ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 643—658 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 529 ▪ 14. Oktober 1933, Nr. 41

Rationelle Synthesen auf dem Gebiet trocknender Öle.

Von Prof. Dr. JOHANNES SCHEIBER, Leipzig.

(Eingeg. 9. August 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg am 9. Juni 1933.

Die Trocknung bzw. Filmbildung bei fetten Ölen ist ein kolloidchemischer Vorgang im Anschluß an chemische Prozesse und setzt infolgedessen das Vorhandensein aktiver Gruppen in den Fettsäureresten voraus. In Betracht kommen dabei mehrfach ungesättigte Systeme mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Bei natürlichen Ölen ist besonders der erstere Fall verwirklicht, wie die Existenz zahlreicher sogenannter „Leinöle" und „Mohnöle" beweist, d. h. von Triglyceriden mit vorwiegend Linolensäure (Octadekatrien-9,12,15-säure-1) und Linolsäure (Octadekadien-9,12-säure-1) als Komponenten. Dagegen ist das chinesische Holzöl (von Aleuritisarten), das als Triglycerid der Elaeostearinsäure oder Octadekatrien-9,11,13-säure-1 dreifache Konjugationen aufweist, praktisch der einzige Vertreter des konjugierten Typs.

Für die Trocknungsart eines fetten Öles ist wichtig, ob aktive Systeme mit isolierten oder mit konjugierten Doppelbindungen vorliegen. Das geht deutlich aus folgender Zusammenstellung[1]) hervor, welche Zeitdauer und Stoffbilanz der Filmbildung verschiedener fetter Öle für eine Versuchstemperatur von 100° zeigt. Man erkennt, daß n u r Holzöl innerhalb kürzester Zeit und o h n e praktisch in Betracht kommende Stoffbilanz, d. h. Sauerstoffbeeinflussung, einen Film auszubilden vermag. Bei allen anderen Ölen sind dagegen erhebliche Trockenzeiten erforderlich, und die Stoffumsätze sind überraschend groß.

Öl	Zeitdauer der Filmbildung	Bis zur Verfilmung erfolgende		Totale Gewichtsänderung
		Stoffaufnahme	Stoffabgabe	
Holzöl . .	10 min	unter 1%	unter 1%	unter 1%
Perillaöl .	etwa 1 h	etwa 11%	etwa 15%	etwa 26%
Leinöl . .	2—3 h	etwa 6—8%	etwa 20%	etwa 28%
Mohnöl . .	7—8 h	etwa —2%	etwa 32%	etwa 30%

Die konstitutiven Voraussetzungen für die Ausbildung koagulationsfähiger kolloidaler Phasen sind also unmittelbar nur beim Holzöl gegeben. Hier weisen die Ölglyceride infolge der Gegenwart der dreifach konjugierten Systeme eine direkte Polymerisationsfähigkeit auf, welche in Verbindung mit der Molekulargröße der Grundkomplexe die Erzielbarkeit kolloidaler Produkte ohne weiteres voraussehen läßt. Soweit bei Ausbildung solcher Komplexe eine Mitbeteiligung von Sauerstoff erforderlich ist, bleibt sie auf eine Katalysatorwirkung beschränkt. Es sind also alle Vorbedingungen erfüllt, um innerhalb kürzester Zeit eine Filmbildung ohne Stoffbilanz zu sichern.

Bei den Ölen der Leinöl- und Mohnölklasse hingegen ist eine direkte Polymerisation der Glyceridkomplexe von vornherein unwahrscheinlich. Die zur Verfilmung erforderlichen koagulationsfähigen und kolloidalen Phasen werden denn auch nur i n d i r e k t gebildet, wobei die Mitwirkung des Sauerstoffs nicht entbehrt werden kann. Die Rolle eines Katalysators wird dabei zwar nicht völlig ausgeschaltet; maßgebend aber sind direkte Oxydationen, deren Aufgabe die Schaffung aktiver Systeme aus den als praktisch inaktiv anzusprechenden Komplexen mit lediglich isoliert stehenden Doppelbindungen ist. Aus Analogiegründen[2]) ist dabei folgende Umwandlung als wesentlich anzusehen:

$$-CH{=}CH-CH_2-CH{=}CH- \rightarrow -CH{=}CH-CO-CH{=}CH-,$$

d. h. die Oxydation der zwischen die Doppelbindungen eingeschalteten Methylengruppen zu Carbonyl. Man kann selbstredend nicht erwarten, daß ein solcher Prozeß im Rahmen der gesamten Autoxydationen dominieren wird. Vor allem aber ist mit Weiteroxydation zu rechnen, deren Eintritt erst die großen Stoffverluste verständlich macht. Das Schema dieses Abbaues ist dabei wahrscheinlich das folgende:

$$\begin{array}{c} -CH{=}CH-CO-CH{=}CH- \\ \downarrow \\ -COOH + HOOC.CO.COOH + HOOC- \\ \downarrow \\ CO_2 + HOOC.COOH \\ \downarrow \\ CO_2 + H.COOH \\ \downarrow \\ CO + H_2O. \end{array}$$

Als Abbauprodukte treten hiernach also insbesondere Kohlendioxyd, daneben etwas Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser auf. Hingegen ist Malonsäure nicht zu erwarten, was den Tatsachen entspricht[3]). Da durch die Abbauprozesse mindestens ein Teil der zuvor geschaffenen polymerisationsaktiven Systeme wieder zerstört wird, muß die Zeit zur Verfilmung von Lein- und Mohnölen weit beträchtlicher sein als bei Holzöl und überdies eine erhebliche Stoffbilanz auftreten.

Jedenfalls schaffen l e d i g l i c h isoliert-ungesättigte Komplexe bei fetten Ölen keine günstigen Bedingungen für die Trockenfähigkeit. Wenn trotzdem die Natur gerade „Leinöle" und „Mohnöle" in besonders großer Zahl hervorgebracht hat, so weist dies darauf hin, daß das Trockenvermögen im Rahmen der natürlichen Aufgaben fetter Öle nebensächlich ist. Dafür spricht auch die — vom Standpunkt des Technologen aus — unzweckmäßige Anwendung der konjugiert-ungesättigten Gruppen in der Natur. Von solchen ist kaum Gebrauch gemacht worden[4]); wo sie aber benutzt sind, ist dies in solchem Übermaß geschehen, daß die dadurch bedingte „Überaktivität" alle erzielten Vorteile aufgehoben hat.

Man erkennt das ohne weiteres, wenn man sich die bekannten Untugenden des Holzöls vergegenwärtigt. Dieses Öl bildet keine normalen, klar durchsichtigen und glänzenden Filme aus, sondern liefert trübe, undurchsichtige, matte „eisblumenartige" Häute. Die Ursache liegt in der übermäßigen Polymerisationstendenz der Ölglyceride, welche in der Grenzfläche der Ölaufstriche gegen Luft bevorzugt polymerisieren, also auch dort zu-

[1]) Nach Versuchen des Verfassers mit *H. Hildebrandt;* vgl. Dissertation Hildebrandt, Leipzig 1931, S. 72 f.

[2]) Vgl. z. B. *A. Blumann* u. *O. Zeitschel*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1178 [1913]; *H. Wienhaus*, diese Ztschr. 41, 617 [1928].

[3]) Vgl. z. B. *A. Eibner*, Fette Öle, München 1922, S. 141 f.

[4]) Neben Holzöl ist bisher nur das Oiticicaöl (von Couepia grandiflora, Brasilien) als Öl eines konjugiert-ungesättigten Typs und im übrigen fast absoluter Holzölanalogie erkannt worden.

erst in solvatationsfähige Koagulate umgewandelt werden. Die hiermit verbundene Flächenvergrößerung der gebildeten Haut führt wegen der begrenzten Unterlage zu Fältelung oder Runzelung[5]). Alle Maßnahmen, welche die zonenmäßig begünstigte Polymerisation der Ölglyceride verhindern, mindern oder heben die „Holzölerscheinung" auf. Als besonders wirksam gilt dabei die Umwandlung des Öls in sogenanntes „Standöl", d. h. ein durch Hitze verdicktes Produkt. In der Praxis wird denn auch alles Holzöl in Form solchen Standöls verarbeitet. Hierbei macht sich aber wiederum die übermäßige Polymerisationstendenz der Ölglyceride störend bemerkbar, indem es fast unmöglich ist, gleichmäßige Standöle herzustellen.

Noch bedenklicher als diese Nachteile ist es aber, daß die Überaktivität der Holzölglyceride auch die vorzeitige Zerstörung der Holzölfilme verursacht. Alle Glyceridkomplexe des verhältnismäßig einheitlichen Öles besitzen die Fähigkeit und auch die Neigung zum Übergang in feste Produkte. In der Anfangsphase bedingt dies eine schnelle Filmbildung, also eine beschleunigte Trocknung, sowie baldige Erhärtung des Films. Späterhin aber trocknet infolge der weiteren Umwandlung von ursprünglich flüssigen Glyceridanteilen der Film aus, was Verluste von Elastizität, Dehnung und vor allem auch Haftfestigkeit bedeutet. Der äußerlich anscheinend völlig intakte Film reißt daher ziemlich plötzlich auf und platzt gleichzeitig von der Unterlage ab.

Die Natur bietet somit kein einziges fettes Öl, das vom Standpunkt des Technologen aus als einwandfreier Filmbildner anzusprechen ist. Da man aber auch ungefähr zu überblicken vermag, worin die Nachteile und Mängel der einzelnen natürlichen Öle begründet sind, kann man versuchen, auf dem Wege einer rationellen Synthese einen Ausgleich zu schaffen.

Hierbei sind insbesondere solche Produkte von Interesse, bei denen konjugiert-ungesättigte Gruppen die maßgebliche Rolle spielen. Aus diesem Grunde ist zusammen mit *M. Böttcher*[6]) versucht worden, das

Triglycerid der Octadekadien-9,11-säure-1

darzustellen, um zu prüfen, in welcher Weise sich der Ersatz der dreifachen Konjugationen des Holzöls durch nur zweifach konjugierte Systeme auswirkt. Während die Elaeostearinsäure oder Octadekatrien-9,11,13-säure-1 nicht mit Glycerin verestert werden kann, weil Gelatinierung erfolgt[7]), läßt sich die aus Ricinolsäure erhältliche Octadekadien-9,11-säure-1 (Ricinensäure) überraschend leicht quantitativ und ohne besondere Verdickungserscheinungen in ein neutrales Triglycerid überführen. Die nur zweifach konjugiert-ungesättigten Komplexe stehen also tatsächlich hinsichtlich ihrer Polymerisationsenergie den dreifach konjugiert-ungesättigten wesentlich nach. Um so bemerkenswerter ist aber die geradezu verblüffende Holzölanalogie des betreffenden synthetischen Triglycerids, wobei die für Holzöl typischen Nachteile fehlen.

Unter entsprechenden Bedingungen kann man leicht ein chemisch reines Triglycerid der Octadekadien-9,11-säure-1 erhalten. Als Filmbilder unterscheidet sich ein solches Produkt indessen in keiner Weise von einem technischen Erzeugnis, wie es in beliebigem Maßstab erzeugt werden kann und bei welchem der Gehalt an Triglycerid der zweifach konjugierten Säure etwa 90% betragen dürfte, d. h. also ungefähr dem Gehalt der Handelsholzöle an Triglycerid der Elaeostearinsäure entspricht. Als Kennziffern solcher technischer Öle können folgende Werte gelten:

Spez. Gew. bei 18° . .	0,9417
Säurezahl	etwa 2—5
Verseifungszahl . . .	etwa 190—194
Jodzahl (Wijs) . . .	etwa 130 nach ¾ Stunden
	etwa 145 nach 24 Stunden
	etwa 170 nach 10 Tagen
Molekulargewicht (Benzol, kryoskopisch) .	etwa 950
Brechungsindex bei 20°	1,4811
Acetylzahl	unter 10
Koagulationsgrad (durch $SnCl_4$) . . .	etwa 90%

Die Analogie des neuen Öls mit Holzöl drückt sich zunächst in der Art der Verfilmung aus. Diese erfordert bei 100° nur etwa 12 Minuten (Holzöl etwa 10 Minuten) bei einer Stoffbilanz von weniger als 2% (beim Holzöl unter 1%). Ferner bildet das synthetische Öl „Eisblumen"filme, die von denen des Holzöls nicht zu unterscheiden sind. Während indessen beim Holzöl diese Erscheinung nur mühsam unterdrückt werden kann, verschwindet sie beim synthetischen Öl mit zunehmendem Alter bzw. sobald man eines der üblichen Sikkative zusetzt, also Firnis bereitet.

Die erhebliche Abschwächung der beim Holzöl bestehenden Überaktivität geht weiterhin aus folgenden Tatsachen hervor. Holzöl gerinnt bekanntlich beim Erhitzen auf 285° innerhalb von etwa 10 Minuten (Hitzetest), ist durch fast alle typischen Polymerisationskatalysatoren sofort koagulierbar und kann durch Licht, Spuren von Jod, Schwefel, Sauerstoff usw. in das feste β-Glycerid umgewandelt werden. Demgegenüber verträgt das synthetische Öl trotz der Erhitzung bei seiner Darstellung meist noch 1—2stündiges Erhitzen auf 285°, ehe Gelatinierung eintritt. Man kann somit ohne jede Gefahr Standölprodukte bestimmter Beschaffenheit bereiten, was beim Holzöl nicht möglich ist. Auf Polymerisationskatalysatoren spricht das Produkt nur dann an, wenn sie besonders stark wirken, wie z. B. Zinn-4-chlorid. Eine Umlagerung durch Licht oder Spuren katalytisch wirkender Stoffe ist bisher nicht beobachtet worden.

Trotz der wesentlichen Abschwächung der Polymerisationsaktivität stehen die Filmeigenschaften des neuen Öls denen des Holzöls nicht nach. Bekanntlich wird letzteres besonders deshalb geschätzt, weil seine Filme quellfest gegen Wasser sind. Dasselbe trifft auch für die Filme des synthetischen Produktes zu, wie aus den folgenden Quellmessungen (bei 25°) an dauerbenetzten Filmen hervorgeht[8]):

Quelldauer Tage	Holzölstandöl-film	Filme aus Standöl von synth. Öl	
1	988 000	2 500 000	2 300 000 Ohm
8	629 000	2 869 000	1 465 000 Ohm
40	464 000	1 066 000	483 000 Ohm
54	386 000	960 000	438 000 Ohm
	Film: klar durchsichtig	Filme: klar durchsichtig	

Eine ganz ähnliche Übereinstimmung besteht auch hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Sodalösung, Rauchgasen usw., wobei insbesondere Expositionsversuche als Maßstab gedient haben.

Diese Analogie der Filmeigenschaften gewinnt dadurch an Bedeutung, daß beim synthetischen Öl eine Dauerhaftigkeit der Filme gewährleistet ist, welche man bei Holzölfilmen aus den oben angegebenen Gründen nicht

[5]) Vgl. *J. Scheiber*, Farbe u. Lack 1928, 518.

[6]) Dissertation, Leipzig 1931.

[7]) Vgl. z. B. *E. Fonrobert* u. *F. Pallauf*, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 44 [1926].

[8]) Nach Versuchen mit *W. Mühlberg* (Dissertation, Leipzig 1932). Die Quellung erfolgte in $^n/_{100}$ K_2SO_4-Lösung bei 25°.

erwarten kann. Nach Versuchen des Verfassers zusammen mit *A. Naltsas*[9]) liefern weiterhin Holzöl, Perillaöl, Leinöl und Mohnöl in Gegenwart der üblichen Sikkative in den als optimal anerkannten Mengen innerhalb etwa 10 Monaten bei Zimmertemperatur 8% ihres Gewichtes an Kohlendioxyd. Beim synthetischen Öl beträgt demgegenüber die unter sonst gleichen Bedingungen erhältliche Menge Kohlendioxyd nur etwa 3—4%, ein Betrag, wie er z. B. auch für Olivenöl, also ein nichttrocknendes Produkt, ermittelt ist. Die rationelle Anordnung der Doppelbindungen schafft also besonders günstige Verhältnisse, indem o h n e M i n d e r u n g der trocknenden Eigenschaften die Widerstandsfähigkeit gegen Autoxydation noch unter das Maß für Mohnöl gebracht werden konnte.

Zum gleichen Ergebnis führen auch Untersuchungen über das Verhalten von Holzöl, Leinöl und synthetischem Öl gegenüber Antioxygenen. Geprüft sind im Dauerversuch (bis zu etwa 600 Tagen) die Einwirkungen von Resorcin (Zusatzmenge 2,75%) und β-Naphthol (Zusatzmenge 3,6%) an Hand der Trockenkurven. Schematisch kann man die Wirkung von Antioxygenen N auf autoxydationsfähige Stoffe A folgendermaßen darstellen:

$$A + O_2 = AO_2 \qquad (I)$$

$$AO_2 + N = (AO + NO) = A + N + O_2 \qquad (II)$$

Beim Holzöl (Abb. 1) wird unter der Wirkung der Zu-

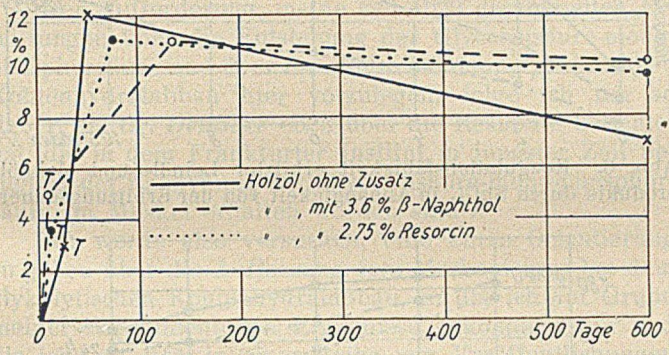


Abb. 1. Trockenkurven von Holzöl.

sätze der Trockenpunkt (T) noch früher erreicht, als wenn man das Öl für sich allein verwendet. Auch die Sauerstoffanlagerung wird kaum beeinträchtigt, wie die Lage der Maxima beweist. Diese Ergebnisse sind nur so zu erklären, daß beim Holzöl die Reaktion I gegenüber der Reaktion II erheblich bevorzugt ist, d. h. die Neigung zur Autoxydation ist so groß, daß normale Antioxygene sie nicht wirksam zu unterdrücken vermögen. Demgegenüber tritt beim synthetischen Öl (Abb. 2) unter

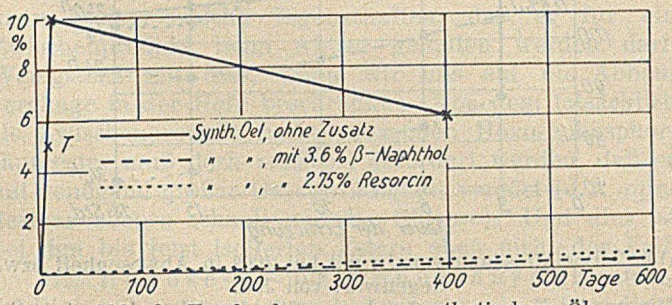


Abb. 2. Trockenkurven von synthetischem Öl.

der Wirkung der Zusätze weder eine Trocknung noch eine Anlagerung von Sauerstoff ein. Die Reaktion II ist also nunmehr infolge der Aktivitätsabschwächung der Ölglyceride so begünstigt, daß die Reaktion I nicht einmal die zur Filmbildung erforderliche Konzentration an arteigenem Katalysator (Autokatalysator) zu schaffen vermag. Dieser Befund wird erst dann ins richtige Licht gesetzt, wenn man das Verhalten des Leinöls hinzunimmt (Abb. 3). An sich ist hier die Wirkung der Anti-

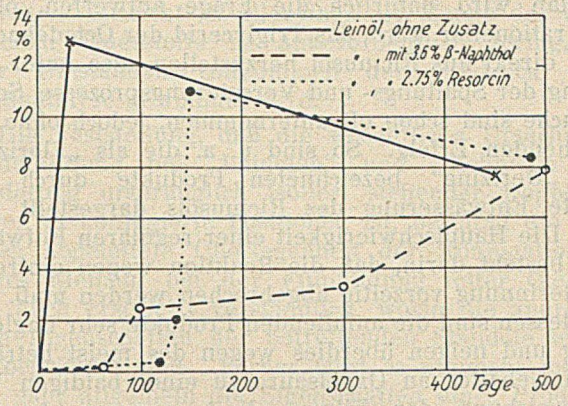


Abb. 3. Trockenkurven von Leinöl.

oxygene ganz unverkennbar. Beim Resorcin aber hört der Einfluß nach etwa 4 Monaten ziemlich plötzlich auf, worauf dann normale Verhältnisse einsetzen. Auch für β-Naphthol erfolgt allmählich eine Ausschaltung des Antioxygens, obwohl es fast 16 Monate dauert, bis die Hemmung völlig überwunden ist. Diese Tatsachen lassen nur die Deutung zu, daß die Antioxygene selbst allmählich eine Zerstörung erfahren, die offenbar auf Oxydation beruht. Die Autoxydationstendenz des Leinöls ist also noch höher zu bewerten als die des synthetischen Produktes, was nur zugunsten des letzteren als Filmbildner spricht.

Man kann also tatsächlich auf rationell-synthetische Weise trocknende Öle erhalten, welche den natürlichen Produkten als Filmbildner nicht nachstehen oder sie sogar übertreffen. Das ist gleichzeitig eine Bestätigung dafür, daß bei den Trockenprozessen die chemischen Primärumsetzungen maßgebend sind. Der Konstitution der Öle ist daher in Zukunft weit mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden als bisher. Insbesondere muß es zur allgemeinen Erkenntnis werden, daß nicht die Zahl der Doppelbindungen maßgeblich ist, sondern die Art und Weise, wie diese Doppelbindungen angeordnet sind. Es ist also falsch, etwa eine Kennziffer wie die Jodzahl über Gebühr zu betonen.

Die günstigen Ergebnisse mit dem Triglycerid der Octadekadien-9,11-säure-1 lassen voraussehen, daß auch bei gemischt konjugiert-ungesättigten Glyceriden gegenüber Holzöl mancherlei Vorteile erzielbar sein werden. Produkte dieser Art lassen sich in der Weise gewinnen, daß man Holzöl zunächst mit einer entsprechenden Menge Octadekadiensäure umestert und anschließend mit Glycerin umsetzt. Bei Einhaltung eines Verhältnisses von 1 Teil Holzölfettsäure auf 2 Teile Octadekadiensäure ist die Gerinnungsgefahr praktisch ausgeschaltet.

Der Vorteil der partiellen Einführung einer dreifachen Konjugation darf aber nicht überschätzt werden. Hauptsächlich wird man in der angegebenen Weise dann verfahren, wenn ein Öl erwünscht ist, welches gewissermaßen die Vorzüge des Holzöls (also vor allem schnelles Durchtrocknen) mit den Vorzügen des synthetischen Öls (gute Haltbarkeit) vereinigt. Man kann das gleiche Ziel einfacher dadurch erreichen, daß man synthetisches Öl zusammen mit etwa 10 bis 15% Holzöl verarbeitet. Die Kombination von Octadekadiensäure (2 Teile) mit Ölsäure (1 Teil) hat sich nicht bewährt. Die betreffenden Öle trocknen zwar zunächst einwandfrei, die Filme zeigen aber nach einiger Zeit eine sich immer mehr steigernde Neigung zur Erweichung. Anscheinend ist Ölsäure besonders empfindlich gegen aktivierten Sauer-

[9]) Dissertation, Leipzig 1930.

stoff, wobei dann als Spaltprodukt Pelargonsäure mit ihrem großen Lösevermögen störend in Erscheinung tritt.

Man wird natürlich die Frage aufwerfen, ob es nicht rationeller wäre, das Triglycerid der Octadekadiensäure direkt aus Ricinusöl herzustellen, also unter Umgehung der Spaltungs- und Veresterungsprozesse. Solche Versuche sind schon oft unternommen, jedoch ohne entsprechenden Erfolg. So sind u. a. die als „Florizine" bzw. „Derizine" bezeichneten Produkte durch eine direkte Entwässerung des Ricinusöls dargestellt worden. Die Hauptschwierigkeit einer regulären Entwässerung besteht darin, daß die Reaktion wegen eintretender Gerinnung vorzeitig abgebrochen werden muß. Infolgedessen sind die anfallenden Produkte sehr ungleichmäßig und neigen überdies wegen des meist beträchtlichen Gehaltes an Oxyölsäure zu einer baldigen Wiedererweichung der Filme. Nach neueren Angaben sollen angeblich durch Anwendung von Katalysatoren vorläufig nicht nachprüfbare bessere Ergebnisse erzielt sein.

Ein anderer Weg gestattet jedoch, das genannte Ziel zu erreichen. Man braucht nur die Hydroxylgruppen der Ricinolsäurekomplexe in geeigneter Weise mittels einer Fettsäure oder Harzsäure zu verestern und kann dann anschließend durch Spaltung der betreffenden Ester nach dem Vorgehen von *F. Krafft*[10]) die beabsichtigte Wasserabspaltung unter Ausbildung einer neuen Doppelbindung bewirken. Es ist auf diese Weise unter Nachveresterung der wieder abgespaltenen Säuren mit Glycerin usw. möglich, zahlreiche Mischglyceride usw. mit Octadekadiensäure und beliebigen Fettsäuren oder Harzsäuren zu erhalten. Auch Octadekadiensäure selbst kann als Veresterungskomponente benutzt werden, was dann im Endergebnis zum Triglycerid der Octadekadiensäure führt.

Das gleiche Prinzip kann auch auf andere Oxysäureglyceride übertragen werden. Die Darstellung solcher Produkte läßt sich dabei auf verschiedene Weise bewirken, z. B. durch sogenanntes Blasen. Auch Oxysäuren sind der Umsetzung zugänglich. Auf diese Weise ist z. B. mit Erfolg Ölsäure über Dioxystearinsäure mit Hilfe der Reaktion nach *F. Krafft* und anschließende Veresterung in ein verhältnismäßig gut trocknendes Glycerid übergeführt worden.

Die Bildung konjugiert-ungesättigter Glyceride kann ferner in der Weise erfolgen, daß man ursprünglich isoliert stehende Doppelbindungen der „Leinöle" und „Mohnöle" in konjugierte Positionen verschiebt. Dieser Prozeß kann auf verschiedene Weise bewirkt werden und hat, wenn auch unbewußt, von jeher eine maßgebliche Rolle gespielt. So wird z. B. durch „Blasen", besonders bei höheren Temperaturen und in Gegenwart

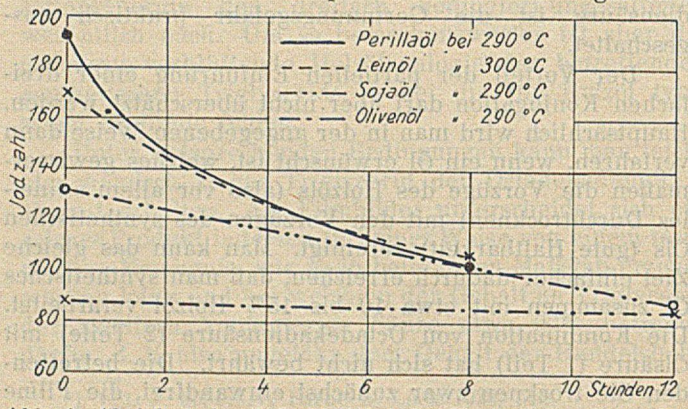


Abb. 4. Absinken der Jodzahlen bei der Verkochung fetter Öle zu Standöl bei 290—300°.

[10]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 3020 [1883].

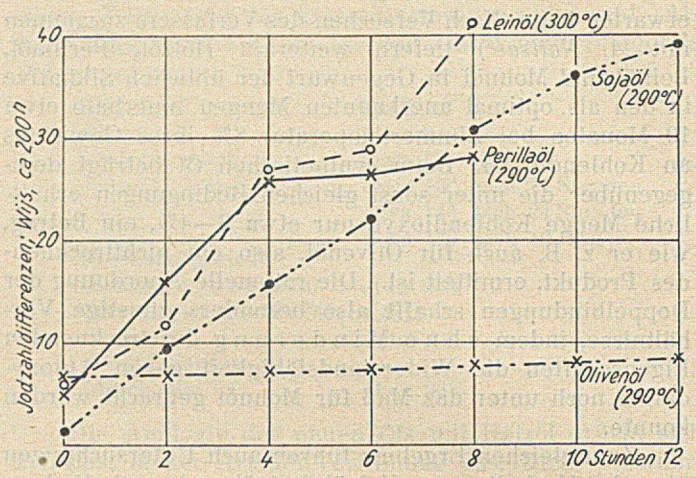


Abb. 5. Jodzahldifferenzen bei erhitzten fetten Ölen in Abhängigkeit von der Dauer der Hitzebeeinflussung.

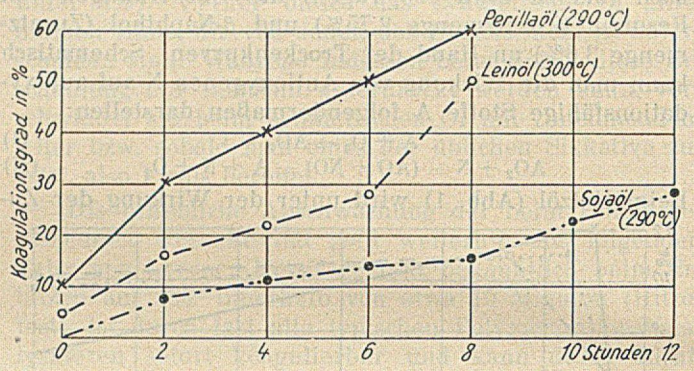


Abb. 6. Koagulationsfähigkeit erhitzter Leinöl- und Mohnölprodukte durch $SnCl_4$ in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer.

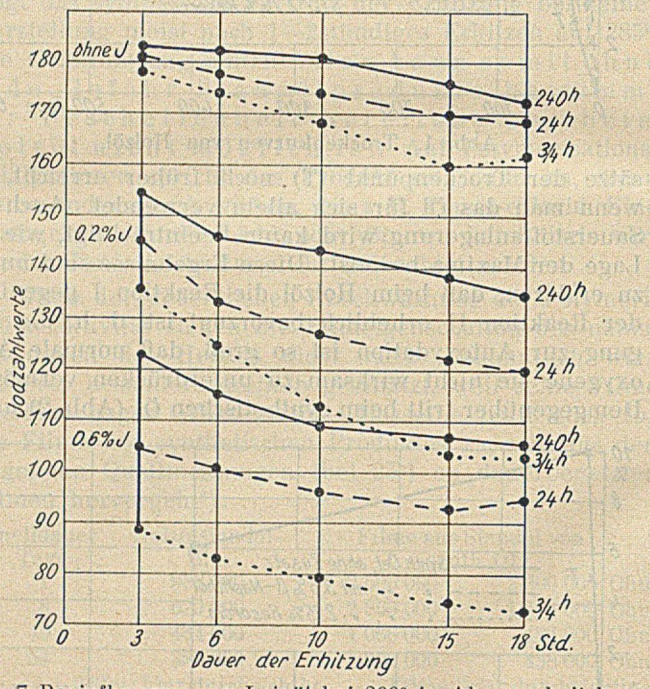


Abb. 7. Beeinflussung von Leinöl bei 200° in Abwesenheit bzw. Gegenwart von Jod.
(Die an die Kurven geschriebenen Stundenziffern bedeuten die Zeiten, nach denen die Rücktitration des unverbrauchten Jods [Wijs] erfolgte.)

geeigneter Katalysatoren, die Ausbildung von Konjugationen bewirkt, wie durch Auftreten einer Koagulationsfähigkeit durch Zinn-4-chlorid feststellbar ist. Die dabei erzielbaren Koagulationswerte sind recht beachtlich und erreichen leicht 60—70%. Auch die Vorgänge bei der Bildung sogenannter „Standöle" müssen als Umwandlungen isoliert-ungesättigter Komplexe in konju-

giert-ungesättigte gedeutet werden. Das geht u. a. daraus hervor, daß bei solchen Standölen typische „Holzöl"-eigenschaften unverkennbar neu ausgebildet werden, wie die mehr oder weniger weitgehende Koagulationsfähigkeit durch Zinn-4-chlorid und das Auftreten von Jodzahlgängen[11]) beweist. Näheres ist aus den Abb. 4—6 ersichtlich. Wichtig ist, daß man die betreffenden Prozesse auch katalytisch beeinflussen kann, wobei zahlreiche Stoffe brauchbar sind. In welcher Weise sich der Effekt äußert, ist aus Abb. 7 ersichtlich, welche die Einwirkung von Jod auf Leinöl bei 200° zeigt[12]). Als Maß für die eingetretenen Veränderungen sind dabei die Jodzahlgänge zugrunde gelegt.

Was den Mechanismus der Doppelbindungsverschiebung betrifft, so scheint es sich um eine Sauerstoffwirkung zu handeln. Wenigstens bleibt der Effekt völlig aus, wenn man den Sauerstoff vollkommen ausschließt. Vielleicht ist allerdings die Menge des erforderlichen Sauerstoffs so außerordentlich gering, daß unter Umständen vollkommen der Eindruck einer Metallkatalyse gewonnen wird.

Die Feststellung, daß die wesentliche Ursache der Standölbildung bei „Leinölen" und „Mohnölen" die Wanderung ursprünglich isoliert stehender Doppelbindungen in konjugierte Positionen ist, bestätigt die theoretisch abgeleitete Überlegenheit der Konjugation als aktives Element bei der Filmbildung fetter Öle. So wird auch erst jetzt verständlich, worin die anerkannt guten Eigenschaften der betreffenden Standöle eigentlich begründet sind. Ferner wird es nunmehr möglich sein, ganz allgemein die Eigenschaften eines Produktes von der Zusammensetzung fetter Öle als Filmbildner vorherzusagen und durch rationelle Synthese Produkte zu erzeugen, welche für einen bestimmten Zweck am besten geeignet sind. [A. 89.]

[11]) Vgl. dazu *J. Scheiber*, Farbe u. Lack **1930**, 513, 524; s. a. *J. Böeseken* u. *E. Th. Gelber*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 [1927]; Chem. Ztrbl. **1927**, I, 2453.

[12]) Nach unveröffentlichten Versuchen zusammen mit *Ch. Müller-Lobeck*.

Neue Gesichtspunkte auf dem Gebiete des biologischen Kohlenhydratabbaues.

Von Ragnar Nilsson.

(Eingeg. 6. Juni 1933.)

Vorgetragen am Chemisch-physiologischen Abend der Universität Stockholm, den 9. Mai 1933.

Der Aufforderung, meine seit 1929 gesammelten Erfahrungen über die Entstehung der Glycerinsäure-monophosphorsäure und über ihre Rolle bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau hier vorzulegen, folge ich um so lieber, als Dr. *Deuticke* eben über die Resultate berichtet hat, die in dem Frankfurter Institut in jüngster Zeit bezüglich der Entstehung der Glycerinsäure-mono-phosphorsäure im Muskel erhalten worden sind[1]).

Ich werde also versuchen, eine kurze Orientierung zu geben über die Auffassung vom Mechanismus bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau, zu der ich auf Grund meiner experimentellen Ergebnisse gekommen bin und die ich seit 1929 in einer Reihe von Veröffentlichungen entwickelt habe[2]). Ich verweise besonders auf meine zusammenfassende Arbeit im diesjährigen Februarheft der Biochemischen Zeitschrift.

Der Kern meines Abbauschemas steckt in der Vorstellung über die einleitende Phosphorylierung und die daran geknüpfte Spaltung der 6-Kohlenstoffkette. Darüber, daß dieser Spaltung der 6-Kohlenstoffkette eine Phosphorylierung vorangeht, ist man wohl seit Jahren einig. Unter den in glykolysierenden Systemen aufgefundenen Hexosephosphorsäureestern besitzt aber, soviel ich sehen kann, keiner solche Eigenschaften, daß er für ein Zwischenprodukt beim Abbau gehalten werden darf. Wenigstens gilt dies, wenn wir uns auf die Abbauvorgänge in der Hefe beschränken. Von dem tatsächlich als Zwischenprodukt funktionierenden Hexosephosphorsäureester muß doch zunächst gefordert werden, daß er mit genügend großer Geschwindigkeit vergärt (d. h. mindestens ebenso schnell wie die Glucose). Und dies ist bei den bis jetzt isolierten Estern eben nicht der Fall.

Die Hexose-di-phosphorsäure (Fructose-1,6-Diphosphorsäure) ist auch deswegen als notwendiges Zwischenprodukt unwahrscheinlich, weil sie sich während der ersten Phase der Gärung in so großen Mengen anhäuft, daß wir sogar von einer Parallelität zwischen CO_2-Entwicklung und Hexosediphosphorsäurebildung reden können. Dies kommt in der bekannten *Harden*schen Gleichung zum Ausdruck. Auch bezüglich des Kohlenhydratabbaues im Muskel ist eine gleichartige Parallelität zwischen Milchsäurebildung und Phosphorylierung in vielen Fällen von *Meyerhof* nachgewiesen worden. Es ist dies die sogenannte hälftige Teilung (Halbierung) des Zuckers. Einer Arbeit von *Meyerhof*[3]) entnehme ich folgende graphischen Darstellungen:

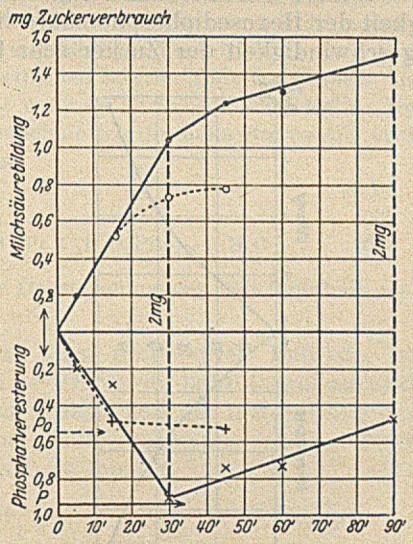


Abb. 7.

Umsatz von 2 mg Glucose durch Muskelextrakt mit Hefe-Aktivator.

●——●: Milchsäurebildung } mit vermehrter
×——×: Phosphatveresterung im Extrakt } Phosphatmenge.

(Gehalt: 0,736 mg P_2O_5 äquivalent 0,942 mg Zucker. Die vertikalen gestrichelten Linien entsprechen dem Umsatz der im ganzen vorhandenen 2 mg Glucose.)

○·····○: Milchsäurebildung } ohne Phosphatzusatz.
×·····×: Phosphatveresterung }

(Präformierter Gehalt P_2O_5: 0,356 mg, entsprechend 0,546 mg Zucker.)

P mit ausgezogenem Strich —➤ Phosphatgehalt des 1. Versuchs.
P_o ···➤ gestrichelt, Phosphatgehalt des 2. Versuchs. Die einzelnen Kurvenpunkte entsprechen Nr. 1 bis 8 der Tabelle VI.

[1]) *Embden, Deuticke* u. *Kraft*, Klin. Wchschr. **12**, 213 [1933].

[2]) *Nilsson*, Svensk Kem. Tidskr. **41**, 169 [1929]; K. Svenska Vetenskapsakademiens Arkiv f. Kemi **10 A**, Nr. 7 [1930]; Biochem. Ztschr. **258**, 198 [1933].

[3]) *Meyerhof*, Biochem. Ztschr. **183**, 176 [1927]. Die Bezifferung der Abbildungen im Original wird hier beibehalten.

Meyerhof bemerkt dazu: „Der symmetrische Verlauf von Veresterung und Milchsäurebildung ist hier deutlich zu sehen . . ." und ferner „Bei der Spaltung von Glucose und Fructose wird zunächst gleichzeitig mit dem

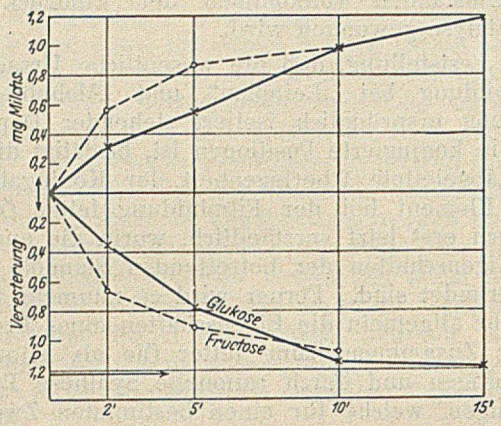


Abb. 11. Spaltung und Veresterung von Glucose und Fructose in den ersten Minuten nach Zugabe zum Extrakt (Milchsäure chemisch bestimmt). Die Veresterung verläuft fast genau symmetrisch zur Milchsäurebildung. Ausgezogene Linie: Glucose, gestrichelte: Fructose.

Entstehen der Milchsäure eine äquimolekulare Menge Phosphat verestert. Wenn auch ganz am Anfang die Proportion nicht immer streng erfüllt ist, ist sie in dem Zeitpunkt, wo bei Überschuß von Zucker das anorganische Phosphat verschwunden ist, fast stets genau 1 : 1. In diesem Augenblick fällt die vorher hohe und annähernd konstante Spaltungsgeschwindigkeit rasch ab und kommt auf einen niedrigen, für längere Zeit ziemlich konstanten Wert." Schließlich ist ja auch die Gärgeschwindigkeit der Hexosediphosphorsäure im Vergleich zu der Gärgeschwindigkeit der Zucker sehr klein.

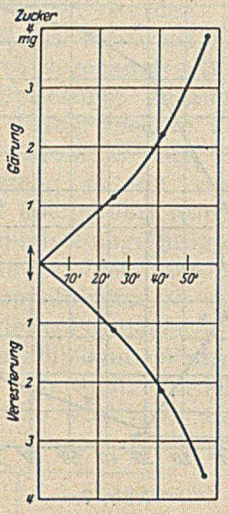


Abb. 18. Fructosegärung im Hefemazerationssaft zu Beginn der Phosphatperiode. Vergärung in mg Zucker (aus CO_2-Bildung bestimmt) nach oben, Veresterung (bestimmt durch Änderung des Phosphatgehalts) nach unten aufgetragen. Der Verlauf beider Kurven ist vollständig symmetrisch (Versuch 27. 10. 1926).

Als Zwischenprodukt ist dann eine Hexosemonophosphorsäure wahrscheinlicher. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Hexosemonophosphorsäure in das Abbauschema einzufügen. Die Hexosemonophosphorsäure von *Neuberg* (Fructo-furanose-6-Phosphorsäure) zeigt nun wiederum nach übereinstimmenden Angaben der verschiedenen Autoren eine nicht genügend große Gärgeschwindigkeit. Auch bezüglich der Gärgeschwindigkeit des *Robison*-Esters finden sowohl *Harden* und *Robison* als auch *Neuberg* und *Kobel*, daß dieser Ester nur zu einem geringen Teil mit erheblicher Geschwindigkeit vergärt. Der sogenannte *Robison*-Ester ist ja auch schließlich keine einheitliche Substanz, sondern besteht, soweit wir bis jetzt unterrichtet sind, aus wenigstens drei Komponenten.

Ein erhebliches Interesse beanspruchen in diesem Zusammenhang die Verhältnisse in Muskelsäften oder im Trockenmuskel. Glykogen wird dort glatt zu Milchsäure abgebaut. Die vergärbaren Hexosen dagegen erfordern für ihren Abbau noch einen in der Hefe vorhandenen Aktivator, den sogenannten *Meyerhof*-Aktivator oder, nach der gebräuchlichen Nomenklatur, die Hexokinase. Man muß hier wohl *Meyerhof*s Ansicht beistimmen, daß dieses in der Hefe vorkommende Agens die Fähigkeit besitzt, die normalen Hexosen in eine reaktionsfähige Form umzuwandeln. Diese besondere Form der Hexose stellt wahrscheinlich dieselbe Form dar, die bei der Spaltung des Glykogens durch die Muskelglykogenase intermediär entsteht.

In enger Beziehung zu diesem Problem stehen nun die Verhältnisse, die sich bei Betrachtung der isolierten Hexosemonophosphorsäurebildung zeigen. Diese isolierte Erscheinung habe ich dadurch realisiert, daß ich den Gärungsvorgang in geeigneter Weise teilweise aufgehoben habe, indem entweder die Co-Zymase entfernt oder die durch die Co-Zymase aktivierte Reaktion durch eine geeignete Vergiftung, z. B. mit NaF, ausgeschaltet wurde. Unter derartigen Verhältnissen findet eine Phosphorylierung statt, deren Größe zur Größe der Selbstgärung der benutzten Trockenhefe in Beziehung steht. Ein Zusatz von vergärbarem Zucker hat in diesem Falle keinen Einfluß. Wie ich gefunden habe, ist der unter diesen Bedingungen gebildete Ester mit der Hexosemonophosphorsäure nach *Robison* identisch.

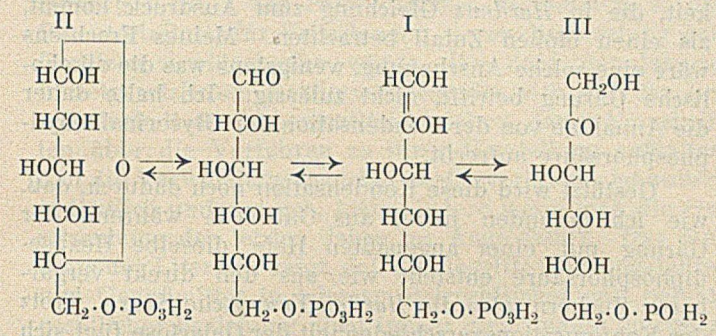
Bezüglich der entsprechenden Verhältnisse im Muskel habe ich gefunden, daß auch dort in vollkommener Abwesenheit von Co-Ferment eine Phosphorylierung stattfindet, die durch Zugabe von Co-Zymase unter Einhaltung der Versuchsbedingungen, Fluoridvergiftung, nicht gesteigert wird.

Zur Erklärung dieser Befunde habe ich folgende Deutung herangezogen: Die Verschiedenheiten, die zwischen Polysaccharidabbau und Hexosenabbau in der Hefe und im Muskel vorliegen, sind dadurch bedingt, daß die Polysaccharide bei ihrer Spaltung zu Hexose, einer Spaltung, die von den weiteren Abbaureaktionen unabhängig ist, fortdauernd die Veresterungsform der Hexose geben. Bei den Hexosen besteht dagegen zwischen dieser Veresterungsform und der normalen Hexose ein Gleichgewicht, das stark zugunsten der normalen Glucose verschoben ist. Die Veresterungsform der Hexose wird in diesem Falle nur in demselben Maße produziert, wie sie verbraucht wird. Bei Hemmung der weiteren Umsetzung der intermediär gebildeten Hexosemonophosphorsäure, sei es durch Abwesenheit von Co-Zymase oder durch eine spezifische Vergiftung, werden auch die ersten Reaktionen in dieser Reaktionskette nach dem Massenwirkungsgesetz verhindert. Bei dem Polysaccharidabbau dagegen wird unabhängig von dem weiteren Abbau die Veresterungsform der Hexose fortdauernd geliefert, und unter diesem Druck findet die Veresterung zu Hexosemonophosphorsäure auch unter aufgehobener Gärung statt.

Den hierbei nach vollendeter Reaktion isolierten *Robison*-Ester muß ich aber aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen als ein Stabilisierungsprodukt des wirklich intermediären Esters auffassen.

Als den primär gebildeten Ester betrachte ich den 6-Phosphorsäureester der Enolform.

Diese intermediäre Hexosemonophosphorsäure ist nun eine sehr labile Verbindung und hat deswegen das Bestreben, sich in eine stabilere Form umzuwandeln. Eine Umwandlung nach folgendem Schema ist mir wahrscheinlich:

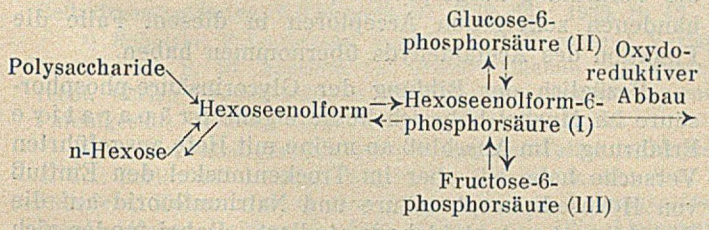


Eine Stabilisierung der intermediären Hexosemonophosphorsäure (I) ist, wie man sieht, sowohl in dieser Richtung ⟶ zu Fructose-6-phosphorsäure (III) als in jener ⟵ zu Glucose-6-phosphorsäure (II) möglich.

Die Stabilisierung der intermediären Hexosemonophosphorsäure führt also nach dieser Anschauung zu einer Mischung von einer Aldosemonophosphorsäure und einer Ketosemonophosphorsäure, einer Mischung also von demselben Typus, der durch den *Robison*-Ester und auch durch den *Embden*-Ester repräsentiert wird. Theoretisch ist aber auch eine Stabilisierung zu Mannosemonophosphorsäure denkbar, und ich habe deswegen eine Beimischung von Mannosemonophosphorsäure in dem *Robison*-Ester in Erwägung gezogen. Von Interesse ist nun, daß in letzter Zeit *Robison* tatsächlich in seinem Ester Mannosemonophosphorsäure aufgefunden hat.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich die Milchsäurebildung im Trockenmuskel oder in Muskelsäften aus den in Substanz gefaßten Hexosephosphorsäureestern ebenfalls durch diese Annahme von einer Umlagerung der Hexosemonophosphorsäuren ineinander erklären läßt. (Bei der Hexosediphosphorsäure also, nachdem zuerst das Phosphorsäureradikal in Stellung 1 abgespaltet worden ist.)

Auf Grund meiner experimentellen Ergebnisse komme ich also zu folgender Auffassung über die einleitenden Stadien bei dem glykolytischen Abbau der Hexosen und der Polysaccharide.



Wie ich schon erwähnt habe, gelangt man in der Reaktionskette bis zur Bildung der Hexosemonophosphorsäure ohne Mitwirkung eines Co-Ferments. Erst bei dem jetzt folgenden Abbau der intermediären Hexosemonophosphorsäure setzt die Co-Ferment-Wirkung ein. Der erste Schritt bei diesem Abbau besteht nun nach meiner Ansicht in der Aufspaltung der 6-Kohlenstoffkette.

Ausgedehnte Versuche führen zu dem Schluß, daß das Co-Ferment bei einer Reaktion oxydo-reduktiver Natur als notwendiger Aktivator beteiligt ist. Man findet diese Oxydo-reduktion in kohlehydratabbauenden Systemen, wie z. B. in der Hefe oder im Muskel. Der Donator ist aber nicht das Kohlehydrat selbst. Es muß zuerst vorbereitet werden. Aus meiner folgenden Darstellung wird sich ergeben, wie diese Vorbereitung zustande kommt. Die Art des Acceptors scheint bei dieser Reaktion nicht streng spezifisch zu sein. Bei meinen ersten Versuchen, gemeinsam mit Prof. *v. Euler*, habe ich als Acceptor Methylenblau benutzt. Aus verschiedenen Gründen zweckmäßiger erweist sich aber Acetaldehyd, und in Fortsetzung meiner Versuche habe ich deswegen Acetaldehyd als Acceptor verwendet. Die Reaktionsmischung ist sonst eine gewöhnliche Gärungsmischung mit oder ohne Co-Ferment und mit Zugabe von Hexosediphosphorsäure zur Aufhebung der Induktion.

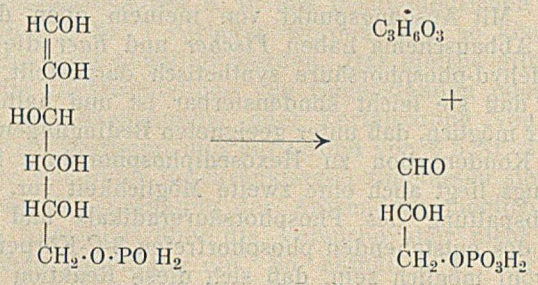
Es muß nun betont werden, daß es sich bei den jetzt zu erörternden Versuchen nicht um sekundäre Reaktionen handeln kann, etwa dadurch, daß das Co-Ferment den Abbauvorgang der Hexose in Schwung bringt, wobei die entstandenen Abbauprodukte als Donatoren wirken. Auch in solchen Fällen, wo die ganze Reaktionskette des Abbaues durch die spezifische Vergiftung zum Stillstand gebracht worden ist, wird nämlich durch Zugabe eines geeigneten Acceptors, z. B. Methylenblau oder Acetaldehyd, eine Reaktion hervorgerufen, deren Geschwindigkeit von derselben Größenordnung ist wie die Gärgeschwindigkeit in Abwesenheit von Gift. Der Acceptor wird während dieser Reaktion, und zwar unter Mitwirkung von Co-Ferment reduziert, Acetaldehyd z. B. zu Alkohol, und gleichzeitig tritt unter aufgehobener CO_2-Entwicklung eine starke Phosphorylierung und parallel damit eine Ausbildung von sauren Gruppen ein. Als wesentliches Reaktionsprodukt habe ich bei dieser Reaktion die Glycerinsäure-mono-phosphorsäure isoliert.

Die analysenreine Substanz erhielt ich durch Überführung der Glycerinsäure-mono-phosphorsäure in ihr wohlkristallisiertes Strychninsalz und häufiges Umkristallisieren. Aus dem so erhaltenen einheitlichen Strychninsalz wurde nach Abspaltung des Strychnins das neutrale Bariumsalz dargestellt. Meiner Dissertation 1930 entnehme ich die beim Bariumsalz erhaltenen Analysenergebnisse.

	% Ba	% P
Gefunden	49,9	7,57
Berechnet für $C_3H_4O_7PBa_{1,5} + H_2O$.	50,6	7,64

Es besteht Übereinstimmung etwa innerhalb der analytischen Fehlergrenze.

Die jetzt kurz mitgeteilten Befunde und sonstige Erfahrungen — ich werde bald darauf zurückkommen — gestatten den Schluß, daß die Aufspaltung der 6-Kohlenstoffkette bei dem normalen Abbau durch folgende Reaktion zustande kommt.



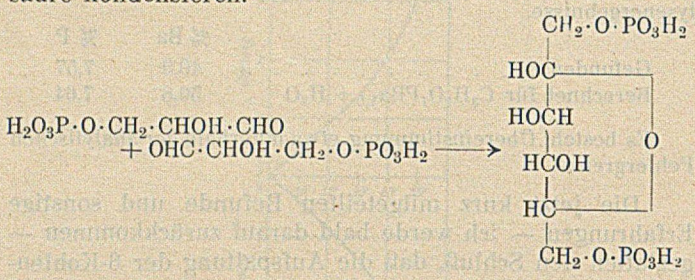
Die Reaktion ist also eine Oxydoreduktion, und nach meiner Auffassung spielt sich beim normalen Hexosenabbau unter Mitwirkung des Co-Ferments diese Oxydoreduktion ab.

Die Spaltung führt zur Bildung von erstens 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure und zweitens von einem phosphorfreien 3-C-Körper von der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$.

Von dieser Auffassung ausgehend wird jetzt die Bildung der Glycerinsäure-phosphorsäure verständlich. Die Gärung ist in diesem Falle durch die Einwirkung des Fluorids trotz Gegenwart von Co-Ferment vollkommen verhindert und zwar dadurch, daß die Spaltung des intermediären Esters nicht mehr fortschreiten kann. Die Zugabe des Acceptors Acetaldehyd ist nun gleichbedeutend mit der Einführung einer Abfangmethode. Es findet jetzt eine gemischte Oxydoreduktion statt, wobei der Acetaldehyd, wie ich experimentell nachgewiesen habe, quantitativ zu Alkohol reduziert wird. Statt 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure entsteht die entsprechende oxydierte Verbindung, die Glycerinsäure-phosphorsäure. Die Glycerinsäure-phosphorsäure ist also nach meiner Anschauung kein eigentliches Zwischenprodukt, sondern ein Abfangeprodukt; als wirkliches Zwischenprodukt tritt 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure auf.

Wir kehren jetzt wieder zum normalen Abbauprozeß zurück. Nach eingetretener Spaltung der 6-Kohlenstoffkette haben wir also teils eine phosphorhaltige 3-C-Verbindung vor uns, nämlich die 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure und teils einen phosphorfreien 3-C-Körper $C_3H_6O_3$. Die empirische Zusammensetzung dieses letzten Körpers ist also dieselbe wie die des hydratisierten Methylglyoxals. Wir sind somit zu der Schlüsselsubstanz angelangt, die die weiteren Abbaureaktionen in bekannter Weise bis zu Alkohol und Kohlensäure in der Hefe oder zu Milchsäure in der Muskulatur durchlaufen kann. Es soll aber nicht behauptet werden, daß das hydratisierte Methylglyoxal oder irgendein Isomeres desselben tatsächlich den aktiven 3-C-Körper darstellt. Ich ziehe vor, bis auf weiteres darüber gar keine Aussage zu machen und nenne die Verbindung $C_3H_6O_3$ schlechthin den aktiven 3-C-Körper, ohne irgendwelche Vermutungen bezüglich dessen Struktur zu äußern.

Betreffs der parallel mit diesem Körper auftretenden 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure habe ich die Annahme gemacht, daß sich je zwei Moleküle zu Hexosediphosphorsäure kondensieren.



Daß sich eine derartige Kondensation wohl denken läßt, zeigen Versuche aus dem vorigen Jahre von *Fischer* und *Baer*[4]). Mit Ausgangspunkt von meinem oben diskutierten Abbauschema haben *Fischer* und *Baer* die Glycerinaldehyd-phosphorsäure synthetisch dargestellt. Sie finden, daß sie leicht kondensierbar ist und halten es auch für möglich, daß unter geeigneten Bedingungen eine solche Kondensation zu Hexosediphosphorsäure führt. Allerdings liegt auch eine zweite Möglichkeit vor, nämlich Abspaltung des Phosphorsäureradikals und Vergärung des entstehenden phosphorfreien 3-C-Körpers. Es wird wohl möglich sein, daß sich diese Reaktion unter biologischen Bedingungen wirklich zum Teil abspielt. Diese Reaktion gibt aber keine Erklärung für die Entstehung der Hexosediphosphorsäure und sagt nichts aus über die sogenannte hälftige Teilung des Zuckers. Letztgenannte Erscheinung, also die Parallelität zwischen Phosphorylierung und Kohlensäurebildung in der Hefe bzw. Milchsäurebildung im Muskel, ist doch, wie ich schon betont habe, und besonders bei der Hefe, so ausgesprochen, daß sie formelmäßig gefaßt werden kann. Dies ist die bekannte *Harden*sche Gleichung, die die Parallelität zwischen CO_2-Entwicklung und Bildung von Hexosediphosphorsäure wiedergibt. Wenn man die Hexosediphosphorsäure als notwendige Durchgangsstufe betrachtet, muß man folgerichtig auch die Regelmäßigkeit, die in *Hardens* Gleichung zum Ausdruck kommt, als einen bloßen Zufall betrachten. Meines Erachtens wäre eine solche Anschauung, wenigstens was die alkoholische Gärung betrifft, nicht zulässig. Ich halte daher die Annahme von der Kondensation der Glycerinaldehyd-phosphorsäure aufrecht.

Gestützt wird diese Kondensation noch dadurch, daß, wie ich gefunden habe, aus Galactose während der Gärung mit einer angepaßten Hefe dieselbe Hexosediphosphorsäure entsteht wie aus den direkt vergärbaren Zuckern, also die *Harden-Young*sche Säure. Trotz der Konfigurationsverschiedenheit der Galactose fügt sich dieser Befund zwanglos dem hier diskutierten Schema ein[5]). Aus Galactose entsteht nämlich, nach der Betrachtungsweise, die ich benutzt habe, dieselbe Glycerinaldehydphosphorsäure wie aus den direkt vergärbaren Hexosen und somit auch dieselbe Hexosediphosphorsäure. Daß eine zweifache Veresterung des Galactosemoleküls zu der *Harden-Young*schen Säure führen könnte, ist dagegen unwahrscheinlich.

Wie ich jetzt schon mehrmals betont habe, kann ich also, was die alkoholische Gärung betrifft, die Hexosediphosphorsäure nicht als wahres Intermediärprodukt anerkennen. Ferner dürfte auch bei der Milchsäurebildung in der Muskulatur der Hexosenabbau bis zur Spaltung der 6-Kohlenstoffkette in derselben Weise verlaufen wie bei der alkoholischen Gärung. Es sei aber nicht geleugnet, daß im Muskel vielleicht mehrere Reaktionswege möglich sind.

Die Glycerinsäure-phosphorsäure, wie ich sie bei dem Hexosenabbau in der Hefe isoliert habe, muß als ein Abfangeprodukt, nicht als ein wirkliches Zwischenprodukt charakterisiert werden. Sie bildet sich unter gleichzeitiger Reduktion von Acetaldehyd, und ihre Bildung ist durch diese Acetaldehydreduktion bedingt. Auch ohne Zugabe von Acetaldehyd hat sich aber in der Trockenhefe die Bildung einer Substanz nachgewiesen, die wahrscheinlich mit der Glycerinsäure-phosphorsäure identisch ist. Ohne Zugabe von Acetaldehyd sind die Ausbeuten aber ungleich viel kleiner als in den Ansätzen mit Acetaldehyd. Ich habe die Vermutung ausgesprochen, daß die in der Hefe vorhandenen zelleigenen Acceptoren in diesem Falle die Funktion des Acetaldehyds übernommen haben.

Bezüglich der Bildung der Glycerinsäure-phosphorsäure im Muskel habe ich keine eigene p r ä p a r a t i v e Erfahrung. Im Anschluß an meine mit Hefe ausgeführten Versuche habe ich aber im Trockenmuskel den Einfluß von Hexosediphosphorsäure und Natriumfluorid auf die Reduktion des Acetaldehyds studiert. Dabei fanden sich Verhältnisse, die mit den bei der Acetaldehydreduktion in der Hefe eintretenden übereinstimmen. Deshalb sollte die Möglichkeit nicht abgelehnt werden, daß die Bildung der Glycerinsäure-phosphorsäure in der Muskulatur unter Mitwirkung von zelleigenen Acceptoren stattfindet. Außerdem muß wohl auch bei der fluoridvergifteten Muskulatur mit einer gewissen Übertragung von molekularem Sauerstoff gerechnet werden, was bei der Beurteilung der Ergebnisse ebenfalls berücksichtigt werden muß. [A. 64.]

[4]) *Fischer* u. *Baer*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 337 [1932].

[5]) *Nilsson*, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **10 A**, Nr. 7, S. 7 [1930].

Lebensmittelgesetzgebung und Patentrecht.[1]

(Eingeg. 8. August 1933.)

Von Oberreg.-Rat Dr. E. Merres, Berlin-Halensee, Mitglied des Reichsgesundheitsamts.

In Berührung treten Patentgesetz und Lebensmittelgesetz ganz besonders, wenn es sich um Erteilung von Patenten für die Herstellung von Lebensmitteln handelt. Denn § 1 Nr. 1 des Patentgesetzes verbietet u. a. die Patenterteilung für Erfindungen, deren Verwertung den Gesetzen zuwiderlaufen würde. Die Zahl der lebensmittelgesetzlichen Bestimmungen, die sich auf die Beschaffenheit der Lebensmittel beziehen, damit Vorschriften über die Verfahren zu ihrer Herstellung enthalten und die Verwendung mancher Stoffe verbieten, ist außerordentlich umfangreich, insbesondere wenn man die Gesetzgebung der letzten Jahre ins Auge faßt[2]). Das Studium der Literatur zeigt, daß die Begriffe Nahrungsmittel und Genußmittel in lebensmittelrechtlicher und patentrechtlicher Beziehung nicht immer gleichmäßig umrissen worden sind. Die vereinzelt in der Patentrechtsliteratur vertretene Auffassung[3]), daß es strittig sei, ob Nahrungs- und Genußmittel nur solche Gegenstände darstellen, die ihrer Natur nach für die Ernährung des Menschen dienen sollen, oder ob darunter auch Futtermittel für Tiere zu verstehen seien, hat allerdings in neuerer Zeit keine Anhänger mehr gefunden. Vielmehr hat sich die Ansicht durchgesetzt, daß Futtermittel keine Nahrungsmittel im Sinne des Patentgesetzes sind[4]). Nach dem Lebensmittelgesetz gehören Parfüms nicht zu den Genußmitteln[5]) dagegen aber Rauch-, Kau- und Schnupftabakerzeugnisse. In der Literatur des Patentrechts wird hingegen vielfach Parfüm zu den Genußmitteln, Tabak jedoch zu diesen nicht gerechnet[6]). Das geltende Lebensmittelgesetz indessen hat durch eindeutige Bestimmung in § 1 Abs. 2 klargestellt, daß Tabak den Lebensmitteln gleichsteht, und läßt nach der Begriffsumgrenzung für Lebensmittel keinen Zweifel, daß Parfüms nicht in die Gruppe der Genußmittel im Sinne des Lebensmittelgesetzes eingereiht sind. Soweit eine andere Auffassung vertreten worden ist[7]), muß sie als irrig bezeichnet werden. Berücksichtigt muß ferner werden, daß nach dem Lebensmittelgesetz alle Rohstoffe, Vor- und Zwischenerzeugnisse (wie Vieh, Getreide, rohe Kartoffeln, Brotteig) sowie Zusatzstoffe (wie Backhilfsmittel, Farben, Konservierungsmittel, Schönungsmittel, Essenzen) den Lebensmitteln eingegliedert sind (vgl. Begründung zum Entwurf des Lebensmittelgesetzes)[8]). Ob hinsichtlich der Anwendung des Patentgesetzes das gleiche gilt, erscheint nicht ganz sicher. Der Ausschluß der Parfüms aus der Gruppe der Genußmittel und die Gleichschaltung der Tabakerzeugnisse mit den Lebensmitteln ist im übrigen auch von Bedeutung für die Frage des Gebrauchsmusterschutzes. Denn während für Parfüms als Gebrauchsgegenstand ein solcher Schutz gewährt werden könnte, müßte er für Tabakerzeugnisse als Genußmittel verweigert werden, da Nahrungs- und Genußmittel nicht zu den Gebrauchsgegenständen im Sinne des Reichsgesetzes, betreffend den Schutz von Gebrauchsmustern vom 1. Juni 1891[9]), 7. Dezember 1923[10]) zählen[11]), wiewohl der Begriff „Gebrauchsgegenstände" im eben genannten Gesetz weiter geht als der Begriff „Gebrauchsgegenstände" des alten Nahrungsmittelgesetzes und der Begriff „Bedarfsgegenstände" des geltenden Lebensmittelgesetzes. Im Interesse der Rechtssicherheit ist eine Kongruenz der gleichlautenden Begriffe verschiedener Rechtsquellen wünschenswert. Bei der geschilderten Sachlage ist der Auffassung Raum zu geben, daß das Lebensmittelgesetz für die Umgrenzung des Begriffes Lebensmittel maßgebend sein muß.

Das allgemeine Lebensmittelgesetz gibt der Reichsregierung die Ermächtigung, Begriffsbestimmungen für die einzelnen Lebensmittel aufzustellen und Grundsätze darüber festzusetzen, unter welchen Voraussetzungen Lebensmittel als verdorben, nachgemacht oder verfälscht anzusehen sind. Damit können unter Umständen bestimmte Herstellungsverfahren oder die Verwendung bestimmter Rohstoffe als unzulässig erklärt werden. Es würde die Erteilung von Patenten für Verfahren, die im Widerspruch mit so erlassenen Vorschriften stehen, nicht möglich sein und der Fortschritt der Technik und Wirtschaft gehemmt werden. Dieser Erwägung zufolge ist durch § 51 des Milchgesetzes vom 31. Juli 1930[12]) § 5 Nr. 4 des Lebensmittelgesetzes dahin ergänzt worden, daß Versuche, die mit Genehmigung der zuständigen Behörde angestellt werden, nicht den auf Grund dieser Vorschriften getroffenen Bestimmungen unterliegen[13]). Zu beachten ist, daß sich die Ausnahmebestimmung über die im Versuche erzeugten Lebensmittel nur auf § 5 Nr. 4 des Lebensmittelgesetzes erstreckt, d. h. wenn Herstellungsverfahren z. B. aus gesundheitlichen Gründen nach § 5 Nr. 1 verboten worden sind, so können Versuche nicht bewilligt werden. Das gleiche gilt für Versuche zur Herstellung von Gegenständen oder Stoffen, die zur Nachahmung oder Verfälschung von Lebensmitteln bestimmt und auf Grund von § 5 Nr. 2 verboten oder nur unter Beschränkungen zugelassen sind. Durch diese Einschränkung der Anwendungsmöglichkeit büßt die Vorschrift über die Versuche aber nicht an praktischer Bedeutung ein. So enthält z. B. der Entwurf

---

[1]) Nach einem Vortrag auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie am 8. 6. 1933.

[2]) Vgl. Übersicht über die Gesetzgebung des Deutschen Reiches auf dem Gebiete des Verkehrs mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen, R.-Gesundh.-Bl. 1932, 691; 1933, H. 42.

[3]) *Robolski*, Patentgesetz, 3. Aufl., Carl Heymanns Verlag, Berlin 1908, S. 16, Anmerk. 15. *Müller*, Chemie und Patentrecht, Verlag Chemie 1928, S. 82. *Seligsohn*, Kommentar zum Patentgesetz, 6. Aufl., Verlag Gutentag, Berlin, S. 51.

[4]) *Lutter*, Patentgesetz, 9. Aufl., Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928, S. 16, Anmerk. b, Abs. 2 u. 3. *Stenglein*, Kommentar zu den Strafrechtlichen Nebengesetzen des Deutschen Reiches, 5. Aufl., Verlag von Otto Liebmann, Berlin 1928, Band 1, S. 6, Anmerk. 14, Nr. 2.

[5]) Vgl. *Holthöfer-Juckenack*, Lebensmittelgesetz, 2. Aufl., Band 1, Carl Heymanns Verlag, Berlin 1933, S. 38, Anmerk. 1. *Lebbin-Gießner*, Lebensmittelgesetz, Band 1, Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1924, S. 22, Anmerk. Abs. 3.

[6]) *Lutter*, a. a. O., S. 16, Anmerk. b, Abs. 3. *Müller*, Chemie und Patentrecht, a. a. O., S. 78. *Seligsohn*, Kommentar a. a. O., S. 49.

[7]) *Coermann*, Lebensmittelgesetz, Verlag von Emil Roth, Gießen, 1928, S. 3, Anmerk. 8. *Meyer-Finkelnburg*, Gesetz, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln usw., 2. Aufl., Verlag von Julius Springer, Berlin 1885, S. 13.

[8]) Reichstagsdrucksache, III. Wahlperiode 1924/26, Nr. 2704, S. 4.

[9]) Reichsgesetzbl., S. 290.

[10]) Reichsgesetzbl., II, S. 444.

[11]) Vgl. *Stenglein*, a. a. O., S. 60, Anmerk. 5, letzter Satz.

[12]) Reichsgesetzbl., I, S. 421.

[13]) Vgl. *Merres*, Eine wichtige Änderung des Lebensmittelgesetzes (Angew. Chem. 45, 44 [1932]; ferner ebenda 46, 133 [1933], GVE. 103).

einer Verordnung über Konservierungsmittel[14]) ein Verzeichnis der zugelassenen Konservierungsmittel für die einzelnen Lebensmittel unter Angabe der höchstzulässigen Gewichtsmenge des Konservierungsmittels. Nach dem Inkrafttreten der Verordnung würde die Anwendung eines neu erfundenen Konservierungsmittels für die Herstellung von Lebensmitteln verboten sein, und es könnte daher gemäß § 1 Nr. 1 des Patentgesetzes auch kein Patent erteilt werden. Einem Antrag auf Genehmigung von Versuchen im Sinne des § 5 Nr. 4 Abs. 2 des Lebensmittelgesetzes kann aber Folge gegeben werden. Es ist nicht etwa zu berücksichtigen, daß Bestimmungen über Konservierungsmittel in erster Linie aus gesundheitlichen Gründen erlassen sind und sich die Verordnung demzufolge auch auf § 5 Nr. 1 stützt, außerdem ein Verbot auch noch auf Grund von Nr. 2 dieses Paragraphen erfolgt ist. Der Antrag müßte damit begründet werden, daß die Anwendung des erfundenen neuen Konservierungsmittels zur Herstellung von Lebensmitteln verboten ist auf Grund einer Vorschrift, die sich auf § 5 Nr. 4 Abs. 1 des Lebensmittelgesetzes stützt, daß die Ausnahmebestimmung über die Versuche auf alle Festsetzungen Anwendung findet, die auf Grund von § 5 Nr. 4 Abs. 1 getroffen sind, was auch aus dem zuvor über § 5 Nr. 4 Gesagten hervorgeht. Denn in § 3 Abs. 5 der Konservierungsmittelverordnung heißt es: „Als verfälscht sind anzusehen und auch bei Kenntlichmachung vom Verkehr ausgeschlossen Lebensmittel, die den Vorschriften der Abs. 1 bis 3 zuwider mit Konservierungsmitteln behandelt worden sind." Das Verzeichnis der zugelassenen Konservierungsmittel ist aber als ein Teil des § 3 Abs. 1 erwähnter Verordnung anzusprechen. Auch die künftige neue Farbenverordnung wird eine Liste derjenigen Stoffe aufweisen, die als Lebensmittelfarben zulässig sind. Eine analoge Ausnahmebestimmung enthält das Weingesetz vom 25. Juli 1930[15]) in § 4 Abs. 4, wonach Versuche, die mit Genehmigung der zuständigen Behörde angestellt werden, nicht den Beschränkungen unterliegen, die in den Ausführungsbestimmungen über die Kellerbehandlung der Weine getroffen werden[16]). Auf die Herstellung von Apfelwein, Birnenwein, Getränken aus Beerenobst, Steinobst, Hagebutten, Schlehen, Rhabarberstengeln, Honig, ferner von Schaumwein, Wermutwein, Weinbrand bezieht sich die Ausnahmebestimmung aber nicht, was zur Folge hat, daß z. B. kein Verfahren zur Schönung von Obst- oder Beerenwein patentiert werden könnte, wenn andere Stoffe verwendet werden sollen, als sie in den Ausführungsbestimmungen zum Weingesetz benannt sind. In anderen Gesetzen und Verordnungen findet sich eine Ausnahmebestimmung der in Rede stehenden Art nicht. Auch ist die Frage zu verneinen, ob die Ausnahmebestimmung des allgemeinen Lebensmittelgesetzes auf Festsetzungen angewandt werden kann, die über Lebensmittel in anderen Gesetzen oder Verordnungen getroffen sind, wie im Gesetz, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897[17]), im Gesetz über das Branntweinmonopol vom 8. April 1922[18]), im Gesetz über den Verkehr mit Absinth. Dagegen findet die Bestimmung über die Versuche selbstverständlich Anwendung auf Festsetzungen, die in Abschnitt I der Ersten Verordnung zur Ausführung des Milchgesetzes[19]) getroffen sind, weil sie sich mit auf § 5 Nr. 4 des Lebensmittelgesetzes stützen[20]).

Lebensmittel gehören zu denjenigen Waren, die dem Reichsgesetz zum Schutze der Warenbezeichnungen vom 12. Mai 1894[21]) in der Fassung vom 7. Dezember 1923[22]) unterliegen. Eine Kollision kann sich ergeben aus den geschützten Warenbezeichnungen und den lebensmittelgesetzlichen Vorschriften über Angabe, Aufmachung und Kennzeichnung. Die geschützten Zeichen[23]) können Bildzeichen, Wortzeichen oder gemischte Zeichen sein, je nachdem sie aus einer oder mehreren Figuren, aus einem oder mehreren Wörtern oder aus einer Zusammenstellung von Figuren mit Buchstaben, Zahlen oder Wörtern bestehen. Die Wortzeichen können Phantasienamen sein. Die Ausführungsbestimmungen zum Lebensmittelgesetz können vorschreiben, daß außer dem Phantasienamen noch eine genaue Bezeichnung auf den Etiketten angegeben sein muß, so z. B. finden sich in der Verordnung über Obsterzeugnisse[24]) vom 15. Juli 1933 Bestimmungen darüber, daß Obstkonfitüren, Marmeladen, Obstsäfte, Obstsirupe, Obstgelee, Obstkraut als irreführend bezeichnet gelten, wenn sie mit Phantasienamen bezeichnet werden, sofern sie nicht zugleich die Bezeichnung der entsprechenden Obstkonfitüren- usw. -Sorte tragen. Es ist irrtümlich, daß, wie zuweilen geäußert worden ist, ein eingetragenes Wortzeichen von der Verpflichtung einer Angabe, die nach dem Lebensmittelrecht vorgeschrieben ist, entbindet. Bildzeichen sind Darstellungen von Gegenständen der verschiedensten Art, Menschen, Tiere, Häuser, Landschaften, Pflanzen. Solche Bildzeichen können oft in lebensmittelrechtlicher Hinsicht irreführende Aufmachungen darstellen, z. B. auf Packungen für Kunsthonig das Bild eines Imkers oder das Bild einer Linde mit Bienen[25]), das Etikett einer Flasche, die Kunstlimonade enthält, mit Abbildungen von Obstfrüchten, das Etikett einer Flasche mit künstlichem Mineralwasser, auf dem eine Landschaft abgebildet ist, die einen Kurort vortäuscht. Wenn derartige Bildzeichen in die bei dem Patentamt geführte Zeichenrolle eingetragen worden sind, so ist die Lebensmittelgesetzgebung autonom und kann gleichwohl die Verwendung solcher Bildzeichen als irreführende Aufmachungen verbieten. Nach dem Gesetz zum Schutze der Warenbezeichnungen können nicht nur der eigene Name oder die eigene Firma, sondern auch ein fremder Name oder eine fremde Firma eingetragen werden. Die Verordnung über die äußere Kennzeichnung von Lebensmitteln vom 29. September 1927/28. März 1928[26]) schreibt bei einer Anzahl von Lebensmitteln, wenn sie in Packungen oder Behältnissen an den Verbraucher abgegeben werden, u. a. vor, daß der Name oder die Firma desjenigen anzugeben ist, der das Lebensmittel hergestellt hat, oder wenn ein anderer die Ware in den Verkehr bringt, dieses anderen. Somit muß, wenn ein fremder Name oder eine fremde Firma als Warenzeichen eingetragen sind, dennoch bei den der Kennzeichnungspflicht unterliegenden Lebensmitteln außerdem der Hersteller oder derjenige, der die Ware in den Verkehr bringt, angegeben sein. [A. 84.]

[14]) Entwürfe zu Verordnungen über Lebensmittel und Bedarfsgegenstände, Heft 15: Entwurf einer Verordnung über Konservierungsmittel, Verlag von Julius Springer, Berlin 1932.

[15]) Reichsgesetzbl. I, S. 356.

[16]) Vgl. Angew. Chem. 46, 133 [1933], GVE. 103.

[17]) Reichsgesetzbl. S. 475.

[18]) Ebenda I, S. 405; mit Änderungen vom 21. Mai 1929, ebenda I, S. 99; vom 15. April 1930, ebenda I, S. 138; 20. April 1932, ebenda I, S. 181.

[19]) Ebenda I, S. 150.

[20]) Vgl. Angew. Chem. 46, 236 [1933], GVE. 104.

[21]) Reichsgesetzbl. S. 441.

[22]) Ebenda II, S. 437, 445.

[23]) Vgl. *Stenglein*, a. a. O., S. 209, Anmerk. 13 ff.

[24]) Reichsgesetzbl. I, S. 495.

[25]) Vgl. Verordnung über Kunsthonig vom 21. März 1930 (Reichsgesetzbl. I, S. 102), § 5, Nr. 7.

[26]) Reichsgesetzbl. I, S. 318/136.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Gesellschaft Erlangen.

Sitzung am Freitag, dem 7. Juli 1933, 18¼ Uhr, im großen Hörsaal des chemischen Instituts, Fahrstr. 17. Vorsitz: Herr M. Busch.

J. v. Braun, Frankfurt a. M.: „*Neues aus der Chemie der Naphthensäuren*[1]."

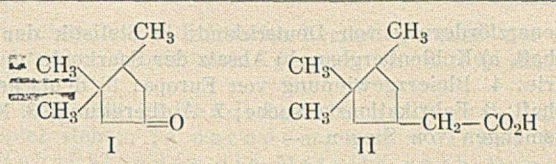
Die Naphthensäuren, deren Studium vom Vortr. vor mehreren Jahren in der Annahme in Angriff genommen worden ist, daß sie in nahen genetischen Beziehungen zu den Kohlenwasserstoffen des Erdöls stehen, bilden sich höchstwahrscheinlich nicht bei der alkalischen Raffination des Erdöls, sondern sind schon im Rohöl enthalten; sie stellen wohl durch Oxydation entstandene widerstandsfähige Bruchstücke großer Kohlenwasserstoffmoleküle dar und werden durch Destillation des Erdöls — im Gegensatz zu dessen N- und S-haltigen Bestandteilen — nicht wesentlich verändert[2]). Bezüglich der Zusammensetzung und Konstitution der Naphthensäuren war früher festgestellt worden, daß sie, abgesehen von den aus paraffinreichem Öl entstandenen, die durchweg monocyclisch sind, in den niederen Gliedern (C_6 und C_7) aliphatischer, in den mittleren Gliedern (C_8 bis C_{12}) monocyclischer, in den höheren Gliedern (C_{13} bis C_{23}) bicyclischer Art sind, und daß die Grenzen zwischen C_7 und C_8 und C_{12} und C_{13} scharf verlaufen. Sehr sorgfältige Untersuchungen haben neuerdings gezeigt, daß diese Grenzen etwas verwaschen sind, daß sich unter Säuren mit mehr als 7 C-Atomen in geringer Menge aliphatische, unter solchen mit mehr als 12 C-Atomen in geringer Menge monocyclische Glieder befinden. Die cyclischen enthalten alle nach früheren Feststellungen eine kürzere oder längere, am Ende carboxylierte Kette, die sich an einem einfachen oder Doppelring befindet, so daß die Konstitutionsermittelung sich erstens auf diese Kette und zweitens auf den Kern zu erstrecken hat. Bezüglich der carboxylhaltigen Kette hat sich zunächst in mehreren Fällen bei Säuren verschiedener Herkunft zeigen lassen, daß sie unverzweigt ist, die allgemeine Formel einer cyclischen Naphthensäure also durch den Ausdruck Ring—$(CH_2)_n$—CO_2H wiedergegeben ist, und daß n Werte annehmen kann, die bis 6 heraufsteigen, möglicherweise bei einzelnen Säuren noch höher sind. Man findet diese Zahl, indem man den Abbau einer Säure nach dem Schema

$$\text{Ring}(CH_2)_n\text{-}CO_2H \rightarrow \text{Ring}\,(CH_2)_n.NH_2 \rightarrow \text{Ring}\,(CH_2)_n.N(CH_2)_3OH \rightarrow \text{Ring}\,(CH_2)_{n-2}CH{=}CH_2 \rightarrow \text{Ring}\,(CH_2)_{n-2}.CHO \rightarrow \text{Ring}\,(CH_2)_{n-2}.CO_2H \qquad (I)$$

so oft wiederholt, bis an Stelle von I Abbaugleichung II tritt.

$$\text{Ring}.CH_2.CO_2H \rightarrow \text{Ring}.CH_2.NH_2 \rightarrow \text{Ring}\,CH_2.N(CH)_3OH \rightarrow \text{Ring}{=}CH_2 \rightarrow \text{Ringketon}. \qquad (II)$$

Eine wichtige Vereinfachung wurde in die Chemie der Naphthensäuren durch zwei Feststellungen hineingebracht. Es zeigte sich erstens, daß aus Ringketongemischen gleicher Zusammensetzung, die aus C-ärmeren und C-reicheren Säuren durch ein- bzw. zwei- oder dreimaligen Abbau gewonnen werden können, sich gleiche Individuen isolieren lassen, d. h. daß die Säuren im Verhältnis der Kettenhomologie zueinander stehen; und zweitens hat sich herausgestellt, daß aus gleich zusammengesetzten Säuren verschiedener Herkunft sich durch Abbau identische Ketone fassen lassen, woraus die Identität der Säuren selber folgt. Die Konstitution einer Säure ist gegeben, wenn die Länge der Kette und die Struktur des Abbauketons ermittelt sind. Das letztere ist bis jetzt restlos durchgeführt bei einem häufig erfaßten monocyclischen Keton $C_8H_{14}O$ (vgl. unten), noch nicht vollständig bei einem zweiten monocyclischen Keton $C_{10}H_{18}O$ und bei einem bicyclischen $C_{11}H_{18}O$. Die Isolierung einer einheitlichen Säure aus den stets vorliegenden Naphthensäuregemischen hat sich bis jetzt als undurchführbar erwiesen; auch die verschiedene Löslichkeit in flüssigem SO_2 führt nicht zum Ziel. Dieses Ziel kann aber auf synthetischem Wege mit einem Keton als Ausgangsmaterial erreicht werden: so führt z. B. die Anwendung der Methode von *Reformatzky* auf das oben erwähnte Keton $C_8H_{14}O$ (I) zu der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ (II):



die einen Bestandteil des natürlichen Säuregemisches $C_{10}H_{18}O_2$ bilden muß. In dem synthetischen Produkt liegt die erste völlig einheitliche Verbindung aus der Naphthensäuregruppe vor. —

Diskussion: Pummerer, Lange, Kroepelin, Weber und Vortr. Schluß der Sitzung 19¾ Uhr. Nachsitzung um 21 Uhr in der Biegelei.

[1]) Vgl. diese Ztschr. 45, 658 [1932].

[2]) Versuche des Vortr. und der Herren *v. Pilat* und *Reyman*, Liebigs Ann. 499, 76.

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., Berlin.

Hauptversammlung 1933 in Eisenach, 9. u. 10. September 1933.

Vorsitzender: Dr.-Ing. F. Warlimont, Direktor der Norddeutschen Affinerie, Hamburg.

Auszug aus dem Geschäftsbericht, erstattet von Gewerbeassesor a. D. Dr.-Ing. Karl Nugel.

Die Mitgliederzahl der Gesellschaft ist im vergangenen Jahre unter dem Druck der schwierigen wirtschaftlichen Lage des Metallerzbergbaus und der Metallhüttenindustrie um 66 auf 1265 Mitglieder zurückgegangen. Die von der Gesellschaft im Interesse ihrer Mitglieder ausgeübte Stellenvermittlung hat angesichts der schwierigen Lage in den ihr nahestehenden Industriezweigen bei weitem nicht allen Wünschen gerecht werden können. Auf Anregung verschiedener Fachgenossen wurde die Bildung einer Notgemeinschaft deutscher Berg- und Hüttenleute unterstützt. Diese Notgemeinschaft ist inzwischen in die Deutsche Arbeitsfront durch Anschluß an den Deutschen Technikerverband eingegliedert worden, innerhalb dessen sie eine besondere Gruppe für Berg- und Hüttenleute bildet. — Aus dem Hilfsfonds der Gesellschaft sind bisher 11 115 RM. an in Not geratene Mitglieder in der Regel in Form von unverzinslichen Darlehen gezahlt worden. — Die Vereinszeitschrift „Metall und Erz" hat trotz geringer Umfangsverringerung an Wert und Reichhaltigkeit des Inhalts nicht gelitten. —

Vorträge.

Prof. H. Madel, Freiberg (Sa.): *Über die Bedeutung der Aufbereitung für die Verwertung heimischer Rohstoffe.*"

Vortr. behandelt vor allem die Versorgung Deutschlands mit solchen Mineralien, die zu einem erheblichen Anteil aus dem Auslande eingeführt werden müssen. Dabei wird die Frage geprüft, ob und inwieweit die Möglichkeit besteht, durch Wiederaufnahme des Betriebes von Gruben den Anteil der Eigenproduktion Deutschlands an diesen Rohstoffen zu erhöhen. Bei den gegenwärtigen äußerst niedrigen Metallpreisen wird eine auch nur bescheidene Steigerung unserer heimischen Erzeugung an mineralischen Rohstoffen nur dann möglich sein, wenn in jedem einzelnen Falle die geologischen und technischen Fragen, wozu vor allem auch die Aufbereitung gehört, geklärt sind und wenn der Bergbau einen ausreichenden Schutz und eine besondere Förderung seitens der Regierung erhält. —

Dr. W. Henke, Siegen: „*Die Anwendung der Raumstatistik im Bergbau und in der Metallindustrie.*"

Durch die Übertragung der Erfahrungen in der räumlichen Darstellung von Gruben unter Zugrundelegung von Profilen auf die Statistik entstand die Methode der Raumstatistik. Durch die Anwendung der drei Dimensionen des Raumes ist eine bessere Möglichkeit gegeben, eine umfangreiche Statistik zu bearbeiten und verständlich zu machen. Jede Statistik über ein Wirtschaftsgebiet oder einen Arbeitsvorgang kann mit einem Gebirge verglichen werden, das scheinbar durch regellose Höhen und Täler aufgebaut ist. Wie man solche Gebirgszüge in der Geologie durch Profile, in die die verschiedenen Schichten eingetragen werden, erklärt und durch räumliche Darstellung leichter verständlich macht, so wird die perspektivische Wiedergabe der Querschnitte der einzelnen Faktoren erleichtert und übersichtlich dargestellt. Durch Vorführung folgender bisher angefertigter Raumstatistiken wird die Methode erklärt: 1. Eisenerzförderung von Europa;

2. Eisenerzförderung von Deutschland; 3. Statistik der Saarwirtschaft, a) Kohlenbergbau, b) Absatz der Saarkohle, c) Eisenindustrie; 4. Bleierzgewinnung von Europa; 5. deutsche Bleiwirtschaft; 6. Fabrikationsversuche; 7. Aufbereitung; 8. Niederschlagsmengen von Siegen. —

Landesgeologe Prof. W. E. Schmidt, Berlin-Halensee: *„Tektonik und Genesis des Rammelsberger Erzlagers."*

Durch die im Jahre 1932 durchgeführten Untersuchungen der Preußischen Geologischen Landesanstalt hat sich ergeben, daß das allein abbauwürdige Lagererz des alten und des neuen Lagers der Grube Rammelsberg auf Überschiebungsklüften diskordant und tektonisch-intrusiv in den Schichten der Wissenbacher Schiefer liegt, die neben Diabastuffen als unbauwürdigen, syngenetischen Erzhorizont die Erzbandschiefer enthalten. Der zum Teil erzführende Kniest ist das jüngste Schichtenglied der Grube und liegt im Kern einer überkippten Mulde. Die Schichtenfolge, in der das Lagererz steckt, ist nicht überkippt; von dem überkippten Gegenflügel der Mulde sind nur auf den oberen Streckensohlen Reste bekanntgeworden. Das auch zur Zeit der Wissenbacher Schiefer entstandene Lagererz ist durch tektonischen Druck plastischer als das Nebengestein geworden und ist auf Über- und Unterschiebungsklüften aus dem Muldentiefsten in höhere Teile des Gebirgskörpers gewandert und hier konzentriert worden.

Neue Teile des Lagererzes und die Fortsetzungen der bekannten sind daher nach dem Muldentiefsten hin aufzusuchen, und außerdem kann mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß auch der unvollständig bekannte überkippte Muldenflügel „druckaufbereitetes" Lagererz führt. —

Dozent Dr.-Ing. A. Götte, Clausthal: *„Metallverluste in der Aufbereitung und Möglichkeiten ihrer Vermeidung."*

Die Metall-Rohstoffbasis eines Betriebes ist durch den Inhalt der zugehörigen Lagerstätte gegeben. Der jeweilige Stand der Technik allgemein bestimmt die Größe des abbauwürdigen Teils dieses Vorkommens und setzt entsprechend den Betrag des vorhandenen Metallinhalts auf den der zu gewinnenden Metallmengen herab. Bis zur Verarbeitung des aus den Erzen dargestellten Metalls verursachen noch Bergbau, Aufbereitung und Hütte Verluste, die eine entsprechende Verringerung des abbauwürdigen auf den verwertbaren Metallinhalt bedeuten. — In vergrößertem Maßstab gilt dies für einen Betrieb Gesagte auch für ein ganzes Land und dessen Metall-Rohstoff-Grundlage.

In der Aufbereitung treten Metallverluste in allen Systemen der Sortierung auf, deren technische Ursachen sowohl in diesen Verfahren selbst wie auch in der voraufgegangenen oder in der nachfolgenden Behandlung der Erze liegen können; Aufschließung, Klassierung und gegebenenfalls auch Entwässerung bieten reichlich Möglichkeiten dazu. Bei genauer Untersuchung zeigt sich, daß technisch ohne Verschlechterung der Konzentrate manche Verluste vermeidbar, andere aber auch bisher kaum zu umgehen sind. Während in normalen Zeiten diese vorhandenen Möglichkeiten durch wirtschaftliche Überlegungen eingeengt werden können, verlieren derartige Bedenken unter außergewöhnlichen Verhältnissen oft erheblich an Bedeutung. Auf jeden Fall ist es notwendig, die technischen Möglichkeiten, die stets das Primäre darstellen, genau zu studieren, um nicht nur Mittel zu finden, die Verluste heutiger Betriebe zu verringern, sondern um gegebenenfalls auch diejenigen früherer oder künftiger Betriebe wieder hereinzuholen bzw. von vornherein möglichst auszuschalten. Die letzteren Hinweise betreffen in erster Linie die Ausbeutung alter Halden, Schlammteiche usw. einerseits, sowie diejenige von unter normalen Verhältnissen noch unbauwürdigen Vorkommen andererseits. —

Prof. Dr.-Ing. V. Tafel, Breslau: *„Die Metallverluste bei hüttenmännischen Prozessen."*

Vortr. gibt einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Entstehungsmöglichkeiten der Metallverluste: durch Verstäubung und Verzettelung, in Verkaufsprodukten, in Abgängen, insbesondere in Schlacken, und durch Verdampfung. Zum Schluß werden die Ergebnisse von Untersuchungen über die Verdampfungsursachen von Silber mitgeteilt, welche vielleicht geeignet sind, neue Erkenntnisse auf diesem besonders interessanten und wichtigen Gebiet zu bringen. —

Korreferat des Herrn Dipl.-Ing. H. Porzig, Harburg-Wilhelmsburg-N., zum gleichnamigen Vortrage des Herrn Prof. Dr.-Ing. V. Tafel, Breslau: *„Die Metallverluste bei hüttenmännischen Prozessen."*

Bei der Bekämpfung von Metallverlusten ist den Flugstaubrückgewinnungsanlagen eine besonders wichtige Rolle zugeteilt worden. Flugstaubkammern, Zyklone und Naßreinigungsanlagen kommen in metallurgischen Betrieben nur noch selten zur Verwendung. Die Entscheidung liegt bei elektrischen Gasreinigungsanlagen und Filteranlagen. Für nasse, säurehaltige und explosible Gase und Stäube ist die elektrische Gasreinigung das Gegebene. Dagegen zeigt sich in vielen anderen Fällen die höhere Wirtschaftlichkeit des Sackhauses infolge der großen Anlagekosten und des höheren Lohnaufwandes für die elektrische Gasreinigung.

Falls die Entscheidung zugunsten einer Filteranlage gefallen ist, erhebt sich die Frage, ob ein Sackhaus, in dem die Schläuche mit Hand zu schütteln sind, oder ob eine maschinell betriebene Anlage zu wählen ist. Bestimmend hierfür sind außer der Wirtschaftlichkeit die Gewährleistung eines sicheren Betriebes, die Platzfrage und die bequeme Abfuhr des lästigen und oft gesundheitsschädlichen Staubes.

Es wird weiter gezeigt, welche Lösung die Frage der Flugstaubrückgewinnung bei den Zinnwerken Wilhelmsburg gefunden hat. —

Prof. Dr. K. Endell, Berlin: *„Über den Einfluß der wichtigsten Schlackenbildner auf die Temperatur-Viscositätsbeziehungen der Mansfeldschlacke."* (Nach gemeinsamen Versuchen mit Dr.-Ing. W. Müllensiefen, Berlin, und Dr.-Ing. K. Wagenmann vom Zentrallabor. der Mansfeld-A.-G.)

Die ständig wachsende Bedeutung der Mansfelder Pflastersteine für den Straßenbau läßt es volkswirtschaftlich wichtig erscheinen, die Bedingungen ihrer Herstellung möglichst weitgehend zu erforschen.

Viscositätsmessungen an Mansfeldschlacken, bei denen die Hauptschlackenbildner bis zu 5% überhöht wurden, zeigten, daß bei der Gießtemperatur von rund 1300° die Viscosität der Schlacke durch Zusatz von Calcium-, Magnesium- und Kaliumoxyd erniedrigt, durch Silicium- und Aluminiumoxyd erhöht wird. Geringe Temperaturänderung beeinflußt die Viscosität bei der Gießtemperatur ebensowenig wie geringfügige Änderung in der chemischen Zusammensetzung. Erst unterhalb 1300° nimmt der Einfluß der Temperatur auf die Viscosität erheblich stärker zu als der der chemischen Zusammensetzung und ist namentlich bei tieferen Temperaturen, allerdings wahrscheinlich überlagert durch Kristallisation, sehr stark. —

Dr. W. Schopper, Hamburg: *„Das neue Edelmetallwerk der Bolidens Gruvaktiebolag auf Rönnskär."*

Die Grube Boliden der Bolidens Gruvaktiebolag in Nordschweden liefert goldhaltige Erze, aus denen im Jahre etwa 7000 kg Feingold ausgebracht werden, entsprechend etwa 1% der Weltgolderzeugung. Der Entwurf des auf Rönnskär neu errichteten Edelmetallwerkes stammt von der Norddeutschen Affinerie in Hamburg. Es arbeitet nach einem neuen Verfahren, welches gestattet, den Goldinhalt des in Boliden zur Verfügung stehenden Kupferelektrolysenschlammes in etwa einem Drittel der Zeit auszubringen, die nach bekannten Verfahren nötig wäre. Die Einrichtungen und die Anordnung des Edelmetallwerkes werden beschrieben und mit bekannten Anlagen verglichen. —

Dipl.-Ing. H. Wendeborn, Frankfurt a. M.: *„Über die physikalischen und thermischen Grundlagen der Sinterröstung."*

Die Ausführungen betreffen die Sinterröstung von Erzen auf Dwight-Lloyd-Apparaten oder Sinterpfannen.

Der Verlauf der Sinterröstung, oder allgemeiner gesagt, des Saugzug-Verblaseprozesses, wird weitgehend von physikalischen und thermischen Gesetzmäßigkeiten bestimmt, zu deren Untersuchung der Verfasser von Prof. Dr.-Ing. *Kohlmeyer* angeregt wurde.

Voraussetzung für die Durchführbarkeit des Saugzug-Verblaseprozesses ist eine gute Gasdurchlässigkeit der Beschickung, da die Luft, welche durch das Erzbett gesaugt wird, nicht nur — wie bisher angenommen wurde — als Verbrennungsluft, sondern auch als Wärmeüberträger innerhalb der Erzschicht fungiert. Hierdurch kann die im Verlauf des Pro-

zesses entstehende Wärme größtenteils für diesen selbst wieder nutzbar werden. In der Verblasebeschickung sollen die exothermen Reaktionen (Verbrennung) und ebenso die endothermen Vorgänge, wie Wasserverdampfung und Kalkzersetzung nur innerhalb einer begrenzten Zone stattfinden, deren Höhe einen Bruchteil der Beschickungshöhe ausmacht. Der hohe Wärmewirkungsgrad des Prozesses bedingt den geringen Brennstoffbedarf bei der Sinterung von oxydischen Erzen und auch von Zement, macht aber andererseits für die Röstung von sulfidischen Erzen, wie Pyrit, Blende, Bleiglanz, den Zuschlag von brennstofffreiem Gut, d. h. Rückgut, zum Roherz notwendig, um den Heizwert der Beschickung bis auf die zweckmäßige Grenze herabzusetzen.

Der Verlauf des Saugzugverblaseprozesses, insbesondere auch der thermische, wird an Hand von Diagrammen erläutert. —

Auszug aus der Ansprache des Vorsitzenden Dr.-Ing. F. Warlimont.

Welchen Anteil hat deutsche Arbeit an Deutschlands Metallversorgung. In den vergangenen Monaten war in Deutschland die Versuchung groß, mit Hilfe der Devisenpolitik Wirtschaftspolitik zu treiben mit dem Ziel, ausländische Roh- und Werkstoffe möglichst zugunsten deutscher vom deutschen Markt fernzuhalten. Inzwischen hat sich aber die Erkenntnis durchgesetzt, daß mit den scheinbar einfachen Begriffen „ausländischer Rohstoff" und „ausländischer Werkstoff" bzw. „deutscher Roh- und Werkstoff" nicht durchzukommen ist, wenn man lediglich nach dem in- oder ausländischen Ursprung geht. Deutschland hat seine Position weit in die Rohstoffveredelung hinein vorgeschoben, und in vielen Fällen erfolgt, wenn auch das Urerzeugnis aus ausländischem Boden kommt, doch die Veredlung bis zum verarbeitbaren Rohstoff und vollends dessen Überführung in die Form des Werkstoffes, d. h. in die für die Verarbeitung zum Fertigfabrikat notwendige Form, z. B. in die Form des Halbzeugs, in deutschen Arbeitsstätten.

Das gilt insbesondere für die Nichteisenmetalle. Die Gewinnung der Fertigmetalle geht letzten Endes auf zwei Quellen zurück, die Erze einerseits, die Altmetalle und Rückstände andererseits. Dazwischen liegt eine Vielfalt von Erscheinungsformen, die zum Teil ihrerseits wieder Ausgangspunkte für andere Fabrikationen außerhalb der Metallverhüttung, insbesondere für chemische Herstellungsprozesse sind. Durch zahlreiche Beispiele wird die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung und Herkunft der Rohstoffe, die wir durchweg als „Nichteisenmetalle" bezeichnen, belegt.

Das Wesentliche ist nun nicht, ob von dem einen Metall ein größerer, von dem anderen ein kleinerer Prozentsatz als fertiger Rohstoff aus dem Ausland eingeführt werden muß, sondern vielmehr, ob und wieviel deutsche Arbeit in den Metallmengen steckt, die als Rohmaterial einer früheren oder späteren Stufe noch deutsche Werke durchlaufen, ehe fertiges Metall daraus wird. Tatsächlich hängen große Werte an deutscher Arbeit davon ab, auf welcher Stufe des Rohzustandes die Metalle nach Deutschland hereinkommen. Auf Basis der durchschnittlichen Londoner Metallnotierungen vom 1. Halbjahr 1933 in Goldpfund bewegt sich z. B. der wertmäßige Anteil deutscher Arbeit an der Herstellung von Elektrolytkupfer je nach der Art des Rohmaterials, das eingeführt und umgearbeitet wird, zwischen 25 und 75%.

Bei der Einfuhr und Umarbeitung zu Hüttenweichblei beträgt der wertmäßige Anteil deutscher Arbeit rd. 47%, bei der Umarbeitung von Zinkkonzentraten zu Hüttenrohzink rd. 52%, bei der Gewinnung von Standardzinn aus ausländischen Zinnkonzentraten 11%, aus importierten Altmetallen und Rückständen bis zu 50%. Bei der Aluminiumerzeugung entfallen 95% auf deutsche Arbeit. Hinzu kommen noch beträchtliche Werte aus der Nebenproduktegewinnung.

Ein Beispiel aus der deutschen Hüttenpraxis belegt, wie sich alle diese Faktoren zusammen auswirken: Bei den Erzeugnissen, welche die Norddeutsche Affinerie im 1. Halbjahr 1933 aus eingeführten Rohstoffen herstellte, machte der Anteil der deutschen Arbeit nicht weniger als 43½% des Endwertes aus.

Es sind also außerordentliche Werte, die auf dem Spiel stehen, je nachdem, auf welcher Stufe des Rohzustandes die Metalle nach Deutschland hereinkommen. Um diese Werte wird zunächst einmal die deutsche Devisenbilanz erleichtert gegenüber den Beträgen, die nötig wären, wenn man die Metalle gleich in verarbeitungsfähigem Zustande einführen müßte. Hinzukommen die Devisenwerte, die durch Wiederausfuhr vor allem der aus den Rohstoffen gewonnenen Nebenprodukte hereingebracht werden. Nur nebenbei wird die Frage gestreift, wie weit überhaupt die Versorgung Deutschlands mit metallischen Rohstoffen aus dem Ausland letzten Endes eine Devisenbelastung darstellt. Es wird festgestellt, daß der Devisenaufwand für Erze und Metalle insgesamt bei weitem wieder aufgewogen wird durch die devisenschaffende Ausfuhr von Erzeugnissen der nächsten Stufen der Metallverarbeitung.

Zusammenfassend kommt Vortr. zu folgendem Schluß: Es ist in jeder Hinsicht devisenwirtschaftlich von außerordentlicher Wichtigkeit, daß die deutschen Hütten und Raffinerien sich ihre Stellung in der Verarbeitung ausländischen Rohmaterials zu für die Weiterverarbeitung geeignetem Rohmetall wahren und sie womöglich noch erweitern. Es bedarf an sich gar keiner grundsätzlichen Umstellung der deutschen Rohstoffpolitik auf dem Gebiet der Nichteisenmetalle, um sicherzustellen, daß deutsche Arbeitsstätten möglichst weitgehend in die Versorgung Deutschlands mit Fertigmetallen eingeschaltet werden; vielmehr ist dieser Einschaltungsprozeß schon in freier Entwicklung sehr weit gediehen. Es muß nur vermieden werden, daß ein Fortfahren in dieser Richtung durch irgendwelche Maßnahmen devisenpolitischer Art erschwert wird. Das Rohmaterial für die Hütten ist bei dem niedrigen Preis der Fertigmetalle teilweise so knapp und infolgedessen so stark umstritten, daß alles getan werden muß, um es den deutschen Hütten zu ermöglichen, den ganzen Vorteil ihres hohen technischen Könnens in diesem Wettbewerb einzusetzen.

Deutschland kann natürlich nicht ganz auf jeden Bezug von Fertigmetall verzichten. Der Metallhandel muß mit gewissen Mengen fertiger Metalle einspringen können, um plötzliche größere Schwankungen in Angebot und Nachfrage ausgleichen zu können. Aber daneben bleibt noch genügend Raum, um deutsche Hüttenarbeit in die Metallversorgung einzuschalten. Diesen Raum auszufüllen, oder aber, wenn das in dem schweren internationalen, insbesondere durch Währungsentwertung verschärften Konkurrenzkampf nicht möglich sein sollte, mindestens den bisherigen Lebensraum der deutschen Metallhütten zu sichern, sollte eins der vornehmsten Ziele einer die deutschen Gesamtinteressen abwägenden Wirtschaftspolitik sein. —

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Nordwestdeutsche Chemiedozenten.

Herbsttagung in Köln vom 20. bis 22. Oktober 1933 im Gebäude der Universität, Claudiusstr. 1.

P. Pfeiffer, Bonn: *„Neuere Ergebnisse der Brasilin- und Hämatoxylinforschung."* — W. Dilthey, Bonn: *„Zur Kenntnis aromatischer Fünfringketone."* — R. Wizinger, Bonn: *„Der Mechanismus der Kupplung mit Diazoniumsalzen."* — K. Klusius, Göttingen: *„Regelmäßigkeiten bei dem durch Halogene katalysierten thermischen Zerfall aliphatischer Äther, nach Versuchen von G. Gaede."* — H. Albers, Hamburg: *„Über die Zwischenverbindungen bei der asymmetrischen Synthese des Mandelsäurenitrils mit Hilfe von Emulsin."* — L. Dede, Bad Nauheim: *„Zur Kenntnis der optisch stark drehenden komplexen Metallweinsäuren."* — E. Wedekind, Hann.-Münden und Göttingen: *„Neue Holztrennungsmethoden und der Farbstoff des Ebenholzes."* — G. Jander, Göttingen: *„Das Verhalten, die Aggregation und Hydrosolbildung fettsaurer Alkalisalze (Seifen) in wäßrigen Lösungen verschiedener Konzen-*

tration." — G. Schiemann und S. Kühne, Hannover: „*Zur Kenntnis der Nitrocellulosen.*" — E. Fernholz, Göttingen: „*Verwandtschaft zwischen tierischen und pflanzlichen Sterinen?*" — R. Tschesche, Göttingen: „*Zur Kenntnis der pflanzlichen Herzgifte.*" — F. Reinartz, Aachen: „*Neuere Arbeiten über die Pharmakologie des Camphers und seiner Derivate.*" — W. Biltz, Hannover: „*Über Oxyde und Chloride des Rheniums.*" — W. Geilmann, Hannover: „*Die analytische Chemie des Rheniums.*" — A. von Antropoff, Bonn: „*Über die Adsorption von Stickstoff an aktive Kohle bei hohen Drucken.*" — A. von Antropoff, Bonn: „*Mitteilungen über den Stand der Versuche zur Gewinnung von Edelgasverbindungen.*" — A. Benrath, Aachen: „*Mischkristalle in der Vitriolreihe.*" — W. Schröder, Aachen: „*Über ternäre Systeme Cerium-3-sulfat—Alkalisulfat—Wasser.*" — H. Remy, Hamburg: „*Die Zustandsdiagramme der Systeme MgF_2—KF und MgF_2—RbF.*" — H. U. von Vogel, Hannover: „*Bau und Verwendung eines neuen Hochtemperaturcalorimeters.*" — A. Eucken, Göttingen: „*Die innere Rotationswärme des Äthans (nach Versuchen von K. Weigert).*" — E. Bartholomé, Göttingen: „*Die Natur der Atomverkettung in Halogenwasserstoffen auf Grund von Intensitätsmessungen der ultraroten Absorption.*" — B. Brüll, Göttingen: „*Solvate des Jods im Gaszustand.*" — E. Hertel, Bonn: „*Welche Beziehungen und Wechselwirkungen bestehen zwischen Molekülbau und strukturellem Feinbau der Kristallgitter organischer Verbindungen?*" — R. Fricke, Greifswald: „*Über Wärmeinhalt, Teilchendimensionen und Gitterdurchbildung aktiver Berylliumoxyde.*" — E. Jantzen, Hamburg: „*Die fraktionierte Verteilung als Trennungsverfahren in Reihen saurer, neutraler oder basischer Stoffe.*" — J. N. Frers, Hamburg: „*Chemische Leiter und Kristalldetektoren.*"

Tagung der Mittel- und Ostdeutschen Chemiedozenten.

Breslau, den 20. bis 21. Oktober 1933, im anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule.

Freitag, den 20. Oktober, 19 Uhr: Prof. Dr. O. Ruff, Breslau: „*Neues aus dem Gebiete der Fluorchemie*" (Experimentalvortrag). — Prof. Dr. Suhrmann, Breslau: „*Versuche über das Verhalten der Materie bei tiefen Temperaturen*" (Experimentalvortrag). —

Sonnabend, den 21. Oktober: Priv.-Doz. Dr. H. Carlsohn, Leipzig: „*Über die Salze des positiv einwertigen Jods.*" — Prof. Dr. Helferich, Leipzig: „*Zur Spezifität des Emulsins.*" — Prof. Dr. Hein, Leipzig: „*Komplexchemische Studien.*" — Dr. H. Sachse, Leipzig: „*Magnetische Eigenschaften von Ferro-Ferrihydroxydgemischen.*" — Prof. Dr. H. Menzel, Dresden: „*Neues von der Borsäure und von Borax.*" — Dr.-Ing. E. Gruner, Dresden: „*Adsorption von Flüssigkeiten an Kaoline und Tone im Zusammenhang mit den Erscheinungen der Plastizität.*" — Priv.-Doz. Dr. R. Scholder, Halle: 1. „*Über Chromite.*" 2. *Über die Einwirkung von Hypersulfit auf Nickel- und Kobaltsalze.*" — Prof. Dr. H. Brintzinger, Jena: „*Ein katalytisches Verfahren zur Abwasserreinigung.*" — Priv.-Doz. Dr. H. Schumacher, Berlin: „*Spektrum und thermischer Zerfall von Fluoroxyd.*" — Prof. Dr. Bodenstein, Berlin: „*Einige Beobachtungen über die Reaktion $H_2 + F_2$.*" — Priv.-Doz. Dr. R. Höltje, Danzig: „*Die Löslichkeit von gefälltem Kupfersulfid in Natriumpolysulfid*" (nach Versuchen von J. Beckert). — Priv.-Doz. Dr. Haraldsen, Danzig: „*Das System Rhenium/Phosphor.*" — Prof. Dr. Klemm, Danzig: „*Magnetochemisches über die Konstitution der höheren Chromsäuren.*" — Prof. Dr. Kurt Brass, Prag: „*Über Molekülverbindungen substituierter Anthrachinone mit Metallsalzen.*" — Prof. Dr. Hüttig, Prag: „*Über die Bildung neuer Kristallkeime bei der Entwässerung von $CuSO_4 5H_2O$*" (nach Versuchen von Skramovsky u. R. Forster). — Priv.-Doz. Dr. Lauer, Prag: „*Die Reaktionsfähigkeit der orthodisubstituierten Benzole.*" — Prof. Dr. L. Anschütz, Brünn: „*Weitere Versuche zum Valenzproblem des fünfwertigen Phosphoratoms.*" — Prof. Dr. A. Lissner, Brünn: „*Über die Carbide in technischen Fe-Ce-C-Legierungen.*" — Prof. Dr. A. Kurtenacker, Brünn: „*Eigenartige Säurewirkungen.*" — Prof. Dr. Ernst Koenigs, Breslau: „*Über einige baktericid wirksame Pyridinderivate*" (Vortrag nur bei Bedarf). — Prof. Dr. Straus, Breslau: „*Über Halogenderivate des Indens und Cyclohexadiens.*" — Priv.-Doz. Dr. Hartmann, Breslau: „*Über die Elektrolyse von Molybdänsäure-Phosphatschmelzen.*" — Dr. J. Fischer, Breslau: „*Über die Dampfdrucke hochsiedender Metalle.*" — Priv.-Doz. Dr. Slotta, Breslau: „*Über einige Alkaloide vom Isochinolintyp.*" — Priv.-Doz. Dr. Kröger, Breslau: „*Über die Wirksamkeit der Alkalicarbonate als Katalysatoren des Wassergasprozesses.*" — Priv.-Doz. Dr. Ebert, Breslau: „*Über Strukturermittlungen auf geometrischer Grundlage.*" — Prof. Dr. Suhrmann, Breslau: „*Elektronenbeugungsversuche über die Natur der Sperrschicht bei Trockengleichrichtern*" (nach gemeinsamen Versuchen mit H. Haiduk). — Priv.-Doz. Dr. Voß, Breslau: „*Zur Buchererschen Sulfitreaktion.*"

Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik.

22. Verbandsversammlung am 24. und 25. Oktober 1933 in Essen.

Prof. Dr. Körber, Düsseldorf: „*Werkstoffprüfung und Erfahrung*" (30 min). — Dr. Mailänder, Essen: „*Die neueren Ergebnisse der Werkstoffprüfung und ihre Anwendbarkeit*" (40 min). — Prof. Dr. Siebel, Stuttgart: „*Der dreiachsige Spannungszustand*" (20 min). — Prof. Dr. Glocker, Stuttgart: „*Über die Auswirkung der Röntgenstrahlenuntersuchung auf die Entwicklung der Metallkunde.*" — Dr. Berthold, Berlin: „*Anwendung und Hilfsmittel der technischen Röntgendurchstrahlung.*" — Prof. Dr. Wever, Düsseldorf: „*Über die Anwendung von Röntgenfeinstrukturuntersuchungen bei technischen Aufgaben.*"

Deutsche Kautschuk-Gesellschaft.

VI. Hauptversammlung am 27. und 28. Oktober 1933 in Berlin.

Beginn der Vorträge: Sonnabend, den 28. Oktober 1933, 9½ Uhr, im Haus der Technik, Berlin, Friedrichstraße 110/112.

M. J. Mohr, Frankfurt a. M.: „*Regel- und Kontrollinstrumente in der Gummi- und Kabelindustrie und Vulkanisation nach Druck und Temperatur.*" — A. H. Smith, London: „*Thiokol, ein neuartiger, kautschukähnlicher, gegen Lösungsmittel und Öle widerstandsfähiger Stoff.*" — Dr. A. Nielsen, Hamburg: „*Chlorkautschuk.*" — Dr. Fr. Evers, Berlin-Siemensstadt: „*Die Quellung von Latex.*"

Schlesische Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure.

3. Mitgliederversammlung 1933 am Sonnabend, dem 14. Oktober 1933, pünktlich 17 Uhr, im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Breslau.

Zu der Versammlung ist der Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien des Vereins deutscher Chemiker eingeladen.

Tagesordnung: 1. Vereinsnachrichten. — 2. Verschiedenes. — 3. Dr. Klosse: „*Die Unfallversicherung.*" — 4. Oberingenieur Kruse, Didierwerke: „*Aus der Praxis säurefester Steinauskleidungen.*"

NEUE BÜCHER

Qualitative chemische Analyse anorganischer Gemenge mit einfachsten Hilfsmitteln. Von Prof. Dr. Georg Vortmann †. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W 35 (1933). Preis geh. RM. 3,60.

Die vorliegende Anleitung zur qualitativen Analyse stammt aus dem Nachlaß *Vortmanns*. Die Drucklegung hat *M. Nießner* besorgt. Der Wert der 60 Seiten umfassenden Schrift ist vor allem darin zu erblicken, daß sie Verfahren enthält, die auch auf Reisen oder im Gelände eine qualitative Analyse ohne weiteres ermöglichen. Vor allen Dingen werden deshalb Lötrohrreaktionen herangezogen, für die der Verfasser einige neue vereinfachte Geräte beschreibt. Den Hauptteil des Buches nehmen die Reaktionen der einzelnen Elemente ein. Es folgt dann ein im wesentlichen für die Untersuchung fester Stoffe bestimmter Gang, der für die Kationen darauf beruht, daß zunächst mit Soda und Schwefel oder Natriumthiosulfat geschmolzen wird, worauf die Schmelze auf an sich bekannten Wegen zerlegt wird. Auf Alkalien und Anionen wird in

Sondergängen geprüft. Das Buch, das auf mit großer Liebe und Sorgfalt angestellten eigenen Versuchen des Verfassers beruht, wird in manchen Fällen die Vornahme qualitativer Analysen wesentlich erleichtern. *L. Fresenius.* [BB. 140.]

Einfache Versuche auf dem Gebiet der organischen Chemie. Von A. F. Holleman, vierte Auflage von Friedrich Richter. Verlag Walter de Gruyter, Berlin u. Leipzig 1933. Preis geb. RM. 2,80.

Das Erscheinen der ersten Auflage des *Hollemanschen* Werkchens im Jahre 1906 hatte die am organisch-chemischen Unterricht interessierten Kreise mit großer Befriedigung erfüllt: denn das Buch gab allen, die nicht speziell Chemie studieren, insbesondere also Lehramtskandidaten, die Möglichkeit, nach klaren Vorschriften leicht ausführbare Versuche auf dem ganzen Gebiet der organischen Chemie anzustellen. In der seither vergangenen Zeit hat sich denn das Buch auch ausgezeichnet bewährt und ist allmählich wohl an den meisten unserer Hochschulen in Gebrauch genommen worden. Die Anlage und die Auswahl der Präparate waren von Anfang an so ausgezeichnet, daß bei den späteren Auflagen — wollte man den Umfang nicht anschwellen lassen — nur geringe Änderungen zu berücksichtigen waren. So ist auch die vierte, im Text nur um fünf Seiten gegenüber der ersten längere Auflage mit ihr bis auf einige wenige, den Fortschritten der organischen Chemie angepaßte Versuche konform. Dem ausgezeichneten Buch ist nach wie vor weite Verbreitung zu wünschen. *J. v. Braun.* [BB. 138.]

Die Gerbstoffe und Gerbmittel. Von Dr.-Ing. H. Gnamm, Stuttgart. Zweite, neubearbeitete und ergänzte Auflage. 486 Seiten und 18 Abbildungen. Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. Julius Schmidt, XII. Band. Wissenschaftl. Verlags-G. m. b. H., Stuttgart 1933. Preis brosch. RM. 27,—, geb. RM. 29,50.

Der weitaus überwiegende Teil des Buches ist dem 303 Seiten starken 1. Kapitel, „Die pflanzlichen Gerbmittel", ihrer Beschreibung, Erkennung, analytischen Auswertung und Beurteilung gewidmet. Die folgenden Abschnitte, nämlich „Die anorganischen Gerbstoffe und Gerbmittel" und „Die organischen nichtpflanzlichen Gerbmittel", umfassen dagegen insgesamt nur 159 Seiten. Das Werk, dessen zweite Auflage neun Jahre nach der ersten erfolgt, ist nicht nur auf den allerneuesten Stand ergänzt, sondern auch weitgehend umgestaltet worden. Durch kritische Würdigung der gebotenen Literatur, insbesondere auf dem Gebiete der pflanzlichen Gerbmittel, ist für dieses Gebiet ein Lehr- und Nachschlagebuch von außerordentlichem Wert entstanden, für das man dem in einer großen Gerberei tätigen Praktiker *Gnamm* dankbar sein muß. Es dürfte allgemeines Interesse besitzen, daß hier von einer kritischen und neutralen Seite die Bedeutung der synthetischen Gerbstoffe für die Praxis betont, ja ihr endgültiger Sieg über die natürlichen Produkte in der Zukunft als wahrscheinlich vorausgesagt wird. Das Buch ist trotz seines stark analytischen Einschlages wegen seiner flüssigen und klaren Darstellung angenehm zu lesen, mit einem ausgezeichneten Register versehen und vom Verlage vorzüglich ausgestattet. *O. Gerngroß.* [BB. 141.]

Tabellen zur Berechnung von Kalianalysen. Von Dr. R. Ehrhardt. 2. Auflage. 61 Seiten. Verlag W. Knapp, Halle a. d. S. Preis brosch. RM. 2,80, geb. RM. 3,90.

Das Taschenbuch enthält fünf Tabellen, von denen die Tabellen I—IV für eine Einwaage von 1 g Substanz berechnet sind. Tabelle I gestattet, die dem gefundenen Kaliumplatinchlorid oder Kaliumchlorat entsprechenden Prozente Kaliumchlorid, -oxyd, -sulfat, -bicarbonat und -nitrat abzulesen. Tabelle II gibt für verbrauchte Kubikzentimeter n-NaOH die zugehörigen Prozente Magnesiumoxyd, -chlorid, -sulfat und -carbonat an. Aus Tabelle III ersieht man den Prozentgehalt an Chlor, Kalium-, Natrium- und Magnesiumchlorid nach dem Titrieren mit $AgNO_3$. Tabelle IV gibt die Mengen Schwefeltrioxyd, Magnesium-, Kalium-, Calcium- und Natriumsulfat entsprechend dem gef. $BaSO_4$ an. Schließlich können mit Hilfe der Tabelle V Prozente Calciumsulfat und -carbonat aus Prozenten Calciumoxyd ermittelt werden.

Die Tabellen bringen namentlich bei Serienanalysen eine erhebliche Zeitersparnis. Das Tabellenheft ist sehr handlich und übersichtlich, doch wäre ein etwas festerer Einband erwünscht, denn bei häufigem Gebrauch dürfte sich das Heftchen rasch in einzelne Blätter auflösen. *E. Lehmann.* [BB. 110.]

Angelus Sala, seine wissenschaftliche Bedeutung als Chemiker im XVII. Jahrhundert. Von Priv.-Doz. Robert Capobus. Mit Porträt und Faksimile. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1933. Preis RM. 3,—.

Angelus Sala war der Leibarzt des Herzogs Joh. Albrecht von Mecklenburg-Güstrow. Was wir von diesem Arzt, der zugleich ein tüchtiger Chemiker war, wissen, beschränkt sich im wesentlichen auf die Angaben von *Gmelin* und *Kopp*. Die vorliegende Schrift, auf Quellenforschung in Archiven gegründet, will das bis jetzt bekannte, dürftige und z. T. fehlerhafte biographische Material ergänzen und zugleich mit der Lebensbeschreibung von Sala auch einen kultur- und wissenschaftsgeschichtlich bedeutsamen Ausschnitt aus der Zeit der ausgehenden iatrochemischen Geschichtsperiode geben. Dieses Ziel ist erreicht worden. Man erfährt, daß Sala in dem Streit Paracelsus contra Galenus eine selbständige Meinung vertrat, nämlich die, in allen chemischen und medizinischen Fragen nur das Experiment entscheiden zu lassen. Folgerichtig war er daher auch ein Gegner des Glaubens an eine Universalmedizin und an die Umwandlung der Elemente. Bei seinen experimentellen Arbeiten hatte er manche schönen Erfolge zu verzeichnen: er stellte Phosphorsäure durch Destillation des Kalksalzes mit Schwefelsäure her, beobachtete eine Gewichtszunahme bei der Umsetzung von Calciumcarbonat mit Schwefelsäure, entdeckte die Herstellung von Salmiak aus Ammoniak und Salzsäure, das Auftreten einer alkoholähnlichen Flüssigkeit (Aceton!) bei der Trockendestillation von Calciumacetat usw. Alles in allem war Sala unter den Iatrochemikern wohl einer der erfolgreichsten praktischen Chemiker.

G. Bugge. [BB. 139.]

Dizionario di Chimica Generale e Industriale. Chimica agraria, biologica, bromatologica, farmazeutica, geologica, mineralogica, tecnologica, tossicologica. (**Lexikon der allgemeinen und technischen Chemie.** Agrikultur-, Bio-, Nahrungsmittel-, pharmazeutische, geologische, mineralogische, technische, toxikologische Chemie.) Von Prof. Dr. Michele Giua und Dr. Clara Giua-Lollini. I. Band, 1083 Seiten, 28 Tafeln und 565 Abbildungen im Text. Verlag Unione Tipografico-Editrice Torinese, Turin, 1933—XI. Preis geb. 165 Lire = 35,50 RM.

Während die neueren chemischen Enzyklopädien, wie z. B. die von *Thorpe* und von *Ullmann*, das Hauptgewicht auf die chemische Technologie legen, vermissen die Verff. im modernen chemischen Schrifttum eine zusammenfassende Darstellung, die bei mittlerem Umfang neben den technologischen auch die theoretischen Gebiete der Chemie genügend berücksichtigt. Diese Lücke soll das vorliegende Werk ausfüllen.

Mit Rücksicht auf den beschränkten Raum sollen die einzelnen Gebiete von allgemeinem und technischem Interesse nur in großen Zügen dargestellt, gleichzeitig soll aber auch den neuesten Forschungsergebnissen und theoretischen Erkenntnissen Rechnung getragen und für ausführliche Quellenangaben gesorgt werden.

Dieses Ziel ist im großen und ganzen erreicht worden. In gedrängter und interessanter Form wird alles Wesentliche gebracht. Unterstützt wird die Anschaulichkeit durch zahlreiche gute Abbildungen. Auch die Geschichte der Chemie kommt zur Geltung.

Da die Arbeit, von einigen Sondergebieten der Verff. abgesehen, naturgemäß in der Hauptsache kompilatorischer Art sein mußte, so hätte der Fachmann vielleicht hier und da eine mehr kritische Sichtung des äußerst umfangreichen Stoffes gewünscht.

Einige Druckfehler, wie z. B. Isole Havas statt Hawaii (S. 136), nastrol alizarina statt „astrol", cianantral statt „cianantrol" (S. 475) fielen bei Durchsicht des Werkes auf, Safirolalizarina B färbt Wolle aus saurem Bade nicht blaustichig rot, sondern blau. Hier hätte auch die viel wichtigere Monosulfosäure des Sapphirols, das Sapphirol SE, mit angeführt werden können, ebenso auch beim „Cadmium" (S. 619) neben dem Cadmiumgelb die rote Cadmiumselenverbindung. Bei den organischen Säuren wäre auch wohl im Rahmen des vorliegenden Werkes ein Hinweis auf die wirtschaftliche Bedeutung der Nebenprodukte in der Citronensäureindustrie, Citruspektin und Citronenessenz, deren Gewinnung heute vielfach erst die Fabrikation der Agrumencitronensäure gegenüber der Gärungssäure wettbewerbsfähig macht, am Platz gewesen. Beim Abschnitt „Milchsäure" ist die Technik gegenüber dem sehr ausführlichen theoretischen Teil etwas zu kurz gekommen.

Von diesen kleinen Schönheitsfehlern abgesehen, stellt der vorliegende Band, der die Buchstaben A bis E einschließlich umfaßt, als Ganzes eine durchaus beachtenswerte Leistung und eine wertvolle Bereicherung nicht nur des italienischen chemischen Schrifttums dar. Einzelne Abschnitte, um hier nur „Salpetersäure" (acido nitrico) oder „chemische Kampfstoffe" (*aggressivi chimici di guerra*) herauszugreifen, sind sehr klar und erschöpfend behandelt, so daß man auch den noch ausstehenden Bänden mit berechtigter Erwartung entgegensehen darf. *Alb. Sander.* [BB. 145.]

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

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

Ernannt: a. o. Professor Dr. G. Jander, Leiter der anorganischen Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums zu Göttingen, vom preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung mit Wirkung ab 1. Oktober 1933 zum kommissarischen Direktor des K. W. I. für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem. — Dr. Weiß, wissenschaftlicher Angestellter bei der Preuß. Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie, Berlin, zum wissenschaftlichen Mitglied.

Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig, ist mit Genehmigung des sächsischen Volksbildungsministeriums vertretungsweise mit der Leitung des Physikalisch-chemischen Institutes an der Universität Leipzig beauftragt worden bis zur Berufung eines Nachfolgers für Geh.-Rat Prof. Dr. M. Le Blanc[1]).

W. Prager, Direktor der Hessischen chemischen Prüfungsstation für die Gewerbe und chemisches Untersuchungsamt für die Provinz Starkenburg, Darmstadt, wurde verabschiedet.

Habilitiert: An der Chemischen Abteilung der Technischen Hochschule München Dr.-Ing. K. Zeile für Chemie und Dr.-Ing. A. Stern für physikalische Chemie.

Dr. H. Lüers, o. Prof. der angewandten Chemie an der Technischen Hochschule München, hat den Ruf an die Landwirtschaftliche Hochschule und das Institut für Gärungsgewerbe in Berlin[2]) abgelehnt.

Auf Grund des Gesetzes zur Wiederherstellung des Berufsbeamtentums ist aus dem Staatsdienst entlassen worden: An der Universität Frankfurt Dr. W. Lipschitz, o. Prof. für Pharmakologie. — Die Lehrbefugnis ist entzogen worden: An der Universität Frankfurt den Hon.-Proff. Dr. L. Benda (Chemotherapie) und Dr. F. Mayer (Chemie), den nichtbeamteten a. o. Proff. Dr. W. Fraenkel (Physikalische Chemie, insbes. Metallurgie) und Dr. F. Hahn (Chemie), Dr. E. Speyer (Chemie), dem Priv.-Doz. Dr. E. Heymann (Physikalische Chemie). — An der Universität Freiburg i. Br. dem Priv.-Doz. für Chemie Dr. H. Fröhlich. — An der Universität Göttingen dem a. o. Prof. für Physik Dr. P. Hertz, den Priv.-Dozz. für Physik Dr. H. Kuhn und Dr. W. Heitler. — In den Ruhestand sind versetzt worden die Mitarbeiter beim Reichsgesundheitsamt Reg.-Rat Dr. R. Turnau mit Wirkung vom 1. Oktober 1933 und Reg.-Rat Dr. V. Froboese mit Wirkung vom 1. Januar 1934.

Gestorben sind: Dr. M. Kossak, Inhaber eines chemisch-technischen Handelslaboratoriums zu Magdeburg, am 22. September im 71. Lebensjahr. — Dr. H. Tesche, Chemiker, seit 12 Jahren bei der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, tätig, am 10. Oktober im Alter von 39 Jahren. — A. Zoellner, früherer Inhaber und Direktor der Zoellner-Werke A.-G., Berlin, am 12. September im 62. Lebensjahr.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Dresden. Sitzung vom 7. Juli im Institut für anorganische und anorgan.-techn. Chemie der Technischen Hochschule Dresden. Anwesend 90 Personen. Vorsitzender: Dr. Schroth.

Geschäftliche Sitzung. Vorstandswahlen.

Vortrag Prof. Dr. A. Simon: „*Über aktives Eisen und die Quellaktivität bei Eisensäuerlingen.*" (Nach Untersuchungen zusammen mit Dr. Reetz.)

Vortr. berichtet über die quantitative Ausgestaltung der Benzidinreaktion zur Messung der peroxydatischen Wirkung von Eisensalzen, Blut, Hämoglobin und Quellen. Er stellt fest, daß die eigentliche Aktivität dem Fe^{II} zukommt, wobei allerdings Quellen, wie auch einfache und komplexe Eisensalze, weit hinter dem Blut und Hämoglobin in ihrer Wirkung zurückbleiben, so daß von einer Aktivität im Vergleich mit den letzten beiden überhaupt nicht gesprochen werden kann. Bei der peroxydatischen Leistung des Eisens mit Benzidin als Akzeptor bei Gegenwart von H_2O_2 kann Vortr. den Reaktionsvorgang völlig klären und zeigen, daß die Wirkung nur von Fe^{II} ausgeht. Die gleich starke Leistung des Fe^{III} ist hier dadurch zu erklären, daß Benzidin direkt mit Fe^{III} reagiert und Fe^{II} erzeugt, so daß, gleichgültig, ob man von Fe^{II} oder Fe^{III} ausgeht, stets der gleiche Vorgang zur Messung kommt. Durch Potentialmessungen wird sichergestellt, daß unterhalb $p_H = 2$ eine direkte Benzidinoxydation durch Fe^{III} unmöglich wird, weshalb hier auch der peroxydative Umsatz minimal ist, da sich kein Fe^{II} bilden kann.

In gleichem Sinne liegen die katalatischen Messungen. Alle Fe^{III}-Salze sind nahezu wirkungslos. Lediglich das komplexe Natriumpentacyanoaquoferriat wirkt in alkalischer Lösung. Von ihm ist bekannt, daß es ebenfalls von einem $p_H > 7$ an durch H_2O_2 rein chemisch reduziert wird, so daß also Ferrosalz entsteht, dessen Wirkung verständlich ist. Reine Ferrosalze wirken am stärksten, werden andererseits aber auch sehr rasch durch H_2O_2 oxydiert. Da sie hier nicht die Möglichkeit haben, in die Ferrostufe zurückzukehren, werden sie nach starker Anfangswirkung bald inaktiv. Anders die komplexen Ferrosalze, die zwar eine geringere Anfangswirkung, aber diese über längere Zeit konstant behalten. Hier ist das Eisen im Schutze des Komplexes dem direkten oxydativen Zugriff des H_2O_2 über längere Zeit entzogen, so daß die komplexen Fe^{II}-Salze die normalen über längere Zeiträume in ihrer Wirkung einholen und sogar übertreffen. Aber auch hier sind alle Eisensalze in ihrer Wirkung von ganz anderer Klasse als Blut und Hämoglobin, die eine viel stärkere Umsetzung des Hydroperoxyds veranlassen.

Die Quellaktivität wird eindeutig als eine Funktion des Fe^{II} klargestellt. Die Alterung beruht auf Oxydation, denn drei Jahre in Quarzgefäßen außerhalb des Fensters absolut luftdicht eingeschlossene Anteile der Cannstatter Leuze-Quelle wie auch synthetischer Ferrobicarbonatlösungen zeigen die gleiche peroxydative und katalatische Wirkung wie die frische Quelle bzw. die frisch hergestellten Bicarbonatlösungen.

MITTEILUNGEN DER GESCHÄFTSSTELLE

Nachahmenswerte Hilfe für stellungslose Akademiker.

Unter Bezugnahme auf den Erlaß des Preußischen Herrn Ministers für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung U I 1605 vom 2. 8. 33 erklärt sich Prof. Dr. K. Brand bereit, im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg a. d. L. ein bis zwei Arbeitsplätze für stellenlose Akademiker im Sinne dieses Erlasses bereitzustellen[1]).

Herr Prof. *Bauer*, Leipzig, teilt uns mit, daß im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig sechs Arbeitsplätze in der Technologischen und drei bis vier in der Pharmazeutischen Abteilung für stellungslose Akademiker zur Verfügung stehen, von denen je zwei schon belegt sind.

Im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin — Direktor Prof. Dr. Mannich — werden zwei Plätze für stellungslose Chemiker (in erster Linie pharmazeutische oder Nahrungsmittelchemiker) zur Verfügung gestellt.

Mitteilung des Vorstandes.

Prof. Dr. A. Klages scheidet aus der Geschäftsführung des Vereins deutscher Chemiker mit Ende dieses Jahres aus. Die Geschäftsführung des Vereins liegt bereits jetzt ausschließlich in den Händen von Dr. F. Scharf.

[1]) Diese Ztschr. 46, 570 [1933]. [2]) Ebenda 46, 614 [1933].

[1]) Vgl. diese Ztschr. 46, 495, 556, 581, 626 [1933].

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.