

erhitzt und die Plumbatlösung bis zum „Wendepunkt“ titriert. Der Rührer muß so schnell laufen, daß eine sofortige Mischung eintritt.)

Abb. 8 gibt die Eichkurve wieder (Titration mit Plumbatlösung 3).

Auch in diesem Falle wurde nachgeprüft, ob die Umsetzung theoretisch nach der Formel verläuft.

Der Schwefelgehalt verschiedener Erzproben wurde einerseits nach dem Superoxydaufschlußverfahren genau bestimmt, anderseits potentiometrisch.

Tabelle 4.

Bezeichnung	Probe Nr.	Aufschluß- verfahren % S	potent. Plumbatlösung cm <sup>3</sup>	Methode entspricht % S
sog. Herderz .....	1	30,52	34,7	30,60
Schwefelkies .....	2	46,30	52,5	46,40
Verwittertes Erz .....	3	18,50	21,15	18,40

#### Nachprüfung des Verfahrens.

Verbrauch an Plumbatlösung für Probe 2 = 52,5 cm<sup>3</sup>. Entspricht einem S-Gehalt nach der Kurve von 46,4%. Schwefelgehalt nach dem Aufschlußverfahren = 46,30%. Bleigehalt des abfiltrierten PbS-Niederschlages = 1,497 g

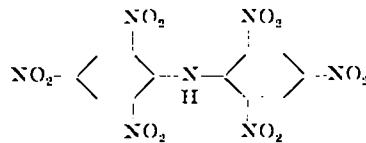
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium vom 14. Juli 1936.

A. Winkel gemeinsam mit H. Maas: „Die quantitative Bestimmung des Kaliums mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin).“ (Vorgetragen von A. Winkel.)

Das Hexanitrodiphenylamin



ist eine mittelstarke Säure, die ein sehr schwer lösliches Kaliumsalz bildet. Außer dem Rubidium- und dem Cäsium-Salz sind alle andern Alkali- und Erdalkalikalze leicht löslich. Das Na-Salz ist etwa 70 mal löslicher als das K-Salz. Seine gesättigte wässrige Lösung enthält an Kalium nur 1 g in 10 l H<sub>2</sub>O. Man kann daher das Kalium aus wässrigen Lösungen quantitativ mit Na-, Li- oder Mg-Dipikrylaminat-Lösungen abscheiden, zumal ein Überschuß des Reagenzien die Löslichkeit stark herabsetzt. Die entstehenden Niederschläge sind körnig und lassen sich daher leicht filtrieren. Die Fehlergrenze für reine Kalisalzlösungen ist kleiner als  $\pm 0,3\%$ , wenn die angegebene Analysemethode eingehalten wird. Die Anwesenheit anderer Alkali- oder Erdalkalikalze in nicht zu hohen ( $> 95\%$ ) Konzentrationen stören die Analyse nicht. Die Niederschläge von K-Dipikrylaminat lassen sich durch einstündiges Erhitzen auf 100° vollständig trocknen.

Gegenüber der bisher üblichen Perchlormethode hat die vorgetragene Analysemethode folgende Vorteile: 1. Das zeitraubende Abrauchen zur Abtrennung der flüchtigen Säuren ist nicht nötig; 2. Sulfate stören die Bestimmung nicht, so daß auch die Mg-Sulfat-haltigen Kalisalze ohne weitere Vorbereitung analysiert werden können; 3. die Analyse kann leicht zur Schnellmethode ausgebaut werden. Man bestimmt dann den Niederschlag nicht gravimetrisch, sondern löst das Kalium-Dipikrylaminat in wässriger Acetonlösung auf und bestimmt den Gehalt der Lösung entweder colorimetrisch, polarographisch (Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode), maßanalytisch, oder durch konduktometrische Titration mit eingestellter Säure. Beim letzteren Verfahren übersteigt die Dauer einer Analyse, einschließlich Einwaage, Fällung und Titration, die Zeit von 20 min nicht.

Pb. (Nach Berechnung sind in den zugegebenen 52,5 cm<sup>3</sup> Plumbatlösung = 1,500 g Pb enthalten.) 1,497 g entsprechen 23,16 g S. Bei 0,5 g Einwaage = 46,32% S.

Im Filtrat des PbS-Niederschlages wurde der Restschwefelgehalt mit Jodlösung bestimmt. Dieser betrug aber nur einige  $1/1000\%$  und kann vernachlässigt werden.

Daß bei dieser Schwefelbestimmung die Eichkurve nach der theoretischen Berechnung verläuft, zeigen einige Zahlenwerte (Tabelle 5), die aus den Kurven entnommen sind.

Tabelle 5.

Plumbatlösung cm <sup>3</sup>	entspricht einem S-Gehalt (nach der Kurve)	S-Gehalt nach Berech- nung aus dem Pb-Gehalt der zugefügten Plumbatlösung
10,0	8,9	8,83
34,6	30,6	30,58
48,0	42,4	42,42

Die potentiometrische Schwefelbestimmung eignet sich sowohl für niedrige als auch für hohe Schwefelgehalte und ergibt bei sorgfältiger Arbeitsweise genaue Werte.

Erwähnt seien auch die Ersparnisse an Chemikalien, die durch diese Methode erzielt werden können. [A. 57.]

metrische Titration mit eingestellter Säure. Beim letzteren Verfahren übersteigt die Dauer einer Analyse, einschließlich Einwaage, Fällung und Titration, die Zeit von 20 min nicht.

A. Winkel und G. Proske: „Über die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode.“ (Vorgetragen von G. Proske.)

Jeder organischen Gruppierung, etwa der CO-Gruppe oder Verbindungen mit doppelt gebundemem Stickstoff, wie Nitro- und Nitroso-Verbindungen, Oxinen usw., muß ein bestimmtes Reduktionspotential zukommen, das nur davon abhängt, wie die betreffende Gruppe in das untersuchte Molekül strukturell eingebaut ist. Im Sinne der Theorie von der Valenzbeanspruchung ist zu erwarten, daß z. B. die CO-Doppelbindung sehr verschieden fest sein kann, je nach den Substituenten in der Nachbarschaft.

Dies wird durch umfangreiche Untersuchungen der Verfasser an Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und deren Derivaten vollauf bestätigt. Auf Grund der ganz systematischen Untersuchungen ist es jetzt möglich, aus der Strukturformel einer CO-Verbindung ihr Reduktionspotential annähernd vorzusagen.

Die mit der polarographischen Meßanordnung gewonnenen Ergebnisse befinden sich im besten Einklang mit denen des Absorptions- und Ramanospektrums.

Es wird darauf hingewiesen, daß nach den Untersuchungen der Verfasser eine weitgehende Verwendung der Polarographie für die organische Analyse sehr aussichtsreich erscheint.

Zum Schluß wird gezeigt, daß die Polarographie auch zur Lösung kinetischer Fragestellungen herangezogen werden kann, wie am Beispiel der Benzilsäure-Umlagerung näher ausgeführt wird.

P. A. Thiessen, A. Winkel und K. Herrmann: „Elektrische Nachwirkungen im erstarrten Dielektrikum.“ (Vorgetragen von K. Herrmann.)

Läßt man ein Harz-Wachs-Gemisch im Hochspannungsfeld erstarrn, so treten bekanntlich an den Oberflächen des erstarrten Dielektrikums nach Entfernung der Elektroden große elektrische Ladungen ( $3-8 \text{ e. st. F.}/\text{cm}^2$ ) verschiedenem Vorzeichen auf. Diese Ladungen, die sich über Jahre konstant halten können, werden in Abhängigkeit von Formierungsfeldstärke, Elektrodennmaterial und Abkühlungsbedingungen untersucht. Es wird eine Methode entwickelt, um den elektrischen Aufbau des Innern der erstarrten Dielektriken zu untersuchen.

Bei den mit  $E < 10 \text{ kV/cm}$  formierten Dielektriken bauen die zu den Elektroden wandernden Ionen des Wachsgemisches Raumladungen in den Elektrodenräumen auf, die beim Erstarren in ihrer Lage festgehalten werden. Dieser innere „Polarisation“ überlagert sich bei höheren Spannungen eine äußere „Polarisation“. Aus der Grenzschicht oder den Elektroden einwandernde Ladungsträger bauen ebenfalls Raumladungen, jedoch entgegengesetzten Ladungssinnes auf. Durch Übereinanderlagerung beider Effekte kann die Ladungsumkehr gedeutet werden, die nach einer unter hohen Feldstärken erfolgten Formierung beobachtet wird.

## Göttinger Chemische Gesellschaft.

215. Sitzung am 27. Juni 1936.

G. Wehner: „Über den Temperaturkoeffizienten des Platzwechsels von Aluminiumoxyd“ (H. v. Wartenberg und G. Wehner).

3 proz.  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Mischungen wurden von 1500-1800° erhitzt, bis dieselbe Mischfarbe entstand, d. h. dieselbe Menge  $\text{Cr}^{+++}$  mit  $\text{Al}^{+++}$  den Platz gewechselt hatte. Die dazu erforderlichen Zeiten zeigten, daß der Platzwechsel nach der Gleichung einer unimolekularen Reaktion erfolgt und die Aktivierungs-wärme 145000 Cal. beträgt, der Temperaturkoeffizient also ganz abnorm groß ist. Diese gegenüber den bekannten Reaktionen im festen Zustand abnorme Aktivierungs-wärme läßt sich in Beziehung setzen zu der ebenfalls abnorm großen Gitterenergie des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

R. Grewe: „Die Konstitution des Aneurins (Vitamins B).“

A. Windaus: „Entwicklung unserer Kenntnisse über das antirachitische Vitamin.“

Es wird ein Überblick über die Geschichte der Vitamin-D-Forschung gegeben, die in den Jahren 1931-1932 mit der Reindarstellung des Vitamins  $D_2$  aus den Bestrahlungsprodukten des Ergosterins einen vorläufigen Abschluß gefunden zu haben schien. In der Folgezeit ist dann besonders von amerikanischer Seite durch Fütterungsversuche gezeigt worden, daß es mehrere Vitamine D geben muß. Es wurde gefunden, daß Präparate aus bestrahltem Ergosterin und aus Fischleberöl mit gleicher antirachitischer Wirkung bei der Ratte sich im Küken-Test verschieden verhielten, und zwar war das Präparat aus Fischleberöl beim Küken erheblich wirksamer. Von Windaus und Mitarb. wurden 7-Dihydrocholesterin, 7-Dehydrositosterin und 7-Dehydrostigmasterin dargestellt und auf ihre Aktivierbarkeit durch Ultraviolett-bestrahlung geprüft. Es erwiesen sich die Bestrahlungsprodukte der beiden ersten Sterine als gut antirachitisch wirksam, während das aus 7-Dehydrostigmasterin keine oder nur eine äußerst schwache Wirkung aufwies. Das wirksame Bestrahlungsprodukt des 7-Dihydrocholesterins wurde rein dargestellt und mit Vitamin  $D_3$  bezeichnet. Es erwies sich im Küken-Test als ebenso wirksam wie das Vitamin des Fischleberöls, während es im Rattentest dem Vitamin  $D_2$  aus Ergosterin in der Wirksamkeit nachsteht. Wie aus den Versuchen von Brockmann hervorgeht, ist das Vitamin  $D_3$  mit dem Vitamin des Thunfischleberöls identisch.

H. Brockmann: „Die Isolierung des antirachitischen Vitamins aus Thunfischleberöl.“

Als Ausgangsmaterial diente der unverseifbare Anteil von Thunfischleberöl, der zunächst einer Vorreinigung durch Verteilung zwischen Benzol und 90%igem bzw. 95%igem Methanol unterworfen wurde. Dadurch konnte ein großer Teil unwirksamer Begleitstoffe sowie der Hauptteil des anwesenden A-Vitamins abgetrennt werden. Die Anreicherung des D-Vitamins betrug annähernd das Vierfache. Durch wiederholte Adsorption dieser vorgereinigten Präparate an Aluminiumhydroxyd bestimmt Adsorptionsfähigkeit unter Verwendung eines Indicatorfarbstoffes konnten Fraktionen mit einem D-Vitamin-Gehalt von etwa 30% gewonnen werden. Sie wurden mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid verestert, worauf das rohe Veresterungsprodukt zur Reinigung an Aluminiumhydroxyd adsorbiert wurde. Aus der untersten Zone des

Chromatogramms konnte ein in derben, gelben Nadeln kristallisierender Dinitrobenzoë-ester vom Schmp. 129° und der Bruttoformel  $C_{34}H_{46}O_6N_2$  gewonnen werden, dessen Verseifungsprodukt im Tierversuch eine antirachitische Wirkung von 24000 internationalen Einheiten zeigt und das eine starke Absorptionsbande bei 265 m $\mu$  aufweist. Der erhaltene Ester hat denselben Schmelzpunkt wie der 3,5-Dinitro-benzoyl-ester des Vitamins  $D_3$  von Windaus und Schenk und gibt mit diesem keine Schmelzpunktsdepression. Das antirachitische Vitamin des Thunfischleberöls ist also identisch mit dem Vitamin  $D_3$ , wodurch seine Konstitution aufgeklärt und gleichzeitig die Möglichkeit seiner Herstellung aus Cholesterin gegeben ist.

II. Lettré: „Über Anlagerungsverbindungen optisch aktiver organischer Substanzen“<sup>1)</sup>.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 49, 554 [1936].

## NEUE BUCHER

Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Von Dr. phil. M. Hansen. Eine kritische Zusammenfassung. 1100 Seiten mit 456 Textabbildungen. Verlag Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM. 87,-.

Das schon lange erwartete Buch von Hansen füllt eine unerträgliche Lücke im metallographischen Schrifttum aus, indem es endlich eine nicht nur vollständige, sondern auch von einem ersten Fachmann und von einem durch seine unbedingte Gediegenheit bekannten Gelehrten bis ins letzte zuverlässige zugleich kritische Behandlung aller Legierungen aus zwei Metallen bringt. Bei Legierungen, über die es nicht zu viel Schrifttum gibt, wird dieses vollständig mitgeteilt. Bei solchen, die sehr oft bearbeitet worden sind und über die schon zusammenfassende Darstellungen vorhanden sind, wird auf diese verwiesen und auf eine eingehende Besprechung des ganzen Schrifttums verzichtet. Auf diese Weise wird eine sonst kaum erträgliche Schwierigkeit vermieden. Es werden nicht nur die Arbeiten berücksichtigt, die die klassischen Methoden der Konstitutionsforschung benutzen, sondern auch die, die die verschiedensten indirekten oder modernen Methoden verwenden. So ist das Buch von Hansen ein Berater, der einen nie im Stich lassen wird. Die Darstellung ist klar und flüssig, die Ausstattung ausgezeichnet, die bildlichen Darstellungen klar.

Das Buch von Hansen bedarf keiner Empfehlung.

Masing. [BB. 102.]

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

In diesen Tagen wurde das Richtfest des Neubaues in Berlin-Dahlem, der in Zukunft das Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik beherbergen soll, gefeiert. Zum Direktor des Instituts wurde bereits vor etwa einem Jahr Prof. Dr. Dr. h. c. P. Debye, Leipzig, ernannt, in seinen Händen lag die gesamte wissenschaftliche Planung.

Prof. Dr. G. Popp<sup>1)</sup>, Gründer des Instituts für gerichtliche Chemie und Mikroskopie Prof. Dr. G. Popp und Dr. H. Popp, Frankfurt a. M., langjähriger Vorsitzender der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie des V. D. Ch., feierte am 31. Juli seinen 75. Geburtstag.

Verliehen: Dr. habil. E. Reinmuth, Rostock, die Dozentur für das Fach „Angewandte Botanik, besonders Pflanzenschutz“ in der Philosophischen Fakultät der Universität.

Dr. W. Weyl, Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin, wurde auf ein Jahr beurlaubt, um einem Ruf als assoc. Prof. am Pennsylvania State College U.S.A. (Vorlesungen und Übungen über Technologie der Silicate) Folge leisten zu können.

Prof. Dr. L. Lendle, Berlin, wurde die vertretungsweise Wahrnehmung der Professur für Pharmakologie an der Universität Münster i. W. übertragen.

Gestorben: Direktor L. Schärf, Osnabrück, Vorstand der Portland-Cement- und Kalkwerke Münster i. W., am 20. Juli im Alter von 77 Jahren.

<sup>1)</sup> Vgl. den Begrüßungsaufsatzen und das Sonderheft zum 70. Geburtstag, diese Ztschr. 44, 637 [1931].