beträgt pro Ionenpaar in elektrischer Maßeinheit etwa 33 Volt. Elektron. Fernerhin muß man wissen, wieviel von der auf das Luftvolumen aufgestrahlten Röntgenenergie in dem Luftvolumen steckengeblieben ist, so daß es zur Leistung der Ionisierungsarbeit verwendet werden konnte. Zur Berechnung dieses in der bestrahlten Schicht verbliebenen Bruchteils der aufgestrahlten Energie braucht man die röntgenphysikalischen Konstanten der Luft für die jeweils gegebene Wellenlänge. Während nun die zuerst genannte Ionisierungsarbeit als konstant zu betrachten ist, ändern sich der Absorptionskoeffizient und der Koeffizient des Rückstoßes bei der Comptonstreuung mit der Wellenlänge, und zwar der Absorptionskoeffizient ganz außerordentlich stark. Um die Umrechnung von den gemessenen r-Einheiten der Röntgendosis in die den Chemiker interessierenden calorischen Einheiten ausführen zu können, muß man also genau die Wellenlänge festlegen, die als für den chemischen Effekt maßgeblich betrachtet werden soll. Es ergibt sich hieraus

[3]) Dabei kann es bei entsprechend großen Schichtdicken noch zu einer Absorption der gestreuten Strahlung kommen.

[4a]) *R. Glocker*, Ztschr. Physik 43, 827 [1927].

[4b]) Der Gedanke, daß sekundäre Elektronen chemische Aktivierungen hervorrufen können, ist zuerst von *Krüger* (Physikal. Ztschr. 13, 1040 [1913]) ausgesprochen worden. Allerdings ist dabei an die Erzeugung sekundärer Elektronen durch primäre Kathodenstrahlen gedacht.

[5]) *H. Fricke* u. *B. W. Peterson*, Strahlentherapie 26, 329 [1927], *H. Fricke* u. *St. Morse*, Strahlentherapie 26, 749, 757 [1927].

[6]) *R. Glocker* u. *O. Risse*, Ztschr. Physik 48, 845 [1928].

[7]) Ztschr. Strahlentherapie 30, 602 [1928].

die Forderung, bei röntgenchemischen Versuchen, die in dem hier dargelegten Sinne ausgewertet werden sollen, die Strahlung möglichst weitgehend zu monochromatisieren. Dieses Interesse ist von Fall zu Fall in Einklang zu bringen mit dem entgegengesetzten, durch Anwendung möglichst starker Strahlung die chemischen Effekte quantitativ groß genug werden zu lassen.

Ich komme nun zur Besprechung einiger Beispiele, von denen die ersten als die entscheidenden Prüfungen der Theorie zu gelten haben. Da ist zunächst die Arbeit von *Glocker* und *Risse*[8]) über den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds und des Ammonpersulfats in hochverdünnter wässeriger Lösung ($^1/_{600}$ molar) zu nennen. Bei den Versuchen wurde monochromatisches Röntgenlicht verschiedener Wellenlängen zwischen 0,19 Å und 1,54 Å eingestrahlt. Aus dem titrimetrisch gemessenen Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds wurde errechnet, wieviel Röntgeneinheiten von der betreffenden Wellenlänge hätten aufgestrahlt werden müssen, damit 1 Mol Umsatz erzielt worden wäre. Dann wurde aus röntgen-physikalischen Daten ermittelt, wieviel von der aufgestrahlten Röntgenenergie in dem durchstrahlten chemischen System in Form von Energie bewegter Sekundärelektronen jeweils steckengeblieben sein mußte[9]). Die Rechnung ergab, daß bei den Versuchen mit vier verschiedenen Wellenlängen dieser Betrag immer gleich herauskam. Durch diese Versuche ist also die vorher ausführlich dargelegte Auffassung bewiesen, daß als maßgeblich für den chemischen Effekt die Energie der sekundären Elektronen anzusprechen ist. Die starke Variation der Wellenlänge bei diesen Versuchen von *Glocker* und *Risse* bringt es mit sich, daß an der Bildung von Sekundärelektronen der Photoeffekt und der Comptoneffekt bei der kürzesten und bei der längsten Wellenlänge in sehr verschiedenem Verhältnis beteiligt sind. Sie erweist also auch — was physikalisch selbstverständlich ist — daß die Comptonelektronen in genau der gleichen Weise zu chemischen Aktivierungen befähigt sind wie die Photoelektronen, sofern nur ihre Energie dazu ausreicht. Die genaue Diskussion der Versuchsergebnisse führt noch zu einer weiteren wichtigen Schlußfolgerung: in den hochverdünnten Lösungen ist an der Absorption und Streuung der Röntgenstrahlen weitaus am meisten das Wasser beteiligt. Es zeigt sich nun, daß der chemische Effekt praktisch völlig durch Sekundärelektronen hervorgerufen wird, die aus dem Wasser stammen, — also gar nicht aus einer der reagierenden Molekülarten. Es handelt sich bei all diesen Feststellungen im Grunde nur um die selbstverständliche Tatsache, daß man einem bewegten Elektron auf keine Weise ansehen kann, woher es stammt und woher es seine Energie erhalten hat.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit von *Glocker* und *Risse* wurde, wie schon erwähnt, von *Fricke* und seinen Mitarbeitern[10]) eine andere Reaktion in hochverdünnter wässeriger Lösung, nämlich die Umwandlung von Oxyhaemoglobin in Methaemoglobin und von Ferrosulfat zu Ferrisulfat untersucht. Die Ergebnisse stellen, nach dem gleichen Gesichtspunkt betrachtet, auch eine Bestätigung der von *Glocker* und *Fricke* gleichzeitig entwickelten Auffassung dar, daß eben die Energie der Sekundärelektronen für den chemischen Effekt maßgeblich sei. Später wurde eine ähnliche Prüfung dieser Theorie auch an einem chemisch einheitlichen System durchgeführt, wenn auch nur über einen engeren Wellenlängenbereich. Von *Cronheim*, *Götzky* und *Günther*[11]) wurde die Stickstoffabspaltung aus dem für diese Versuche von *Götzky*[12]) erstmalig dargestellten Benzophenondiazid unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen messend verfolgt. Die Reaktion führt wahrscheinlich zur Bildung eines Tetrazols. Daß ihr Fortschreiten durch volumetrische Messung der Stickstoffmenge während der Bestrahlung selbst messend verfolgt werden kann, ist neben der hohen Röntgenempfindlichkeit dieses Körpers ein besonderer Vorteil für die Untersuchung. Es stellte sich wieder heraus, daß im Bereich der Wellenlängen von 0,60 Å bis 1,54 Å zur Abspaltung eines Mols Stickstoff jeweils so viel Röntgenenergie gebraucht wird, daß der zur Umwandlung in Elektronenenergie gelangende Teil davon immer gleich ist, nämlich etwa 25 kcal beträgt.

Wenn diese bisher genannten Beispiele als Prüfung für die Theorie der chemischen Röntgenstrahlenwirkung zu bewerten sind, so soll das folgende Beispiel auf eine für die Ausbeute bei Röntgenreaktionen besonders wichtige Möglichkeit hinweisen. Von *Cronheim* und *Günther*[13]) wurde gefunden, daß bei der Röntgenbestrahlung von Chloroform Chlorwasserstoff gebildet wird. Die nähere Untersuchung bei monochromatischer Strahlung (0,21 Å) ergab, daß zur Bildung 1 Mols Chlorwasserstoff 21 kcal auf Sekundärelektronen übertragen werden müssen. Da dieser Energiebetrag gar nicht ausreicht, um in dem Chloroform soviel CCl-Bindungen oder CH-Bindungen zu lösen, wie man nachher Chlor- oder Wasserstoffatome im gebildeten Chlorwasserstoff wiederfindet, so muß offenbar auf die Lösung einer einzelnen Bindung hier ein Mechanismus folgen, der den Umsatz vervielfacht. Solche als „Kettenreaktionen" bezeichneten Mechanismen sind in der chemischen Kinetik und in der Photochemie äußerst zahlreich bekannt. Als Formulierung einer hier möglichen Kette wurde die folgende vorgeschlagen[14]):

I.
$$CCl_3H + \varepsilon = CCl_2H + Cl$$
$$Cl + CHCl_3 = HCl + CCl_3 + 4{,}6 \text{ kcal}$$
$$CCl_3^* + CHCl_3 = Cl + CCl_3 . CHCl_2 + x \text{ kcal}$$
$$Cl + CHCl_3 = HCl + CCl_3 + 4{,}6 \text{ kcal usw., oder}$$

II.
$$CCl_3H + \varepsilon = CCl_3 + H$$
$$H + CHCl_3 = HCl + CHCl_2 + 29 \text{ kcal}$$
$$CHCl_3^* + CHCl_3 = Cl + CHCl_2 . CHCl_2 + x \text{ kcal usw.}$$

Bei der Aufstellung eines solchen Schemas muß man immer darauf sehen, daß die Einzelreaktionen thermisch möglich, also exotherm oder doch nur sehr schwach endotherm sind. Wenn auch die hier angenommenen Wärmetönungen nicht als völlig sicher gelten können, so steht doch die Existenz eines solchen Kettenmechanismus, der von dem Röntgenbefund aus energetischen Gründen gefordert wird, auch auf Grund von Beobachtungen ganz anderer Art außer Frage. *Schwab* und *Heide*[15]) haben für die Photochlorierung von Chloroform, das in Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, einen ähnlichen Mechanismus annehmen müssen, und

[8]) *Glocker* u. *Risse*, Ztschr. Physik 48, 845 [1928].

[9]) Über die Einzelheiten einer solchen Rechnung vgl. *P. Günther*, Ztschr. angew. Chem. 41, 1357 [1928].

[10]) *H. Fricke* u. *B. W. Peterson*, Strahlentherapie 26, 329 [1927], *H. Fricke* u. *St. Morse*, Strahlentherapie 26, 749 u. 757 [1927], Philos. Magazine 7, 129 [1929].

[11]) *G. Cronheim*, *S. Götzky* u. *P. Günther*, Strahlentherapie 43, 379 [1932].

[12]) *S. Götzky*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1555 [1931]. Benzophenondiazid ist eine in weißen Nadeln kristallisierende, bei 42° unzersetzt schmelzende Substanz vom spezifischen Gewicht 1,238.

[13]) *G. Cronheim* u. *P. Günther*, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, Bd. 9, S. 201 [1930].

[14]) Das Zeichen * bedeutet in den folgenden Gleichungen, daß die Atomgruppe einen gewissen Energiebetrag von ihrer Entstehung her als Aktivierungswärme mit sich führt.

[15]) *G. Schwab* u. *Heide*, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 147 [1930].

neuerdings hat *Douglas Hill*[16]) durch Einstrahlung sehr kurzwelligen Lichtes aus Chloroform über eine Kettenreaktion auch unmittelbar Chlorwasserstoff erhalten können. Auf Grund der Röntgenstrahlenbefunde im einzelnen wurde die Anzahl der einzelnen Kettenglieder größenordnungsmäßig auf 10 bis 20 abgeschätzt. Vom Standpunkt des allgemeinen Interesses an Röntgenreaktionen hat das Auftreten eines derartigen Kettenmechanismus die Bedeutung, daß die Ausbeute dadurch unter Umständen um Größenordnungen erhöht werden kann, so daß solche chemischen Systeme als besonders röntgenempfindlich erscheinen. Die beiden praktisch wichtigsten chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen sind die Silberabscheidung in der photographischen Schicht und diejenigen chemischen Effekte, die den therapeutischen Wirkungen der Röntgenstrahlen zugrunde liegen. Wenn auch im ersten Fall bestimmt kein Kettenmechanismus vorliegt und man im zweiten Falle nichts Bestimmtes darüber sagen kann, so ist doch beiden das gemeinsam, daß die wirklich zur Beobachtung kommende Wirkung durch einen Multiplikationsvorgang von extremer Leistungsfähigkeit mit der Anzahl der wirklichen Anregungsakte verbunden ist. Im photographischen Prozeß vervielfältigt der Entwicklungsvorgang die geringe durch die Strahlenwirkung selbst abgeschiedene Silbermenge, und im Falle der biologischen Wirkung lassen im einzelnen nicht übersehbare Funktionen aus kleinen Ursachen bedeutungsvolle Wirkungen entstehen.

Die vergleichsweise gewaltsame Art der Anregung durch übermäßig energiereiche Elektronen bringt es mit sich, daß die beobachtbaren Röntgenreaktionen sehr oft einen komplizierten und scheinbar unbestimmten Verlauf nehmen. Dazu kommt noch die experimentelle Schwierigkeit, daß die gesamten Umsätze auch in günstigen Fällen nur gering zu sein pflegen, weil die Röntgenröhren in jedem Falle sehr viel unergiebigere Strahler sind als die Lampen zur Erzeugung sichtbaren Lichtes.

Im Grunde genommen entspricht der Mechanismus der chemischen Röntgenstrahlenwirkung der der Wirkung von β-Strahlen, und so kann man von vornherein annehmen, daß die zahlreichen chemischen Wirkungen, die z. B. *Kailan*[17]) oder *Lind*[18a]) an β-Strahlen studiert haben, auch durch Röntgenstrahlen auszulösen sind. Die Wirkungen des ultravioletten Lichtes mit seinen definierten Quantengrößen erscheinen demgegenüber von einfacherer und besser definierter Art. Ein gutes Beispiel dafür, wie kompliziert eine Röntgenreaktion selbst unter den einfachsten Verhältnissen verlaufen kann, gibt der von *O. Risse*[18b]) studierte Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds bei höheren Konzentrationen. Hier hätte man von vornherein annehmen können, daß bei der gleichen Strahlungsintensität der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds weitgehend monomolekular verlaufen müsse, indem die durch die Einstrahlung fortlaufend erzeugten Sekundärelektronen als ein aktives Reagens von unveränderlicher Konzentration betrachtet werden könnten. Die Versuche zeigten aber eine viel kompliziertere Konzentrationsabhängigkeit, jedenfalls für kleine Konzentrationen. Die qualitative Untersuchung ergab nun, daß durch Röntgenstrahlen nicht nur eine Abspaltung von Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd ausgelöst wird, sondern daß auch freier Wasserstoff in geringer Menge dabei abgespalten wird. Ferner wurde festgestellt, daß in einer Gegenreaktion aus Wasser und gelöstem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd zurückentstehen kann. Diese letztere Reaktion ist auch von *Kailan* als β-Strahlenwirkung nachgewiesen. Im ultravioletten Licht können beide Reaktionen nicht unmittelbar erhalten werden.

Nicht als Röntgenreaktion nachgewiesen ist die Zerlegung des reinen Wassers in die Elemente, wie sie z. B. unter dem Einfluß von α-Strahlen erfolgt.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß chemische Wirkungen von Röntgenstrahlen dann zu erwarten sind, wenn das chemische System stark absorbierende Atome enthält (weil der Photoeffekt allgemein doch bessere Elektronenausbeuten ergibt als der Comptoneffekt), und wenn thermisch stark getriebene Reaktionen möglich sind, die vorteilhaft noch über Kettenmechanismen verlaufen. Weil die letztgenannten beiden Bedingungen bei Oxydationsreaktionen sehr oft erfüllt sind, so besteht ein großer Teil der beobachtenden röntgenchemischen Effekte in solchen Oxydationen. So werden Schwefelwasserstoff, viele Jodverbindungen und viele organische Farbstoffe in wäßriger Lösung durch den gelösten Sauerstoff oxydiert. Extrem hochoxydierte Verbindungen wie Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat geben unter Einfluß von Röntgenstrahlen Sauerstoff ab. Viele organische Stoffe wie Tyrosin[19]), Tryptophan[20]), Histidin[21]), Histamin werden in komplizierter Weise verändert. Hierhin gehören auch die Beobachtungen *Kögels*[22]) über die chemische Veränderung von Stoffen wie anthrachinolsulfosaurem Natrium, Trinitrobenzoesäure u. a.

Zum Schluß soll noch auf den praktisch so wichtigen Fall der photographischen Platte des näheren eingegangen werden. Wenn die photographische Schicht auch wegen ihrer heterogenen Beschaffenheit nicht als ein besonders günstiges Objekt für röntgenchemische Versuche angesehen werden kann, so rechtfertigt doch ihre große praktische Bedeutung den Versuch, auch diese Reaktion unter den hier vorgetragenen allgemeinen Gesichtspunkt einzuordnen. Schon von *Eggert* und *Noddack* war nachgewiesen worden[23]), daß die primäre Silberabscheidung bei der Einstrahlung der Wellenlänge 0,45 Å etwa 1000 Atome je Röntgenquant beträgt. Im sichtbaren Licht wurde von den gleichen Autoren die Quantenausbeute 1 gefunden. Nachdem nun die Quantenausbeute als ein im Bereiche der Röntgenwellenlängen gar nicht zweckvoll anwendbares Maß zur photochemischen Charakteristik des Systems erkannt worden ist, lag es nahe, auch für die photographische Platte den Betrag der Elektronenenergie zu bestimmen, der die Abscheidung eines Moles Silber zur Folge hat. Die Untersuchung wurde von *Günther* und *Tittel*[24]) für den Laue-Film der I. G. Farbenindustrie (Agfa) ausgeführt. Nach dem Schema der früheren Untersuchungen wurde monochromatisches Röntgenlicht von 0,245 bis 1,54 Å auf die Filme aufgestrahlt und die abgeschiedene Silbermenge durch elektrometrische Titration be-

[16]) *Douglas, Hill*, Amer. Chem. Soc. **54**, 32 [1932].

[17]) *A. Kailan*, Sitzungsber. Akad Wiss. Wien 1911, 1914, 1917—1926; Ztschr. physikal. Chem. B. **95**, 215 [1920]; Bd. **98**, 474 [1921].

[18a]) *S. C. Lind:* The chemical effect of Particles and Electrons, New York 1928.

[18b]) *O. Risse*, Ztschr. physikal. Chem. (A) **140**, 133 [1929].

[19]) *W. Stenss* u. *A. Lohmann*, Journ. biol. Chemistry **79**, 673 [1928].

[20]) *Schwerin*, Strahlentherapie **31**, 262 [1929], Verhdlg. d. dt. Röntgengesellschaft **1929**, 20.

[21]) *O. Risse* u. *Schindler*, zit. nach „Ergebnisse der med. Strahlenforschung", Bd. **5**, 108, Leipzig 1931.

[22]) *G. Kögel*, Beil. 1 zur Photograph. Korresp. 1933.

[23]) *J. Eggert* u. *W. Noddack*, Ztschr. Physik **43**, 222 ff. [1927]; ebenda **44**, 155 [1927], **51**, 796 [1928].

[24]) *P. Günther* u. *H. Tittel*, Ztschr. Elektrochem. **39**, 646.

stimmt. Die Schwierigkeit der Untersuchung lag hierbei darin, daß das bekannte Fehlen einer Kettenreaktion nur extrem kleine Ausbeuten erwarten ließ, während andererseits aus den früher dargelegten Gründen die Verwendung möglichst gut monochromatisierter Strahlung wünschenswert war. Die Untersuchungen ergaben für die angewandten vier Wellenlängen einen Betrag von etwa 1200 kcal in immerhin so guter Übereinstimmung, daß schließlich auch die Reaktion der photographischen Schicht als eine Bestätigung für die Maßgeblichkeit der Sekundärelektronenenergie für die chemische Wirksamkeit angesehen werden kann. Die beobachteten Absolutwerte der Silberabscheidung stimmten mit den von *Eggert* und *Noddack* ermittelten befriedigend überein. Unterstellt man, daß der photographische Entwicklungsprozeß jedenfalls bei geringen Schwärzungen einfach auf eine Multiplikation der primär abgeschiedenen Silbermenge hinausläuft, so steht dieser Befund auch in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Glocker* und *Berthold*[25]) über die entwickelte Platte. Diese Autoren hatten einen Zusammenhang zwischen dem Schwärzungsvermögen von Röntgenstrahlen und ihrem Ionisierungsvermögen auf Luft festgestellt, die eben beide durch die jeweilige Ausbeute an Sekundärelektronen bestimmt werden. Die praktisch interessierende Röntgenempfindlichkeit der entwickelten photographischen Platte ist im wesentlichen durch das Absorptionsvermögen der Schicht bestimmt.

Es ist auffällig, wie groß der Betrag der Sekundärelektronenenergie für die Reaktion der photographischen Schicht gefunden worden ist, wenn man bedenkt, daß nach *Frankenburger*[26]) nur 65 bis 69 kcal für den Übergang des Elektrons vom Bromion auf das Silberion notwendig sind. Aber im Grunde ist dies nur eine Wiederholung des Befundes von *Eggert* und *Noddack*, die mit einem Röntgenquant, das 10 000mal größer war als ein Lichtquant, nur eine 1000mal größere Silberabscheidung erhielten. Rechnet man mit Elektronenenergien, so ergibt sich eine Ausnutzung der Energie der Sekundärelektronen für den chemischen Prozeß im Betrage von 5 bis 6%. Bemerkenswerterweise führt ein anderer Fall, bei dem eine gleiche Überschlagsrechnung möglich ist, zur gleichen Größenordnung der Ausnutzung. Bei der Röntgenzersetzung des Chloroforms wurde auf Grund von Beobachtungen eine Kettenlänge von 10 bis 20 Gliedern unterstellt. Hält man sich an die letztere Zahl, so bedarf der chemische Primärakt offenbar das 20fache der zur Bildung eines Mols Chlorwasserstoff erforderlichen Elektronenenergie, also etwa 420 kcal. Dieser Primärakt besteht nun zweifellos in der Ablösung eines Chloratoms oder eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff im Chloroform, wozu etwa 73 bzw. 97 Kalorien notwendig sind. Die Ausnutzung der Energie der Sekundärelektronen zur Lösung chemischer Bindungen beträgt also unter der Annahme einer Kettenlänge von 20 Gliedern etwa 20%. Bei einer Verdoppelung oder Vervierfachung der Kettenlänge, wie sie mit dem über die Röntgenzersetzung vorliegenden Versuchsmaterial ohne weiteres vereinbar ist, würde man auf 10 bzw. 5% Ausnutzung kommen, also in dieselbe Größenordnung, wie sie bei der photographischen Schicht sicher hat festgestellt werden können. Die Deutung dieses Befundes ist darin zu suchen, daß die sehr energiereichen Elektronen ihre Energie nicht in die vielen kleinen Beträge unterteilen, die zur chemischen Anregung gerade notwendig sind, sondern daß beim Stoß die Stoßpartner sehr viel tiefer gehende Änderungen erfahren, wie z. B. die Anregung kernnaher Niveaus. Wenn die so übertragene Energie auch durch Ausstrahlung wieder abgegeben werden und durch neue Absorptionsakte wieder anderen Partnern zugute kommen kann, so verläuft doch dieser Umweg längst nicht quantitativ in dem Sinne, daß schließlich alles auf die geringen Größen der chemischen Anregungsenergien unterteilt wird. So ergibt sich in bezug auf die chemische Ausnutzung ein geringer Nutzeffekt. Insofern die chemische Wirksamkeit von Röntgenstrahlen wesensgleich mit der von β-Strahlen ist, hat es auch Sinn, sie mit der chemischen Wirksamkeit von α-Strahlen zu vergleichen. Es ist bemerkenswert, daß *Lind*[27]) bei Beobachtungen über die Wirksamkeit von α-Strahlen für die Umwandlung ihrer Energie in chemische Energie in der entsprechenden Weise ganz ähnliche Ausnutzungsfaktoren berechnet. So ergibt sich für die Zersetzung von Wasser durch α-Strahlen 6,4%, von Chlorwasserstoff 1,8%, von Schwefelwasserstoff 6,7% und von Ammoniak 1,2%.

Die Röntgenstrahlen stellen selbst eine hoch qualifizierte Form von Energie dar, indem sie in der Röntgenröhre mit geringem Nutzeffekt (etwa 1%) aus elektrischer Energie umgewandelt werden. Wenn man sie in ihren chemischen Wirkungen weiterhin in chemische Energie verwandelt, so tritt hierbei sogar in Bezug auf den absorbierten Bruchteil noch einmal ein Verlust von ähnlicher Größenordnung auf. [A. 88.]

[25]) *R. Glocker* u. *R. Berthold*, Ztschr. Physik 31, 259 [1925].

[26]) *W. Frankenburger*, Ztschr. physikal. Chem. 105, 273 [1923].

[27]) *S. C. Lind:* The chemical effects of α-particles and electrons, S. 140 (New York 1928).

Über den Basenaustausch von Kohlenaschen.

Von Dr. H. Mönnig,
Chem. Laboratorium der Westfälischen Berggewerkschaftskasse, Bochum.

(Eingeg. 10. Juli 1933.)

Der Basenaustausch in Ackerböden ist eine schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannte Tatsache; danach enthält der Boden Silicate, die die Basen der mit ihnen in Berührung gelangenden Alkali- und Ammonsalze aufzunehmen imstande sind und dafür Calcium und Magnesium in äquivalenter Menge abgeben. Es bildet sich also z. B. ein unlösliches Natrium-Kalium- oder Ammonium-Tonerde-Silicat einerseits und andererseits lösliches Calcium- oder Magnesiumchlorid.

Für die künstliche Düngung ist dieser Vorgang sehr wichtig, wird doch dadurch verhindert, daß die löslichen Düngesalze in tiefere Erdschichten versickern oder weggeschwemmt und so der Aufnahme durch die Pflanzen entzogen werden. Ein Boden mit größeren Mengen solcher austauschfähiger Silicate ist daher für den Pflanzenwuchs besonders günstig.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten verschiedener Kohlen bezüglich der Austauschfähigkeit ihrer Aschenbestandteile untersucht. Die Versuche wurden deshalb nicht mit der veraschten Kohle vorgenommen, da sich die mineralischen Bestandteile durch den Verbrennungsprozeß wesentlich verändern; so wird z. B. etwa vorhandenes Calciumcarbonat zersetzt ($CaCO_3 = CaO + CO_2$), und das beim Verbrennen des Pyrits entstandene SO_2 ($FeS_2 + 3O_2 = SO_2 + FeSO_4$) kann durch den entstandenen gebrannten Kalk absorbiert werden.

Die mineralischen Substanzen der Kohlen sind in zwei Gruppen einzuteilen, nämlich solche, die zu den Bestandteilen der kohlenbildenden Pflanzen gehören (primäre Asche), und solche, die von außen in die Ansammlungen der kohlenbildenden Pflanzen vor und nach der Inkohlung hineingetragen wurden (sekundäre Asche). Zwischen diesen Mineralien fand bereits Basenaustausch statt, so daß also nur da die primäre Asche als solche erhalten geblieben ist, wo mineralische Bestandteile von außen nicht in die Kohle eindringen konnten. Das Vorkommen solcher Kohlen ist bekannt, sie sind naturgemäß sehr aschenarm.

Viel häufiger finden wir Kohlen mit hohem Aschengehalt. Von Wasserläufen wurden der Kohle lösliche Salze zugetragen, hauptsächlich Alkali-Calcium-Magnesiumsulfate sowie Eisen- und Calciumcarbonate, und gingen, wie oben erwähnt, Austauschreaktionen mit den bereits vorhandenen Humaten ein, was zur Entstehung neuer Humate, also zur Veränderung der primären Asche führte. Von unlöslichen Substanzen wurden vornehmlich durch den Wind Sandkörnchen in die pflanzlichen Ansammlungen hineingeweht. Die ursprünglich vorhandenen mineralischen Bestandteile der Kohlen haben sich also durch Austauschprozesse schon weitgehend verändert.

Systematische Untersuchungen von Kohlenflözen bezüglich der Austauschfähigkeit nach geologischem Alter wurden von *Taylor*[1]) durchgeführt.

Für die nachstehenden Versuche wurden die Kohlen zerkleinert, mit in Wasser gelösten Salzen versetzt und 24 Stunden dieser Einwirkung überlassen, nachdem sie vorher durch Umschütteln benetzt worden waren. Dann wurde nach dem Filtrieren und Auswaschen das Austauschprodukt im Filtrat bestimmt.

Zunächst wurde der Einfluß der Körnung bei einer Kohle der Zeche Westerholt geprüft. Die Kohle wurde gesiebt, und die Fraktionen 0,2 bis 0,5 mm, 1 bis 2 mm und 2 bis 5 mm wurden untersucht.

20 g jeder Körnung wurden, wie vorher angegeben, mit 5 g Natriumchlorid behandelt, welches zuvor in 100 cm³ Wasser aufgelöst worden war. (Des Vergleiches halber ist das ausgetauschte Ca als CaO angegeben.)

100 g Kohle tauschten aus:
Körnung 0,2 bis 0,5 mm: 0,074 g CaO
Körnung 1 bis 2 mm: 0,029 g CaO
Körnung 2 bis 5 mm: 0,013 g CaO

Tabelle 1.

Körnung . . .	0,2—0,5 mm		1—2 mm		2—5 mm	
Aschengehalt	8,20 %		6,31 %		4,94 %	
Zusammensetzung der Asche:		auf Kohle bezogen		auf Kohle bezogen		auf Kohle bezogen
SiO_2	21,82 %	1,789 %	30,08 %	1,898 %	45,90 %	2,267 %
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	46,30 %	3,796 %	43,54 %	2,747 %	39,76 %	1,964 %
CaO	18,02 %	1,477 %	9,74 %	0.614 %	4,16 %	0,205 %
MgO	—	—	3,26 %	0,205 %	1,56 %	0,077 %

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, nimmt der CaO-Gehalt der Kohle mit dem gröberen Korn nicht nur prozentual dem geringeren Aschengehalt, sondern noch erheblich mehr ab, so daß das ausgetauschte Calcium beim gröbsten Korn den kleinsten Wert aufweist.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, indem diesmal zwei Stunden geschüttelt wurde.

100 g Kohle tauschten aus:
Körnung 0,2 bis 0,5 mm: 0,102 g CaO
Körnung 2 bis 5 mm: 0,030 g CaO

[1]) Fuel 7, 127 [1928].

Durch Schütteln wird also der Austauschvorgang erheblich beschleunigt, bei der Körnung von 2 bis 5 mm sogar mehr als das Doppelte ausgetauscht.

Diese Vorgänge spielen sich natürlich auch heute noch dort in den Steinkohlenflözen ab, wo eine salzhaltige Sole die Kohle durchdringt[2]). Das herausgelöste Calcium findet man alsdann häufig in größeren Mengen in den Grubenwässern wieder[3]). Auch das Calcium und Magnesium des Meerwassers rühren z. T. von Austauschprozessen her, die das darin enthaltene Kochsalz dort bewirkte, wo die Fluten Gebirgszüge umspülten. In der Praxis können bei der Kohlenwäsche derartige Reaktionen auftreten, sobald ein mehr oder weniger natriumchloridhaltiges Wasser verwandt wird.

Magnesia wurde bei allen Versuchen nur in Spuren ausgetauscht.

Die nächsten Versuche wurden nun mit Ammoniumchlorid durchgeführt, da es bekanntlich mehr Basen zu ersetzen imstande ist. Die einzelnen Körnungen wurden weiter zerkleinert, so daß sie durch das 6400-Sieb gingen. Bei fast gleich hohem Molekulargewicht des Ammoniumchlorids gegenüber Natriumchlorid wurden auch hier auf 20 g Kohle 5 g Ammoniumchlorid + 100 cm³ Wasser angewandt.

100 g Kohle gaben ab:
0,1895 g CaO = 12,88% des in der Kohle enthaltenen CaO.
Dieselbe Menge Ammoniumnitrat tauschte aus:
0,1815 g CaO = 12,34% des in der Kohle enthaltenen CaO.

Es wird hierdurch die von *Henneberg* 1858[4]) gemachte Beobachtung, daß von Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat fast gleich große Mengen NH_4 durch die Ackerböden absorbiert werden, auch bei dieser Steinkohlenasche bestätigt, da ja das Calcium in gleicher Menge abgegeben wird.

Die bereits mit Ammoniumchlorid 24 h behandelte Kohle wurde nun zum zweiten-, drittenmal usw. auf ihre Austauschfähigkeit untersucht und dabei folgende abnehmende Reihe festgestellt:

Tabelle 2.

		g CaO
Versuch 1:	Es wurde abgegeben . . .	0,1895
„ 2:	„ „ „ . . .	0,1895
„ 3:	„ „ „ . . .	0,1170
„ 4:	„ „ „ . . .	0,0855
„ 5:	„ „ „ . . .	0,0740
„ 6:	„ „ „ . . .	0,0630
„ 7:	„ „ „ . . .	0,0550
„ 8:	„ „ „ . . .	0,0430
„ 9:	„ „ „ . . .	0,0410
„ 10:	„ „ „ . . .	0,0400
„ 11:	„ „ „ . . .	0,0400
„ 12:	„ „ „ . . .	0,0355

Insgesamt wurden durch diese 12 Versuche 0,9730 g CaO = 66,2% des in der Kohle vorhandenen CaO abgegeben. Es gelingt hiernach, den größten Teil des Calciums der Steinkohlenasche stufenweise auszutauschen, ein Beweis, daß dieser Prozeß dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. *E. Biesalski*[5]) kommt auf Grund verschiedener Arbeiten zu dem Ergebnis, daß der Basenaustausch ein Grenzgebiet zwischen einem rein chemischen und kolloidchemischen Vorgang darstellt, bei dem Massenwirkungsgesetz und *Freundlich*sche Adsorptionsgleichung gleichzeitig Anwendung finden. *Kelley* berichtet in seiner Arbeit „Landwirtschaftliche Bedeutung

[2]) Vergl. *Taylor*, Fuel 7, 66 [1928].
[3]) Vergl. *Winter*, *Mönnig*, Glückauf 1932, Nr. 16, S. 368—373.
[4]) Vergl. Jahresbericht über die Fortschritte d. Agrikulturchemie 1858, S. 25.
[5]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 160, 107—127, Berl. Techn. Hochschule.

der Basenaustauschfähigkeit[6])", daß durch einmaligen Zusatz einer Salzlösung stets nur ein Teil der austauschfähigen Basen abgegeben wird, und daß gewöhnlich 50—80% auf Calcium entfallen; dann folgen Magnesium, Kalium und Natrium. Der von ihm erörterte stufenweise Austausch in Ackerböden, der sich nach dem Massenwirkungsgesetz vollzieht, trifft auch auf die mineralischen Bestandteile der Kohle zu, so daß diese mit den im Ackerboden befindlichen Verbindungen identisch sein dürften.

Zur weiteren Untersuchung gelangte nun das zerkleinerte Material der Körnung 1—2 mm.

Die Kohle wurde mit konz. Salzsäure 24 h behandelt; es lösten sich:

0,010% SiO_2
0,132% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$
0,480% CaO
0,143% MgO

Bei 24stündiger Behandlung der ursprünglichen zerkleinerten Kohle mit Ammoniumchlorid (auf 100 Kohle, 25 NH_4Cl, 500 H_2O) wurde ausgetauscht: 0,110 g CaO = 17,9% des in der Kohle enthaltenen CaO. Es wird mithin ein erheblicher Teil des salzsäurelöslichen CaO mit Ammoniumchlorid herausgelöst.

Um zu ermitteln, bei welcher Versuchsmenge Ammoniumchlorid der höchste Betrag des abgegebenen Calciums erreicht wird, wurden Mengen von 0,4—40 g Ammoniumchlorid zu einer Versuchsreihe herangezogen.

Tabelle 3.

Es tauschten aus:

0,4 g NH_4Cl	0,056 g CaO	
0,8 g NH_4Cl	0,056 g CaO	
1,2 g NH_4Cl	0,068 g CaO	
1,6 g NH_4Cl	0,068 g CaO	
2,0 g NH_4Cl	0,070 g CaO	
4,0 g NH_4Cl	0,070 g CaO	
10,0 g NH_4Cl	0,098 g CaO	0,010 g MgO
20,0 g NH_4Cl	0,098 g CaO	0,014 g MgO
25,0 g NH_4Cl	0,110 g CaO	
40,0 g NH_4Cl	0,126 g CaO	

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, nimmt mit erhöhtem Salzgehalt auch das ausgetauschte Calcium zu, jedoch letzteres nur minimal gegenüber der angewandten Salzmenge, nämlich um kaum mehr als das Doppelte bei Verwendung des 100fachen Betrages Ammoniumchlorid.

Anschließend wurde der Einfluß des Verdünnungsgrades mit Wasser ermittelt, indem anstatt 500 cm³ Wasser jetzt 1000 cm³ verwandt wurden. (100 Kohle, 10 NH_4Cl. 1000 H_2O, 24 h.)

Es wurden ausgetauscht: 0,098 g CaO; 0,018 g MgO; die Verdünnung spielt hierbei also keine wesentliche Rolle, es wurde lediglich etwas mehr Magnesium abgegeben.

[6]) Journ. americ. Soc. Agronomy 22, 977—985, Dez. 1930, Univ. of California.

Tabelle 4.

	Bismarck	Serb. Kohle	Mansfeld	Braunkohle	Schiefer
Aschengehalt	11,5 %	18,15 %	4,90 %	9,10 %	49,30 %
Die Asche enthält:					
SiO_2	48,32 %	43,60 %	31,44 %	3,22 %	26,43 %
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	45,18 %	36,00 %	49,24 %	13,56 %	31,31 %
CaO	1,10 %	15,36 %	7,22 %	42,12 %	30,61 %
MgO	0,10 %	1,10 %	1,65 %	6,25 %	4,25 %
Von 100 g Kohle lösten sich in 25 cm³ konz. HCl in 24 h:					
SiO_2	0,014 g	0,018 g	0,012 g	0,010 g	0,142 g
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,954 g	0,914 g	0,280 g	0,734 g	1,628 g
CaO	0,090 g	2,760 g	0,350 g	3,744 g	14,212 g
MgO	0,011 g	0,091 g	0,080 g	0,560 g	2,050 g
In Wasser lösten sich ohne weiteres in 24 h: (pro 100 g Kohle)					
CaO	0,014 g	0,216 g	0,040 g	0,206 g	0,176 g
MgO	0,010 g	0,012 g	0,009 g	0,011 g	0,161 g
Mit 25 g NH_4Cl wurden ausgetauscht pro 100 g Kohle:					
CaO	0,0170 g	0,6200 g	0,1740 g	1,4000 g	0,1740 g
MgO	0,0003 g	0,0380 g	0,0029 g	0,3900 g	0,0029 g
Mit der äquivalenten Menge $Al_2(SO_4)_3$ + aqu. wurden ausgetauscht pro 100 g Kohle:					
CaO	0,0450 g	1,1950 g	0,2500 g	1,1900 g	0,5000 g
MgO	0,0054 g	0,0090 g	0,0036 g	0,0488 g	1,3198 g
Fe_2O_3		Spur		Spur	Spur
Angewandtes NH_4Cl	5,13 g	113,19 g	16,0 g	156,0 g	614,0 g
Mit der Menge NH_4Cl entsprechend dem CaO-Gehalt der Kohle von Westerholt, Dmr. 1—2 mm (0,614 CaO = 25 g NH_4Cl) wurden ausgetauscht pro 100 g Kohle:					
CaO	0,0200 g	1,6440 g	0,1340 g	2,1940 g	1,9500 g
MgO	0,0003 g	0,0325 g	0,0188 g	0,5482 g	0,0315 g
SiO_2	—	—	—	Spur	Spur
Mit Ammonsulfat (der 25 g NH_4Cl äquivalenten Menge) wurden ausgetauscht:					
CaO			0,2260 g	0,9080 g	
MgO			0,0057 g	0,3900 g	
ebenso Ammonnitrat:					
CaO			0,1540 g	1,3920 g	
MgO			0,0043 g	0,3900 g	

Auch hier wurde zum Vergleich Ammoniumnitrat und außerdem Ammoniumsulfat herangezogen; die 25 g Ammoniumchlorid äquivalenten Mengen

Ammoniumnitrat tauschten aus	0,0920 g CaO
	0,0137 g CaO
Ammoniumsulfat tauschten aus	0,1780 g CaO
	0,0137 g CaO

bei Anwendung derselben Gewichtsmenge

also 25 g Ammoniumsulfat	0,1760 g CaO
	0,0137 g MgO

Wie schon vorher, wurde auch hier bestätigt, daß Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat fast gleich große Mengen Calcium austauschen; Ammoniumsulfat jedoch bringt fast doppelt soviel Calcium in Lösung. In allen Fällen wird gleich viel Magnesium abgegeben.

Zur weiteren Orientierung gelangten Kohlen der Zechen „Graf Bismarck" und „Mansfeld", eine serbische Kohle, eine Braunkohle sowie ein bituminöser Schiefer, beide von einem Versuchsstollen von Homberg in Oberhessen, zur Untersuchung. (Tabelle 4.)

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist der Austausch von Ca und Mg vergleichend mit der Aschenanalyse nicht auf eine einheitliche Formel zu bringen, es hängt vielmehr die Abgabe von Ca und Mg von den in der Asche vorhandenen chemischen Bindungen ab. So tauscht z. B. die Braunkohle mit NH_4Cl mehr Ca und Mg aus als der Schiefer, obwohl dieser mehr Calcium und Magnesium enthält und außerdem die vierfache Menge Ammoniumchlorid angewandt wurde, denn es wurde schon vorher bewiesen, daß mit erhöhtem Salzgehalt auch das Austauschprodukt zunimmt. Nun wurde festgestellt, daß das Calcium des Schiefers zum größten Teil als $CaCO_3$ vorliegt, so daß hiermit die geringe Abgabe von Calcium erklärt ist, da, wie eingangs erwähnt, die austauschbaren Verbindungen Ca-Mg-Tonerdesilicate sind. Nach *Kelley*[7]) läßt sich durch röntgenographische Untersuchungen beweisen, daß die Basenaustauschsubstanzen von Böden zur Klasse der Tonmineralien gehören und nicht zu den Zeolithen zu rechnen sind. Auch von *Rinne*[8]) wurde durch Röntgenuntersuchung die Existenz von Bodenzeolithen widerlegt.

Mit der äquivalenten Menge $Al_2(SO_4)_3$ wurde im allgemeinen mehr Calcium und Magnesium ausgetauscht als mit Ammoniumchlorid. Auch hier ist ersichtlich, daß der Ölschiefer weniger Calcium abgibt infolge seines größeren Gehaltes an Calciumcarbonat.

In Salzsäure löst sich das Calcium und Magnesium der Kohle zum größten Teil, in einzelnen Proben fast 100%ig. Auch der wasserlösliche Anteil ist sehr erheblich.

Bei Verwendung der dem Calciumgehalt der Kohlen entsprechenden Menge Ammoniumchlorid, ausgehend von dem Calciumgehalt der Kohle von der Schachtanlage Westerholt (Körnung 1—2 mm, bei 0,614 g CaO 25 g Ammonchlorid), läßt sich vergleichend feststellen, welche Kohle den größten Anteil austauschbarer Verbindungen besitzt. Wiederum ist hier ersichtlich, daß der bituminöse Schiefer bei einem Calciumoxydgehalt von 15% (auf den Brennstoff bezogen) weniger Ca-Mg-Tonerdesilicate besitzt als die Braunkohle mit nur 3,8% CaO. (Calciumcarbonatgehalt des Schiefers!)

Bei Verwendung der äquivalenten Menge Ammoniumnitrat wurde abermals festgestellt, daß dieses fast ebensoviel Calcium austauscht wie das Chlorid; abweichend verhält sich wiederum das Ammoniumsulfat, welches in einem Falle bedeutend mehr, im anderen erheblich weniger Calcium in Lösung bringt.

Seither wurde die Düngewirkung der Kohlenaschen dem Phosphor- und Kaliumgehalt derselben zugeschrieben, obwohl man wußte, daß deren Gehalt sehr gering ist; auch der physikalische Einfluß (Bodenauflockerung) wurde erwähnt. Der Phosphorsäuregehalt (P_2O_5) der westfälischen Kohlenaschen liegt meist unter 1%, der Kaligehalt (K_2O) unter 0,5%; nur da, wo Phosphorit im Flöz auftritt, kann der Phosphorgehalt erheblich größer sein. Auf Grund vorstehender Untersuchungen kann als erwiesen gelten, daß außer diesen vorgenannten Wirkungsgraden die sekundäre Düngewirkung der basenaustauschenden Verbindungen eine maßgebliche Rolle spielt. *L. Smolik*[9]) erwähnt, daß der Basenaustausch in Böden durch organische Stoffe sehr begünstigt wird; dies dürfte auch auf die Kohlen Anwendung finden, besonders dann, wenn sie jüngeren Ursprungs sind.

Von diesen Austauschvorgängen wird auch das in der Kohlenasche enthaltene, an Tonerdesilicate gebundene Kalium und Natrium erfaßt und genau wie Calcium und Magnesium durch andere Basen ersetzt. Der Gehalt an Alkalien ($K_2O + Na_2O$) beträgt in Steinkohlenaschen bis 6%, in westfälischen Aschen durchschnittlich 3%.

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, besitzt nicht jede Kohle größere Mengen an austauschbaren Verbindungen, so daß also die düngende Eigenschaft derselben verschieden groß sein muß.

Eine gewisse Abhängigkeit des Austausches von der Höhe des Calciumgehaltes der Asche läßt sich ohne weiteres erkennen, da ja, wie schon erwähnt und aus den Versuchen ersichtlich, hauptsächlich Calcium abgegeben wird, jedoch geht man fehl, wenn man von dem in der Asche bestimmten oder durch Salzsäure herausgelösten Calcium ohne weiteres auf den austauschfähigen Anteil schließen wollte.

Tabelle 1 besagt, daß sich die austauschbaren Tonerdesilicate besonders mit den feinsten Kohleteilchen ansammeln, da sie am aschenreichsten sind. In der Praxis fällt ein derartiges Produkt in großen Mengen bei der Kohlenwäsche als Kohlenschlamm (Korngröße meist unter 0,2 mm) an, der oft mehr mineralische als brennbare Substanz enthält, also völlig wertlos ist. Durch geeignete Aufbereitung kann ein solches Abfallprodukt zur Verbesserung mancher Ackerböden Verwendung finden. Ähnliche Düngewirkung erzielt man schon längere Zeit mit Flugaschen industrieller Anlagen, deren Gehalt an Kali unter Umständen sehr hoch ist. Handelswert besitzen diese Abfälle zwar nicht, doch dürfte gerade bei der heutigen schlechten Lage der Landwirtschaft einem derartigen bodenverbessernden Mittel, das so gut wie nichts kostet, Beachtung geschenkt werden.

Zusammenfassung.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß die in der Kohle enthaltenen, austauschbaren, mineralischen Bestandteile den im Ackerboden enthaltenen Tonerdesilicaten identisch sind und gegebenenfalls für die künstliche Düngung von Vorteil sein können. Die Austauschvorgänge gehorchen dem Massenwirkungsgesetz, es handelt sich also bei diesen Erscheinungen nicht um Absorptionsvorgänge, sondern um chemische Gleichgewichtszustände. [A. 78.]

[7]) Journ. Amer. Soc. Agronomy 22, 977—985, Dez. 1930, Univ. of California.

[8]) Ztschr. f. Krist. 60, 65 [1924].

[9]) Věstník Československé Akad. Zemědělské 6, 912 bis 915 [1930].

Die Einwirkung verschiedener Stimulantien, mit besonderer Berücksichtigung der Gase, auf pflanzliche Organismen.

Von Dr. Werner Liebisch, Botanisches Museum und Botanischer Garten, Berlin-Dahlem. (Eingeg. 16. Juni 1933.)

Verschiedene Verfahren bewirken ein frühzeitiges Austreiben ruhender Knospen bei ganzen Pflanzen, Stauden, Zweigen, Zwiebeln und Knollen und ein schnelleres Keimen von Samen. Dieser Verfahren bedienen sich Landwirte und Gärtner, um Pflanzen ertragreicher zu gestalten, um ferner ihre Produkte vor der normalen Erntezeit auf den Markt zu bringen oder bei Blumen schönere Blütenpracht zu erzielen.

Allgemein bekannt ist ja, daß im Frühjahr nach den Winterfrösten, sobald sich eine gewisse Wärme bemerkbar macht, die Knospen der Pflanzen, die im vergangenen Jahr bereits angelegt worden sind und während der Ruhe schwach atmen, wachsen und bald austreiben. Desgleichen keimen dann die Samen im Erdreich, die sich bis dahin in physiologischer Ruhe befinden. Stellt man nun abgeschnittene Zweige in die Nähe des Ofens, dann kann das Aufwecken, das Ergrünen und Erblühen schneller erzielt werden. Die Zweige müssen aber bestimmt im Stadium der „Nachruhe" sein, die zumeist an eine gewisse Kälteeinwirkung (Frost) gebunden ist; auch die Samen, die eine sogen. „Vollreife" erlangt haben müssen, beginnen dann schneller zu keimen. In der „Mittelruhe" vor Dezember gelingt dieser Treibversuch nicht. Während der Vorruhe, die im Sommer schon einsetzt, ist ein Treiben verhältnismäßig leicht möglich, kommt aber kaum nutzbringend zur Anwendung. Wesentlich anders verhält es sich mit Samen und Früchten, die mitunter unreif geerntet werden, aber dennoch durch einige Verfahren verwendungsfähig und handelswert gemacht werden können.

Es ist nun erstaunlich, daß alle diese Mittel trotz ihrer Verschiedenheit die gleiche Wirkung haben. Immer werden durch äußere Faktoren die eigenen potentiellen Energien, die im Pflanzeninnern gespeichert sind, ausgelöst. Ein kurz dauernder, richtig dosierter „Reiz" kann genügen, um eine Kette von Reaktionen zu verursachen. Lebensnotwendig muß dieser Reiz sein, aber oft besitzen die zu seiner Auslösung verwendeten Stoffe keinerlei Nährwert, und seine stimulierende Einwirkung setzt sich trotzdem bis zur Fruchtbildung fort.

Bei den Knospen und den Samen sollen durch Zellstimulationsmittel die Atmungsprozesse gehoben werden. Bei Früchten sind in diesem Zusammenhang reifefördernde Wirkungen festgestellt worden. Die reichlichen Kohlehydrate werden dabei keineswegs vermehrt, vielmehr entstehen reaktionsfähige Assimilationsprodukte (Aldehyde). Wenn der Zucker, der aus der Stärke entstanden ist, am reichlichsten in den Pflanzen vorhanden ist, dann sind die Pflanzen für das weitere Gedeihen vorbereitet. Der Zucker wird veratmet, während vorher in der Winterruhe die pflanzlichen Zellen sich mehr oder weniger im physiologischen Stillstand befinden.

Nicht nur ein langsames oder rasches Frieren, beispielsweise von Zweigen, verursacht eine Vermehrung reduzierender Zucker, sondern auch ein Trockenhalten (Hungerkur) kann diese Reservestoffe anhäufen und dann die Treibwirkung wesentlich stärker hervortreten lassen (23). Während Samen ohne irgendeinen äußeren Anreiz nicht keimen, gelingt es durch Frost (Eisschrank), die normale Keimung von 70% damit auf 90% zu steigern. Andererseits kann man bei Flieder und Maiblümchen das Austreiben in eine andere Jahreszeit verschieben, indem durch Eisbehandlung eine Entwicklungsverspätung erreicht wird. In wenigen Tagen werden je nach Bedarf solche Pflanzen im Treibhaus zur Blüte getrieben.

Bei verschiedenen Pflanzen genügt entweder ein Kaltbad oder ein Warmbad (9 bis 12 Stunden), um Treibwirkungen auszulösen. Zweige von Forsythia, Weide, Kirsche, Pfirsich usw. mit ruhenden Winterknospen, die im Garten geschnitten werden, zeigen in kurzer Zeit nach dem Warmbad ihre Blütenpracht. Erforderlich ist die Beachtung der verschiedenen Ruhestadien bei den einzelnen Pflanzen; z. B. sind die Knospen beim Flieder von ihrer ersten Anlage an bis gegen Ende August in Vorruhe, bis November in Mittelruhe und von da an in der Nachruhe. Ende Dezember sind alle Knospen aus der Ruhe, nur durch die Kälte in Untätigkeit erhalten.

Durch Dauerbeleuchtung mit höheren Lichtintensitäten gelangt man zu gleichem Ergebnis; besonders verstärkt wird die Wirkung durch ein Bad mit Farbstoff- oder Metallsalzlösungen in geeigneter Konzentration: Uranylsalz-, Ferri- und Ferrosulfatlösungen, Eosin-, Erythrosin- und Methylenblaulösungen wurden von *Niethammer* erfolgreich angewendet, wenn die Lösungen den ruhenden Winterknospen mit einer Nadel injiziert wurden (23). Vorbehandlung von Samen in diesen Lösungen und nachfolgende Belichtung brachte Erhöhung der Keimungsprozente gegenüber den im Wasser gequollenen und dann belichteten Samen. Die Einführung dieser „Photokatalysatoren" bewirkt Steigerung der Oxydationsprozesse, Steigerung der Atmung.

Daß Elektrizität in verschiedenen Anwendungsformen früh treibende Wirkung auslöst, sei hier nur nebenbei erwähnt.

Erzielt man die Treibwirkungen durch „Schädigungen" der Pflanzen, so könnte die Wirkung von der Bildung von Wundhormonen herrühren, die zur Teilung anregen. *Haberlandts* (8) Wund- und Nekrohormone, die man als Reizstoffe hier ansprechen muß, die also das Frühtreiben einleiten, entstehen bei der Verletzungsmethode. Die Knospen werden gequetscht (Fliederknospen) (28) oder unterhalb angestochen, angeritzt oder äußerlich vollständig beschädigt. Diese Verfahren sind zu umständlich für die Praxis und müssen, zur Vermeidung von Verlusten, den einfacheren Methoden weichen, die nicht solche Vorsicht bei der Präparation benötigen.

Die Knospen der Pflanzen und die Samen lassen sich allein durch chemische Mittel wesentlich schneller zu neuer Tätigkeit anregen. Werden Äste der Linde, Roßkastanie u. a., die sich noch in Winterruhe befinden, 10 bis 20 Sekunden in konzentrierte Schwefelsäure oder in konzentrierte Kalilauge eingetaucht, darauf sofort mit Wasser abgespült — die Kalilauge kann auch eintrocknen —, dann eilen diese so behandelten Pflanzen den Kontrollpflanzen bis zu zwei Monaten im Wachstum voraus. Vollste Blattentfaltung ist eingetreten, während die unter gleichen Bedingungen, aber ohne die Vorbehandlung gezogenen Kontrollen erst mit der Blattausbildung beginnen (25). Diese Behandlung dürfte wohl die bisher kürzeste sein; daß aber ein Gärtner seine wertvollen Zierpflanzen den konzentrierten Säuren und Basen aussetzen wird, ist kaum anzunehmen.

Sehr bekannt ist die Verwendung von narkotisierenden bzw. anästhetisierenden Mitteln zur Stimulation von Pflanzen. Mit starken Dosen kann man belaubte Versuchspflanzen betäuben, ganz analog der Wirkung auf den tierischen Organismus (24). Die physiologische Tätigkeit wird herabgesetzt bzw. ganz aufgehoben, d. h. die Oxydationsprozesse der Pflanzenzelle werden gehemmt. Erst in schwacher Konzentration werden diese Mittel durch Hebung der Oxydationsprozesse stimulierende Eigenschaften zeigen. Es ist im

Endergebnis dabei ganz gleich, ob das Mittel injiziert oder — wenn überhaupt möglich — den Objekten in gasförmigem Zustand geboten wird.

Injiziert man Alpenveilchenknollen eine Ätherlösung (26) (besonders günstig), so entwickeln sich reichlichere Blüten, die viel größer und farbiger sind als diejenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen. Einspritzen von Äther und Alkohollösung in ruhende Knospen einiger Holzgewächse fördern das Austreiben (30).

Wenn man einen Tropfen Chloroform in 100 cm³ Wasser 24 Stunden als stimulierendes Mittel auf Samen (Reis, Weizen, Petersilie usw.) (26) einwirken läßt, dann erzielt man eineinhalbmal größere Pflanzen gegenüber den Wasserkontrollen.

Niethammer (23) benutzte zur Steigerung der Samenkeimung eine Chloroformatmosphäre. 4 cm³ verdampftes Chloroform wirkten 2 Stunden auf Samen ein. Die Keimprozente werden durch dieses Stimulans von 50 auf 80% gesteigert (26). Ätherdämpfe sind ebenso geeignet zur Samenstimulierung.

Ätherisierte und chloroformierte Zweige treiben besonders schnell aus. Für 1 l Luftraum braucht man 0,5 bis 0,6 cm³ Äther, von Chloroform nur 0,05 bis 0,08 cm³. Chloroform wirkt, trotz geringerer Menge, viel heftiger. Eine Behandlungsdauer von 1 bis 2 Tagen bei 15 bis 20° genügt, um z. B. Zweige in der Vor- und Nachruhe rasch zu treiben (30). *Koltermann* (16) hatte mit Chloroformdämpfen Erfolge bei Kartoffelknollenkeimung.

Also auch beim Ätherisieren wird Stärke in Zucker übergeführt, ebenso wie durch Frost. Die Nachwirkung ist also stets eine gesteigerte Atmung, während vorher bei der Behandlung die Atmung vermindert ist. *H. Müller*-Thurgau (21) sieht in der Ätherisierung (Versuch an Kartoffelknollen mit gleichzeitigem Vorerwärmen) eine Schwächung oder Betäubung des Protoplasten. Die Behandlung trifft gerade jene inneren Faktoren, die den Stillstand des Wachstums verursachen; ein früherer Austritt aus der Ruheperiode ist dann die Folge (14).

Es würde zu weit führen, die verschiedenen Ansichten über die Art der Wirkung aller Treibstoffe aufzuzählen. Bemerkt sei noch, daß der Äther beispielsweise als Sauerstoffüberträger zu betrachten ist, der Sauerstoff zehnmal stärker absorbiert als Wasser. Auch ätherisierte Lösungen besitzen größeres Absorptionsvermögen für Sauerstoff. *Popoff* schreibt, daß Äther ein Stimulans bei der katalytischen Wirkung des Magnesiums sei. Die oxydativen Wirkungen der in den Lösungen oder in den Pflanzensäften enthaltenen Metalle werden erhöht, im Einklang mit den bekannten Eigenschaften des Äthers (Beschleunigung der Oxydation von Metallen in seiner Gegenwart, Grignardsche Synthesen).

Chloralhydrat in Lösungen (2% bei 48stündiger Einwirkungsdauer) dient als Zellstimulans für die Samenkeimung (26). Dämpfe von Chloralhydrat (20), Campher, Bromoform, Thymol (sehr gut bei Flieder) (30), Naphthalin, Aceton führten zum Frühtreiben der Winterknospen. Ferner wirkten der Duft frischer Zeitungen (25) und ammoniakhaltige Luft (28) frühtreibend und wachstumfördernd bei Pflanzen.

Formaldehyd (26) stimuliert stark; auch Formalinbegasungen haben die frühtreibende Wirkung bei Pflanzen erkennen lassen. Zugleich ist dieses Gas ein erfolgreiches Mittel zur Bekämpfung verschiedener Pflanzenkrankheiten (z. B. bei Hyazinthenzwiebelfäule usw.) (3). Insektizide und stimulierende Wirkungen werden die Absterbeerscheinungen hier gemeinsam unterbinden.

Für die Rosentreiberei ist von praktischem Interesse die Äthylenbegasung (31), die stimulierend auf die ruhenden Rosenaugen wirkt. Die behandelten Pflanzen übertreffen die unbehandelten in der Länge der Triebe um 62%, wobei sich 70% der Augen zu solchen Trieben entwickeln, gegenüber 40% der unbegasten Kontrollpflanzen. Begast wird mit einem Äthylenluftgemisch 1 : 25 000 bis 1 : 3 000 000, das sowohl nach Rosenvarietät als auch in der Einwirkungsdauer verschieden zu verwenden ist. Äthylen löst sich im Zellsaft und zeigt bei Überdosierung die für dieses Gas typischen Vergiftungserscheinungen. Efeu allein hat bisher unter der großen Anzahl der Versuchspflanzen keine Vergiftungserscheinungen nach Begasung gezeigt. Versuche an anderen Gehölzknospen, an Kartoffeln, mit geeigneten, nicht zu starken Äthylenluftgemischen zeigen eine Verkürzung der Ruheperiode.

Bei verschiedenen Früchten (Birnen, Äpfeln, Citronen, Tomaten) (15) kann durch Äthylenbegasung (2) die Reife beschleunigt werden, zumal wenn für die einzelnen Produkte die für die Reife günstigsten Temperaturen ermittelt sind (13). Versuche mit Leuchtgas und den Verbrennungsgasen der Petroleumlampe haben sich für diesen Zweck bisher nicht bewährt, wohl aber, wie auch Acetylen (30), zum Frühtreiben.

Molisch (20) berichtet, daß die Verbrennungsprodukte im Tabakrauch auf die Ruheperiode der Knospen erwachsener Pflanzen abkürzend einwirken. So soll auch der Rauch von verbranntem Papier und Sägespänen die gleichen Eigenschaften haben (20). Behandlungsdauer in Rauchluft 24 bis 48 Stunden.

Viel ist in den vergangenen Jahren von künstlichen Nebeln, sogen. Säurenebeln (4), zur Abwehr von Nachtfrostschäden in Baumschulen, Weinbergen und sonstigen gärtnerischen Kulturen gesprochen worden, besonders zur Zeit der „Drei Eisheiligen". In den frostgefährdeten Nächten ist reichlich Wasser in der Atmosphäre vorhanden, so daß bei Anwendung von Schwefeltrioxyd Wasser zur Bindung genügend zur Verfügung steht. SO_3, gelöst in Chlorsulfonsäure, ist als „Nebelsäure" bekannt und ist wesentlich harmloser als das Schwefeldioxyd, welches ein heftiges Assimilationsgift darstellt. Über den Einfluß der völlig undurchsichtigen Nebel, die für militärische Tarnungszwecke gebraucht werden, auf die Obstblüte, die Kartoffelpflanze und die Rebstöcke liegen leider noch keine Erfahrungen vor.

Es wäre vorteilhaft, ein weit harmloseres Mittel in geeigneter Konzentration ausfindig zu machen, das neben der Nebelschutzwirkung noch wirklich wachstumsfördernde Eigenschaften besitzt und nicht zuletzt insektizid und fungizid ist.

Besonders wertvoll sind die Feststellungen über die Wirkung von Schwefelkohlenstoff (22) auf die Pflanzen, sowohl als Samenstimulationsmittel als auch als „katalytischer Dünger". Z. B. zeigen zwei Stunden mit CS_2-Dampf behandelte Senfsamen eine überraschend schnelle Entwicklung. Pflanzen aus solchen Samen treten viel früher in Blüte als die aus unbehandelten Samen gezogenen (26). Die wachstumsfördernde Wirkung von CS_2 ist den Weinbauern bekannt; die Schädlinge werden damit vernichtet und zugleich erhalten die Stöcke ein gesundes Aussehen.

Einspritzung von Wasser in ruhende Knospen, Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Ozonentwicklung im Treibhaus sind mit mehr oder weniger Erfolg versucht worden.

Sehr schwach beschleunigend auf das Wachstum der Pflanzen wirkt eine Wasserstoffatmosphäre, stärker eine Kohlensäure-, besonders günstig eine Stickstoffatmosphäre. Bei längerem Verbleib in diesen Gasen wirkt daher die Wasserstoffatmosphäre besonders stark wachstumshemmend.

Während die meisten wasserhaltigen Samen bei sehr tiefen Temperaturen ihre Keimkraft vollständig verlieren, vertragen wasserfreie Samen und Sporen fünf Tage lang Temperaturen von —200°, ja selbst die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs von —253°; und wahrscheinlich werden sie auch der Einwirkung flüssigen Heliums (etwa —272°) widerstehen können.

In einer Kohlendioxydatmosphäre von 5,15 bis 30% halten sich bei 38 bis 50° (je nach der Sorte) Rosen bis zu 14 Tagen, und bei wenig aufgeblühten Exemplaren

kann die Knospenentfaltung herausgeschoben werden bis zur Überführung in normale Verhältnisse; sofortiges Aufblühen ist nun die Folge (27). Über die Verwendung von fester Kohlensäure in Tablettenform zur Haltbarmachung und zum Versand von Schnittblumen habe ich bereits früher berichtet (17).

Die Konservierung von Samen in Kohlensäure und anderen indifferenten Gasen kann vielleicht besonders für wertvolle Samen wirtschaftlich erfolgreich ausgestaltet werden. Nach vierjähriger Einbettung von Primelsamen in mit Kohlensäure gefüllten und dann zugeschmolzenen Glasröhren bzw. Gläsern behielten diese verhältnismäßig teuren Samen ihre ursprüngliche Keimfähigkeit. Primelsamen verlieren unter normalen Bedingungen sehr bald ihre Keimfähigkeit. Versuche mit Kaktussamen (12) ergaben eine 98%ige Keimfähigkeit. Sojabohnen (7), sechs Jahre in einem sauerstofffreien Raum aufbewahrt, hatten eine Keimfähigkeit von 92%; im luftleeren Raum sogar 100%, während die gleichaltrigen Samen an Luft ihre Keimkraft vollständig verloren hatten (0%).

CO_2 ist auch ein Samenstimulationsmittel, zwar wirkt es nicht so stark wie CO; CO 15 Minuten lang durch Wasser geleitet, in dem 18 Stunden lang vorgequollene Reissamen liegen, stimuliert diese so günstig, daß aus ihnen gesündere und kräftigere Pflanzen entstehen, welche außerdem viel schneller wachsen als die gleichzeitig angelegten Wasserkontrollpflanzen (26).

Das Wachstum der Pflanzen wird durch Kohlesäuredüngung stark gefördert. Verhältnismäßig hohe CO_2-Gabe von 2 Vol.-% hat zumeist den Pflanzen auch im Keimlingsstadium nicht geschadet (5). Im allgemeinen soll man mit einer 1%igen CO_2-Konzentration die besten Erfolge erzielen. In Mistbeetkästen und Treibhäusern wird demnach für eine Anreicherung der Luft mit CO_2 zu sorgen sein (29). Unzählige Versuche haben gezeigt, daß z. B. in Häusern mit elektrischer Treibbeetbeheizung, zumal wenn die Mistpackungen fehlen, die als CO_2-Quelle anzusprechen sind, die Erträge ausblieben (19). Werden nun diese Räume mit Kohlensäure begast, so tritt energische Entwicklung und Nährstoffaufnahme ein, die doppelte und dreifache Erträge bringen kann. Da die reine Kohlensäure für diese Zwecke noch zu teuer ist, so werden zumeist in einem Öfchen „Oco-Dunggaskohlen" verbrannt (11), damit kann der Kohlensäuregehalt der Luft eines Treibhauses zeitweise von 0,03 bis auf 0,3 bis 0,5 Vol.-% Kohlensäure erhöht werden. Ferner wurde versucht, die nötige Kohlensäure durch Verbrennen von denaturiertem Spiritus (18) zu erzeugen, um die großen Spiritusvorräte nutzbringend anzuwenden. Ein Liter denaturierter Spiritus liefert nämlich theoretisch bei vollkommener Verbrennung 1,82 kg Kohlensäure, 1,4 kg Wasserdampf und 6000 Calorien. Das sind augenfällig günstige Zahlen für unsere Zwecke. Die Ertragssteigerung bei Gurken und Erdbeeren ist beachtlich gewesen.

Durch kombinierte Anwendung von Kohlensäuredüngung und nächtlicher Zusatzbeleuchtung lassen sich nach *Harders* (9) Angaben die Gesamterträgnisse noch weiter steigern. Die Begasung verkürzt durch das schnellere Wachstum der Pflanzen die Kulturdauer im beleuchteten Haus von 6 auf 5 Wochen; das ist eine Ersparnis von fast 20% an Heizmaterial und elektrischem Strom. Besonders möchte ich die ausgezeichneten Erfolge nach obiger Behandlung bei Rosen, Azaleen, Primeln und Hortensien und anderen Zierpflanzen, bei Gurken und Erdbeeren hervorheben. Bisher war es schwer, im Winter reife Erdbeeren zu erhalten, wohl aber erhält man sie jetzt bei nächtlicher Beleuchtung und Kohlensäuredüngung, die die Fruchtbildung und Reife stark fördert.

Ein alter Brauch in Vorarlberg zeigt, daß man Obstbäume mit CO_2 begasen kann, indem man Körbe mit gärendem Dünger in die Kronen hängt (18). Die Kohlensäure ist also ein geeignetes Düngemittel. In entsprechender Verdünnung und in Gasform den Pflanzen geboten, wird sie stets eine Ertragssteigerung bewirken.

Blausäure ist in den letzten Jahren als Pflanzenschutzmittel (Schädlingsbekämpfung) und auch als Frühtreibmittel und Samenstimulans sehr bekannt geworden. Die Erzeugung erfolgt entweder durch Einwerfen von Cyannatrium oder Cyankalium in einen Behälter mit verdünnter Schwefelsäure, also nach dem sogen. Bottichverfahren, oder, was vorzuziehen ist, durch Ausstreuen eines Cyancalciumpräparates (Cyanogasverfahren) (6). Hiermit ist eine allmähliche und gleichmäßige Erzeugung schwacher Blausäuremengen und damit ein ungefährlicheres Arbeiten möglich. Der Unterdrückung und Lähmung der Atmung folgt eine gesteigerte Atmungstätigkeit der Pflanzen.

Das oft zur Ausgasung von Schiffen, Speichern u. ä. benutzte „Zyklon" besteht aus 90% Cyankohlensäureester und 10% Chlorkohlensäureester und übertrifft im allgemeinen die Giftwirkung der Blausäure. Zuckerrübensaat, die auf einem Schiff 6½ Stunden unter einem solchen Gas gestanden hatte, zeigte 96,5% Keimfähigkeit, die Kontrolluntersuchung unbegaster Saat nur 93% (13).

Selbst unreife, d. h. nicht keimreife Saat kann durch Begasung mit Blausäure vollständig zum Auskeimen gebracht werden, besonders bei hohen Keimtemperaturen, d. h. die Nachreifevorgänge werden günstig beeinflußt (10). Diese Verkürzung der Nachreife ist in nicht so ausgiebiger Weise auch mit Ätherdämpfen zu erreichen.

Die Keimverzögerung ungenügend nachgereifter Kartoffeln kann ebenfalls durch Blausäurebegasung aufgehoben werden (10).

Eine ein- bis zweitägige Ätherisierung der verschiedenen Frühtreibpflanzen (Maiblümchen, Kirsch-, Pfirsichzweige usw.) läßt sich durch eine einstündige Behandlung mit 1 Vol.-%iger (Zyklon-) Blausäurebegasung mit bestem Erfolg ersetzen, wobei zugleich alle tierischen Schädlinge vernichtet werden. Frühtreibversuche mit Rosen, Flieder und vielen anderen Zierpflanzen waren sehr erfolgreich (6).

Dem Gärtner ist mit den Blausäurepräparaten ein Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenschädlinge gegeben, das zugleich nicht nur zellstimulierende Wirkung auf Knospengewebe auslöst, sondern auch auf die gesamten Pflanzenwachstumsvorgänge während der ganzen Entwicklung anregend wirkt.

Blausäurebegasungen (mit Zyklon) von Bäumen, die auf Freiland stehen, lassen sich nur in der Weise vorteilhaft ausführen, daß über die Bäume große Zelte gestürzt werden, wie es zur Zeit in Spanien mit Apfelsinenbäumen gemacht wird, hauptsächlich zur Vernichtung gewisser Schädlinge. Dabei hat sich nun herausgestellt, daß außer der Beseitigung der Schädlinge eine große Wachstumsfreudigkeit, früherer Blütenansatz und Steigerung des Ernteertrages die Folge ist. Versuche mit Azaleen und Lorbeerbäumen sind ebenfalls mit Erfolg durchgeführt worden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß alle die beschriebenen Mittel zur Erhöhung der Intensität der Lebensfunktionen bei den Pflanzen beitragen. Eine Ertragssteigerung der Kulturpflanzen kann demnach durch geeignete Stimulationsvorbehandlung der Samen erreicht werden. Ruhende Knospen und bereits aufgewachsene ergrünte Pflanzen können durch die gleichen Mittel zu vorzeitigem Austreiben oder beschleunigtem Wachstum angeregt werden. Kleinere als die maximalen Dosen genügen mitunter, um den Prozeß einzuleiten. Es werden dabei in den Pflanzen neben biochemischen auch günstige kolloide Veränderungen erzielt. Über die

Deutung der Vorgänge gehen die Ansichten noch auseinander. Jedenfalls ist die große Bedeutung dieser Verfahren für Landwirtschaft und Gärtnerei unverkennbar und erfordert ein noch engeres Zusammenarbeiten der angewandten Chemie und der angewandten Botanik.

Literatur.

1. *Benecke-Jost*, Pflanzenphysiologie, Bd. II, IV. Aufl., Jena 1923. — 2. *F. E. Denny*, The effect of small amounts of chemicals in increasing the life activities of Plants, Proceed. National Acad. Sciences, Washington, 13, Nr. 7 [1927]. *Denny* u. *Stanton*, Chemical tractments for shorteming the rest period of pat grown woody plant, Amer. Journ. Bot. 1928. — 3. *H. E. Dolk* u. *E. van Slogteren*, Über die Atmung und die Absterbeerscheinungen bei Hyazinthenzwiebeln..., Gartenbauwiss. 4 [1930/31]. — 4. *W. Ext*, Phytotoxische Vers. mit neuartig. künstl. Nebeln, sog. Säurenebeln..., Angew. Bot. 13 [1931]. — 5. *H. Fischer*, Vers. über Humus-Kohlensäure-Düngung, Ang. Bot. 10 [1928]. *H. Fischer*, Beitrag zur Frage der Kohlenstoffernährung der Kulturpflanzen, ebenda 12 [1930]. *H. Fischer*, Vers. über Kohlenstoffernährung d. Pflanzen, Beitr. Biol. Pflanz. 19 [1931], Ber. 1930. — 6. *G. Gaßner*, Blausäurebeh. als Stimulationsmittel im prakt. Pflanzenbau, Ang. Bot. 7 [1925]. *G. Gaßner*, Frühtreibvers. mit Blausäure, Ber. Dtsch. botan. Ges. 43 [1925]. *G. Gaßner*, Frühtreiben mittels Calciumcyanid, Der Blumen- u. Pflanzenbau 44, 3 [1929]. *G. Gaßner* u. *W. Heuer*, Praktische Anleitung zum Frühtreiben mittels Blausäure, Verlag P. Parey, Berlin 1927 u. 1929. *G. Gaßner* u. *H. Rabien*, Frühtreibvers. mit Rosen, Der Blumen- u. Pflanzenbau, Aug. 1928 (Sondernummer). *G. Gaßner* u. *H. Rabien*, Weitere Unters. zur Frage des Frühtreibens durch gasförm. Blausäure, Gautenbauwiss. 1, 4 [1928]. *G. Gaßner* u. *H. Rabien*, Vergleichende Frühtreibvers. mit Cyancalciumpräp., ebenda 2, 1 [1929]. — 7. *M. A. Guillaumin*, Aufbew. von Samen in einem sauerstoffl. Raum..., Landw. Rundschau 1929, S. 387. Compt. rend. Acad. Sciences 187 [1928]. — 8. *G. Haberlandt*, Wundhormone als Erreger von Zellteilungen, Berlin 1921. — 9. *R. Harder*, *Keppler* u. *Reuß*, Beobachtg. über d. Pflanzenwachstum u. d. Kohlensäureassimilat., Gartenbauwiss. 5 [1931]. — 10. *K. Hassebrauk*, Über den Einfluß d. Blausäure auf die Keimreife von Samen, Ang. Bot. 10, 5 [1928]. — 11. *F. Heydemann*, Unters. über den Nährstoffbedarf u. den Verlauf d. Nährstoffaufnahme bei d. Tomate..., Gartenbauwiss. 1 [1928]. — 12. *Höstermann*, Primelsamenkonservierung, Ber. d. Lehr- u. Forschungsanst. Berlin-Dahlem 1927. *Höstermann*, Samenkonservierung durch Einbettung in indifferente Gase, Landw. Jahrbücher, Berlin 1929, S. 28 (Sonderdruck). — 13. Äthylengasvers. zur Beschleunig. d. Reife, Institut f. ang. Bot., Hamburg, Jahresbericht 1929. Einfluß von Blausäure auf Saatgut, ebenda 1932. — 14. *Johannsen*, Das Ätherverfahren beim Frühtreiben, Jena 1900; II. Aufl. 1906. — 15. *Kochs*, Vers. betr. Beeinfl. d. Reife von Früchten durch Äthylen, Ber. d. Lehr- u. Forschungsanst. f. Gartenbau 1928, Berlin 1929. *Kochs*, Beeinfl. d. Reife von Früchten durch Äthylen, ebenda 1931. — 16. *Koltermann*, Ang. Bot. 9 [1927]. — 17. *W. Liebisch*, Chem. Mittel zum Frischerhalten v. Schnittblumen, Angew. Chem. 46, 10 [1933]. — 18. *H. Lundegårdh*, Antreiben von Gurken u. Erdbeeren, Medd. Centralanstalten Försöksväsendet Jordbruksområdet 384 [1930]. — 19. *Fr. Mörtzsch*, Praktische Erfahrungen mit elektr. Bodenheizung, Elektrizitätswirtschaft 30 [1931]. — 20. *H. Molisch*, Referat Der Tabakrauch, Bot. Zentralbl. 137 [1918]. *H. Molisch*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I, 125 [1916]. — 21. *H. Müller-Thurgau* u. *Schneider-Orelli*, Beitr. zur Kenntnis d. Lebensvorg. I. Flora 101 [1910]; II. Flora 104 [1912]. — 22. *Fr. Muth*, Die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf d. Pflanzen, Zellstoffforschung III, 1 [1927]. — 23. *A. Niethammer*, Über d. Wirkung von Photokatalysat. auf d. Frühtreiben..., Biochem. Ztschr. 158 [1925]. *A. Niethammer*, Die Grundlagen chem. Reizwirkungen an höheren Pflanzen, Ztschr. Pflanzenerähr. Düngung (A) 19 [1931]. *A. Niethammer*, Biochem. Studien im Zusammenhang mit Frühtreibeprobl., Biochem. Ztschr. 232 [1931]. — 24. Über das Brom in der Pflanzenpathologie, Pharmaz. Ztg. 78, 162 [1933]. — 25. *O. Richter*, Konzentr. H_2SO_4, konzentr. KOH als Treibmittel, Ber. Dtsch. botan. Ges. 40 [1922]. — 26. *M. Popoff*, Die Zellstimulation in der Pflanzenzüchtg. u. Medizin, P. Parey, Berlin 1931. *M. Popoff*, Biolog. Möglichkeiten zur Hebung des Ernteertrages, Biolog. Zentralbl. 42 [1922]; 43 [1923]. — 27. *N. C. Thornton*, The use of carbon dioxyd for prolonging the life of cut flowers..., Amer. Journ. Bot. 17, 614 [1930]. — 28. *F. Weber*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I, 125, 189 [1916]. *F. Weber*, Frühtreiben durch Quetschen, Ber. Dtsch. botan. Ges. 40 [1922]. — 29. *H. L. White*, Carbon dioxide in relation to glasshouse crops, Ann. appl. Biol. 17, 755 [1930]. — 30. *Wittmack*, Sitzungsber. Ges. naturf. Freunde, Berlin 1918, S. 279—289. — 31. *P. W. Zimmermann*, *Hitchcock* u. *Crocker*, The effect of ethylene and illuminating gas on roses, Contrib. Boyce Thompson Inst. 3, 459 [1931]. *P. W. Zimmermann*, *Hitchcock* u. *Crocker*, The movement of gases into and through plants, ebenda 3, 313 [1931].

[A. 66.]

Über die Autoxydation des Tetralins.

Von Dr.-Ing. L. Piatti,
Chemisch-technisches Laboratorium, Berlin.

(Eingeg. 20. Juli 1933.)

Tetralin[1]) ist ein in desmotrope Formen übergehender an der Luft autoxydabler Körper[2, 3, 4, 5, 6]).

Die Veränderung des Tetralins bei der Autoxydation kommt in seinen Konstanten zum Ausdruck. Nach *L. Piatti*[7]) sind Dampfdruck- und Siedekurven des Handelsproduktes nicht immer gleich wegen der mehr oder weniger starken Oxydation[8]). Die stärkste Wirkung hat eine auf die Oxydation folgende Erhitzung, die weitgehende Veränderungen des Tetralins bei seiner Verwendung als Absorptionsmittel zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel[9]) bedingt.

Über die technischen Auswirkungen der Oxydation des Tetralins, der sog. „Verharzung", wurde bereits berichtet[10]). In dieser Arbeit werden die sich bei dieser Oxydation abspielenden Vorgänge genauer untersucht.

Das Durchleiten von Luft durch erwärmtes Tetralin zwecks Oxydation erschien wegen der Entfernung der niedrigsiedenden Anteile nicht zweckmäßig. Es wurden daher 500 g frisches, klares und wasserhelles Tetralin (spez. Gew. von 0,975/20°) in einem Rundkolben mit Rückflußkühler (Siedekurve siehe Abb. 1 und Viscositätskurve Abb. 2) auf etwa 160° erhitzt und hierauf die Flamme wieder entfernt. Die beim Erhitzen aus dem Kolben verdrängte Luft wurde beim Abkühlen durch andere, vorher getrocknete ersetzt, so daß durch häufige Wiederholung der verbrauchte Sauerstoff dauernd ergänzt wurde. Nach mehrmaligem Erhitzen und darauffolgendem Abkühlen färbte sich der Kolbeninhalt dunkelgelb, nach einigen Tagen hellbraun. Nach etwa 14 Tagen wurde der Versuch abgebrochen. Das Tetralin war tiefdunkelbraun geworden. In dem Kolben hatte sich etwas Wasser angesammelt. Eine Wägung ergab einen Verlust von nur 1%.

[1]) Der Name „Tetralin" ist der Firma Deutsche Hydrierwerke A.-G. als Warenzeichen für Tetrahydronaphthalin geschützt.

[2]) *C. Graebe* u. *Ph. A. Guye*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 3028 [1883]. [3]) *M. Weger*, ebenda 36, 309 [1903].

[4]) *E. Bamberger* u. *M. Kitschelt*, ebenda 23, 1561 [1890].

[5]) Literaturangaben siehe *H. Hock* u. *W. Susemihl*, ebenda 66, 61 [1933]. [6]) *H. Hock* u. *W. Susemihl*, ebenda.

[7]) Erdöl u. Teer 5, 421 [1929].

[8]) Es ist z. B. ein großer Unterschied, ob man frisch hergestelltes Tetralin sofort verwendet oder ob man aus einem großen Behälter während eines längeren Zeitraumes häufig kleinere Tetralinmengen entnimmt.

[9]) Vgl. *L. Piatti*, Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel, Berlin 1932, S. 168.

[10]) *L. Piatti*, Nitrocellulose 3, 182 [1932].

Das oxydierte Produkt hatte ein spez. Gewicht von 0,983/20°; die Zunahme betrug demnach 8,2%. Die Siedekurve des oxydierten Produktes nach *Engler* liegt nicht unwesentlich höher als die des frischen Tetralins.

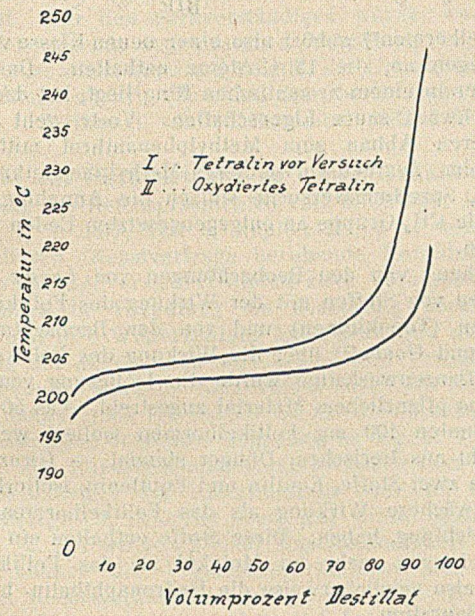


Abb. 1. Siedekurven von frischem und von oxydiertem Tetralin.

Vor dem Versuch gingen 95% bis 220° über, von dem oxydierten Tetralin destillierte die gleiche Menge erst bis 247,5° über. (Abb. 1.)

Die Viscositätswerte von 0° bis 50° (Vogel-Ossag-Viscosimeter) sind aus Abb. 2 ersichtlich. Die innere Reibung ist durch die Autoxydation durchschnittlich um 14% gestiegen.

Vor der Oxydation wurde das Tetralin mit $^n/_{10}$ Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert (50 g der Substanz + 50 cm³ destilliertes Wasser). Bis zum Farbenumschlag wurden 1,0 cm³ für 100 g frisches Tetralin verbraucht. Beim Abdestillieren solchen Tetralins reagierte der hinterbleibende Rückstand in etwa 5% der Gesamtmenge weitaus stärker sauer. Verbrauch für 100 g dieses über 220° siedenden, dunkelbraun gefärbten Produktes: 19,6 cm³ $^n/_{10}$ Natronlauge.

Das oxydierte Tetralin hatte eine wesentlich höhere Azidität als das frische: Verbrauch 8,0 cm³ $^n/_{10}$ Natronlauge für 100 g. Der über 248° siedende Destillationsrückstand benötigte 35,0 cm³ Lauge für 100 g.

Oxydiertes Tetralin greift, was für die Praxis wichtig erscheint, Kupfer und Eisen langsam an, im Gegensatz zu frischem Tetralin. Der Säuregehalt des oxydierten Tetralins sinkt bei der Einwirkung auf die Metalle.

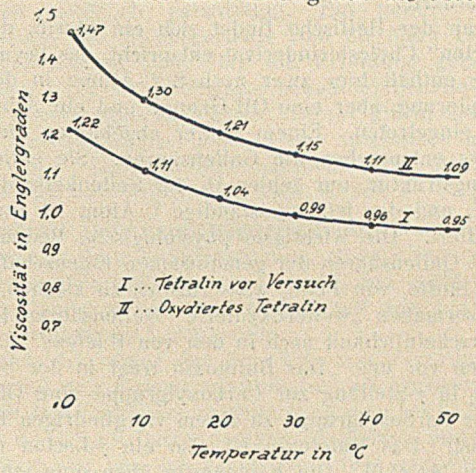


Abb. 2.
Viscositätskurven von frischem und von oxydiertem Tetralin.

Zusammenfassung.

1. Durch Aufnahme von Luftsauerstoff und nachfolgendes Erhitzen steigen das spez. Gewicht des Tetralins sowie die Siedetemperatur und die Viscosität.

2. Es bilden sich bei diesem Vorgang höhersiedende Säuren, die in der Lage sind, Metalle anzugreifen.

3. Der Verbrauch an Lauge ist ein Maßstab für die eingetretene Oxydation. [A. 86.]

Berichtigung.

Müller-Löffler: *„Zur Kenntnis der Färbung von gefälltem Cadmiumsulfid."* (46, 538 [1933].) Auf Seite 539, rechte Spalte, 12. Zeile von unten, in der Klammer, muß es statt a = 5.280: a = 5.820 heißen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg.

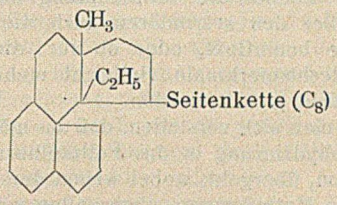
24. Juli 1933.

Vorsitz: R. Kuhn.

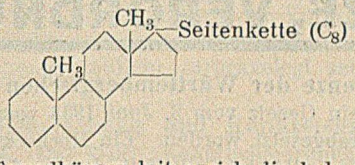
A. Butenandt, Göttingen (Danzig): *„Die Sterine in ihren Beziehungen zu anderen physiologisch wichtigen Stoffklassen, insbesondere zu den Sexualhormonen."*

Die Klasse der Sterine ist uns schon sehr lange bekannt. Infolge des guten Kristallisationsvermögens einiger Vertreter wurden diese frühzeitig aus den Lipoiden in reinem Zustande isoliert. Man unterschied Zoo-, Phyto- und Mycosterine, und mit Ausnahme der Bakterien, die aber, wie später erwähnt werden wird, Sterinabkömmlinge enthalten, wurden in allen untersuchten Lebewesen Sterine angetroffen. Über die physiologische Bedeutung dieser weitverbreiteten Klasse hatte man nur unvollkommene Vorstellungen. Man vermutete einen Zusammenhang zwischen Steringehalt und Zellpermeabilität und kannte die Entgiftung gewisser hämolytisch wirkender Stoffe durch Sterine. — Vortr. unternimmt es, einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen den Sterinen und anderen physiologisch interessanten Stoffen zu geben, die wir heute auf Grund der Konstitutionsermittelungen, an denen die Arbeiten des Göttinger Institutes hervorragend beteiligt waren, feststellen können.

Für die Sterine war seit etwa zehn Jahren folgende Konfiguration als gesichert angesehen worden:



Doch heute vor etwa einem Jahr kam der Engländer *Bernal* auf Grund kristallographischer Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß diese Formel falsch sein müsse. *Rosenheim* und *King* schlugen auf Grund theoretischer Erwägungen, die sich nachträglich übrigens als falsch erwiesen, die später durch Arbeiten von *Wieland* und von *Windaus* bewiesene Formel für den Grundkohlenwasserstoff, das Cholestan, vor:



Von diesem Grundkörper leiten sich die bekannten Sterine mit 27 C-Atomen ab. Einige enthalten noch in der Seitenkette Methylsubstitutionen, so das Ergosterin (C_{28}!). Diese Sterine gehören aber zum gleichen Grundkörper.

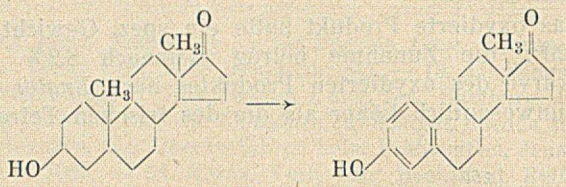
Das Ergosterin, das außer der auch im Cholesterin in der 3-Stellung befindlichen OH-Gruppe noch drei Doppelbindungen im Molekül enthält, geht bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht über die Zwischenstufen Lumisterin, Tachysterin, Vitamin D in Toxisterin und die Suprasterine I und II, die sämtlich Isomere des Ergosterins sind, über[1]). Hier begegnen wir physiologisch stark wirksamen Substanzen. Tachysterin, Vitamin D und Toxisterin beeinflussen den Blutkalkspiegel und führen in großen Dosen Verkalkungen der Gefäße herbei. In außerordentlich kleinen Dosen ist das Vitamin D das bekannte Heilmittel für die Rachitis, das die Kalkablagerung in den Knochen fördert.

Im Tran der Haifische findet sich ein Sterin, das einem „anoxydierten" Cholesterinderivat entspricht, das Scymnol. Die Seitenkette enthält hier zwar noch 8 C-Atome in der Cholesteringruppierung, aber eine OH-Gruppe und ein Äthylenoxydring sind eingetreten. Einem weiter abgebauten Derivat des Cholesterins entsprechen die Gallensäuren. Sie enthalten die gleiche Ringstruktur, nur fehlen in der Seitenkette die letzten 3 C-Atome, und das jetzt endständige C-Atom ist zur Carbonsäure oxydiert. Die wichtigste physiologische Bedeutung verdanken die Gallensäuren der gemeinsamen Eigenschaft, wasserunlösliche Stoffe, wie Fette, wasserlöslich zu machen.

Gewissermaßen „weiteroxydierte" Gallensäuren haben wir aller Wahrscheinlichkeit nach in den von *Wieland* bearbeiteten Krötengiften vor uns. Das Bufotoxin trägt in der Seitenkette vermutlich in γ-Stellung zur Carboxylgruppe eine OH-Gruppe, die mit der Carboxylgruppe zu einem viergliedrigen Lactonring verestert ist. Das Bufotoxin ist also ein γ-Lacton mit 24 C-Atomen im Molekül. Die Krötengifte üben eine außerordentlich starke Herzwirkung aus und ähneln darin sehr den Digitalisstoffen, die vermutlich ebenfalls γ-Lactone sind und etwa 23 C-Atome im Molekül enthalten. Es erscheint hiernach nicht unwahrscheinlich, daß die Digitalisstoffe auch zu den Sterinabkömmlingen zählen könnten. Auch für die verwandten Saponine bestehen einige Hinweise dafür, daß diese Gruppe möglicherweise ebenfalls zu den Sterinabkömmlingen gehört.

Denkt man sich die in den Krötengiften „begonnene" Oxydation der C_{24}-Körper weiter durchgeführt, so gelangt man unter Abspaltung von drei C-Atomen zu C_{21}-Verbindungen, wie sie z. B. im Pregnandiol aus Schwangerenharn isoliert wurden. Die Gleichheit des dem Pregnandiol zugrunde liegenden Ringsystems mit dem der Gallensäuren, mithin also auch des Cholesterins, wurde bewiesen durch die Darstellung des Pregnans, des zugehörigen Grundkörpers, der sowohl aus Pregnandiol als auch aus Cholansäure dargestellt wurde. Pregnandiol ist physiologisch inaktiv. Aus Männerharn konnte ein noch weiter abgebautes Sterinderivat, das Oxyketon $C_{19}H_{30}O_2$[2]) isoliert werden. Dieses ist das erste und bisher einzige in reinem Zustande bekannte männliche Sexualhormon. Der Test für dieses Hormon ist der Hahnenkammtest. Mit der geringen zur Verfügung stehenden Menge konnte die Entscheidung darüber, ob der isolierte Stoff außer den sekundären auch die primären Geschlechtsmerkmale beeinflußt, oder ob für die Regeneration sämtlicher Geschlechtsmerkmale vielleicht mehrere Stoffe erforderlich sind, nicht gefällt werden.

Formal kann man sich vorstellen, daß das männliche Sexualhormon durch Dehydrierung in das Follikelhormon, das weibliche Sexualhormon, übergeht, wobei wegen der Aromatisierung des Ringes A eine Methylgruppe abgespalten werden muß:



Das Follikelhormon[2]) gehört also einer neuen Klasse von Sterinabkömmlingen an, die 18 C-Atome enthalten. Da die OH-Gruppe hier in einem aromatischen Ring liegt, hat das Follikelhormon schwach saure Eigenschaften. Vortr. geht dann auf den weiteren Abbau zum Methylphenanthrol mittels Kalischmelze ein. Synthetisch ist dieses Methylphenanthrol schwer zugänglich, Spreitungsversuche stützen die Annahme, daß die OH- und die CH_3-Gruppe an entgegengesetzten Enden des Moleküls stehen.

Ausgehend von den Beobachtungen von *Loewe* über das Vorkommen von Stoffen mit der Wirkung des Follikelhormons in Pflanzen (Topokininen) und von den Beobachtungen von *Schoeller* und *Goebel*[3]) über die Wirkung des Follikelhormons auf das Pflanzenwachstum wurde die Isolierung von Follikelhormon aus pflanzlichem Material angestrebt. Aus 50 kg Palmkernöl konnten 100 mg Follikelhormon isoliert werden, das sicher nicht aus tierischem Dünger stammt. — *Girard* hat aus Stutenharn zwei Stoffe, Equilin und Equilenin, isoliert, die eine etwas schwächere Wirkung als das Follikelhormon, aber in gleicher Richtung, haben. Diese Stoffe enthalten ein oder zwei Doppelbindungen mehr im Molekül als das Follikelhormon, enthalten also möglicherweise die Hydronaphthalin- bzw. Naphthalinkonfiguration.

In relativ sehr großen Dosen gelang es kürzlich *Dodd's* und *Cook*, die Brunstwirkung von Tetrahydroketophenanthren nachzuweisen, ja sogar Ergosterin und Neoergosterin, das einen aromatischen Ring enthält, zeigen in riesigen Dosen Wirkung auf das Uteruswachstum. —

In der *Diskussion* ergreifen u. a. Kuhn, Freudenberg, Lüttringhaus und Dirscherl das Wort. Es wird hervorgehoben, in wie erstaunlicher Weise wir auf diesem Gebiet trotz der verschiedenartigen Wirkung der einzelnen Vertreter die Übergänge und Zusammenhänge feststellen und klarlegen können. Ein oxydativer Abbau, wie er aus Zweckmäßigkeitsgründen dem Vortrag zugrunde gelegt war, kommt wahrscheinlich im Organismus nicht vor, es müßten auch sonst wegen der Bevorzugung der β-Oxydation der Carbonsäuren jeweils zwei und nicht drei C-Atome abgespalten werden. Die 3-Zahl hängt vielleicht mit dem Aufbau der Sterine aus Zuckern resp. Triosen zusammen. Daß im Organismus ein synthetischer Aufbau der Sterine über die kleineren Moleküle zu den größeren erfolgt, ist z. B. auch durch die Beobachtung wahrscheinlich gemacht, daß die Bakterien, die keine Sterine mit 27 C-Atomen enthalten, das 18 C-Atome enthaltende Follikelhormon aufbauen. — Die von *Aschheim* entdeckte östrogene Wirkung von Erdölfraktionen[4]) dürfte vielleicht nicht auf einem Gehalt an Follikelhormon, sondern an unspezifischeren Stoffen, ähnlich dem *Dodds*schen Phenanthrenderivat, beruhen.

[1]) Vgl. diese Ztschr. **46**, 402 [1933] u. Dtsch. med. Wchschr. 58, 1669 [1932].
[2]) Vgl. diese Ztschr. **45**, 665 [1932].
[3]) Vgl. diese Ztschr. **44**, 279 [1931].
[4]) Vgl. diese Ztschr. **45**, 134 [1932].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

IX. Internationaler Chemikerkongreß.

Das Organisationskomitee für den 1934 in Madrid stattfindenden 9. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie hat mitgeteilt, daß als Termin endgültig die Zeit vom 5. bis 11. April 1934 festgelegt worden ist. Ein Programm dieser Veranstaltung, bei der auch auf deutsche Teilnehmer gerechnet wird, soll bald erscheinen.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Die Altersgrenze der Württembergischen Hochschullehrer ist durch ein Gesetz vom 3. Juni 1933 vom 70. auf das 68. Lebensjahr herabgesetzt worden. Ein Hochschullehrer, der das 68. Lebensjahr vollendet, gilt mit dem auf diesen Zeitpunkt folgenden 1. April oder 1. Oktober ohne weiteres als von den Amtspflichten enthoben. Die Hochschullehrer, die bei Inkrafttreten das 68. Lebensjahr vollendet haben, gelten zum 1. Oktober 1933 als von den Amtspflichten enthoben[1]). [GVE. 58.]

Sachverständigengebühren. Der Sachverständige ist berechtigt, neben seiner Vergütung die Umsatzsteuer ausnahmsweise gesondert in Rechnung zu stellen, wenn als Entgelt für eine Leistung gesetzlich bemessene Gebühren angesetzt werden. Im vorliegenden Falle war für die Leistung des Sachverständigen eine Gebühr von 3 RM. für jede Stunde als angemessen erachtet. Über diesen Satz konnte nicht hinausgegangen werden, weil

[1]) Vgl. Pharmaz. Ztg. **78**, 601 u. 666 [1933].

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN (Fortsetzung)

die Leistung nicht als besonders schwierig vom Gericht anerkannt wurde. Die in § 3 der Zeugengebührenordnung vorgesehene Vergütung war daher gesetzlich bestimmt. Es handelte sich also um eine feste Vergütung für eine Leistung, die ihrer Natur nach dem freien bürgerlichen Verkehr entzogen ist. Für den Sachverständigen würde, wenn er nicht neben der ohnehin angemessenen Vergütung von 3 RM. die Umsatzsteuer offen abwälzen könnte, die Umsatzsteuer als eine direkte Steuer wirken. (Beschluß des Oberlandesgerichts Braunschweig, 1. Zivilsenat, vom 20. Dezember 1932, 1 V 176/32.) [GVE. 55.]

Recht auf Herabsetzung zu hoher Gehälter. Die Notverordnung des Reichspräsidenten vom 6. Oktober 1931 (Reichsgesetzbl. I, S. 537), Teil 5, Kapitel III, § 1, welche die auf einem älteren Dienstvertrage beruhende Vergütung herabzusetzen ermächtigt, erfordert hierzu zwei Voraussetzungen. Es muß nämlich die Vergütung als übermäßig hoch angesehen werden, und ihre Weiterzahlung kann deswegen unter Berücksichtigung der allgemeinen oder besonderen Verhältnisse nicht mehr zugemutet werden. Nach einem Urteil des Reichsgerichts vom 17. Januar 1933 (II 280/32) ist für die Entscheidung über die Herabsetzung folgendes zugrunde zu legen: 1. Es kommt nicht auf den Kausalzusammenhang zwischen dem Gehalt und der Wirtschaftslage des Unternehmens oder der allgemeinen Wirtschaftslage an, vielmehr sind nur diese beiden zu vergleichen. 2. Bei wirtschaftlicher Unselbständigkeit der Dienstgeberin können die Vermögensverhältnisse der hinter ihr stehenden Rechtsverhältnisse maßgebend sein. 3. Die Liquidation des Unternehmens rechtfertigt bei Übermäßigkeit der Bezüge die Herabsetzung auch dann, wenn sie nicht erzwungen, sondern nur zweckmäßige wirtschaftliche Maßregel ist. 4. Für die Frage der Übermäßigkeit der Bezüge ist die Berechtigung auf Pensionsbezüge und die besondere nachzuweisende Tüchtigkeit des Angestellten von Bedeutung. 5. Garantierte Mindesttantiemen können ebenfalls herabgesetzt werden. [GVE. 60.]

Kündigung eines Schwerbeschädigten. Arbeitnehmer erhielt Kündigungsschreiben zum 31. Januar 1931. Durch Bescheid vom 3. Februar 1931 versagte die Fürsorgestelle die Zustimmung. Arbeitnehmer war am 31. Januar entlassen worden. Am 9. November 1931 erteilte die Hauptfürsorgestelle die Zustimmung zur Kündigung, nachdem die Firma ihrer Auflage zur Einstellung eines anderen Schwerbeschädigten am 1. Oktober entsprochen hatte. Es entstand die Frage, ob die Zustimmung auf den Kündigungszeitpunkt (31. Januar) zurückwirkte. Dies wurde vom RAG. verneint (243/32 in Jurist. Wochenschr. 1932, 3507). Die Ansicht, „daß die Zustimmung zur Entlassung eines Schwerbeschädigten stets und unabhängig vom Wortlaut des Bescheides rückwirkend Kraft habe, entspricht keineswegs der Auffassung des RAG., vielmehr hätte das LAG. prüfen müssen, ob der Bescheid vom 9. November 1931 nach Inhalt und Zusammenhang die Zurückbeziehung auf den 31. Januar 1931 zuläßt". Im vorliegenden Falle war dies zu verneinen. Arbeitnehmer konnte „hiernach bis zum 30. September 1931 die Fortgewährung seines Lohnes beanspruchen, wenn er nach seiner Entlassung der Firma seine Dienste zur Verfügung gestellt hat, der Bekl. sich also mit deren Annahme in Verzug befand". [GVE. 50.]

Urlaub. In der Entscheidung RAG. 563/30 (Jurist. Wochenschrift 1933, 243) bemerkt das RAG. zu der Frage der Urlaubsgewährung: „Nach der ständigen Rechtsprechung des RAG. ist der Urlaub nichts weiter als ein Entgelt, und zwar ein nach der heutigen Verkehrsauffassung fast allgemein übliches und zur Erhaltung der Arbeitskraft und Arbeitsfreude des Arbeitnehmers notwendiges Entgelt für demselben Arbeitgeber längere Zeit hindurch geleistete Dienste." Wenn danach der bisher gewährte Urlaub in Wegfall kommen soll, so muß dies ausdrücklich vereinbart werden. Eine dahin gehende Absicht des Arbeitgebers war einem Anschlag im Betrieb, daß „für die Arbeitsverhältnisse die allgemeinen gesetzlichen Bestimmungen maßgebend sein sollten", nicht zu entnehmen. „Denn diese stehen einem Urlaubsanspruch der Arbeitnehmer nicht entgegen, wenn sie ihn auch nicht ausdrücklich erwähnen und regeln." Als daher nach Ablauf der Arbeitsverträge das Arbeitsverhältnis wieder fortgesetzt und derselbe Barlohn wie früher ausbezahlt wurde, konnten die ArbN. nach Treu und Glauben davon ausgehen, daß sich auch hinsichtlich des Url. nichts ändern würde. [GVE. 49.]

Erfindungshöhe. Eine patentfähige Erfindung muß Erfindungshöhe besitzen und einen Fortschritt bringen. Dies unterscheidet die Erfindung von der Konstruktion. Die Erfindung setzt voraus, daß die Lösung nicht für den Fachmann ohne weiteres voraussehbar war. Gemäß § 1 des Patentgesetzes werden Patente erteilt für neue Erfindungen. Es muß also eine neue Geistesschöpfung vorliegen. Eine solche kann absichtlich gemacht werden oder durch empirisches Ausprobieren ohne theoretische Erwägungen. Es gibt auch Zufallserfindungen, die ohne jeden Plan entstehen, auch eine solche ist natürlich patentfähig. Ein neueres Urteil des I. Zivilsenats des Reichsgerichts vom 29. März 1933 bestätigt dies. Nach diesem Urteil lag die Erfindung gerade in dem glücklichen Griff, aus der Fülle bekannter Schaltelemente die richtige Kombination zu wählen. Dieser glückliche Griff ging, wie der Sachverständige überzeugend ausgeführt hat, über das Können des Durchschnittsschalttechnikers hinaus. Siehe Markenschutz und Wettbewerb 1933, S. 354. [GVE. 62.]

Stand der Lebensmittelgesetzgebung. Die Entwürfe von Verordnungen über Obsterzeugnisse, über Kakao und Kakaoerzeugnisse, über Speiseeis sind am 22. Juni 1933 vom Reichsrat verabschiedet worden und werden mit dem 1. Oktober 1933 als Verordnungen in Kraft treten.

Zu dem Charakter der Entwürfe von Verordnungen über Lebensmittel und Bedarfsgegenstände[1]) sei ergänzend bemerkt, daß die in den Entwürfen vorgesehenen noch nicht rechtsverbindlichen Bestimmungen im großen und ganzen den Niederschlag der von der Fachwissenschaft und der Wirtschaft vertretenen Ansichten bilden und als solche auch in der Regel gewertet werden dürften.

Die den Entwürfen für die Beratung im Reichsrat beigegebenen amtlichen Begründungen werden nebst etwaigen ergänzenden Erläuterungen nunmehr laufend im Reichsgesundheitsblatt nach Verabschiedung der Entwürfe veröffentlicht werden. [GVE. 57.]

Ausbildung der Nahrungsmittelchemiker. (Amtliche Verlautbarung des Preußischen Staatsministeriums.) Studierende der Nahrungsmittelchemie, welche die Doktorprüfung an einer Universität des Deutschen Reiches oder die Dr.-Ing.- oder Diplom-Prüfung an einer Technischen Hochschule des Deutschen Reiches bestanden haben, können mit ministerieller Genehmigung von der nahrungsmittelchemischen Vorprüfung ausnahmsweise insofern befreit werden, als sie nur noch eine Ergänzungsprüfung in dem für die nahrungsmittelchemische Vorprüfung vorgeschriebenen Fach abzulegen haben, in dem sie noch nicht geprüft worden sind. Hiernach muß also ein Bewerber, der z. B. eine Diplomprüfung in Chemie und Botanik bestanden hat, eine nahrungsmittelchemische Ergänzungsprüfung in Physik ablegen. In solchen Fällen tritt die Doktor- usw. Prüfung an die Stelle der Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker, wenn die Ergänzungsprüfung in dem fehlenden Fach abgelegt ist; der Geltungszeitpunkt für die Ablegung der nahrungsmittelchemischen Vorprüfung rechnet also erst vom Tage des Bestehens der Ergänzungsprüfung ab. Hiernach gilt frühestens von diesem Tage ab auch erst die gemäß der Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker vom 10. Mai 1895 nach bestandener Vorprüfung abzuleistende, mindestens 3-halbjährige praktische Beschäftigung an einer zugelassenen öffentlichen Anstalt zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, auch wenn diese Ausbildung schon vor der nahrungsmittelchemischen Ergänzungsvorprüfung begonnen worden ist. Ausnahmen können nicht gestattet werden.

Auch in dem Entwurf der neuen Prüfungsordnung für Lebensmittelchemiker ist vorgesehen, daß die Tätigkeit an einer für die praktische Ausbildung von Lebensmittelchemikern zugelassenen Anstalt nach bestandener Vorprüfung oder nach der als Ersatz hierfür anzusehenden Prüfung (Ergänzungsprüfung in den vorgenannten Fällen) zurückgelegt sein muß. [GVE. 63.]

Kenntlichmachung und Kennzeichnung im Lebensmittelrecht. Das Wort „Kenntlichmachung" findet sich in § 4 des Lebensmittelgesetzes. Aus dem dortigen Zusammenhang ergibt sich, daß dieser Begriff die Aufklärung der Verbraucher über die regelwidrige Beschaffenheit (Verdorbenheit, Nach-

[1]) Vgl. diese Ztschr. 46, 236 [1933], GVE. 21.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN (Fortsetzung)

machung, Verfälschung) eines gleichwohl verkehrsfähigen Lebensmittels in sich schließt. Man denke z. B. an unreifes Obst, saure Sahne (objektiv verdorbene), Persipan, Margarine, Kunsthonig (nachgemachte), gefärbte oder chemisch konservierte (objektiv verfälschte) Lebensmittel. Die Kenntlichmachung kann auf den Lebensmitteln selbst, auf den Flaschen, Behältern, Packungen usw., in denen die Waren aufbewahrt oder vertrieben werden, oder durch Aushang erfolgen. Auch das Wort „Kennzeichnung" schließt Aufklärung der Verbraucher in sich und besteht in Angaben auf den Lebensmitteln selbst oder auf ihrer Verpackung über den Namen des Herstellers, den Inhalt nach Art, Maß, Gewicht, die Art der Herkunft — d. h. ob Auslands- oder Inlandsware —, die Güte- und Gewichtseingruppierung u. dgl. mehr (vgl. z. B. die Verordnung über die äußere Kennzeichnung von Lebensmitteln und die Eierverordnung). Eine scharfe Abgrenzung zwischen den Begriffen „Kenntlichmachung" und „Kennzeichnung" hat aber nicht überall Platz gegriffen. So wird der Zwang der Kenntlichmachung der Konservierung von Eiern in der erwähnten Eierverordnung als vorgeschriebene Kennzeichnung aufgeführt. Unter die Begriffe „Kenntlichmachung" und „Kennzeichnung" fällt aber keineswegs, wie zum Teil irrtümlich angenommen wird, der Zusatz von Sesamöl oder Stärke zu Margarine in Auswirkung des § 6 des Margarinegesetzes. Denn dieser Zusatz erfolgt nicht zur Aufklärung der Verbraucher, sondern soll der Lebensmittelpolizei die Feststellung rechtswidriger Handlungen erleichtern. Er ist ein analytisches Hilfsmittel, aber keine Kennzeichnung. [GVE. 56.]

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

A. Gottfried, 1. Nahrungsmittelchemiker der städt. Untersuchungsanstalt Magdeburg, feierte am 15. September sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Dr. W. Petri, stellvertretender Vorsitzender des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker, Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Koblenz, feierte am 1. Oktober gleichzeitig mit dem 25jährigen Bestehen der Anstalt sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Ernannt wurden: Dr. Kuhlmann, langjähriger Stellvertreter des Direktors am Chemischen Untersuchungsamt in Recklinghausen, zum Direktor als Nachfolger von Dr. K. Baumann[1]). — Obermedizinalrat Dr. H. Reiter, Prof. für Hygiene an der Universität Rostock, Direktor des Mecklenburg-Schwerinschen Landesgesundheitsamtes, zum 1. Oktober d. J. endgültig zum Präsidenten des Reichsgesundheitsamtes[2]). — Dr. Willeke, Münster, zum wissenschaftl. Hilfsarbeiter am Untersuchungsamt Recklinghausen.

Verliehen wurde: Dr. J. Großfeld, wissenschaftl. Mitglied der Preuß. Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie, Berlin, am 1. Juli die Amtsbezeichnung Prof. — Dr. K. F. Schmidt, Halle, die Amtsbezeichnung Stadtchemiker.

Geh. Reg.-Rat Dr. Harting, Direktor im Reichspatentamt i. R., wurde bis auf weiteres mit der Wahrnehmung der Geschäfte des Präsidenten des Reichspatentamtes beauftragt.

Dr. R. Liere, Staatschemiker an der Chemischen Abteilung des Landesgesundheitsamtes Bremen, wurde ab 30. Mai die kommissarische Verwaltung der Abteilung übertragen.

Dr. S. Holzmann, Regierungschemierat 1. Kl. an der Untersuchungsanstalt München, wurde in den Ruhestand versetzt.

Die Lehrbefugnis entzogen auf Grund des Gesetzes zur Wiederherstellung des Berufsbeamtentums: an der Universität Berlin den Privatdozenten Dr. K. Weißenberg und Dr. E. Bergmann; an der Technischen Hochschule Braunschweig dem Ordinarius für Botanik und Direktor des Botanischen Instituts Prof. Dr. G. Gaßner; an der Universität Freiburg i. Br. dem o. Hon.-Prof. für Chemie Dr. A. Grün; an der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B. dem Priv.-Doz. der Chemie Dr. A. Wassermann.

Gestorben sind: Dr. J. Mayer, Weinfachmann und Inhaber des mit Dr. W. Moeslinger gegründeten Öffentl. chem. Laboratoriums in Landau, Pfalz, am 25. September. Sein Mitarbeiter, Dr. Frz. Jaegerhuber, staatl. gepr. Nahrungsmittelchemiker, wird sein Laboratorium weiterführen. — Louis Oetker, Teilhaber der Nährmittelfirma Dr. August Oetker in Bielefeld, stellvertretender Aufsichtsratsvorsitzender der Hoffmann Stärke-Fabriken, Bad Salzuflen, und der Chemischen Fabrik Budenheim A.-G., Mainz, vor kurzem.

[1]) Vgl. Angew. Chem. 46, 625 [1933]. [2]) Ebenda 46, 507 [1933].

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Hans Mettegang zum 70. Geburtstag.

Am 2. August dieses Jahres feierte der frühere zweite Vorsitzende unseres Bezirksvereins, der bekannte Sprengstoffchemiker Direktor i. R. Dr. Hans Mettegang in voller geistiger und körperlicher Rüstigkeit und Frische seinen 70. Geburtstag. Dr. Mettegang verdient als einer der Pioniere der Sprengstofftechnik bezeichnet zu werden. In unermüdlicher Arbeit hat er vor allem bis zum Ausbruch des Weltkrieges als Leiter der wissenschaftlich-technischen Versuchsanstalt der Carbonitfabrik Schlebusch seine fruchtbarste Tätigkeit in der Ausgestaltung der Verfahren zur Herstellung gegossener und gepreßter Sprengladungen für Artilleriegeschosse, Torpedos und Seeminen entfaltet.

An den Arbeiten, die zur allgemeinen Einführung des Trinitrotoluols in die Kriegstechnik führten, das dann vermöge seiner mit höchster Handhabungssicherheit und chemischer Stabilität verbundenen Brisanz als wichtigster Sprengstoff von allen kriegführenden Staaten verwendet wurde, war Mettegang in hervorragendem Maße beteiligt. Eine große Anzahl diesbezüglicher Verfahren, die im In- und Ausland unter dem Namen von *C. E. Bichel* patentiert sind, verdanken ihre Entstehung in erster Linie der Forscherarbeit und technischen Geschicklichkeit des Jubilars, wobei allerdings die vorbildliche geistige Zusammenarbeit zwischen dem problemstellenden und -fördernden Generaldirektor und dem die gestellten Aufgaben richtig anpackenden und meisternden Techniker und Wissenschaftler gebührend zu würdigen ist.

Am bekanntesten in der breiteren Fachwelt ist Mettegangs Name vielleicht durch die Ausgestaltung der heute noch nach ihm benannten Apparatur zur direkten Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit der Sprengstoffe mittels Erzeugung von zwei Funkenstrecken auf einer rasch rotierenden berußten Stahltrommel geworden (Detonationschronograph). Auch war er der erste, der mit einer von ihm konstruierten Apparatur, dem sogenannten Mettegangschen Flammenzeitmesser, die Flammendauer der verschiedenen Sprengstoffe auf Bruchteile von Millisekunden genau bestimmt hat, ein Verfahren, welches sich in der Folge als sehr bedeutungsvoll zur Charakterisierung der für den Kohlenbergbau so wichtigen schlagwettersicheren Sprengstoffe erwiesen hat.

Während des Krieges war Dr. Mettegang als Fachberater militärischer Stellen hervorragend tätig und hat dann vom Jahre 1917 an die Direktion der Dynamitfabrik Wahn bei Köln, die sich im Verlaufe des Krieges zu einer Munitionserzeugungsstätte allergrößten Umfanges ausgewachsen hatte, bis zu ihrer Stilllegung im Jahre 1928 innegehabt. An der Stelle seiner letzten Tätigkeit lebt er sein Otium cum dignitate im Kreise seiner Familie, und der einzige Kummer seines unermüdlichen, noch dauernd mit den Belangen und Problemen seines Faches beschäftigten Geistes ist es, daß seine Tätigkeit nunmehr in die Hände jüngerer Fachgenossen übergegangen ist, die allerdings zu ihm als Meister und Lehrer aufschauen und mit dem vornehmen und gütigen älteren Freund sich in unverbrüchlicher geistiger Gemeinschaft verbunden wissen. Möge dem verehrten Jubilar noch ein langer besonnter Lebensabend in ungetrübter Gesundheit beschieden sein.

Der Bezirksverein Rheinland des Vereins deutscher Chemiker möchte seinem langjährigen treuen Mitglied, wenn auch etwas verspätet, an dieser Stelle seine herzlichsten Glückwünsche zum 70. Geburtstage aussprechen.

Bezirksverein Rheinland des Vereins deutscher Chemiker.

I. A.: Dr. Naoúm.

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.