

Der von *Classen*⁶⁾ beschriebene Aufschluß mit Salzsäure unter Druck wird der Umständlichkeit halber kaum angewandt. Der Aufschluß mit Überchlorsäure-Schwefelsäure, welcher zu den besten derzeit gebräuchlichen zählt, stammt von *Cunningham* und *McNeill*⁷⁾. Die Methode nützt den hohen Siedepunkt der stärksten Mineralsäure aus; sie wurde von *Smith*, *Vickers* und *Sullivan*⁸⁾ verbessert. Das von *J. Lurje*⁹⁾ beschriebene Verfahren bringt gegenüber dem *Cunninghamschen* nichts wesentlich Neues.

b) Alkalische Verfahren.

Das alkalische Schmelzen von Chromerzen ermöglicht gleichzeitig die Oxydation des dreiwertigen Chroms zur sechswertigen Stufe, was für die maßanalytische Bestimmung erwünscht ist. Als Oxydationsmittel dienen Luftsauerstoff, Chlorat- bzw. Nitratzusatz, oder aber Natriumsuperoxyd, welches gleichzeitig als alkalisches Flußmittel wirkt und heute am meisten in Gebrauch steht. Da auch das alkalische Flußmittel verändert werden kann (*Ätznatron*, Soda, Magnesia, Ätzkalk, Natronkalk in verschiedenen Mischungen), ergibt sich eine große Zahl von Kombinationen, deren wichtigste erwähnt werden sollen. So verwendet *O. Brunck*¹⁰⁾ ein Gemisch von Ätznatron und Natronalpeter, *H. und W. Biltz*¹¹⁾ lediglich Natriumsuperoxyd, desgl. *Treadwell*¹²⁾. Aus den sehr zahlreichen von *Fresenius*¹³⁾ mitgeteilten Literaturstellen über den Chromitaufschluß seien nur die wichtigsten erwähnt: *Blodget* und *Britton*¹⁴⁾ empfehlen ein Gemisch von Natronkalk und Kaliumchlorat, *Calvert*¹⁵⁾ ersetzt das Chlorat durch Nitrat, *Kayser*¹⁶⁾ verwendet Soda und Ätzkalk, *Christomanos*¹⁷⁾ Ätznatron und Magnesia bzw. Soda allein, an dieses Verfahren schließen sich *Duparc* und *Leuba* (l. c.) an. Eine Sonderstellung nimmt die von *Dittmar*¹⁸⁾ vorgeschlagene Mischung von Soda und Boraxglas ein. Die Methode wurde von *Nydegger*¹⁹⁾ ausgebaut und hat sich gut bewährt.

Die alkalischen Verfahren scheiden für eine rasche Gesamtanalyse aus, da sie die langwierige Abscheidung der Kieselsäure erfordern. Ferner ist beim alkalischen oxydierenden Aufschluß ein Angriff des Platintiegels kaum zu vermeiden; daß der Eisentiegel, welcher häufig für die Chrombestimmung benutzt wird, sowie der Porzellantiegel für die Gesamtanalyse nicht in Frage kommen, versteht sich von selbst. Von den sauren Verfahren krankt nun das *Cunninghamsche* an der Verwendung der verhältnismäßig teuren Überchlorsäure, sowie an der für die weitere Verwendung des Filtrates ungünstigen großen Schwefelsäuremenge; ferner ist häufig ein Schmelzen des Rückstandes mit Soda und Borax nicht zu umgehen.

⁶⁾ *Classen*: Ausgewählte Methoden d. analyt. Chemie, S. 619, 623.

⁷⁾ *Cunningham* u. *McNeill*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 1, 70 [1929].

⁸⁾ *Smith*, *Vickers* u. *Sullivan*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, Trans. 362 [1935].

⁹⁾ *J. Lurje*, Sawodskaja Laboratorija 1932, Nr. 3.

¹⁰⁾ *O. Brunck*: Quantitative Analyse, S. 136.

¹¹⁾ *H. u. W. Biltz*: Ausführung quantitativer Analysen, S. 216.

¹²⁾ *Treadwell*: Lehrbuch d. analyt. Chemie, 11. Aufl., S. 573.

¹³⁾ *Fresenius*: Anleitung zur quant. chem. Analyse 2, S. 354.

¹⁴⁾ *Blodget* u. *Britton*, Chem. News 21, 266 [1870].

¹⁵⁾ *Calvert*, Dinglers polytechn. J. 125, 466 [1852].

¹⁶⁾ *Kayser*, Z. analyt. Chem. 15, 187 [1876].

¹⁷⁾ *Christomanos*, ebenda 17, 249 [1878].

¹⁸⁾ *Dittmar*, ebenda 18, 126 [1879].

¹⁹⁾ *Nydegger*, diese Ztschr. 24, 1163 [1911].

Eine Nachprüfung des Kaliumbisulfat-aufschlusses zeigte jedoch, wie schon *Rose* (l. c.) beobachtet hatte, die Bildung eines schwerlöslichen Rückstandes, welcher einen vollständigen einmaligen Aufschluß hindert, woran die Verwendung von Bisulfat bisher gescheitert war. Eine Analyse dieses gelben, kristallinen Rückstandes, der sich in Wasser nur sehr schwer und auch in Salzsäure nur nach längerem Kochen löst, ergab jedoch, daß es sich nicht, wie meist vermutet, um „basische Sulfate“ handelt, sondern um ein wasserfreies Kaliumchrom-doppelsalz von der stöchiometrischen Zusammensetzung $KCr(SO_4)_2$. Vor der Analyse wurde das Salz getrocknet, gewogen und durch Lösen in Salzsäure von unaufgeschlossenem Chromerz abgetrennt. Hiermit schien die Ursache des Mißlingens des Kaliumpyrosulfataufschlusses aufgeklärt und der weitere Weg vorgezeichnet zu sein. Das Kaliumbisulfat wurde durch Natriumbisulfat bzw. -pyrosulfat ersetzt, welcher Versuch von vollem Erfolg begleitet war.

Aufschluß mit Natriumpyrosulfat.

Die Verwendung von Natriumpyrosulfat als Aufschlußmittel beschleunigt die Arbeitsweise derart, daß die Bestimmung der Kieselsäure in 30 min erledigt sein kann. Da die nasse Oxydation des Chroms, sei es mit Ammonopersulfat in saurer, sei es mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ebenfalls in ganz kurzer Zeit möglich ist, so ist der saure Aufschluß sogar für die Einzelbestimmung des Chroms den alkalischen vorzuziehen. Dieses rasche Arbeiten ermöglichen vor allem drei Umstände: 1. Geht der Aufschluß in wenigen Minuten vor sich; kurz nach Erscheinen der weißen Schwefeltrioxydnebel ist er vollständig. 2. Löst sich die Schmelze in Wasser in kürzester Zeit auch ohne Zusatz von Säure; es bleibt rein weiße Kieselsäure zurück, so daß ein mehrmaliger Aufschluß unnötig ist. 3. Ist das stets vorgeschriebene feinste Zerkleinern der Substanz entbehrlich, wodurch eine ganz wesentliche weitere Zeitsparnis erzielt wird. Außerdem enthält das Filtrat der Kieselsäure keine für die Weiterverarbeitung schädlichen Stoffe.

Man verfährt zweckmäßig so, daß man Natriumbisulfat (etwa 5 g) vorerst im Platintiegel entwässert, wobei das unvermeidliche Verspritzen nichts schadet, sodann die Einwaage (etwa 0,5 g) zugibt, unter ständigem Umschwenken des Tiegs auf Rotglut erhitzt, unter Umschwenken erstarren läßt und die Schmelze in Wasser löst; das Filtrat der Kieselsäure wird zweckmäßig im 500 cm³ Meßkolben aufgefüllt. Für die Bestimmung des Chroms und Eisens sowie für die Summe Eisen, Aluminium, Chrom werden aliquote Teile verwendet, Calcium und Magnesium werden in bekannter Weise bestimmt. Die Bestimmung des Eisens wird zweckmäßig mit der des Chroms verbunden, indem man den Niederschlag, der sich bei der alkalischen Oxydation des Chroms mit Kaliumpermanganat bildet, in Salzsäure löst, wobei der Braunstein nicht stört, und nach *Reinhardt* titriert.

Die Arbeitsweise wurde mehrfach an vorgebrannten, hochfeuerfesten Erzeugnissen mit hohem und niedrigem Chromitgehalt sowie an Chromeisenstein erprobt. [A. 49.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

456. Sitzung
am 22. April 1937 im chemischen Staatslaboratorium.

Vorsitzender: H. Fromherz.

Doz. Dr. F. Klages, München: „Neue Versuche zur Synthese des Rohrzuckers“. (Gem. mit R. Niemann.)

Zur Aufklärung der sterischen Verhältnisse bei den bisherigen Versuchen einer Rohrzuckersynthese und der Konfiguration des Rohrzuckers selbst ist eine sterisch übersichtlich verlaufende Synthese wünschenswert. Es wurden daher die dahin zielenden Versuche wieder aufgenommen, unter besonderer Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte: 1. wurde

versucht, von neuem, sterisch bereits richtig angeordnetem Ausgangsmaterial auszugehen, 2. wurde die neue Quecksilberacetat-Methode von *Zemplén* zur Lösung der Aufgabe mit herangezogen, und vor allem wurden 3. bei sämtlichen untersuchten Reaktionen an Hand von Modellversuchen die sterischen Verhältnisse eingehend untersucht, um aus dem Verlauf der Reaktionen auch konfigurative Schlüsse ziehen zu können.

— Als wichtigstes Ergebnis wurde gefunden, daß bei sämtlichen bekannten synthetischen Reaktionen die als Ausgangsmaterial verwandte Hydroxylverbindung eine Gleichgewichtseinstellung zwischen α - und β -Form erleidet, also die Synthese auf dieser Seite sterisch nicht in eine gewünschte Richtung gelenkt werden kann. Dieses Gleichgewicht liegt sowohl auf der Glucose- als auch auf der Fructoseseite für die Rohrzucker-synthese denkbar ungünstig, so daß es ausgeschlossen ist, daß *Pictet* und *Vogel* unter den von ihnen angegebenen Be-

dingungen jemals Rohrzucker erhalten haben können. — Auch die letzte Möglichkeit, auf indirektem Wege durch Umsetzen von α -Aceto-halogen-fructo-furanosen mit Tetra-acetyl-glucose ein Gemisch von viel β -Glucosido- und wenig α -Glucosido- β -fructosid zu erhalten, das dann ev. durch Emulsin gespalten werden könnte, führte infolge der Labilität der Aceto-halogen- und der Reaktionsträgheit der Benzoyl-halogen-fructosen nicht zum Ziel. — Eine Rohrzuckersynthese ist also mit den derzeit bekannten Mitteln nicht durchzuführen, doch wurden die sich an diese Synthese anschließenden Probleme weitgehend geklärt. Bei den bisherigen Versuchen kann nur die β -Glucosido- α -Fructosido-Verbindung entstehen, diese Konfiguration kommt also eindeutig der Isosaccharose und die α, β -Struktur dem Rohrzucker zu. Auch die auf Grund der *Hudsonschen* Regeln für diese Struktur berechneten Drehwerte stimmen bei beiden Zuckern mit den beobachteten gut überein, so daß die α, β -Struktur des Rohrzuckers als gesichert angesehen werden kann.

Medizinische Gesellschaft.

Sitzung vom 17. Februar 1937, Berlin.

Prof. Dr. med. H. Dennig, Direktor der IV. Medizinischen Universitätsklinik am Robert Koch-Krankenhaus, Berlin: „Über Steigerung der körperlichen Leistungsfähigkeit durch Eingriffe in den Säurebasenhaushalt.“

Bei Untersuchungen über den Säurebasenhaushalt wurde gefunden, daß Personen, die durch Einnehmen von Ammoniumchlorid acidotisch gemacht waren, körperlich sehr viel weniger leistungsfähig waren. — Es wurde nun das Umgekehrte versucht, ob durch Versetzen in Alkalose die Leistungen verbessert würden. Tatsächlich erwies es sich als möglich, auf diese Weise körperliche Arbeit erstaunlich länger durchzuführen. Bei 10 Versuchspersonen wurden in vielen Variationen derartige Versuche durchgeführt. Dauerlauf auf einer Tretmühle mit konstanter Laufgeschwindigkeit konnte z. B. in Alkalose 42 min durchgehalten werden, während vorher in 20 min völlige Erschöpfung eingetreten war. In einem anderen Versuch konnte Radfahren auf einem Ergometer 15,9 min gegen 10,9 min im Normalzustand ausgeführt werden. In vielen Dutzenden von Versuchen — unter Ausschluß von Suggestion durch Leerversuche — wurde regelmäßig eine Leistungssteigerung von 30—100% in Alkalose erzielt.

Untersuchungen der Atemluft, des Arterienblutes, des Wasserhaushaltes usw. zeigen, daß die günstige Wirkung durch verschiedene Momente hervorgerufen wird. Einmal ist wegen der höheren arteriellen Kohlensäurespannung das Atemvolumen vermindert, was eine Verringerung der Arbeit und der Dyspnoeempfindung bedeutet; der O_2 -Verbrauch ist wahrscheinlich etwas geringer. Vor allem aber ist die in der Hauptsache durch Milchsäure hervorgerufene Arbeitsacidose geringer, weil durch das vorhergehende Alkalisieren besser neutralisiert werden kann. Die H-Ionenkonzentration ist geringer, wodurch Gehirn und Muskulatur geschont und die Ermüdung hinausgeschoben wird. Auch tritt nach Ableistung der Arbeit eine schnellere Erholung ein.

Die künstliche Alkalose ähnelt in gewisser Beziehung dem Zustand der Höchstrainierten, die auch eine Erhöhung der alveolären CO_2 -Spannung zeigen und öfter am Rand der Tetanie sind.

Eingehende Untersuchungen wurden darüber angestellt, wie eine künstliche Alkalose am besten zu erzielen sei. Folgende Salzmischung hat sich schließlich am besten bewährt: Natr. citric. 5,0, Natr. bicarbonic. 3,5, Kal. citric. 1,5, S. 2- bis 4 mal täglich 1 Pulver nach der Mahlzeit. Wenn leichte Nebenerscheinungen, besonders Durchfall, auftreten, ist etwas weniger zu nehmen. Die beste Wirkung ist nach 2 bis 3 Tagen erreicht; 5 h vor der Arbeit soll kein Pulver eingenommen werden. Schließlich soll die Alkalose nicht länger als etwa 3 bis 4 Tage durchgeführt werden, man kann sie aber nach einigen Tagen wiederholen. Die Pulver sollen allmählich mit Verminderung der Dosis abgesetzt werden, damit nicht eine reaktive Acidose entsteht. Auch durch Einnehmen von einseitiger Nahrung (Milch, Gemüse, Kartoffeln) kann man eine Alkalose erzielen, sie ist aber nicht stark genug; nur wenn man große Mengen

von Sojamehl dazu nimmt, das stark alkalotisch wirkt, kommt man in den günstigen Wirkungsbereich.

Zur praktischen Anwendung sind noch sehr viele weitere Untersuchungen mit allen Arten von körperlicher Betätigung notwendig. Aber die eindeutigen Laboratoriumsversuche sollen nunmehr diese praktische Anwendung anregen.

Internationaler Verein der Chemiker-Coloristen.

II. Sektionstagung der Sektion Deutschland.

Berlin, 3. und 4. April 1937.

Vorsitzender: Dr.-Ing. A. Prior.

Dr. rer. pol. F. John, Frankfurt a. M.: „Die deutsche Textilindustrie und ihre Bedeutung im Rahmen der gesamten deutschen Wirtschaft.“

Vortr. legt an Hand statistischer Daten über Umsätze, Anzahl der beschäftigten Personen, Bruttoproduktion, Rohstoffverbrauch, Ausfuhr usw. die Bedeutung der Textil- und Bekleidungsindustrie im Rahmen der gesamten deutschen Wirtschaft dar und zeigt einige historische Entwicklungslinien der Textilindustrie in Deutschland. Schließlich wird auf die Belebung hingewiesen, die von der Textilindustrie auf andere Industrien ausstrahlt, z. B. auf die chemische Industrie und auf die Maschinenindustrie.

Dr. J. Nüblein, Höchst: „Die Textilchemie im Rahmen des Vierjahresplanes.“

Vortr. bespricht zunächst kurz die charakteristischen Eigenschaften der wichtigsten Textilfasern und betont die Notwendigkeit gründlicher wissenschaftlicher Erforschung ihrer Struktur als Grundlage für die Entwicklung der Textilchemie. Sodann werden diejenigen Stadien der textilen Verarbeitung von Wolle, Baumwolle, Kunstseide und Zellwolle, die gegenwärtig von besonderem Interesse sind, näher behandelt. Bei der Färberei von Mischgeweben aus Wolle, die gegen Alkalien sehr empfindlich ist, und von Cellulosefasern, die durch Säuren leicht geschädigt werden, muß manchmal ein unerfreulicher Kompromiß geschlossen werden. Der Ausbau der Kunstseide- und Zellwollsorten hat in den letzten Jahren in Deutschland große Fortschritte gemacht. Zur Vermeidung von Schwierigkeiten beim Musterfärbeln von Gemischen ist es jedoch dringend erwünscht, daß die Hersteller möglichst Gleichmäßigkeit der beeinflußbaren Eigenschaften in dieser Hinsicht erstreben. Ein eindeutiges Urteil über Lanital läßt sich noch nicht fällen; Deutschland betrifft diese Frage in untergeordnetem Maße. Die sog. animalisierten Fasern bedeuten für den Färber eine große Erleichterung, für den Verbraucher eine Steigerung der Haltbarkeit, wenn es gelingt, Fasern zu erzeugen, die sich farberisch durchweg, nicht nur einigen Farbstoffen gegenüber, wie Wolle verhielten.

Die Aufgaben des Textilchemikers im Rahmen des Vierjahresplanes bestehen 1. in der Schaffung der chemischen Produkte für die Verarbeitung der Textilfasern; 2. in der Schaffung neuer Verfahren für die neuen Fasern unter Anpassung an die wirtschaftlichen Bedingungen. — In der Wollverarbeitung ist im Hinblick auf die Devisenersparnis der Faserschutz besonders wichtig. In der Wollwäscherei spielt immer noch die Seife eine überragende Rolle; die Fettalkoholsulfonate stellen nur einen kleinen Ausschnitt dar. Es sind Stoffe zu finden, die dasselbe leisten wie Seife und gleichzeitig faserschonend wirken. Die Wollentfettung mit organischen Lösungsmitteln hat sich in Deutschland nicht durchgesetzt; über das in mancher Hinsicht interessante „Gefrierverfahren“ läßt sich noch kein entscheidendes Urteil fällen. Die bisherigen Verfahren des Schmalzens mit pflanzlichen Ölen, die für die Ernährung bereitgestellt werden könnten und die nachher durch eine Wäsche wieder aus der Wolle entfernt werden müssen, sind unrationell; Versuche mit leicht ausspülbaren Schmalzmitteln, die genügende Gleitfähigkeit ergeben, z. B. Glykoläthern, sind schon gemacht worden. Der Chlorierung der Wolle sollte zwecks Herstellung nicht filzender Strickwaren größere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Trotzdem die Seife in der Naßappretur sehr vielseitige Aufgaben zu erfüllen vermag, erwächst ihr doch ein von Tag zu Tag schärferer Konkurrent an den Textilhilfs-