

quellen einschließt, bezogen werden. Die Bewertung der Buchenholzsulfitablauge zur Verhefung wird dadurch allerdings umständlich und zeitraubend.

Die Untersuchung wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Die Buchenholzsulfitablaugen wurden von Feldmühle, Papier- und Zellstoffwerke A. G., Odermünde, und Zellstofffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof zur Verfügung gestellt.

## Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen (Auszug\*)

Von Prof. Dr. L. KOFLER, Pharmakognostisches Universitätsinstitut, Innsbruck.

Vor zwei Jahren bereits ist in dieser Zeitschrift ein Aufsatz über das obige Thema erschienen<sup>1)</sup>. Seitdem hat die Methode der **Schmelzpunktmikrobestimmung** weitere Verbreitung gefunden, da sie nicht nur in der Mikrochemie gute Dienste leistet, sondern auch dann, wenn genügend Substanz zur Verfügung steht. Unter dem Mikroskop kann man das Verhalten jedes einzelnen Kriställchens oder Partikelchens vor, bei und nach dem Schmelzen genau verfolgen und erfährt dadurch sehr viel mehr kennzeichnende Eigenschaften einer Substanz als bei der Schmelzpunktmakrobestimmung. Bei zahlreichen viel verwendeten organischen Stoffen wurde auf diese Weise eine Fülle von Eigenschaften festgestellt, die bisher der Beobachtung entgangen waren; manche Substanz, die im Handel und im Schrifttum als chemisch reinst galt, erwies sich bei der Schmelzpunktmikrobestimmung als nicht einheitlich. Eine erneute, eingehendere Beschreibung des Gebietes erschien daher erwünscht. Ausführlich sind in der Beiheftarbeit die Mikroschmelzpunktapparate geschildert, ihre Handhabung sowie die Herstellung der mikroskopischen Präparate. Trotz ihrer Einfachheit erfordert die Durchführung der Methode und die Deutung der Beobachtungen eine gewisse Übung. Es ist deshalb wesentlich, daß die Angaben des „Beiheftes“ genauestens beachtet werden. Ein eigener Abschnitt enthält außerdem Übungsbeispiele, die sorgfältig erprobt sind und sich in wenigen Stunden durcharbeiten lassen. Sie sind bestimmt, dem Anfänger Einblick in das Verfahren und die Möglichkeit der späteren Anwendung für seine eigenen Zwecke zu verschaffen.

Während man nun bei der Makromethode im Capillarröhrchen nur die „durchgehende“ Bestimmung kennt, erlaubt die Mikromethode die Schmelzpunktbestimmung auch mit Hilfe des „Gleichgewichtes“. Hierbei wird die Heizung des Apparates abgestellt, bevor die Substanz ganz geschmolzen ist. Beim Sinken der Temperatur beginnen die in den größeren Schmelztropfen noch vorhandenen Substanzreste wieder zu wachsen; dann wird angeheizt, bis die Kristallreste neuerlich zu schmelzen anfangen. Durch beliebiges Wiederholen dieses Spieles kann man so bei vielen unzersezt schmelzenden Stoffen das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase einstellen und den Schmelzpunkt besonders genau bestimmen.

Aber auch bei Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen, ist die Mikromethode dem Makroverfahren in vielen Fällen überlegen, da sich die Begleitumstände der Zersetzung unter dem Mikroskop sehr viel besser beobachten lassen als im Capillarröhrchen. Unerläßlich sind bei der Mitteilung der Zersetzungstemperatur Angaben über die Geschwindigkeit des Erhitzens. Auch bei Lösungsmittel enthaltenden Substanzen offenbart die Mikromethode nicht selten Tatsachen, die bei der Makromethode der Beobachtung entgehen. Viele falsche Literaturangaben sind darauf zurückzuführen, daß sich die Vorgänge im Capillarröhrchen nicht so genau verfolgen lassen. Einen weiteren Anlaß zu Abweichungen zwischen Mikro- und Makroschmelzpunkt bietet die Polymorphie, die viel häufiger ist, als man bisher angenommen hat. Weitere Abschnitte behandeln den Mischschmelzpunkt und die Streuung der Schmelzpunkte, an der — wie sich herausgestellt hat — die Substanzen selbst schuld sind, indem ihre Reinheit zu wünschen übrigläßt. Einerseits stellen diese Streuungen eine gewisse Unbequemlichkeit dar; andererseits

### Literatur.

- (1) Zusammenfassende Darstellungen: H. Fink, Z. Spiritusind. **59**, 373 [1936]; diese Ztschr. **51**, 475 [1938]; Vorratspflege u. Lebensmittelforschung **1**, 107 [1938]; R. Lechner, Holz als Roh- u. Werkstoff **1**, 603 [1938]; ferner: H. Fink u. R. Lechner, diese Ztschr. **49**, 775 [1936]. — (2) Übersicht: F. F. Nord, E. Dammann u. H. Hofstetter, Biochem. Z. **285**, 241 [1936]; K. R. Dietrich u. O. L. Klammerth, Chemiker-Ztg. **63**, 763 [1939]. — (3) R. Lechner, Biochem. Z. **300**, 204 [1939]; **301**, 170 [1939]; s. a. Nachtrag bei: H. Fink u. J. Krebs, ebenda **300**, 175 [1939]. — (4) Z. Spiritusind. **62**, 251 [1939]. — (5) H. Fink, R. Lechner u. J. Krebs, Biochem. Z. **299**, 28 [1938]. — (6) H. Fink, J. Krebs, ebenda **299**, 1 [1938]. — (7) E. Höglund, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **177**, 248 [1928]. — (8) A. W. von der Haar: Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosaccharide u. Aldehydsäuren, Berlin 1920, Gebr. Borntraeger. — (9) H. Vogel: Die Sulfitzellstoff-Abfälle und ihre Verwertung, Stuttgart 1939, Ferdinand Enke. — (10) H. Fink, J. Krebs u. R. Lechner, Biochem. Z. **299**, 13 [1937].  
Eingep. 13. Januar 1940. [A. 21.]

zeigen sie aber erneut die Überlegenheit der Mikromethode, denn trotz guter Reproduzierbarkeit und anscheinender Gleichmäßigkeit sind die mit der Makromethode gewonnenen Schmelzpunkte oft nur Mischschmelzpunkte. Die mikroskopische Schmelzpunktbestimmung ermöglicht daher ein besseres Urteil über die Einheitlichkeit einer Substanz.

Auch über den zweiten kennzeichnenden Wert, der sich unter dem Mikroskop bestimmen läßt, den **Brechungsexponenten der Schmelzen**, finden sich in der eingangs erwähnten Arbeit Angaben, die grundsätzlich auch heute noch gelten. Die Bestimmung erfolgt, indem man das mikroskopische Präparat der zu prüfenden Substanz mit ein paar Stäubchen eines Glaspulvers von bekanntem Brechungsexponenten vergleicht. Zu diesem Zwecke steht eine Skala von 23 Pulvern mit Brechungsexponenten zwischen 1,3400 und 1,6718 zur Verfügung. Die Bestimmung kann unmittelbar an die Schmelzpunktbestimmung angeschlossen werden, ohne daß der Apparat vorher abgekühlt wird. Da die als *Beckesche Linie* bezeichnete Lichterscheinung an der Grenze zweier Medien am deutlichsten bei parallelstrahligem Licht, also bei kleiner Beleuchtungsapertur, auftritt, verwendet man am besten den Planspiegel und entfernt den unter dem Objektisch des Mikroskops befindlichen Kondensor und die kleine Kondensorlinse des Mikroschmelzpunktapparates. An Substanz sind 1–2 mg erforderlich.

Im weißen Licht können die Grenzflächen zwischen zwei Medien nur dann vollständig verschwinden, wenn die Dispersion in beiden Medien gleich oder annähernd gleich ist. Sind aber größere Unterschiede vorhanden, so treten, wenn Gleichheit der Lichtbrechung für eine bestimmte Wellenlänge erreicht ist, an der Grenze farbige Säume auf. Die Untersuchungen werden deshalb nicht in weißem Licht ausgeführt, sondern nach Vorschalten eines Rotfilters, das auch die Untersuchung der Lichtbrechung von farbigen Schmelzen erleichtert. Verwendet werden 1 mm dicke Rotfilter RG 1 der Jenaer Glaswerke, Schmelze Nr. 34904. Die Reproduzierbarkeit ist i. allg. sehr gut, aber nicht in allen Fällen gleich weitgehend, da sie von verschiedenen Faktoren abhängig ist, wie Dispersionsunterschiede zwischen Glaspulver und Schmelze, Zersetzlichkeit der Substanz, Form der Glassplitter. Die Schwankungen dürften aber  $\pm 1^{\circ}$  nicht überschreiten, die Abweichungen sind also nicht größer, als man sie mit dem Refraktometer erhält, wenn die Temperatur um  $\pm 1^{\circ}$  schwankt. Das entspricht im Brechungsexponenten durchschnittlich  $\pm 0,0003$ .

Durch Vergleich der Brechungsexponenten einer Substanz mit zwei Gläsern der Skala kann man auch den Temperaturkoeffizienten annähernd berechnen, d. i. der pro  $1^{\circ}$  sich ergebende Durchschnittswert der Refraktationsverminderung bei steigender Temperatur. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß die Glaspulver mit sog. mittleren Brechungsexponenten bezeichnet sind, während mit rotem Licht gearbeitet wird. Infolgedessen lassen sich nicht die wahren Temperaturkoeffizienten angeben. Trotzdem sind sie von großem Wert, da sie eine weitere Sicherheit für die Identifizierung einer Substanz bringen können. Voraussetzung ist, daß die betr. Substanz ein Erhitzen weit über den Schmelzpunkt hinaus verträgt, ohne sich zu zersetzen oder sich zu verflüchtigen. Bei zersetzlichen Substanzen ist eine genaue Bestimmung des Brechungsexponenten unmöglich. Bei sehr starker Flüchtigkeit kann man mit Erfolg die Mikrocuvette von Fischer benutzen.

Schmelzpunkt und Brechungsexponent bilden somit ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zum raschen Erkennen organischer Substanzen. Für die praktische Ausnützung wurde deshalb

\* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 36“ und hat einen Umfang von 28 Seiten, einschl. 23 Abb. u. 6 S. Tab. Bei Vorausbestellung bis zum 11. Mai 1940 Sonderpreis von RM. 2,40 statt RM. 3,20. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstraße 87. — Bestellschein im Anzeigenteil.

<sup>1)</sup> L. Kofler, diese Ztschr. **51**, 703 [1938].

Schmp. °C	Substanz	Bruchung des Glases	Temperatur °C	Besondere Kennzeichen
133,5	Pyrogallol .....	1,5609 1,5502	133—135 156—157	Ab 100° Blättchen, Balken, Tröpfchen. Gleichgew.: Vierockige Blättchen.
134—135	1,2-Sulfobenzoesäure	1,5301 1,5203	125—127 158—159	Schmilzt kristallwasser- haltig bei 97°, kristalli- siert gleich wieder in spitzen Kristallen, die bei 134—135° schmelzen.
185	Zimtsäure .....	1,5609 1,5502 1,5400	136 158—161 181	Ab 100° Tröpfchen, Rauten und Quadrate.
135	Phennoetin .....	1,5101 1,5000	134—135 156—157	Ab 110° Balken, Nadeln, Blättchen. Polymorph.
135	2,6-Dimethylpyron .	1,4683	146—147	Ab 60° Stengel, Nadeln, kurze Prismen. Gleich- gewicht: Sechseckige Blättchen und Rauten. Schmelze erstarrt zu ver- filzter Kristallmasse.

eine Liste von über 250 Substanzen zusammengestellt, geordnet sowohl nach Schmelzpunkten als auch nach Namen. Da die Vorgänge vor, bei und nach dem Schmelzen für viele Substanzen außerordentlich charakteristisch sind, sind außer Schmelzpunkt und Brechungsexponent noch „Besondere Kennzeichen“ angegeben sowie in „Erläuterungen“ die Bezeichnungen, die bei der Beschreibung des Habitus der mannigfachen Kristallbildungen unter dem Mikroskop häufig wiederkehren. Die nebenstehende Tabelle ist ein kleiner Ausschnitt aus dieser Liste. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Substanzen in kurzer Zeit zu identifizieren. Überhaupt erfordert die Vornahme aller dieser Bestimmungen und Beobachtungen in der Regel weniger Zeit als eine einzige Schmelzpunktmakrobestimmung. Bei zahlreichen Versuchen in unserem Institut wurden für die Identifizierung einer der vielen Substanzen der Liste im Durchschnitt nicht mehr als 15—20 min benötigt.

Einzel. 18. März 1940. [A. 27.]

## Über die elektrochemische Bodenverfestigung nach dem Verfahren von L. Casagrande

Von Dipl.-Chem. EDWIN KUMUTAT,

Mitarbeiter der Bodenprüfstelle der Reichsautobahn OBR, Königsberg. (Leiter: Dr.-Ing. Erlenbach.)

### I.

Es gibt in der Baugrunderforschung einige Probleme, die auch für den Chemiker interessant sind. Eines ist z. B. die Entstehung von Frosthörungen durch Ansammlung von Wasser bzw. Eis an der Frostgrenze im Untergrund, welche oft die Straßendecke zerstören (nicht Spaltenfrost!). Ein anderes ist die elektrochemische Verfestigung von Tonböden. Bei diesen Aufgaben ist allerdings die Mitarbeit des Chemikers sehr nützlich, denn die gleiche Abneigung, die er den Rechnungsformeln der Bodenmechanik entgegenbringt, erfahren beim Bauingenieur die chemischen Methoden, Symbole und Formeln. Um so eigenartiger ist es, daß das Verfahren, von dem heute berichtet wird, von einem Bauingenieur ausgearbeitet worden ist. Je mehr man sich mit dem Problem beschäftigt, desto mehr erkennt man ein kompliziertes Ineinandergreifen elektrochemischer und kolloidchemischer Einflüsse.

Das Verfahren besteht darin, daß man auf einen tonigen Boden Gleichstrom unter Vermittlung von Aluminiumelektroden einwirken läßt. Ursprünglich wurde Aluminium nur als Anode verwendet. Es ist auch in der Tat überraschend, daß sich Aluminium als Kathode unter Umständen in stärkerem Grade auflöst als die entsprechende Anode und mit dem umgebenden Boden vollständig verwächst. In der Patentschrift war vorgeschlagen, ohne Zuhilfenahme von Gleichstrom, Aluminium mit einem edleren Metall, z. B. Kupfer, leitend zu verbinden. Wegen des langsamen Verlaufs ist dieses Verfahren jetzt beiseitegelegt. Schon verhältnismäßig kleine zusätzliche Spannungen beschleunigen die Auflösung des Aluminiums wesentlich (Ausführungsform 2 der Patentschrift). Ein Zusatz von Aluminiumsalzen (Ausführungsform 3 der Patentschrift) erfolgt jetzt nicht mehr. Die Verwendung von Aluminium für beide Elektroden wurde in einem Zusatzpatent festgelegt.

Die seit 1930 von L. Casagrande durchgeführten Versuche wurden von Endell (2) bestätigt, und der günstige Verlauf wurde von ihm durch den Austausch der wirksamen austauschfähigen Basen, insbes. Natrium, im Ton gegen Wasserstoff bzw. Aluminium erklärt. In enger Verbindung mit Casagrande führte dann Erlenbach in Königsberg zusammen mit Kretzer eine Anzahl von Laboratoriumsversuchen durch, in deren Verlauf sich zunächst die Eignung des Aluminiums auch als Kathode herausstellte. Am wichtigsten waren diese Versuche als Vorarbeit für die Anwendung der elektrochemischen Verfestigung auf schwimmende Pfahlgründungen (3), die dann auch in einem Großversuch als günstig erprobt wurde (Herbst 1936) (4). Weitere Laboratoriumsversuche Erlenbachs zusammen mit Kumutat und ein von Grün & Bilfinger an der Pregelbrücke bei Königsberg durchgeführter Großversuch (1937/38) haben die Eignung des Verfahrens, besonders für schwebende Pfahlgründungen, einwandfrei bewiesen.

Pfahlgründungen werden angewendet, wenn ein Bauwerk auf einen Boden mit ungenügender Tragfähigkeit gestellt wird. Die Mantelreibung zwischen Pfahlmantel und umgebendem Boden soll das Bauwerk tragen. Man spricht dann von schwimmenden oder schwebenden Pfahlgründungen im Gegensatz zu stehenden Pfahl-

gründungen, wenn die Pfahlspeitze sich auf einen tragfähigen Baugrund stützt. Unglücklicherweise sind aber solche Böden, wo die Mantelreibung groß ist, sowieso tragfähig, so daß sich eine Pfahlgründung erübrigt. Bei solchen Böden aber, die nachgiebig sind, d. h. wo nachträglich unter der Last des Bauwerks Abgabe von Wasser und Setzung zu erwarten sind, ist auch die Mantelreibung sehr gering. Dazu kommt noch folgender Umstand: Durch das Einrammen der Pfähle wird der Tonboden oder Schlick, der vielleicht in ungestörtem Zustand eine beträchtliche Kohäsion zeigte, durchgeknetet oder sogar verflüssigt. Die Beurteilung von schwebenden Pfahlgründungen ist deshalb auch sehr pessimistisch<sup>1)</sup>.

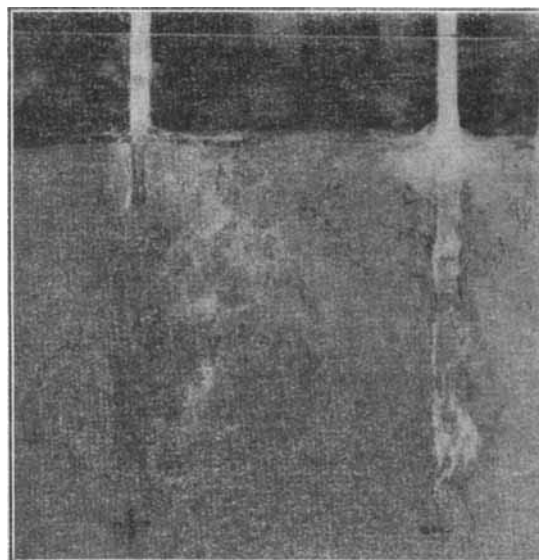


Abb. 1. Aluminiumstäbe hinter Glaswand, Fortschreiten der Verfestigung. (Aufn. Bodenprüfstelle Königsberg.)

Hier greift nun die elektrochemische Verfestigung an der entscheidenden Stelle ein. Der Wassergehalt des tonigen Bodens, der bei plötzlichen Belastungen unverändert bleibt, bei langanhaltenden Belastungen aber nach Maßgabe des ausgeübten Druckes sich allmählich auf einen bestimmten Wert einstellt, wird während der Verfestigung auf einen wesentlich geringeren Wert herabgesetzt. Selbst bei Lagerung unter Wasser findet eine erneute Aufnahme von Wasser nicht mehr statt. Es wird also die Setzung, die sonst im Verlaufe der Jahre unter der Last des Bauwerkes stattfinden würde, während der elektrochemischen Verfestigung gewissermaßen vorweggenommen. Für die Pfahlgründung ist wichtig, daß der Reibungswinkel durch die Behandlung wesentlich zunimmt, bei fetten Tonböden bis zu 30% und mehr. Entsprechend ist

<sup>1)</sup> Vgl. Meyer-Peter, Bräbaurkurs der E.T.H. Zürich 1938, Abschn. 13, Pfahlgründungen; ferner Köppler-Scheidig, Baugrund und Bauwerk, 1938, S. 246—247, wo auf den Befund von A. Casagrande hingewiesen wird, daß „pfahlgegründete Bauteile unter solchen Verhältnissen sich mehr setzen als flachgegründete“.