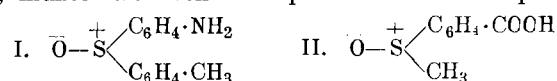
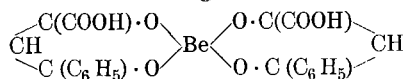


H. Phillips und Mitarbeiter¹⁰¹) beschäftigen sich mit der Abhängigkeit der optischen Drehung von der chemischen Konstitution. Die Rotationsdispersionen von aktivem α -Terpineol in Alkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln scheinen einfach zu sein, denn die Kurve $\frac{1}{\alpha}$ über λ^2 gab eine gerade Linie. Mit dem Grad des Ungesättigtseins steigt der Wert für λ_0 , mit steigendem Molekulargewicht wächst λ_0 in der Vinylreihe, während es in der Äthylreihe fällt. Die Ester mit Fettsäuren und mit Benzoesäure kehren die Drehung der Alkohole um. Die p-Toluolsulfinsäureester des 1- β -Octanols und des 1-Menthols zeigen Mutarotation und bei der Umesterung Wechsel des Drehsinnes. Da in Sulfoxyden zwischen Schwefel und Sauerstoff eine semipolare Doppelbindung liegt, mußte sie sich in optisch aktive Komponenten



spalten lassen. Dies glückte beim 4'-Amino-4-methyldiphenylsulfoxyd I und beim m-Carboxylphenylmethylsulfoxyd II. Daraus folgt, daß im Einklang mit der Elektronentheorie der Valenz die vierte Wertigkeit des S^{IV} von den drei andern verschieden ist. Beide Verbindungen zeigen komplexe Rotationsdispersion. P. A. Levene und Mitarbeiter¹⁰²) oxydierten optisch aktive Mercaptane zu den entsprechenden Sulfosäuren und fanden, daß ausnahmslos, falls nicht Racemisierung eintrat, Änderung des Drehungssinnes stattfand. Die Drehungsrichtung änderte sich auch bei der Überführung einiger Carbinole in die zugehörigen Halogenide, z. B. bei den aktiven Butylmethylcarbinolen, den Phthalsäureestern des Benzylphenylcarbinols usw. — W. H. Mills und R. A. Gotts¹⁰³) stellten aus der nicht aktiven Benzoylbrenztraubensäure einen rechts- und einen linksdrehenden Berylliumkomplex dar, der Mutarotation zeigte. Die Konfiguration muß man sich nach der Formel so vorstellen, daß die beiden Ringebenen einander schneiden.



Die Doppelbindungen sind absichtlich weggelassen. Auch bei den entsprechenden Kupfer- und Zinksalzen fand sich dieselbe Erscheinung.

¹⁰¹) Journ. chem. Soc. London 125, 2304; 127, 1094, 1169, 2552; 1926, 658, 2079, 1841; 1927, 188; Chem. Ztrbl. 25, I, 494; II, 1916, 1917; 26, I, 1538, 3316; 26, II, 2293, 2294; 27, I, 2646.

¹⁰²) Journ. biol. Chemistry 60, 685; 63, 85; 65, 507, 515; Chem. Ztrbl. 24, II, 2241; 25, I, 2368; 26, I, 1148.

¹⁰³) Journ. chem. Soc. London 1926, 3121; Chem. Ztrbl. 27, I, 1293.

4. Racemisierung.

Zur vollständigen Spaltung von Racematen bedient sich A. W. Ingersoll¹⁰⁴) einer Methode, deren erste Stufe in der Verwendung nur einer aktiven Komponente besteht. Das nach Abtrennung der einen Komponente übrigbleibende Gemisch wird auf der zweiten Stufe des Verfahrens mit einer äquivalenten Menge der inaktiven Form der ursprünglich angewendeten Komponente gelöst. — P. A. Levene¹⁰⁵) studierte die Racemisierungsgeschwindigkeit von Peptiden und Ketopiperazinen bei Einwirkung von Alkali. Für das d-Alanyl-d-alaninanhidrid ergibt sich, daß unter der Wirkung schwacher Alkalien die Racemisierung schneller verläuft als die Hydrolyse; in stärkerem Alkali ist die Abnahme der optischen Drehung dem Hydrolysegrade proportional. Gleiche Behandlung von Glycyl-l-alanyl-l-alanylglycin, l-Alanylglycinanhidrid und Gelatine ergab folgende Resultate: 1. Bei niedriger Alkalikonzentration ($\frac{n}{10}$) findet bei Ketopiperazinen bis 80%, bei Peptiden keine Racemisierung statt. 2. Steigerung der Alkalität auf 1 n bewirkt nur minimale Racemisierung. 3. Die Racemisierung der Peptide wächst mit der Alkalikonzentration, mit der Zeit und der Temperatur. 4. Innerhalb der Peptidreihe wächst die Racemisierungsgeschwindigkeit mit der Zahl der im Peptid gebundenen Aminosäuren. 5. Unter den Tetrapeptiden zeigte Glycyl-l-alanyl-l-alanylglycin größere Racemisierungsgeschwindigkeit als Diglycyl-l-alanylglycin. Gelatine ließ innerhalb kurzer Zeit keine Racemisierung erkennen. Aus der Linksverschiebung der Drehung von Gelatine, die mit verdünnter Natronlauge vorbehandelt und mit Schwefelsäure vollständig hydrolysiert wird, ist auf das Vorhandensein von Diketopiperazinen im Eiweißmolekül der Gelatine zu schließen, da diese Bausteine durch Alkali leicht racemisiert werden, während Prolin, Glutaminsäure und Lysin aktiv bleiben. Casein verhält sich gerade umgekehrt wie Gelatine: bei verdünnterem Alkali ist die Racemisierung geringer als bei stärkerem. — F. D. Aguirreche¹⁰⁶) schließt aus der größeren Viscosität des d-Äthyltartrates im Vergleich zu der racemischen Verbindung auf die Existenz flüssiger Racemate. [A. 82.]

(Schluß folgt.)

¹⁰⁴) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2264; Chem. Ztrbl. 28, II, 1770.

¹⁰⁵) Journ. biol. Chemistry 70, 355, 365; 63, 661; 68, 277; 70, 219; Journ. gen. Physiol. 8, 183; Chem. Ztrbl. 27, I, 594; 25, II, 302; 26, I, 677; 26, II, 880; 27, I, 100.

¹⁰⁶) Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 23, 409; Chem. Ztrbl. 26, I, 877.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Titrimetrische Bestimmung von Alkalifluoriden und von Kieselsäure.

Von Dr. W. SIEGEL, Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 9. Juli 1929.)

Die Kontroverse zwischen den Herren P. Fuchs und F. Feigl in Nr. 26, S. 704, Ztschr. angew. Chem., veranlaßt mich, eine quantitative analytische Methode bekanntzugeben, die ebenfalls auf der Bildung komplexer Fluorverbindungen beruht. Die Methode hat mir schon 1925 im Fabrikbetrieb, hauptsächlich für Reihenanalysen von Alkalifluoriden, vorzügliche Dienste geleistet.

Es handelt sich in erster Linie um eine titrimetrische Fluorbestimmung durch Messen des Säureverbrauchs, der für die Reaktion



benötigt wird. Hier bedeutet A = Na bzw. K oder NH₄. Man gibt zu der Lösung des Fluorids (im Falle des schwerer löslichen Fluornatriums genügt es, eine Aufschlämmung anzuwenden) Kieselsäure und titriert unter Anwendung von Methylrot als Indikator bis auf bleibende Rotfärbung. Ich habe in der Regel $n/2$ -HCl angewendet. 1 cm³ $n/2$ -Säure entspricht 0,01425 g F. Zuerst glaubte ich, im Interesse eines raschen Reaktionsverlaufs die Kieselsäure als Sol anwenden zu müssen, wie man es durch Neutralisation einer verdünnten Wasserglaslösung erhält. Es hat sich aber dann gezeigt, daß man auch das frisch

gefällte Gel und schließlich ebenso gut das Präparat von Kahlbaum verwenden kann. Natürlich überzeugt man sich durch einen blinden Versuch, daß die Kieselsäure neutral ist und selbst keine Säure verbraucht.

Die Ausführung der Analyse kann in der Kälte oder unter schwacher Erwärmung erfolgen. Die Säure wird anfangs fast augenblicklich, gegen Schluß etwas langsamer verbraucht. Die nach meiner Methode erzielten Resultate wichen von der üblichen gravimetrischen Bestimmung unregelmäßig um etwa $\pm \frac{1}{2}\%$ ab. Die Methode kann am einfachsten nachgeprüft werden, indem man z. B. Kaliumsilicofluorid in bekannter Weise nach



unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert und im Anschluß daran gegen Methylrot mit Säure nach Gleichung (1) zurücktitriert. Der Verbrauch an Säure entspricht dem vorhergegangenen Verbrauch an Lauge.

Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Methode ist, daß keine anderen Metallverbindungen als die der Alkalien bzw. des Ammoniums vorhanden sind. Bei Gegenwart von Calciumsalzen z. B. reagiert die Lösung infolge der Dissoziation des Calcium-silicofluorids viel früher sauer, bevor sämtliches Fluor durch Komplexbildung verbraucht ist. Die Erwartung, daß durch Zugabe eines Überschusses von Kaliumchlorid die Bildung von Calcium-silicofluorid zugunsten der von Kalium-silicofluorid genügend weit zurückgedrängt werden könnte, hat sich nicht erfüllt.

Natürlich sind ferner bei der Analyse die möglichen Verunreinigungen der Fluoride durch Alkalicarbonat, Bifluorid und Silicofluorid zu berücksichtigen. Reagiert eine Probe nach Zusatz von $CaCl_2$ alkalisch, so kann außer Alkalicarbonat auch noch Kieselsäure vorhanden sein, Silicofluoride dagegen nicht. Durch Titration in Gegenwart von Chlorcalcium gegen Phenolphthalein

erhält man den Gehalt an Alkalicarbonat. Ist Kieselsäure zugegen, so ist bei einer zweiten Titration ohne Zusatz von Chlorcalcium und mit Methylrot als Indikator der Säureverbrauch größer. Aus der Differenz, die für die Bildung von Silicofluorid nach Gleichung (1) verbraucht worden ist, wird SiO_2 berechnet, und zwar entspricht 1 cm³ $\frac{1}{2}$ -Säure 0,0075 g SiO_2 . Reagiert dagegen das Fluorid sauer, so kann außer Bifluorid (wenn von der Gegenwart einer fremden Säure einmal abgesehen wird) noch Silicofluorid vorhanden sein, freie Kieselsäure dagegen nicht. Man bestimmt in ein und derselben Probe unter Zusatz von Chlorcalcium zuerst gegen Methylrot den Gehalt an Bifluorid, dann gegen Phenolphthalein nach Gleichung (2) den Gehalt an Silicofluorid.

Wie aus dem weiter oben Gesagten schon hervorgeht, ist die Methode auch für die Bestimmung von Kieselsäure anwendbar. Anstatt, wie beschrieben, für die acidimetrische Bestimmung von Fluoriden Kieselsäure zuzusetzen, muß man nur für die acidimetrische Bestimmung der Kieselsäure einen Zusatz von Alkalifluorid machen, dessen Gehalt an Kieselsäure natürlich in Rechnung zu setzen ist. Bei der Analyse von Wasserglas z. B. kann man zu derselben Probe, in der man in bekannter Weise den Alkaligehalt bestimmt hat, Alkalifluorid zugeben und weiter mit Säure titrieren. Aus dem erneuten Verbrauch an Säure berechnet sich, wie oben angegeben, der Gehalt an SiO_2 . Das Alkalifluorid muß in der oben beschriebenen Weise analysiert sein und in gewogener Menge zugegeben werden, damit die Verunreinigungen in Rechnung gesetzt werden können. Ob die Methode außer bei der Analyse von Wasserglas auch für andere Fälle der Kieselsäurebestimmung anwendbar ist, kann nicht ohne weiteres gesagt werden. Es müßten zuvor die Fehlerquellen, die durch die Möglichkeit der Adsorption anderer Verbindungen als der der Alkalien an der Kieselsäure gegeben sind, erforscht werden. [A. 123.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

60. Jahresversammlung des Iron and Steel Institute.

London, 2. und 3. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Henry Louis.

Prof. H. Louis: „Überblick über die Entwicklung der Eisenindustrie von frühesten Zeiten an.“

Die erste Verwendung des Eisens durch die Menschen ist niemals genau ermittelt worden, wahrscheinlich ist Eisen in nennenswerten Mengen zuerst im südlichen Gebiet des Kaukasus hergestellt worden, etwa 3000 v. Chr. Die Reduktion der Erze zu metallischem Eisen dürfte damals wohl den primitiven Metallurgen bekannt gewesen sein, aber von dieser einfachen Reduktion bis zu der Herstellung von Eisen in verwertbarer Form war ein weiter Weg. Eisenoxyd wird zu metallischem Eisen bei tiefen Temperaturen nicht über 500° reduziert, aber das so erhaltene Eisen ist mehr oder weniger pulverig und für praktische Zwecke nicht verwendbar. Um Eisen als kohärente Masse, die einer weiteren Bearbeitung fähig ist, zu erhalten, braucht man beträchtlich höhere Temperaturen. Die ersten Nachrichten über die Erzeugung der notwendigen Wärme können wir ägyptischen Wandbildern entnehmen (etwa 2500 v. Chr.). Zu jener Zeit wurde Eisen als sehr wertvolle und seltene Substanz angesehen. An alten Stücken, die in Schweizer Seen und in Hallstatt in Österreich aufgefunden wurden, sieht man Bronzegegenstände mit Eiseneinlagen, die deutlich darauf hinweisen, daß das Eisen als das wertvollere Metall angesehen wurde. Das Alter der in Hallstatt aufgefundenen Gegenstände verlegt man in die Zeit von 1000 bis 875 v. Chr. Die ersten Nachrichten über

die Erzeugung eines scharfen Feuers durch mechanische Mittel führen in die Zeit von Thothmes III., etwa 1500 v. Chr., zurück. Jedenfalls müssen wir nach den Überlieferungen annehmen, daß selbst in den Zentren der höchsten Kultur jener Zeit die Eisenbearbeitung noch nicht den hohen Stand der Bronzebearbeitung erreicht hat. Andererseits steht fest, daß man in den Ländern am Mittelmeer, wo die Kenntnis der Metallbearbeitung älter und die Zivilisation weiter entwickelt war, imstande war, genügend hohe Temperaturen zu erzeugen, um Kohlenstoffe mit Eisen zu vereinigen; niedriggekohter Stahl oder stahlartiges Eisen ist dort schon in sehr frühen Zeiten hergestellt worden, wie aus einzelnen Stellen der Odyssee hervorgeht. Die Verwendung großer Öfen und die Erzeugung hoher Wärme macht wohl die Herstellung eines Stahls möglich, und dies wäre sicherlich leichter erfolgt, wenn manganhaltige Erze an Stelle der gewöhnlichen Eisenerze verwendet worden wären. Horaz und Ovid erwähnen die hervorragenden Eigenschaften des Norischen Eisens (Steiermark und Kärnten). In England wurde in den südlichen Landesteilen Eisen sicherlich vor der Invasion Cäsars hergestellt. Die Funde der größten Menge römischen Eisens lagen bei Corbridge in Northumberland. Sie stammen wahrscheinlich aus der Zeit zwischen 350 und 380 v. Chr. Sicher ist die Art der Eisenerzeugung um diese Zeit herum überall die gleiche gewesen, wahrscheinlich direkte Reduktion durch Holzkohle in Öfen von wahrscheinlich nicht mehr als 3–4 Fuß Höhe, die durch Blasebälge angefeuert wurden. Die Temperatur war nur hoch genug, um weiches Eisen zu erzeugen oder im besten Falle mit geeigneten Erzen ein stahlähnliches Eisen. Scheinbar hat diese Art der Eisenerzeugung in den nächsten 1000 Jahren sich unverändert erhalten. Die Entwicklung der Gußverfahren hat ihren Ursprung in Deutschland.