

Man erneuert diese 100 cm<sup>3</sup> Vergleichslösung wöchentlich in einem *Erlenmeyer*-Kolben von 250 cm<sup>3</sup>, den man gut mit einem Kautschukstopfen verschließt. Die Hauptmenge wird ohne Indicatorzusatz aufbewahrt.

Die beschriebene Titrationsweise gewährleistet eine sichere Reproduktionsmöglichkeit der bei der Titration von Superphosphatlösungen erhaltenen Werte. Wir haben festgestellt, daß die Abweichungen zwischen verschiedenen Analytikern in den Werten der freien Säure bei Anwendung dieser Methode sich unter  $\pm 0,07\%$  halten, was für die Praxis durchaus im Bereich der zulässigen Grenzen liegt.

Die Cyclohexanolmethode eignet sich auch für die genaue Bestimmung des freien Wassers im Superphosphat, da dessen geringe Menge durch Cyclohexanol gleichzeitig mit der Phosphorsäure aus der Probe herausgelöst wird. In diesem Falle ist allerdings die Methode etwas zu ändern. Man verfährt wie folgt:

Das Gemisch von 50 cm<sup>3</sup> Cyclohexanol und 2 g Superphosphat wird nach dem Verreiben mit etwa 30 cm<sup>3</sup> Äther versetzt, um die Viscosität herabzudrücken. Nunmehr kann man das ganze Gemenge durch ein Glasfilter (gefritteter Boden) absaugen und den Rückstand mit Äther und Cyclohexanol (1:2) nachspülen, zum Schluß mit reinem Äther. Aus dem Filtrat verdampft man auf dem Wasserbad den Äther und behandelt dann den verbleibenden Cyclohexanol-extrakt zur Bestimmung der freien Säure wie oben. Das Glasfilter mit dem Rückstand wird vorsichtig getrocknet und gewogen. Aus der Einwaage a, dem Gewicht des Rückstandes b und der gefundenen freien Säure c in Gramm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ergibt sich für das freie Wasser w (einschl. organischer Substanz):  $w = a - b - c$ . Die organische Substanz kann durch Abdampfen des Cyclohexanols und Wägung des Rückstandes bestimmt werden (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + organische Substanz).

### Zusammenfassung.

Mit der üblichen Methode der Bestimmung der freien Säure im Wasserextrakt des Superphosphates hat der Superphosphatfabrikant ein durchaus zuverlässiges Mittel in der Hand, den Säurestand seines Superphosphates zu bestimmen. Der Vergleich mit der von uns ausgearbeiteten, theoretisch einwandfreien Cyclohexanolmethode zeigt, daß die Werte der Wasserextraktion den wirklichen Werten der freien Säure sehr nahe liegen. Ob diese Methode ganz genau den richtigen Gehalt auf Hundertstel Prozent erfaßt, ist nicht ausschlaggebend. Wichtig ist nur, daß der Betriebsleiter mit einer solchen Bestimmungsmethode sich auf Grund seiner praktischen Erfahrungen ein sicheres Urteil darüber bilden kann, ob sich in seinem Produkt die richtige Menge freier Säure vorfindet, damit es nach der Lagerzeit den Mindestgehalt bei möglichst hohem Aufschluß aufweist, ohne daß ein späterer Rückgang eintritt.

Zweifel an der Brauchbarkeit der Wasserextraktionsmethode sind demnach vollkommen unbegründet. Eine — immer wieder behauptete — Zersetzung des Monocalciumphosphates im Superphosphat durch das Extraktionswasser tritt nicht ein, und ebensowenig stören Eisen- und Tonerdeverbindungen das Ergebnis der Titration, wenn man diese auf die beschriebene Weise ausführt.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Laboratorium der A.-B. Kemiska Patenten in Landskrona (Schweden) ausgeführt, wobei die Produkte der Vereinigten Schwedischen Superphosphatfabriken zur Verfügung standen. Für einige wertvolle Hinweise bin ich Herrn Ingenieur *Steenius-Nielsen*, Kopenhagen, verbunden. [A. 59.]

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionschluß für „Angewandte“ Mittwochs,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Direktor C. A. Clemm, Leiter der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie, Berlin, feiert am 18. August seinen 50. Geburtstag. — Dr. O. Jordan, ehemals Direktor der Egestorff Salzwerke und Chemischen Fabriken, Hannover-Linden, Mitglied des V. D. Ch. seit 1890, mehrfach Vorsitzender des Bezirksvereins Hannover sowie des Verbandes technisch-wissenschaftlicher Vereine zu Hannover, um dessen Entwicklung er sich große Verdienste erworben hat, feierte am 7. August seinen 80. Geburtstag. — Prof. Dr. med. Dr. phil. h. c. F. Kutscher, Abteilungsvorsteher am Physiologischen Institut der Universität Marburg (Eiweißstoffwechsel), feierte am 13. August seinen 70. Geburtstag. — Oberreg.-Rat Dr. G. Rieß, Referent für chemische Fragen im Nahrungsmittelwesen (Fleisch, Fisch, Fette, Konservierung) im Reichsgesundheitsamt Berlin, feierte am 2. August seinen 60. Geburtstag.

**Gestorben:** Prof. Dr.-Ing. c. h. O. Bauer, Stellvertreter des Präsidenten, Direktor und Hauptabteilungsleiter im Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem (Metallkunde), am 2. August im Alter von 60 Jahren. — Prof. Dr. D. Dieckmann, Prof. für Baustoffkunde an der Technischen Hochschule Braunschweig, am 29. Juli im Alter von 57 Jahren. — Prof. Dr. W. Glud, Münster i. W., Geschäfts- und Gefolgschaftsführer der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H. und des Bergwerksverbandes zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H., Dortmund-Elving, Leiter des Forschungsinstituts der Gesellschaft für Kohlenforschung, am 9. August im Alter von 49 Jahren. — Dr. L. Zeh, Mitarbeiter der I. G.-Farbenindustrie A.-G., Leverkusen—I. G.-Werk, am 7. August im Alter von 52 Jahren.

### Ausland.

**Gestorben:** C. Trompeter, Chemiker auf der Maximilianshütte in Reith (Österreich) der Österreichischen Ichthyol-Gesellschaft m. b. H., Reith, langjähriges Mitglied des V. D. Ch., am 26. Juli.

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

### AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

**Bezirksverein Oberrhein.** Sitzung vom 15. Mai 1936 im I. G.-Gesellschaftshaus, Ludwigshafen. Vorsitzender: Dr. H. Wolf. Teilnehmerzahl: über 200.

Prof. Dr. P. Karrer, Zürich: „Einfluß der Biochemie auf die Entwicklung der Methodik u. Zielsetzung der allgemeinen Chemie.“

In den Jahren 1893–1912 lehrten an der Eidg. Techn. Hochschule zwei Dozenten, *Eugen Bamberger* und *R. Willstätter*, deren Arbeitsweise für die Entwicklung der organisch-chemischen Methodik in gewissem Sinn symptomatisch wurde. Während ersterer durch seine Arbeiten die Mikrotechnik in die organische Chemie einführte, erschloß letzterer Wege, auf denen es gelingt, durch Verarbeitung großer Mengen Ausgangsmaterialien auch solche Naturstoffe zu isolieren, die sich in den natürlich vorkommenden Ausgangsmaterialien nur in sehr kleiner Menge vorfinden. Diese beiden scheinbar so verschiedenen Arbeitsweisen haben sich in der modernen Biochemie nebeneinander weiterentwickelt, ihr den Stempel aufgedrückt und miteinander die großen Fortschritte hervorgerufen, welche diese Forschungsrichtung in den letzten Jahrzehnten zu verzeichnen hatte.

In den letzten Jahren haben sich unsere Begriffe von den Mengen Ausgangsmaterialien, die zur Isolierung und Bearbeitung biochemisch interessanter, in großer Verdünnung in Naturprodukten auftretenden Verbindungen notwendig sind, immer mehr in der Richtung zunehmender Massen bewegt. Heute bestehen daher in einem Hochschulinstitut — schon aus Gründen der Platzfrage — häufig Schwierigkeiten, solche Probleme mit Erfolg in Angriff zu nehmen. In allen solchen Fällen wird es das erste Bestreben des Forschers sein, durch eine möglichst einfache Operation die gesuchten Stoffe in Form eines Konzentrats abzuscheiden, mit dem sich dann leichter arbeiten läßt. In dieser Hinsicht haben sich vor allem die Adsorptionsverfahren als sehr wertvoll erwiesen (Beispiele: Fermente, Vitamine B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub>).

Wenn dann durch solche Verfahren das gesuchte Produkt in konzentrierter Form abgeschieden ist, so wartet des Biochemikers meist eine Aufgabe, die in vieler Hinsicht das Gegen-

teil der vorausgegangenen ist. Die Stoffmenge ist auf Gramme oder Milligramme zusammengeschrumpft, so daß nur mit den Methoden der Mikrochemie an ein Weiterkommen gedacht werden kann. Die Fortschritte, die die Biochemie in dieser Richtung in den letzten Jahrzehnten machte, sind nicht weniger erstaunlich als jene, die man in der Verarbeitung großer Mengen von Ausgangsmaterial erzielte. Als Beispiele von Konstitutionsaufklärung mit sehr geringen Substanzmengen wurden Arbeiten über Auxin (Kögl) und Lactoflavin besprochen.

Die biochemisch interessanten Verbindungen zeichnen sich meistens durch große Reaktionsfähigkeit und damit durch große Zersetzlichkeit aus. Daher mußten vielfach neue, schonendere Isolierungsmethoden ausgearbeitet werden, welche die Darstellung der nativen Naturprodukte erlaubten und nicht zu Spaltstücken führten. So sind z. B. Stoll und Mitarbeiter bei der Isolierung des Ergotamins aus Mutterkorn, das sowohl säure- wie alkalieempfindlich ist, so verfahren, daß sie das pflanzliche Material selbst als Puffersubstanz wählten. In anderen Fällen ist es notwendig, die in der Zelle vorkommenden Fermente vor der Isolierung der gesuchten Stoffe unschädlich zu machen, damit sie nicht schon während der Extraktion auf letztere einwirken. Nach der Ausfällung solcher schädlichen Fermente mit Ammoniumsulfat gelang es, aus Digitalisarten neue genuine Digitalisglucoside zu fassen, welche vorher der Beobachtung entgangen waren.

Von den Isolierungsverfahren der Naturstoffe können die Trennungs- und Reinigungsmethoden oft nicht getrennt werden. Denn die moderne Biochemie hat zu der Erkenntnis geführt, daß sehr viele Naturstoffe, die man früher als einheitlich ansah, Mischungen naher verwandter Komponenten sind. In dem Bestreben, solche Gemische zu trennen, sind aus der Biochemie neue Trennungsverfahren herausgewachsen, die sich später auch für viele andere Gebiete der allgemeinen Chemie als sehr nützlich erwiesen. Beispiele solcher Trennungsmethoden sind: die auswählende Adsorption an verschiedenen Adsorbentien, die besonders zur Trennung und Reinigung der Fermente gute Dienste leistete; die Chromatographie nach Tswett, die z. B. die Trennung von Anthocyanen, Carotinoiden, künstlichen Farbstoffen, aber auch einfacherer organischer Verbindungen, wie isomerer Nitraniline und Nitrophenole, gestattet. Eine Variation der chromatographischen Methode ist die Ultrachromatographie, welche die Beobachtung der Adsorptionsschichten im Ultraviolettlicht benutzt und für die Trennung fluoreszierender Substanzen Anwendung findet. Von wieder neu zu Ehren gelangten Trennungsmethoden ist weiterhin die Kataphorese zu nennen, die neuerdings mehr Beachtung findet, seit Theorell Apparate konstruierte, die sich für die analytische und präparative Ausnützung der Methode eignen. Durch Kataphorese wurden neuerdings Lactoflavin und Lactoflavinphosphorsäure getrennt und der gegen perniciöse Anämie wirksame Faktor in 2 Komponenten aufgestellt.

Zur Kontrolle des erreichten Reinheitszustandes einer Verbindung stehen dem Biochemiker verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Selten liegen die Verhältnisse so günstig, daß man die fortschreitende Reinigung durch Farbenreaktion verfolgen kann (Vitamin A). In der Enzymchemie gibt die Zunahme der Fermentaktivität ein Maß für die eingetretene Konzentration. Oft wurde die Spektralanalyse für solche Zwecke mit Erfolg angewandt (Vitamin D), noch häufiger der Tierversuch, ohne den die Entdeckung der Hormone und Vitamine kaum möglich gewesen wäre.

Wenn einmal ein Naturprodukt in vollständig reinem Zustande vorliegt, wartet des Biochemikers die Aufgabe, dessen Konstitution aufzuklären und seine Synthese durchzuführen. Auch hier hat die Biochemie viele neue Wege beschritten, die sich später für die allgemeine Chemie als nützlich erwiesen. Als Beispiel von neuen Abbaureaktionen werden die systematischen Verkürzungen aliphatischer Seitenketten nach Wieland, K. Schmid und Karrer besprochen; ferner die Ozonisierungsmethoden mit ihren moderneren Vervollkommnungen und die Dehydrierungsverfahren mit Schwefel und Selen. Auch Synthesen, die zwecks künstlicher Darstellung eines Naturprodukts ausgedacht wurden, haben oft für ganz andere Gebiete der Chemie größere Bedeutung gewonnen (z. B. die reduzierende Kondensation aromatischer Amine mit Zuckern).

Der Einfluß der Biochemie auf die Zielsetzung der allgemeinen Chemie wirkte sich zunächst ganz allgemein dahin aus, daß das Interesse an den Naturstoffen und verwandten Verbindungen in der gesamten chemischen Welt in einem Maße wuchs, wie man es vor 30–40 Jahren nicht für möglich gehalten hatte. Während Verbindungsgruppen, die nur künstlich zugänglich sind (z. B. Triazole, Oxazole, Tetrazine usw.), seit Jahrzehnten einen gewissen Stillstand erkennen lassen, haben sich andere, die mit Naturstoffen in enger Verbindung stehen, in außerordentlichem Maße erweitert (z. B. Pyrrolchemie wegen ihrer Beziehungen zum Blutfarbstoff und Chlorophyll, polycyclische Kohlenwasserstoffe wegen ihrer krebserzeugenden Wirkung, neuerdings Thiazolverbindungen wegen des Vorkommens eines Thiazolrings im Vitamin B<sub>1</sub> usw.). Ein großer Einfluß auf die Zielsetzung der allgemeinen Chemie ist von der Biochemie auch in dem Sinne ausgeübt worden, daß sie die eingehendere Beschäftigung mit den Mechanismen der chemischen Reaktion förderte. So hat die Dehydrierungstheorie Wielands ihre Wurzeln in physiologischem und biochemischem Erdreich (z. B. dehydrierende Enzyme von Schardinger sowie Batelli und Stern). Die Beschäftigung mit den Alkaloiden hat zu bestimmten Vorstellungen über ihre Genese geführt, und diese haben wiederum Versuche veranlaßt, Alkaloidsynthesen unter „physiologischen“ Bedingungen auszuführen, wobei sich zeigte, daß diese Synthesen auch unter erstaunlich milden Bedingungen mit guten Ausbeuten verlaufen können.

**Ortsgruppe Graz** des Bezirksvereins Österreich. Sitzungen im Hörsaal für allgemeine und physikalische Chemie der Universität Graz. Vorsitzender: Prof. Dr. G. Jantsch.

30. Januar 1936: Teilnehmerzahl: 70.

Prof. Dr. W. J. Müller, Wien: „Die neueste Entwicklung der Theorie der Passivität der Metalle.“

18. Februar 1936: Teilnehmerzahl: 88.

Dr. W. Bothe, Heidelberg: „Die Reaktionen der Atomkerne.“

18. März 1936: Teilnehmerzahl: 56.

Prof. Dr. G. Masing, Berlin: „Einige Probleme der technischen Elektrochemie.“

6. Mai 1936: Teilnehmerzahl: 84.

Prof. Dr. P. Pfeiffer, Bonn: „Über Nebenvalenzringe.“

8. Juni 1936: Teilnehmerzahl: 52.

Prof. Dr. E. Späth, Wien: „Neuere Arbeiten über Cumarine und über die Bedeutung dieser Stoffe als Fischgifte.“

Die Nachsitzungen fanden stets in der „Thalia“ statt.

Gestern morgen verschied nach kurzer schwerer Krankheit unser Chemiker Herr Dr.-Ing.

## Ludwig Zeh

im Alter von 52 Jahren.

Wir verlieren in dem Verstorbenen, der seit 21 Jahren in unseren Diensten stand, einen mit reichem Wissen ausgestatteten Chemiker. Herr Dr. Zeh hat sich durch seinen unermüdlichen Pflichteifer und seine vornehmen Charaktereigenschaften die Achtung aller Vorgesetzten und Mitarbeiter in hohem Maße erworben.

Sein plötzliches Hinscheiden erfüllt uns mit aufrichtiger Trauer.

Wir werden seiner stets in Dankbarkeit gedenken.

**Direktion der  
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**

Leverkusen — I. G.-Werk, den 8. August 1936,