

bruch zeigt. Das sind aber die Jahre, in denen die überwiegende Mehrzahl der Abiturienten erstmalig durch Arbeits- und Heeresdienst im Anspruch genommen war. Wenn trotz dieser bündigen Erklärung der Neuzugang sich auf rund 60% der vorhergehenden Jahre belief, so durfte der im Jahre 1937 auf Grund der statistischen Erhebungen für 1936/37 erstattete Bericht des Vereins Deutscher Chemiker mit Recht erwarten, „daß ein einigermaßen normaler Stand erst wieder vom Herbst dieses Jahres ab nach Entlassung aus zweijährigem Heeresdienst eingeleitet wird.“ Die in vorstehender Zahlenreihe mitgeteilten Ergebnisse der Erhebung der zwei letzten Jahre bestätigen in vollstem Umfange die Richtigkeit dieser Voraussage.

Wie ist nun die Gesamtlage unter Berücksichtigung des noch auf Jahre hinaus vermehrten Bedarfes zu beurteilen?

Als infolge des Vierjahresplanes der erhöhte Bedarf an Chemikern einsetzte, half sich unsere Großindustrie zunächst in der Weise, daß sie erfahrene Chemiker aus ihren alten Betrieben gleicher oder verwandter Richtung in die neu erstellten Betriebe versetzte, die hierdurch entstehenden Lücken teils aus den Reihen der Stellungslosen, teils aus ihren Forschungslaboratorien heraus schloß, welch letztere ja eine auf alle Fälle bereite Kraftreserve darstellen. Vielleicht wird es auch möglich sein, Chemiker an Stellen, in denen sie ihr Können und Wissen nicht voll ausnutzen, durch Chemotechniker zu ersetzen. So wird es einigermaßen möglich werden, den jetzt noch vorhandenen Mangel zu

überwinden, bis die Zahl der in die Praxis tretenden Jungchemiker dem inzwischen wieder ausreichend gestiegenen Neuzugang zum Studium nachgekommen ist. Daß ein Studienschwund wie in den vergangenen Jahren eintreten und die Zahl der zu erwartenden Jungchemiker erheblich verringern wird, ist bei der heutigen Lage nicht zu befürchten. Im Gegenteil ist anzunehmen, daß in den mittleren Semestern sogar noch eine Zuwanderung aus verwandten Disziplinen (Pharmazeuten, naturwissenschaftlichen Lehrern, Medizinern u. dgl.) erfolgt, eine Erscheinung, die die Statistik des Vereins Deutscher Chemiker in Zeiten günstiger Konjunktur zweifelsfrei erwiesen hat. Es arbeiteten in den Hochschullaboratorien nach unserer Statistik im letzten Studienjahr u. a. 1384 Mediziner, 737 Pharmazeuten und 175 Studierende des höheren Lehramts. Solche „Zuwanderte“ sind unter allen Umständen wertvollerer Zuwachs des Berufes als jenes Treibholz, das lediglich durch eingebildete Aussichten auf möglichst mithilflosen, dafür aber um so größeren Gelderwerb zur Erfüllung des Chemikerberufes angelockt wird, ohne daß es zu diesem Beruf durch innere Berufung geführt wird. Auch die 450 Chemiestudierenden der Hochschulen der Ostmark, die die Statistik jetzt zum ersten Male erfaßt hat, werden zur Deckung des Nachwuchsbedarfes mit herangezogen, wie überhaupt in der Ostmark und im Sudetengau noch eine Reserve von Chemikern zur Verfügung steht, die vielfach ihren Kenntnissen nicht entsprechende Stellungen bekleiden. [A. 70.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten

Rostock, am 3.—5. August 1939.

Vorsitz: Prof. Klemm, Danzig.

G. Rienäcker, Göttingen: „Untersuchungen der Katalyse an metallischen Modell-Katalysatoren und -Mischkatalysatoren“<sup>1)</sup>.

Die Aktivierungsenergie (AE) der HCOOH-Spaltung und der Äthylenhydrierung an Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au steht in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung, jedoch fehlt eine Beziehung zur Gitterkonstante und anderen Atomgrößen.

Die AE ist abhängig von der Vorbehandlung; sie wird erniedrigt z. B. bei feiner Verteilung (HCOOH-Zerfall an Wismutpulver verschiedener Korngröße), erhöht durch Walzen kompakter Metalle bei gleichzeitiger Erhöhung der Aktivität (HCOOH-Zerfall an Nickelblech, Messungen mit H. Wittneben). Bei weichgeglühten Blechen ist die AE unabhängig von der Aktivität (HCOOH an Silber).

Metallische Mischkristalle verhalten sich i. allg. nicht additiv in bezug auf ihre katalytischen Eigenschaften. Es treten in verschiedenen Systemen Verstärkungen, in einigen auch Abschwächungen auf, die mit der Konstitution und den Eigenschaften der Legierungen noch nicht in einen allgemein gültigen Zusammenhang gebracht werden können.

Der Ordnungszustand der Atome im Mischkristall ist von starkem Einfluß auf die Aktivität und AE, als neues Beispiel dieses Effektes wird die Untersuchung des HCOOH-Zerfalles an Cu-Pt-Legierungen besprochen (Messungen mit H. Hildebrandt), über die bisher aufgefundenen Fälle wird ein zusammenfassender Überblick gegeben.

Die Äthylenhydrierung an Cu-Ni-Legierungen ergibt verhältnismäßig geringe Wirksamkeit von Cu und Cu-reichen Legierungen mit einem sehr scharfen und steilen Wirksamkeitsanstieg bei rd. 20% Ni, der annähernd mit dem Farbwechsel der Legierungen von Rot nach Weiß zusammenfällt. Von einem Ni-Gehalt von 20% an sind die Katalysatoren so wirksam wie Nickel, trotz erhöhter AE. Die Verstärkung im Gebiet von 20—70% Ni wird als „anomale Verstärkung“ (nach G.-M. Schwab) charakterisiert. Eine ähnliche sprunghafte Wirksamkeitssteigerung zeigt sich bei der Äthylenhydrierung an Cu-Pd-Legierungen (Messungen mit E. A. Bömer).

hydrierung an Cu-Pd-Legierungen (Messungen mit E. A. Bömer).

Auch bei beschränkter Mischbarkeit können gerade durch Mischkristallbildung sehr starke Veränderungen der katalytischen Eigenschaften hervorgerufen werden (Äthylenhydrierung an Cu—Ag); es wird hierin eine mögliche Ursache vieler unbekannter Verstärkungseffekte vermutet.

*Aussprache:* Wimmer, Ludwigshafen, schlägt vor, 1. die Aktivität der Ni-Cu-Legierungen bei der Äthylenhydrierung zu prüfen bei Temperaturen, die mit der Curie-Temperatur der betreffenden Ni-Cu-Legierung zusammenfallen; 2. die katalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Entmischungslinie bei Mischkristallbildnern zu prüfen. Es wird Ag-Al vorgeschlagen. — *Vortr.:* Wegen der geringen Aktivität mußte die Äthylenhydrierung bei hohen Temperaturen gemessen werden, also stets oberhalb der Curie-Temperatur. Eine Untersuchung bei tieferen Temperaturen, so daß also das Curie-Gebiet erreicht wird, ist möglich; es wird auf die Ergebnisse Hedwals verwiesen. Ein Einfluß der Vorgänge bei der Ausscheidungshärtung auf die katalytischen Eigenschaften ist sicher zu erwarten, eine entsprechende Untersuchung ist geplant. — Thießen, Berlin-Dahlem: Entscheidend für die heterogene Katalyse ist der Feinbau der Oberflächen, der in einem verwickelten Zusammenhang mit der Struktur der Katalysatoren steht. Bei geordneten Mischkristallen ist zu erwarten, daß „Spitzen“ und „Täler“ jeweils einheitlicher Zusammensetzung auftreten und je nach ihrer stofflichen Natur die Aktivierungsenergie erhöhen oder erniedrigen.

K. Cruse, Aachen: „EMK-Messungen in flüssigem SO<sub>2</sub>.“

Voraussetzung für EMK-Messungen in einem in dieser Hinsicht so wenig untersuchten Lösungsmittel wie SO<sub>2</sub> ist das Auffinden einer geeigneten Bezugselektrode. Bagster u. Steele<sup>2)</sup> benutzten hierfür eine Calomelelektrode. Eigene Messungen an der Kette Hg/HgCl—PbCl<sub>2</sub>/Pb zeigten, daß die EMK unter dem aus thermodynamischen Daten berechneten Wert bleibt. Auch reinstes SO<sub>2</sub> von einer spezif. Leitfähigkeit von 10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-8</sup> rez. Ω ändert die zu niedrigen Werte nicht. Weitere qualitative Versuche an anderen Ketten erwiesen, daß zumindest die Bleielektrode als Bezugselektrode nicht verwendbar ist. Die Kette Ag/AgCl—HgCl/Hg hingegen liefert richtige Werte. Ihre EMK hängt aber wesentlich von

<sup>1)</sup> Vgl. Arbeitsreihe: Katalytische Untersuchungen an Legierungen, Z. anorg. allg. Chem. ab 1936; s. a. diese Ztschr. 51, 544 [1938].

<sup>2)</sup> Chem. News 105, 171 [1912].

der Zeit ab, die sich die Elektroden im  $\text{SO}_2$  befinden. Es reagiert also offenbar eine der Elektroden über längere Zeiträume — wir haben über 60 h beobachtet — mit  $\text{SO}_2$ .

Untersuchungen an einer Wasserstoffelektrode in  $\text{SO}_2$  führten zu zwei interessanten Erscheinungen: 1. Es stellte sich ein wohldefiniertes Potential ein, wenn man die Kette  $(\text{Pt})\text{H}_2$  in  $\text{HCl}$ -haltigem  $\text{SO}_2$  gegen  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  herstellte, wobei — im Gegensatz zu Messungen in Wasser — die Wasserstoffelektrode den positiven Pol darstellt. 2. Das Potential war von der verwendeten Säure und von ihrer Konzentration abhängig. Daraus ist zu schließen, daß 1. das Vorzeichen der EMK der Zersetzung von  $\text{HCl}$  entspricht und daß 2. flüssiges  $\text{SO}_2$  nach der Brönstedschen Auffassung als Base fungiert. Es muß allerdings dahingestellt werden, ob die Wechselwirkung des  $\text{SO}_2$  mit Säuren auf Protonenaustausch oder auf Elektronenaustausch beruht. Je höher die Konzentration und je stärker die Säure, um so höher ist die EMK obiger Kette. Wasser wirkt als starke Base und erniedrigt die EMK. Diäthylamin als sehr starke Base bewirkt sogar die Umkehr des Vorzeichens der Kette.

In quantitativen Versuchen wurde bei der Kette  $(\text{Pt})\text{H}_2$  in  $\text{HBr}$ -haltigem  $\text{SO}_2$  gegen  $\text{AgBr}/\text{Ag}$  eine der Theorie entsprechende Konzentrationsabhängigkeit beobachtet. Bei der zuerst erwähnten Kette blieb die Änderung der EMK mit der Konzentration hinter dem verlangten Wert etwa um die Hälfte zurück. Das erstaunlichste an allen Werten ist die Tatsache, daß alle um etwa 0,4—0,5 V zu hoch liegen, ein Betrag, der einer Nebenreaktion entspricht, die mit etwa 10 kcal wärmespendend verlaufen muß. Bisher liegen keine Anzeichen dafür vor, daß etwa  $\text{AgCl}$  mit  $\text{SO}_2$  stabile Verbindungen zu liefern vermag, was die hohen Werte erklären würde. Die gute Konzentrationsabhängigkeit der EMK spricht ebenfalls dagegen, woraus aber auch zu schließen ist, daß die Wasserstoffelektrode ihrerseits nicht zur Fälschung des Ergebnisses beitragen kann, daß vielmehr noch ungeklärte Vorgänge in der Lösung dafür verantwortlich zu machen sind.

**Aussprache:** Klemm, Danzig: Es erscheint durchaus nicht ausgeschlossen, daß es Additionsverbindungen zwischen  $\text{AgCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$  usw. und  $\text{SO}_2$  gibt. Es erscheint erwünscht, dies näher zu untersuchen. Dabei muß man darauf Rücksicht nehmen, daß sich solche Verbindungen u. U. sehr langsam bzw. vollständig erst bei höheren Temperaturen bilden. — **Vortr.:** Zur Frage der Beständigkeit oder der Existenz von Additionsverbindungen zwischen  $\text{AgCl}$  und  $\text{SO}_2$  konnten wir bisher keine entscheidenden Versuche vornehmen. — Die Frage von Stamm, Halle, ob sich die bei  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$  gefundene Effekte vielleicht mit Hilfe der von G. Jander über die Natur des flüssigen  $\text{SO}_2$  mitgeteilten Auffassungen erklären lassen wird verneint.

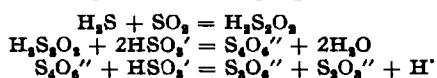
H. Siemonsen, Aachen: „Thermochemische Messungen an Mangan- und Vanadinverbindungen“<sup>3)</sup>.

Referat fehlt.

**Aussprache:** Wimmer, Ludwigshafen: Es wäre technisch zu begrüßen, wenn spezifische Wärmen von Mn- und V-Oxyden in größeren Temperaturbereichen gemessen würden.

H. Stamm u. M. Goehring, Halle: „Fortschritte auf dem Gebiet der Chemie der Polythionsäuren.“

Es ist von Vortr. und Mitarb. früher<sup>4)</sup> gezeigt worden, daß thioschweflige Säure,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , das Primärprodukt der Umsetzung zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  in wässriger Lösung ist. Durch Oxydation von schwefriger Säure mit  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsteht (unter geeigneten Bedingungen fast quantitativ) Tetrathionsäure. Diesem experimentellen Befund entspricht die bekannte Tatsache, daß auch in der Wackenroderschen Flüssigkeit, also aus  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$ , Tetrathionsäure bevorzugt entsteht. Aus Tetrathionsäure wird durch „Sulfitabbau“ Trithionsäure gebildet. Die drei genannten Vorgänge:

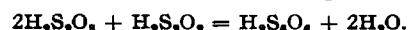


<sup>3)</sup> Erscheint demnächst in der Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2212 [1938]; Naturwiss. 27, 317 [1939]; vgl. a. diese Ztschr. 51, 838 [1938] u. 52, 510 [1939]. Es sei darauf hingewiesen, daß die Annahme von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als Primärprodukt der Wackenroderschen Reaktion bereits in den Arbeiten von F. Foerster und seiner Schule gefordert wird (vgl. z. B. E. Noack, Z. anorg. allg. Chem. 146, 239 [1925]).

verlaufen in annähernd neutraler Lösung sehr rasch; im ganzen werden dabei 4  $\text{SO}_2$  auf 1  $\text{H}_2\text{S}$  umgesetzt. Damit wird der Befund von Ch. J. Hansen<sup>5)</sup> und von Foerster u. Kircheisen<sup>6)</sup> verständlich, daß bei der Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  mit Bisulfit auf 1  $\text{H}_2\text{S}$  nur bis zu 4 Mol  $\text{HSO}_4^-$  verbraucht werden. Die Annahme von Foerster und anderen, daß hypothetische Zwischenverbindungen wie  $\text{SO}$  bei diesen Reaktionen eine Rolle spielen sollten, ist überflüssig geworden.

Frühere Beobachtungen hatten darauf hingedeutet, daß die Entstehung der höheren Polythionsäuren ( $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$  usw.) über die in einer Wackenroderschen Flüssigkeit immer vorhandene Thioschwefelsäure vor sich gehen müsse. Vortr. untersuchte deshalb die Wechselwirkung zwischen thioschwefriger Säure und Thioschwefelsäure bei verschiedener  $\text{H}^+$ -Konzentration. Es zeigte sich, daß auch in einem  $\text{pH}$ -Bereich, bei dem  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_4$  allein viele Stunden beständig sind, ein Gemisch der beiden Stoffe innerhalb weniger Minuten vollständig reagiert. Auf 1 Mol  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  werden dabei 2 Mole  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_4$  verbraucht. In stark saurer Lösung entstehen größere Mengen Hexathionsäure, etwa nach der Gleichung:



Bei niedriger  $\text{H}^+$ -Konzentration, bei der  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_4$  nicht mehr beständig ist, entstehen die entsprechenden Mengen  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_8$  und auch  $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_8$ .

**Aussprache:** Baumgarten, Berlin, fragt, ob bei dem unter bestimmten Bedingungen in wässriger Lösung fast quantitativ verlaufenden Zerfall der Thioschwefelsäure in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure thioschweflige Säure als Zwischenprodukt nachzuweisen oder auch nur anzunehmen ist. — **Vortr.:** Wir stehen im Begriff, den Zerfall der Thioschwefelsäure unter diesem Gesichtspunkt zu untersuchen; ich halte es für möglich, daß auch bei der Bildung von Polythionsäuren aus angesäuertem Thiosulfatlösung die thioschweflige Säure eine Rolle spielt.

W. Rüdorff u. H. Schulz, Berlin: „Über die Einlagerung von Ferrichlorid in das Gitter von Graphit.“

Beim Erhitzen von wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$  mit Graphit wird  $\text{FeCl}_3$  in das Graphitgitter aufgenommen. Es bilden sich bis 309° Produkte, die in jeder Schichtenlücke des Graphits eine  $\text{FeCl}_3$ -Schicht eingelagert enthalten (I-Stufe), zwischen 309° und 409° Produkte, die nur in jeder dritten Schichtenlücke eine Eisenchloridschicht eingelagert enthalten (III-Stufe). Unter besonderen Bedingungen gelingt es auch,  $\text{FeCl}_3$  in nur jede zweite Schichtenlücke einzulagern (II-Stufe). Jede der drei Stufen ist durch ein besonderes, von Graphit und  $\text{FeCl}_3$  verschiedenes Röntgenbild gekennzeichnet.

Das  $\text{FeCl}_3$ :C-Atom-Verhältnis innerhalb jeder Stufe ist abhängig von der Herstellungstemperatur. Es sinkt mit steigender Temperatur bei der I-Stufe von 1:5,5 bis 1:9, bei der III-Stufe von 1:23 bis 1:29. Beim Behandeln mit Wasser oder Benzol wird ein Teil des eingelagerten Eisenchlorids an das Lösungsmittel abgegeben. Der Eisenchloridgehalt beträgt nach dem Auswaschen bei der I-Stufe noch 1  $\text{FeCl}_3$ :10,5 C-Atome, bei der II-Stufe 1  $\text{FeCl}_3$ :21 C-Atome, bei der III-Stufe 1  $\text{FeCl}_3$ :31 C-Atome. Dieses nach dem Auswaschen im Graphitgitter verbleibende  $\text{FeCl}_3$  wird außerordentlich fest gehalten, wie auch aus der hohen Sublimationswärme von 61000 cal pro Mol  $\text{FeCl}_3$  hervorgeht. Die Sublimationswärme des reinen Eisenchlorids beträgt demgegenüber nur 32000 cal/Mol.

Durch die Einlagerung wird die Struktur der Kohlenstoffsechseckenbenen nicht verändert, der Abstand der Schichten dagegen von 3,35 Å auf 9,37 Å vergrößert. Unter der Annahme, daß die Fe-Ionen in der Mitte der Schichtenlücke angeordnet sind und der Abstand der Fe- und Cl-Schichten in Richtung der c-Achse um 0,15 Å kleiner ist als im reinen  $\text{FeCl}_3$ , gibt die Berechnung der Intensitäten der (001)-Interferenzen bei allen drei Stufen die beobachteten Intensitätsverhältnisse richtig wieder. In a- und b-Richtung besitzen das  $\text{FeCl}_3$ - und das C-Gitter keine gemeinsame Identitätsperiode, wohl aber sind beide Gitter zueinander orientiert, u. zw. verläuft die orthohexagonale a-Achse des  $\text{FeCl}_3$ -Gitters parallel zur b-Achse des Graphits und umgekehrt. Die weiten Grenzen des  $\text{FeCl}_3$ -Gehaltes innerhalb jeder Stufe werden dadurch erklärt, daß das Sechsecknetz der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen durch Austritt jedes zweiten Eisenions kontinuierlich in ein

<sup>5)</sup> Ch. J. Hansen, Chemiker-Ztg. 57, 25 [1933].

<sup>6)</sup> F. Foerster u. E. Kircheisen, Z. anorg. allg. Chem. 177, 42 [1929].

Dreiecknetz übergehen kann, dessen Achsen nach Richtung und Größe mit den Achsen des Sechsecknetzes übereinstimmen.

Magnetische Messungen ergeben, daß durch die Einlagerung des  $\text{FeCl}_3$  in das Graphitgitter das magnetische Moment des  $\text{Fe}^{+++}$  nicht verändert wird. Eine Atombindung oder koordinative Atombindung zwischen einzelnen C-Atomen und den  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen ist somit ausgeschlossen. Die Ursache für die Einlagerung dürfte in einer Wechselwirkung der Elektronen des Graphits mit den  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen zu suchen sein.

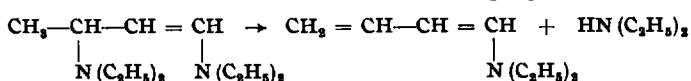
Andere im Schichtengitter kristallisierende Halogenide wie  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ ,  $\text{BiJ}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  u. a. lassen sich nicht in das Graphitgitter einlagern.

**Aussprache:** Klemm, Danzig: 1. Es scheint denkbar, daß ein verhältnismäßig einfacher Zusammenhang besteht zwischen der Flüchtigkeit der Trihalogenide und ihrer Fähigkeit, sich zwischen den Graphitebenen einzulagern. Es sollten daher die Al-Halogenide (und vielleicht auch die Sc- und Be-Halogenide) untersucht werden. 2. Sollten mit diamagnetischen Halogeniden Anlagerungsprodukte entstehen, so wäre es interessant, ihr magnetisches Verhalten zu messen, um festzustellen, wie sich der anomale Diamagnetismus des Graphits ändert. 3. Es wäre interessant, festzustellen — etwa durch einen tensimetrischen Abbau —, ob das Produkt mit  $1\text{FeCl}_3$  zwischen 2 C-Schichten direkt in das mit  $1\text{FeCl}_3$  zwischen 3 Schichten übergehen kann. — Thießen, Berlin-Dahlem: Bei der wechselseitigen Durchdringung elektrostatisch ausgeglichenen Schichtengitter liegt wahrscheinlich ein Sonderfall von Van-der-Waals-Bindung vor; Analogon: Schichtengitter organischer Substanzen bei der Mischkristallbildung. — Die Frage von Thilo, Berlin, ob sich in den Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Verbindungen das  $\text{Cl}'$  durch andere Anionen, z. B.  $\text{OH}'$ , ersetzen läßt, wird verneint. — Hofmann, Rostock: Interessant wäre für eine weitere Untersuchung, ob bei diesen Verbindungen auch wie bei den Graphitsalzen aus der zweiten Stufe direkt die dritte Stufe erhalten werden kann. Dieser Übergang läßt sich ja nicht allein durch Austritt von Ferrichlorid vollziehen, sondern es müssen auch neue  $\text{FeCl}_3$ -Schichten eingelagert werden, und das wäre hier besonders schwierig, da die Einlagerung vom gasförmigen  $\text{FeCl}_3$  aus erfolgen sollte. — Vortr.: Die zweite Stufe geht beim Erhitzen nicht in die dritte Stufe, sondern unmittelbar in Graphit über.

Vorsitz: Prof. Baumgarten, Berlin.

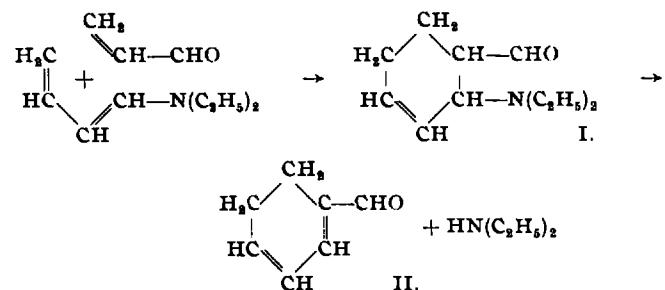
W. Langenbeck, Greifswald: „Über die Vorgänge bei der Crotonaldehyd-Kondensation.“ (Nach Versuchen mit O. Gödde, L. Weschky u. H. Blachnitzky, durchgeführt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft.)

Die Knoevenagelsche Aldehydkondensation ist zuerst von Kuhn u. Hoffer auf den Crotonaldehyd angewandt worden. Die Reaktion führt zu Polynenaldehyden, daneben aber auch zu unerwünschten Nebenprodukten. Der Katalysator (Piperidin-acetat) wird rasch durch Nebenreaktionen verbraucht. Es ist deshalb erwünscht, den Mechanismus aufzuklären, um womöglich die Ausbeuten verbessern zu können. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß die von Mannich u. Mitarb. entdeckten Verbindungen aus Crotonaldehyd und Piperidin als Zwischenstoffe eine Rolle spielen. Sie wurden von Mannich als 1,3-Bispiperidino-buten und 1-Piperidino-3-methylallen bezeichnet; letztere Verbindung ist nach Ozonabbau (Bildung von Glyoxal) und Molekularrefraktion (starke Exaltation) in Wirklichkeit 1-Piperidino-butadien-(1,3). Weiter wurde gefunden, daß 1,3-Bispiperidino-butene bei Abwesenheit jeder Spur von Säure unzersetzt im Vakuum destillierbar ist. Setzt man kleine Mengen eines o-Chinons (z. B. Phenanthrenchinon) zu, so erfolgt schon bei  $70^\circ$  glatte Spaltung in Piperidin und 1-Piperidino-butadien. So sind allgemein Derivate des 1-Aminobutadiens mit tertiärem Stickstoff leicht zugänglich. z. B.:



Dargestellt wurde bisher: 1-Diäthylamino-butadien, 1-Piperidino-butadien und 1-Morpholino-butadien. 1-Piperidino-butadien ist Zwischenstoff der Katalyse, denn mit Crotonaldehyd + Eisessig bilden sich Polynenaldehyde. Der Verbrauch des Katalysators erklärt sich als Polymerisation des Piperidino-butadiens. 1-Piperidino-butadien + Acetaldehyd ergibt nach Zersetzung mit Eisessig-Essigsäureanhydrid bis 11% Hexadienal. Aus 1-Diäthylamino-butadien + Crotonaldehyd (ohne Säure) entsteht ein Reaktionsprodukt, das bei der Zersetzung mit verd. Salzsäure etwa 30% Dihydrotolylaldehyd liefert. So

erklärt sich die Bildung dieses Nebenproduktes der Katalyse. Es handelt sich um eine Diensynthese, denn 1-Diäthylamino-butadien und Acrolein vereinigen sich entsprechend zu Dihydrobenzaldehyd (II). Ausbeute etwa 65%:



Die Konstitution des Dihydrobenzaldehyds wurde durch Oxydation zu Dihydrobenzoësäure und Dehydrierung mittels Palladium zu Benzoësäure bewiesen. Das stickstoffhaltige Zwischenprodukt (I) ließ sich isolieren. Die 1-Aminobutadiene werden somit vielleicht eine allgemeinere Bedeutung zur Darstellung von Derivaten des Dihydrobenzols erlangen.

**Aussprache:** Schiedt, Rostock, weist auf die Befunde R. Kuhs hin, wonach die Crotonaldehydkondensation von Pyridin- oder Piperidinsalzen bewirkt wird und entsäuerter Crotonaldehyd mit freier Base sich nicht kondensiert. — Vortr.: Der Zusatz von Säure scheint nur für die Abspaltung des Piperidins aus den Anlagerungsprodukten erforderlich zu sein. Neben Piperidinsalz ist in Lösung auch immer etwas freies Piperidin vorhanden.

H. Bredereck, Leipzig: „Abbau und Synthese in der Reihe der Nucleinsäuren.“

Mit Hilfe organischer Basen läßt sich die Hefenucleinsäure in einfacher Weise zu den Nucleosiden aufspalten. Dabei werden die Nucleoside in sehr guter Ausbeute erhalten. — Aus Adenosin und Phosphoroxychlorid in Pyridin erhält man ein Gemisch verschiedener Adenosinphosphorsäuren. Die definierte Synthese der Muskeladenylsäure gelingt durch folgende Reaktionsfolge: Adenosin  $\rightarrow$  Trityladenosin  $\rightarrow$  Diacetyl-trityladenosin  $\rightarrow$  Diacetyladenosin  $\rightarrow$  Muskeladenylsäure. Dabei wurde die Phosphorylierung des Diacetyladenosins mittels Diphenoxypyrophorylchlorid durchgeführt, wobei die beiden Phenolreste anschließend mit Alkali abgespalten wurden. Die Synthese der Cytidylsäure gelang durch Umsetzung von Tritylcytidin mittels Diphenoxypyrophorylchlorid und anschließende Abspaltung des Trityls und der beiden Phenolreste. — Die glatte Gewinnung der Nucleoside gibt die Möglichkeit, daraus in einfacher Weise d-Ribose zu gewinnen. Der Verlauf der Mutarotation der d-Ribose bei  $0^\circ$  deutet darauf hin, daß im Gleichgewicht, abgesehen von den  $\alpha$ - $\beta$ -Isomeren, ein Gemisch der Pyranose- und Furanoseform vorliegt. Demgemäß ließ sich daraus eine 5-Tritylribose isolieren. Die 5-Stellung des Trityls wurde bewiesen. Die 1,2,3,5-Tetracetylribose wurde wie folgt dargestellt: Tritylribose  $\rightarrow$  1,2,3-Triacetyl-tritylribose  $\rightarrow$  1,2,3-Triacetylribose  $\rightarrow$  1,2,3,5-Tetracetylribose. Diese Verbindung dürfte nach Austausch des 1-Acetys gegen Brom zu Nucleosidsynthesen geeignet sein.

**Aussprache:** Maurer, Rostock, fragt, ob das Gleichgewicht Ribopyranose und Ribofuranose durch Herausnehmen der Furansform als Tritylverbindung verschoben wird. — Vortr.: Es ist als sicher anzunehmen, dafür spricht die gute Ausbeute. — Schiedt, Rostock, fragt nach der Kristallisationsfreudigkeit der Ribose, bei der Spaltung der Ribose-Guanin-Verbindung. — Vortr.: Ribose kristallisiert sehr glatt.

W. John, Göttingen: „Synthetische Antisterilitätsfaktoren (Vitamin E)“<sup>7)</sup>.

Die im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma E. Merck in Darmstadt und gleichzeitig durch eigene Versuche in Göttingen aufgefundene Tatsache, daß eine Reihe von einfachen Stoffen, die den Tocopherolen chemisch nicht unmittelbar verwandt sind, eine gewisse Wirksamkeit als Antisterilitätsfaktoren besitzen können, zeigt, daß die Vitamin-E-Spezifität sehr gering ist. Stoffe, die dem  $\alpha$ -Tocopherol chemisch sehr viel näherstehen, sind jedoch eigentümlicher-

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu John, „Vitamin E“, diese Ztschr. 52, 413 [1939], sowie S. 420 u. 427.

weise sehr viel schwächer wirksam oder völlig unwirksam. Eine Veränderung der Seitenkette im Molekül des  $\alpha$ -Tocopherols setzt die Wirksamkeit stark herab. Die Methode der Karrerschen  $\alpha$ -Tocopherol-Synthese ist zu einem näheren Studium der Seitenkettenspezifität der Vitamin-E-Wirksamkeit nur in wenigen Fällen geeignet. Es mußten daher neue Verfahren ausgearbeitet werden, Stoffe mit demselben Ringsystem wie das  $\alpha$ -Tocopherol, aber mit beliebig variierbarer Seitenkette aufzubauen. Das bereits beschriebene Verfahren<sup>8)</sup> der Umsetzung des 5,7,8-Trimethyl-6-oxy-3,4-dihydro-cumarins mit einem Gemisch von Methylmagnesiumjodid und Dodecylmagnesiumbromid gestattet zwar das 2-Dodecyl-2,5,7,8-tetramethyl-6-oxy-chroman, das mit 60 mg im Rattentest wirksam ist, recht gut zu gewinnen, in anderen Fällen jedoch ist das Verfahren weniger geeignet, da sich, wie z. B. bei der Darstellung eines Nor- $\alpha$ -tocopherols die Reaktionsprodukte nur schwer trennen lassen. Als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung einheitlicher 2-substituierter Chromanderivate erwies sich das 1- $\gamma$ -Ketobutyl-3,4,6-trimethyl-2,5-hydrochinon, das die gewünschte Methylgruppe in der 2-Stellung des Chromansystems bereits vorgebildet enthält. Dieses Produkt ist leicht darzustellen aus Tetramethyl-oxy-chroman, wie auch aus dem billigen Pseudocumol, in das man zuerst über ein Acetonkondensationsverfahren die Seitenkette und dann die beiden Hydroxylgruppen einführt. Der umgekehrte Weg, die Einführung der Hydroxylgruppen vor der Einführung der gewünschten Seitenkette, war nur im Falle einer sehr kurzen Seitenkette in der 2-Stellung des Chromansystems erfolgreich. Das 1- $\gamma$ -Ketobutyl-3,4,6-trimethyl-2,5-hydrochinon läßt sich auch mit längeren Alkylhalogeniden umsetzen, durch eine Säurebehandlung schließt sich dann der Chromanring.

**Aussprache:** Maurer, Rostock: Liegen schon Versuche darüber vor, ob der tierische Organismus aus Dimethylhydrochinon und Phytol das E-Vitamin synthetisieren kann? — Vortr.: Bisher sind solche Versuche nicht bekanntgeworden. Die Bedingungen der Karrerschen  $\alpha$ -Tocopherol-Synthese sind unphysiologisch. — Wimmer, Ludwigshafen: Wirkt Vitamin E fördernd auf die Milchergiebigkeit der Muttertiere? — Vortr.: Eine günstige Beeinflussung der Lactation durch die Tocopherole ist häufig beobachtet, aber auch oft verneint worden. — Bredereck, Leipzig: Vitamin E findet beschränkt Verwendung in der Schweineaufzucht. — Baumgarten, Berlin: Besteht Aussicht auf eine Verwendung von Pseudovitaminen E in der Medizin? — Vortr.: Wahrscheinlich werden die bisher bekannten Stoffe in der Medizin keine Verwendung finden können, da die notwendigen Dosen sehr hoch sind und die therapeutische Breite klein ist.

K. Nehring, Rostock: „Über die Verwertung N-haltiger Verbindungen nicht eiweißartiger Natur („Amide“) durch den tierischen Organismus“<sup>9)</sup>.

Beim Schwein spielt die biologische Wertigkeit des Eiweißes eine große Rolle. Tierisches Eiweiß wird i. allg. wesentlich besser verwertet als pflanzliches, wobei in gewisser Hinsicht die Stißlupine eine Ausnahmestellung einnimmt. Eigene Untersuchungen mit Glucose-Ureid wie mit einem Hautfuttermehl ergaben, daß Schweine nicht in der Lage sind, Amide an Stelle von Eiweiß zu verwerten.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei den Wiederkäuern. Nach Versuchen von Fingerling scheint hier die biologische Wertigkeit eine geringere Rolle zu spielen. Die in den letzten Jahren im Rahmen des Forschungsdienstes nach gemeinsamen Richtlinien durchgeföhrten Untersuchungen haben erkennen lassen, daß Amide vom Milchvieh an Stelle von Eiweiß bei der Milchproduktion verwertet werden können.

Innerhalb bestimmter Grenzen ist ein Ersatz möglich; werden diese Grenzen überschritten, so gehen die Leistungen zurück. Voraussetzung für die Verwertung der Amide ist, daß eine genügende Menge an Kohlenhydraten vorhanden ist und außerdem immer noch eine gewisse Menge an Reineiweiß. Es ist mit einer 50—60%igen Verwertung des Harnstoff-N zu rechnen.

Weitere Versuche mit Lämmern ergaben, daß auch bei wachsenden Tieren eine Verwertung der Amide möglich ist.

<sup>8)</sup> W. John, Ph. Günther u. M. Schmeil, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 3637 [1938].

<sup>9)</sup> Vgl. Ehrenberg, „Ersatz des Eiweißes durch fabrikmäßig herzustellende Stickstoffverbindungen bei Wiederkäuern“, diese Ztschr. 50, 773 [1937], u. Gause, „Futtereiweiß-Ersatzstoffe“, ebenda 50, 755 [1937].

N-Ansatz wie auch Gewichtszunahmen wurden durch die „Amide“ günstig beeinflußt, wie folgende Zahlen zeigen:

	Eiweißgruppe	Mangelgruppe	Harnstoffgruppe	Glykokollgruppe
N-Ansatz in g je Tag ...	+ 4,87	+ 3,13	+ 4,86	+ 4,90
Tägl. Zunahme in g ...	102,5	75,4	93,0	101,1

Es hat sich also bei diesen Untersuchungen ergeben, daß die Wiederkäuer imstande sind, Amide an Stelle von Eiweiß in gewissem Umfange zu verwerten im Gegensatz zu den Tieren mit einem Magen. Als Erklärung wird nach der Theorie von Zuntz-Hagemann angenommen, daß die Bakterien im Pansen in Gegenwart von verarbeitbaren Kohlenhydraten in der Lage sind, Amid-N zum Aufbau von Körpersubstanz bzw. Eiweiß zu benutzen, das später im Darm wieder resorbiert wird. Andererseits wird auch angenommen, daß es sich nicht so sehr um einen Eiweißaufbau, sondern um eine Eiweißersparnis handelt, wobei diese N-Verbindungen gewisse Funktionen übernehmen, zu denen sonst Eiweiß herangezogen werden muß.

Auf Grund dieser Ergebnisse, die von großer praktischer Bedeutung sind, wird jetzt ein Amidölkuchenmischfutter hergestellt.

**Aussprache:** Bredereck, Leipzig: Sind bei der veränderten Ernährung Mangelerscheinungen beobachtet worden? — Vortr.: Mangelkrankheiten sind bisher bei etwa 2jähriger Fütterzeit bei Amidfutter nicht beobachtet worden. Sie sind auch nicht in besonderem Maße zu befürchten, da das Amidfutter nur als Zuschuß gegeben wird und normalerweise immer ein Ausgleich durch Weidehaltung usw. stattfindet.

**Vorsitz:** Prof. Ulich, Aachen.

F. Fehér u. W. Kolb, Dresden: „Die Raman-Spektren und die Konstitution von Zink-, Cadmium- und Quecksilberdimethyl.“

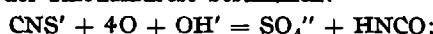
Wenn man von den inneren Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe absieht, so ergeben sich für die einzelnen Dialkyle jeweils drei, den Dreimassenmodellen entsprechende Kettenfrequenzen. Die eingehende Diskussion der Ketten ergibt, daß die in der Literatur über den gewinkelten Bau dieser Körper vertretene Ansicht nicht den Tatsachen entspricht. Die Raman-Spektren sind mit der Annahme gewinkelten Moleküls unvereinbar, so daß man diese Dimethyle als gestreckte, geradlinige Moleküle ansehen muß.

Im Gegensatz zu den bei den einzelnen Verbindungen beobachteten 3 Linien würde man aber bei Vorhandensein linearer Modelle nur je eine Raman-Linie erwarten. Dieser Widerspruch wird wahrscheinlich auf die Erscheinung der bei  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  beobachteten Fermi-Resonanz zurückzuführen sein.

Klemm, Danzig: Die Form der  $\text{M}(\text{CH}_3)_2$ -Moleküle sollte sich durch Röntgenstruktur-Untersuchungen bzw. Dipolmessungen eindeutig festlegen lassen, so daß für die weitere Diskussion eine sichere Grundlage gewonnen ist. — Thiesen, Berlin-Dahlem: Eine eindeutige Entscheidung über die wahre Gestalt der Moleküle ist zu erwarten durch die Beugung von Röntgen- und Elektronenlicht am Einzelmolekül.

H. Stamm, Halle: „Bestimmung einiger Schwermetalle in kleinen Mengen durch Permanganattitration.“

Wenn es sich darum handelt, kleine Mengen eines Elements, das ein hohes Äquivalent- bzw. Atomgewicht besitzt, maßanalytisch zu bestimmen, so wird man eine besonders hohe Genauigkeit dann erreichen können, wenn das Äquivalentverhältnis zwischen dem zu bestimmenden Stoff und dem volumetrischen Reagens derart liegt, daß für eine gegebene Menge der zu bestimmenden Substanz ein möglichst großes Volumen Maßflüssigkeit verbraucht wird. Bisher kennt man nur wenige Verfahren, bei denen das in ausreichendem Maße der Fall ist. Nun hat Vortr. früher gezeigt, daß man mit  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Medium besonders intensive und tiefgreifende Oxydationswirkungen erzielen kann, wenn man die Reaktion so leitet, daß das Permanganat dabei nur bis zur Manganatstufe reduziert wird<sup>10)</sup>. Sehr glatt läßt sich auf diese Weise z. B. der Rhodanidrest bestimmen:



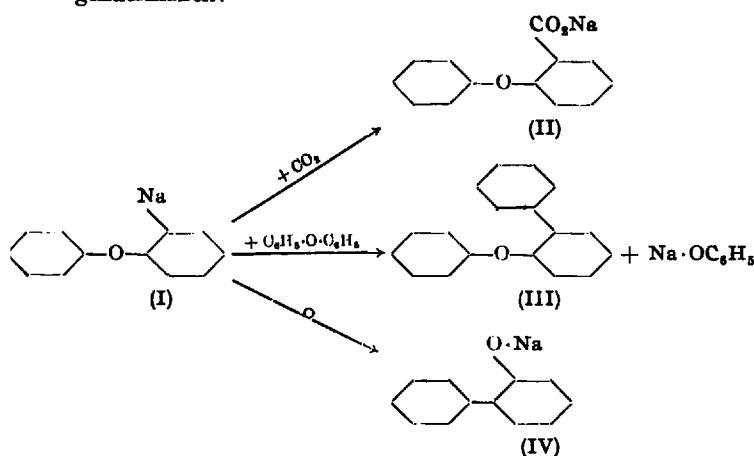
<sup>10)</sup> Vgl. z. B. diese Ztschr. 47, 791 [1934].

1 CNS' verbraucht also 8 Äquivalente Permanganat. C. Mahr<sup>11)</sup> hat angegeben, daß man Wismut zur gravimetrischen Bestimmung vorteilhaft als Wismutchromrhodanid  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4]$  fällen kann, während sich Kupfer und Quecksilber sehr gut in Form der Reineckate  $\text{Cu}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]$  bzw.  $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{NH}_3)_2]$  abscheiden lassen. Da sich der Rhodanidrest in diesen Verbindungen, wie Vortr. festgestellt hat, nach geeigneter Aufarbeitung<sup>12)</sup> der Niederschläge ebenfalls glatt mit alkalischem Permanganat oxydieren läßt, so ergibt sich ein für die Bestimmung kleiner Mengen der genannten Elemente besonders günstiges Äquivalentverhältnis. Man verbraucht nämlich auf diese Weise für 1 Cu 32 Äq., für 1 Bi 48 Äq. und für 1 Hg sogar 64 Äq. Permanganat. 1  $\text{cm}^3$   $n/10$  Permanganatlösung entspricht also 0,199 mg Cu, 0,435 mg Bi und 0,313 mg Hg. Es ist hiernach möglich, die genannten Elemente in Mengen von der Größenordnung 1 mg mit makromethodischen Methoden und Geräten zu bestimmen.

**Aussprache:** Klemm, Danzig:  
1. Bedingt nicht bei der Verarbeitung sehr kleiner Mengen die Probenahme sehr große Schwierigkeiten? 2. Wie weit sind die genannten Reaktionen spezifisch? —  
Vortr.: Zu 1. Naturgemäß ist hier, wie bei jedem analytischen Verfahren, das von kleinen Mengen ausgeht (vgl. etwa die quantitative Spektralanalyse) auf die Homogenität der Probe besonderer Wert zu legen. Andererseits ist ein Verfahren dieser Art sehr geeignet, durch Entnahme und Verarbeitung mehrerer kleiner Proben die Homogenität eines Materials zu kontrollieren. Zu 2. Die Spezifität der benutzten Reaktionen ist gut. Nach C. Mahr ist die Abscheidung von Bi als  $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_4]$  neben vielen anderen Metallen möglich, die des Cu-Reineckates wird nur durch Hg, Tl und Ag gestört, die des Hg-Reineckates durch Au, Ag und Tl.

A. Lüttringhaus u. G. v. Säaf, Berlin-Dahlem: „Über eine neue Reaktion metallorganischer Verbindungen.“ (Vorgetragen von Grete v. Säaf.)

Bei der Einwirkung von Phenylnatrium auf Diphenyläther findet an Stelle der einfachen, zu Phenol und Biphenyl führenden Ätherspaltung ein komplizierter Reaktionsverlauf statt. Als Reaktionsprodukte wurden isoliert: 2-Phenoxybiphenyl (III) Di-(2-biphenyl)-äther (VIII), Phenol, 2-Oxybiphenyl (IV) (Hauptprodukt) und ein Phenol  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ , für das auf synthetischem Wege die Konstitution als 2,6-Diphenyl-phenol (VII) bewiesen wurde. Der Reaktionsmechanismus erklärt sich folgendermaßen:

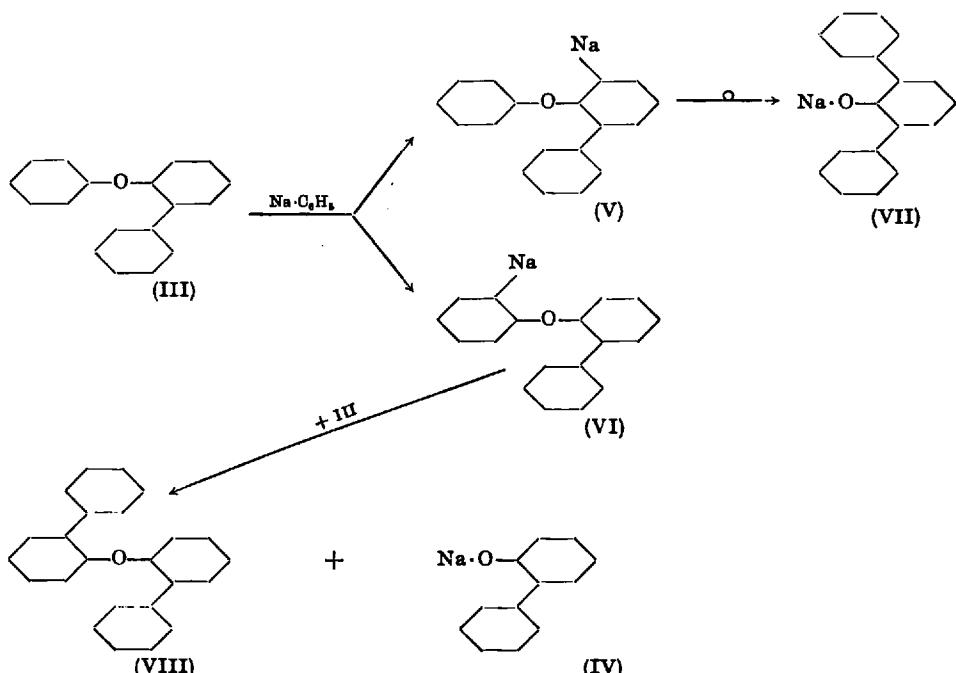


Zunächst findet Substitution des o-H-Atoms im Diphenyläther durch Na (zu I) statt, nachgewiesen durch die übliche Überführung in die Carbonsäure (Salicylsäure-phenyläther) (II);

<sup>11)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 208, 313 [1932], 225, 386 [1935]; Z. analyt. Chem. 104, 241 [1936].

<sup>12)</sup> Ebenda 116, 1 [1938].

Phenylnatrium verhält sich also gegen Diphenyläther ähnlich wie Phenyllithium gegen Polymethoxybenzole, bei denen Wittig die Metallsubstitution stets in o-Stellung zum Sauerstoff nachwies. Zum Unterschied von den beständigen Li-Verbindungen reagieren die Na-Substitutionsprodukte nach dem angegebenen Schema weiter, d. h. entweder in extramolekularer Reaktion, die zu o-phenylhomologen Äthern (III) führt, oder gemäß einer neuen intramolekularen Umlagerung (I → IV), bei der das Na-Atom an den Sauerstoff wandert und mit einem Phenylrest seinen Platz tauscht. Bei der Einwirkung von Na-phenyl auf den als Zwischenprodukt isolierten Äther (V) findet nebeneinander Na-Substitution auf der Biphenylseite (zu VI) statt.



V bevorzugt die intramolekulare Umlagerung zu VII, VI die extramolekulare Umsetzung mit III, die zu VIII und IV führt; das röhrt daher, daß die Bindung des o-Biphenylrestes an den Sauerstoff fester ist als die des Phenylrestes: Bei der Umsetzung von III mit Phenylnatrium wurde IV in rund 25% Ausbeute, Phenol dagegen nicht in Spuren gefunden. Die Bildung von IV, die Späth vor 25 Jahren bei der Umsetzung von Diphenyläther mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  bei hohen Temperaturen beobachtete, gehorcht offenbar einem analogen Mechanismus. Die neugefundene intramolekulare Umlagerungsreaktion liefert eine einfache Darstellungsmöglichkeit für eine Reihe bisher kaum zugänglicher Phenole.

A. Winkel, Berlin: „Die Anwendung der polarographischen Methode zur Untersuchung von Stereoisomeren.“

Am Beispiel der Azobenzoldisulfonsäure, des Azobenzols und anderer Azoverbindungen konnte nachgewiesen werden, daß sich Stereoisomere durch ihre Depolarisationsspannung an der Quecksilbertropfenelektrode unterscheiden. Die polarographischen Befunde wurden durch chromatographische Untersuchungen und durch die Messung der Lichtabsorption gestützt. Die beiden Stereoisomeren können polarographisch nebeneinander in einfachster Weise analytisch bestimmt werden. Die Energiedifferenz der beiden Isomeren kann aus der Differenz der Depolarisationspotentiale bestimmt werden. Dem Verfahren dürfte eine allgemeinere Bedeutung zur Untersuchung anderer Stereoisomeren zukommen.

Vorsitz: Prof. Dr. Thießen, Berlin-Dahlem.

G. Stampe, Lübeck: „Gedanken zur Behandlung des Gasschutzes im Hochschulunterricht.“

Durch den Herrn Reichsminister für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung ist an den Universitäten und Hochschulen Unterricht über Luftschutz im allgemeinen und chemische Kampfstoffe im besonderen sowie über Kampfstofferkrankungen angeordnet worden. Hierzu werden einige

Erfahrungen erörtert, die in den letzten Jahren bei Vorträgen und Unterhaltungen über Gasschutz sowie bei der praktischen Anwendung gewonnen wurden. Immer wieder zeigt sich, daß selbst naturwissenschaftlich Vorgebildete über einige Gasschutztatsachen sich unzutreffende Vorstellungen machen.

So wird die Gaskonzentration i. allg. überschätzt. Ein geplatzter  $H_2S$ -Entwicklungsapparat kann in einem  $5 \times 10 \times 4$  m großen Arbeitsraum nur etwa 1 Vol.-%  $H_2S$  geben! Das spezifische Gewicht der reinen Kampfstoffe ist wegen ihrer hohen Verdünnung für das Verhalten einer Kampfstoffwolke von geringer Bedeutung, maßgebend dafür sind vielmehr mikroklimatische Gegebenheiten. Wirksam werden die Kampfstoffe durch ihre hohe Giftigkeit, die sich beim Phosgen z. B. schon bei etwa 1/50 der Konzentration wie beim CO bemerkbar macht.

Eine Kampfstoff- oder Schwebstoffwolke wird i. allg. unsichtbar sein, ihre objektive Feststellung ist schwer, ihr Nachweis erfordert mikrochemische Reaktionen ohne schwierige Hilfsmittel. Seßhafte Kampfstoffe sind leichter aufzuspüren.

Die Gasmaske, selbst das Filter bietet überraschenderweise dem Verständnis weniger Schwierigkeiten, als der Chemiker vermuten sollte.

Im Luftschutzraum ist es nicht der  $O_2$ -Mangel, sondern der  $CO_2$ -Überschub, der die Lüftung erzwingt. „Ungemütlich“ wird die Luft in einem Luftschutzraum besonders durch ihre hohe Feuchtigkeit.

Die Entgiftung erfolgt am besten nicht chemisch, sondern der Kampfstoff wird von den vergifteten Stücken verdampft: Wind und Sonne sind die besten Entgiftungsmittel.

Die Gasschutzkenntnisse werden möglichst nicht allein in einer besonderen Arbeitsgemeinschaft vermittelt, sondern an allen Stellen im Unterricht, an denen in der normalen Ausbildung etwas gestreift wird, was für den Gasschutz Bedeutung hat. Nur so kann erreicht werden, daß Luftschutz im allgemeinen und Gasschutz im besonderen nicht als isolierte Sondergebiete voller Geheimnisse angesehen werden, sondern als eine Sonderanwendung ganz allgemeiner Gesetzmäßigkeiten.

E. Thilo, Berlin: „Über den Mechanismus der thermischen Umwandlung von Silicaten mit Schichten- und Doppelkettenanionen.“

Auf Grund von Pulver- und Drehkristallaufnahmen wird am Beispiel des rhombischen Anthophyllits<sup>13)</sup>  $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$  und des monoklinen Tremolits<sup>14)</sup>  $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$  gezeigt, daß Silicate mit Doppelkettenanionen aus der Amphibolgruppe bei nicht zu hohem Erhitzen nach dem Schema  $Me_3[Si_8O_{22}](OH)_2 \rightarrow 7MeSiO_3 + SiO_2 + H_2O$  in Silicate der Pyroxengruppe mit einfacher Anionenkette übergehen. Bei diesem Übergang bleibt die Richtung der Anionenketten vor und nach der Umwandlung erhalten. Der Umwandlungsmechanismus von Silicaten mit Schichtenanionen wie z. B. beim Talk<sup>15)</sup>  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$  oder Pyrophyllit  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$  läuft so ab, daß nach  $Me_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \rightarrow 3Me^{++} + \leftarrow Si_3O_9 \rightarrow + SiO_4 + H_2O$  primär ein Zerfall in die Komponenten Metall, Wasser, freie Kiesel säure und  $\leftarrow Si_3O_9 \rightarrow$ -Gruppen mit 2 freien Valenzen und 6 negativen Ladungen eintritt. Beim Talk bildet sich dann aus diesen Komponenten sofort über metastabile Zwischenformen  $M_1$  oder  $M_2$ ) je nach der Temperatur eine der enantiotropen  $MgSiO_3$ -Modifikationen Enstatit, Mesoenstatit oder Klinoenstatit. Beim Pyrophyllit entsteht über ein Zwischenprodukt  $Al_2[Si_4O_{10}]O$  neben Mullit  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  freies  $SiO_4$  oder z. B. bei Zusatz von Oxyden zweiwertiger Metalle wie  $MgO$  neben Spinell  $MgO \cdot Al_2O_3$  ein Mg-Silicat —  $MgSiO_3$  oder  $Mg_2SiO_5$  —, wobei das  $MgSiO_3$  in derselben  $M_1$ - und  $M_2$ -Form auftritt wie beim Zerfall des Talkgitters. Hieraus und aus der Tatsache, daß  $MgO$  mit Mullit erst bei viel höheren Temperaturen zu Spinell und Mg-Silicat reagiert, als sich aus Pyrophyllit und  $MgO$  Mg-Silicate bilden, wird geschlossen, daß auch bei reinem Pyrophyllit die Mullitbildung über eine Vorstufe verläuft, in der der Pyrophyllit in  $Al^{++}$ -Ionen,  $SiO_4$ ,  $H_2O$  und die  $\leftarrow Si_3O_9 \rightarrow$ -Gruppen aufgespalten vorliegt.

<sup>13)</sup> Vgl. E. Thilo u. G. Rogge, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 341 [1939].

<sup>14)</sup> Vgl. E. Thilo, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 101, 345 [1939].

**Aussprache:** Noll, Leverkusen: Ähnlich wie das Gitter des Talks bei der Entwässerung zunächst in eine sehr feindisperse Substanz übergeht, ohne daß direkt ein definiertes, gut kristallisiertes Silicat entsteht, wird bekanntlich auch bei der Entwässerung von Kaolinit zunächst ein jedenfalls sehr feindisperses Gebilde, der sog. Metakaolinit, erzeugt. Es bietet grundsätzlich großes Interesse, ob es möglich ist, blattartige Si-O-Tetraederverbände unmittelbar in ketten- oder bandförmige Strukturen aufzuspalten. Vielleicht sind Versuche unter hydrothermalen Bedingungen aufschlußreich. — Wimmer, Ludwigshafen: Beim Erhitzen auf 1000° entsteht eine amorphe Phase. Bleibt beim Abkühlen der amorphe Zustand erhalten? — Vortr.: Die bei der Zersetzung des Talkes primär entstehende amorphe Phase ist bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständig. — Rienäcker, Göttingen: Ist bei den Zersetzung unter Bildung kleiner Si-O-Bruchstücke in Gegenwart von  $Mg^{++}$  das Auftreten von Orthosilicat beobachtet worden? Aus Untersuchungen von W. Jander ist ja  $Mg_2SiO_4$  als Primärprodukt der Reaktion von  $MgO$  mit  $SiO_2$  auch bei  $SiO_2$ -Überschüß bekannt. Könnten die unbekannten Zwischenprodukte  $M_1$  und  $M_2$  nicht Orthosilicate sein? — Vortr.: Orthosilicatbildung findet bei der Zersetzung des Talkes nicht statt. Dieses bildet sich nur, wenn grobe  $SiO_2$ -Körner mit groben  $MgO$ -Körnern zur Reaktion gebracht werden. — Thießen, Berlin-Dahlem, fragt, ob Umwandlungsbereich oder scharfer Umwandlungspunkt vorliegt. — Vortr.: Scharfe Umwandlungspunkte liegen bei der Wasserabgabe der Silicate mit Schichtengittern nicht vor; trotzdem scheint es sich nicht um Gleichgewichte zu handeln, denn die Wasserabgabe hängt außer von der Temperatur wesentlich von der Korngröße des Materials ab.

K. Endell, Berlin: „Über den Flüssigkeitsgrad der Silicatschmelzlösungen.“

Mengenmäßig stehen in Deutschland von allen Silicatschmelzlösungen die basischen Hochofenschlacken, die bei der Roheisenerzeugung anfallen, mit heute rd. 12 Mio. t im Jahr an der Spitze. Dazu werden im nächsten Jahr nach weiterer Verhüttung eisenärmer saurer Erze, insbes. durch die Göringwerke, noch 7 Mio. t saure Hochofenschlacken hinzukommen. Demgegenüber treten die ~ 1 Mio. t Kupfer- und Bleischlacken (in erster Linie Mansfeldschlacken) und die fast ebenso großen Mengen Kohlenschlacken zurück. Der wertmäßige höchste Anteil der Silicatschmelzlösungen der Glaswirtschaft dürfte bei etwa 900000 t im Jahr liegen, woraus hervorgeht, daß, ganz abgesehen von technischen Schwierigkeiten, saure Hochofenschlacken als Glasrohstoffe keine nennenswerte Verwendung finden können.

Vom Flüssigkeitsgrad der Silicatschmelzlösungen (Gläser oder Schlacken), die bei der Arbeitstemperatur des Hüttenprozesses von rd. 1400° um vier Zehnerpotenzen auseinander liegen können, hängt die Auflösung des feuerfesten Materials und damit die wirtschaftliche Durchführbarkeit vieler technischer Prozesse der Hüttenpraxis ab. Um 10 mm von einem dichten Schamottestein bei 1400° wegzufressen, braucht z. B. Fensterglas 140 h, die basischen Hochofenschlacken 4—8 h, die sauren 12—15 h<sup>16)</sup>. Die sauren Schlacken sind somit vom Standpunkt der Auflösung der feuerfesten Steine harmloser als die basischen.

Aus Gründen der Auflösung feuerfesten Materials (auch reiner Tonerde) durch Schlacken, die  $CaO$  und  $FeO$  enthalten, dürfen die Viscosimeter bei hohen Temperaturen nur aus Platin bzw. Platin-Iridium bestehen. Im Bereich von 6—1000 CGS wurde das Kugelziehviscosimeter, unter 6 CGS das Schwingviscosimeter benutzt.

Allgemeingültige Beziehungen zwischen Viscosität und chemischer Zusammensetzung lassen sich bei Silicatschmelzlösungen zurzeit noch nicht aufstellen. Das in Deutschland und England genau erforschte  $T/\eta$ -Diagramm des Systems  $Na_2O-SiO_2$ <sup>16)</sup> läßt die Frage offen, ob Verbindungen im engeren Sinne in flüssigen Silicatschmelzen vorkommen können. Solvatation, Molekularaggregation oder Molekulargleichgewichtszustände sind nur Ausdrücke dafür, daß noch unbekannte Vorgänge in der Lösung herrschen. Viscositätsmessungen eignen

<sup>16)</sup> K. Endell, Über den Vorgang der Verschlackung feuerfester Steine, Ber. dtsch. keram. Ges. 19, 507 [1938].

<sup>17)</sup> G. Heidkamp u. K. Endell, Über die Abhängigkeit der Dichte und der Zähigkeit von der Temperatur im System  $Na_2O-SiO_2$  (Ein Beitrag zur Erforschung des inneren Aufbaus von Gläsern.), Glastechn. Ber. 14, 89 [1936]; Eric Preston, The Viscosity of the Soda-Silica-Glasses at high temperatures and its Bearing on their Constitution, J. Soc. Glass Techn. 22, 46, 235 [1938].

sich wenig dazu, um über den Grad der Dissoziation von Verbindungen oberhalb des Schmelzpunktes genaueres auszusagen. Wir müssen uns mit Teilergebnissen genauer Messungen begnügen, von denen bisher nicht viele vorgenommen sind. Die Zähligkeit durch  $\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oder beider) scheint in größerem Bereich eine additive Eigenschaft zu sein, während der tatsächliche Flüssigkeitsgrad von den anderen Kationen abhängt. In der Alkalireihe der Disilicate nimmt der Flüssigkeitsgrad mit abnehmendem Ionenradius der Alkalien zu, während bei gleichen Kationen, z. B. Ca, die Viscosität von den Aluminaten über die Silicate zu den Kalkferriten fast um eine Zehnerpotenz abnimmt<sup>17)</sup>.

**Ause sprache:** Hofmann, Rostock: Ich halte es für sehr richtig, daß man von Verbindungen in der Schmelze solcher Silicate nur mit Vorsicht spricht. Mir scheint schwierig, was man sich unter solchen Verbindungen vorstellen soll. Z. B. könnten Verbindungen bestimmt sein durch gleichartige Anionen. Diese Anionenstrukturen sind aber bei Silicaten oft so kompliziert, daß man an ihrem unverletzten Bestand beim Übergang vom Kristall zur Schmelze Zweifel hat. — Klemm, Danzig: Die Frage, ob gewisse Besonderheiten der Viscositätskurven mit der Bildung von „Verbindungen“ in der Schmelze zusammenhängen, führt zu den in neuerer Zeit bei den verschiedensten Stoffklassen aufgetretenen Schwierigkeiten, mit dem Begriff der „chemischen Verbindung“ überhaupt auszukommen. Dieser Begriff ist viel zu eng und reicht für weite Gebiete der Chemie nicht mehr aus. — Thilo, Berlin: Der Einfluß des Titans erscheint mir nicht so merkwürdig, da das Ti-Ion als großes Ion in Silicaten nicht an Stelle des Si, wie es das Al tut, sondern an Stelle der Kationen eintritt. — Ulich, Aachen: Der zähligkeitserniedrigende Einfluß der basischen Oxyde scheint auf dem Abbau der quasikristallinen Struktur zu beruhen, die in den geschmolzenen Kiesel säure in ähnlicher Stärke wie im Wasser anzunehmen ist. Gleichlaufend mit dem zunehmenden Basenzusatz und der abnehmenden Zähligkeit wird die Schmelze salzhähnlicher und besser leitend. Verwunderlich erscheint, daß sich  $\text{TiO}_3$  bei den basischen Oxyden einreicht. Interessant wäre es, zu wissen, wie sich hinsichtlich des Zähligkeits- und Leitfähigkeitseinflusses  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  verhalten.

Vorsitz: Prof. Langenbeck, Greifswald.

H. Witzmann, Berlin: „Die Messung der Wärmebewegung an Aerosolen und ihre Verwendung zur Teilchengrößenbestimmung.“

Zur Bestimmung von Teilchengrößen an Aerosolen bedient man sich zumeist ultramikroskopischer Methoden. Das Auszählverfahren hat den Nachteil, daß es nur Mittelwerte der Teilchengröße ergibt und daher einen möglichst gleichteiligen Nebel voraussetzt. Zur Aufstellung von Teilchengrößenverteilungskurven hat man daher das Verhalten des Einzelteilchens unter dem Einfluß konstanter Kräfte, z. B. bei der Sedimentation, im elektrischen Feld und im Ultraschallfeld, benutzt. Die Sedimentationsmethode hat sich bei größeren Teilchen bis zu  $r = 1 \mu$  gut bewährt; bei kleineren Teilchen führt sie häufig zu falschen Ergebnissen. Hier wird die Sedimentation oft gestört. Ursache sind Wärmekonvektionen in der Nebelkammer, die von der ultramikroskopischen Beleuchtungseinrichtung herrühren. Die Wärmebewegung wird dadurch jedoch nicht beeinflußt. Teilchengrößen unter  $r = 500 \text{ m}\mu$  wurden daher aus der Wärmebewegung ermittelt. Mit Hilfe einer photographischen Aufnahmeapparatur, die genau beschrieben wird (Beleuchtung: Quecksilberhochstdrucklampe), konnten Teilchenbahnen über eine halbe Minute beobachtet werden. Das mittlere Verschiebungssquadrat ergibt sich aus der zeitlichen Lageveränderung des Einzelteilchens senkrecht zur Translationsachse. Aus den Teilchenbahnen läßt sich zugleich bei bekannter Vorschubgeschwindigkeit des Filmes die Sedimentation bestimmen. Somit ist ein Vergleich zwischen den aus Wärmebewegung und Sedimentation gefundenen Radien eines und desselben Teilchens möglich. Der Verlauf der Teilchenbahnen gestattet ferner die Möglichkeit der Ausmessung der Photophorese an Nebelteilchen. Zur Untersuchung gelangten Ammonchlorid-, Magnesiumoxyd-, Paraffin-, Nicotin- und Sudanrot-G-Nebel.

<sup>17)</sup> K. Endell u. G. Brinkmann, Über den Flüssigkeitsgrad niedrig schmelzender Mischungen einiger für die Verschlackung feuerfester Steine wichtiger Metalloxyde, Ber. dtsch. keram. Ges., erscheint demnächst.

H. Carlsohn, Leipzig: „Über Austauschvorgänge an Tonsubstanzen“<sup>18)</sup>.

Vortr. berichtet über neue Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie des Tones. Während der stark basische Farbstoff Rhodamin in alkoholischer Lösung sowohl mit Kaolin als auch natürlicher Bleicherde (Floridin), aktivierter Bleicherde (Frankonit KL u. ä.) und Kiesel säuregeln rote bis rotviolette Adsorptionsverbindungen gibt, welche sich in der Farbnuance etwas voneinander unterscheiden, ist die Bildung von salzartigen Adsorptionsverbindungen mit schwach bis sehr schwach basischen Farbstoffen oder sonstigen organischen Substanzen charakteristisch für die mit Mineralsäuren aktivierte Tone, welche der Montmorillonitgruppe angehören. Da derartige organische Substanzen sogar schwächer basisch sind als viele organische Lösungsmittel, wie Alkohol, Aceton, Äther, werden die entsprechenden Adsorptionsverbindungen nur in indifferenten Lösungsmitteln gebildet. Die Bildung solcher salzartiger Verbindungen wird durch die Höhe des Wassergehalts der Tonsubstanz wesentlich beeinflußt. Es wurde gefunden, daß vom adsorptionstechnischen Standpunkt neben der bei gewöhnlicher Temperatur und bei 1 mm Druck im Vakuum entwässerten Tonsubstanz 2 charakteristische Hydratstufen der angewandten Bleicherde bestehen, u. zw. mit 30% und 7,5%. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung von Farbstoffbasen und anderen organischen Substanzen, deren Adsorptionsverhältnisse untersucht worden sind. In der 2. Spalte sind die Grenzen des Wassergehalts, innerhalb welcher die Bildung von salzartigen Adsorptionsverbindungen in Benzol erfolgt, in der 3. Spalte ist die Farbe der entstehenden Verbindung angegeben.

	Wasser-gehalt	Farbe der Ads.-Verbindung
1. Thymolphthalein .....	0—7,5 %	violett
2. $\alpha$ -Naphtholphthalein .....		grün
3. Bromphenolblau .....		orangerot
4. Bromthymolphthalein .....		violett
5. Benzanthron .....		gelbbraun
6. Triphenylcarbinol .....	0—30 %	bräunlich-gelb
7. Sudan III .....		blau
8. Scharlach R .....		blau
9. Benzolazo- $\beta$ -naphthol .....		rot
10. Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin .....	beliebig	violett
11. Methylviolett .....		grau
12. Rhodamin B extra .....		rotviolett

Innerhalb der angegebenen Wassergehaltsgebiete nimmt die Adsorption mit abnehmendem Wassergehalt zu. Die Farbstoffadsorbate 1—5 sind an der Luft nicht beständig. Sie bilden sich aber bei Entwässerung des Adsorbats im Vakuum quantitativ wieder; der Austauschvorgang ist beliebig oft wiederholbar. Die Adsorbate 6—12 dagegen sind an der Luft beständig. Genau ist die salzartige Adsorption von Sudan III aus benzolischer Lösung mit Hilfe der vom Vortr. angegebenen Titrationsmethode an Frankonit KL-präparaten mit einem Wassergehalt von 0—50% ermittelt worden.

Auf Grund dieser Befunde werden chemisch aktivierte Bleicherden mit bestimmtem Wassergehalt zur Adsorptions trennung für analytische und präparative Zwecke zur Trennung basischer organischer Verbindungen vorgeschlagen. So konnten durch Frankonit KL mit 30, 8 und 0% Wasser (im Vakuum abbares  $\text{H}_2\text{O}$ ) Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin, Sudan III und Thymolphthalein der Reihe nach aus dem Gemisch in benzolischer Lösung abgeschieden werden.

Die Verdrängung (+) der organischen Basen durch organische Lösungsmittel geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

Adsorbat an Frankonit	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CHCl}_3$	Essigester	Pyridin
Benzolazo- $\beta$ -naphthol .....	—	+	+	+	+
Triphenylcarbinol .....	—	+	+	+	+
Sudan III .....	—	+	+	+	+
Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin .....	—	—	—	—	+
Rhodamin .....	—	—	—	—	—

<sup>18)</sup> S. a. diese Ztschr. 51, 699 [1938].

Auch hier ergeben sich neue Methoden für die analytische und präparative Chemie organischer Substanzen, Nachweis und Bestimmung von Lösungsmitteln u. a.

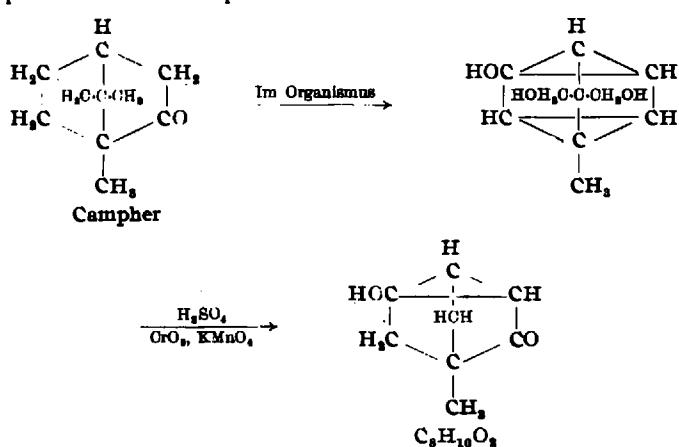
Durch die vorliegende Untersuchung wird eine Reihe von Schwierigkeiten und Mißerfolgen, die sich mitunter bei der praktischen Verwendung von aktivierten Bleicherden in der Technik ergeben haben, in zwangloser Weise erklärt. Weiterhin ergibt sich aus diesen Adsorptionsversuchen für die Bodenkunde, daß der Wasserhaushalt im Boden in bemerkenswerter Weise auch die Adsorptionsvorgänge von für das Pflanzenwachstum wichtigen organischen und anorganischen Substanzen beeinflußt und reguliert.

**Aussprache:** Hofmann, Rostock: Die Bezeichnung „Tonsäure“, die Vortr. mehrfach gebraucht, gibt nach meiner Meinung ein gutes Bild davon, daß die sauren Töne entstehen durch Austausch der basenbildenden Kationen gegen H-Ionen, so wie eine Säure aus dem Salz entsteht. Die Menge der unter Salzbildung aufgenommenen Äquivalente Farbstoff erscheint mir deswegen sehr interessant, weil die innerkristalline Quellung des Montmorillonits in Benzol nicht erfolgt, so daß hier eine Aussicht möglich erscheint, die an der Außenseite des Kristalles befindlichen dehnungsfähigen Ionen zu bestimmen. — Thießen, Berlin-Dahlem, regt an, die Farbstoffe auch zur Kennzeichnung verschieden indizierter Kristallflächen zu verwenden; dadurch ergibt sich außerdem die Möglichkeit der weiteren Erkundung des Haftvorganges der Indikatoren. — Noll, Leverkusen: Kommt den Farbstoffreaktionen eine Bedeutung für die Unterscheidung der verschiedenen heute bekannten Tonminerale zu oder sind sie nur zur Unterscheidung von Rohmontmorilloniten einerseits und mit Säure aktivierte Montmorillonite andererseits anwendbar? — **Vortr.:** Mit Hilfe derartiger Farbstoffreaktionen können die heute bekannten Tonminerale unterschieden und nachgewiesen werden.

J. Stauff, Berlin: „Über Gleichgewichte in Micellkolloiden“<sup>19)</sup>.

F. Reinartz, Aachen: „Der Abbau des Camphers im tierischen Organismus.“

Versuche von Joachimoglu, Asahina u. Tamura sprechen dafür, daß nicht der Campher selbst, sondern eines seiner Abbauprodukte im Organismus für die cardiotonische Wirkung in Frage kommt. Nicht nur Campher, sondern auch seine Verwandten werden im Organismus zu Oxyketonen abgebaut, u. zw. die Monoketone (Campher, Fenchon, Epicampher usw.) durch Oxydation, die Diketone (Campherchinon) durch Reduktion. Am interessantesten sind die Oxydationen an den Methylgruppen. Stehen Methylgruppen am C-Atom 1, 3 und 7, so werden die am C-Atom 3 am leichtesten angegriffen, während eine Methylgruppe am C-Atom 1 anscheinend unangreifbar ist (Beispiele: Fenchon, Dimethylcampher). Merkwürdig ist das Auftreten tricyclischer Ringsysteme beim Abbau von Campher und Campherderivaten im tierischen Organismus, so das Entstehen von  $\pi$ -Oxy-Pericyclo-camphanon beim p-Diketo-camphan (Reinartz) und von Teresantalol beim Campher (Asahina). Auch Verbindungen mit 2 Dreiringen scheinen sich in geringer Menge zu bilden, worauf das Auftreten einer Substanz  $C_8H_{16}O_3$  unter den Oxydationsprodukten des Camphers hinweist:



<sup>19)</sup> Vgl. Naturwiss. 27, 213 [1939].

## ZUSCHRIFTEN

### Die Indanthrenfarbstoffe.

### Rückblick, Studien und Ausblick.

Von Dr. Max A. Kunz.

#### Nachschrift:

Unter Bezugnahme auf das in meiner Abhandlung<sup>1)</sup> besprochene Problem der Herstellung einheitlicher ohne Nachbehandlung mit Hypochlorit direkt aus der Küpe schwarz ziehender Indanthrenfarbstoffe mache ich darauf aufmerksam, daß die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel gelegentlich ihrer früheren Arbeiten über die Schwefelung von Methylbenzanthronderivaten aus Aminomethylbenzanthron ein Produkt erhalten hat, das die Faser direkt aus der Küpe in grünlich-schwarzen Tönen anfärbt. Da dieser Farbstoff die Eigenschaften eines einheitlichen Produktes zeigen soll, willfahre ich gerne dem Wunsche der Erfinderin, auf diesen ihren Anteil an der Lösung dieses wichtigen Problems hinzuweisen.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 52, 269 [1939].

## RUNDSCHEIN

### Reichsstelle gegen die Alkohol- und Tabakgefahren<sup>1)</sup>.

Zur Vereinheitlichung und Erweiterung der Arbeit gegen die Alkohol- und Tabakgefahren hat der Reichsgesundheitsführer Staatsrat Dr. Conti eine Anordnung erlassen. Danach wird im Einvernehmen mit dem Reichsminister des Innern die „Reichsstelle gegen die Alkohol- und Tabakgefahren“ mit dem Sitz in Berlin-Dahlem errichtet. Sie übernimmt die Aufgaben der Reichsarbeitsgemeinschaft für Rauschgiftbekämpfung sowie der ihr angeschlossenen „Reichsfachgemeinschaft zur Bekämpfung des Alkoholismus“ und des unter der Bezeichnung „Reichsstelle gegen den Alkoholmissbrauch“ bekannten „Deutschen Vereins gegen den Alkoholismus“. Im Hauptamt für Volksgesundheit der NSDAP verbleibt die Abteilung „Genußgifte“, und zwar wie bisher unter Leitung des Gauamtsleiters im Hauptamt für Volksgesundheit, Pg. Dr. Bruns. Bei den Gau- und Kreisämtern des Hauptamts für Volksgesundheit der NSDAP wird ebenfalls die Stelle „Genußgifte“ errichtet. Die neue Reichsstelle gliedert sich in nachgeordnete Stellen in den Gauen und Kreisen. Die Leitung der „Reichsstelle gegen die Alkohol- und Tabakgefahren“ übernimmt der Reichsgesundheitsführer selbst. Zu seinem Stellvertreter in dieser Leitung ernannt er im Einvernehmen mit dem Reichsinnenminister den Pg. Dr. Paulstich, Berlin. Die Reichsstelle wird auch alle Fragen der sonstigen Rauschgifte, Opiate, Schlafmittel usw. bearbeiten. In den Gauen und Kreisen ist Personalunion zwischen dem Leiter der Abteilung „Genußgifte“ und der Vertretung der Reichsstelle zu schaffen.

Gleichzeitig hat Hauptamtsleiter Hilgenfeldt die Mitarbeit des Hauptamts für Volkswohlfahrt der NSDAP an der neuen Reichsstelle und ihren Aufgaben sichergestellt, so daß die Kräfte der NSV maßgebend beteiligt werden.

Grundsätzlich unterstehen alle vorhandenen Verbände, Vereine und ihre Untergliederungen auf diesem Gebiet der Reichsstelle. Der Deutsche Bund zur Bekämpfung der Alkoholgefahren und der Deutsche Bund zur Bekämpfung der Tabakgefahren treten in eine enge Arbeitsverbindung mit der neuen Reichsstelle.

(16)

### Internationale Kommission zum Studium der Fettstoffe.

### Méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses.

Die vorliegende Veröffentlichung ist der 2. Bericht der „Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe“ (IC). Er enthält genormte Analysen für Fettstoffe: Bestimmung des Wassers und der flüchtigen Stoffe, der Verunreinigungen, der Asche, der Acidität, des Unverseifbaren, der Dichte, des Refraktionsindex, Darstellung der unlöslichen Fettsäuren, Bestimmung des Titers nach Dalican und Shukoff, Verseifungs-

<sup>1)</sup> Völkischer Beobachter, Nr. 194 vom 13. Juli 1939, Seite 16.