

KWI. für physikalische Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Colloquium am 17. März 1943.

Dr. habil. W. Scheele, Celle, Reichsforschungsanstalt f. Seidenbau: *Rheometrische Untersuchungen an organischen Gläsern*¹⁾.

Aus der Analyse der Reaktionsprodukte von Sulfamiden mit Formaldehyd wurde geschlossen, daß diese Harze keine Kettenpolymeren der Methylensulfonamide sind, wie es häufig in der Literatur dargestellt wird. Vielmehr stellen die Harze zu Gläsern erstarrte Schmelzen von Gemischen der Sulfamide mit ihren trimeren Methylen-Verbindungen dar. Nach längerem Tempern auf 174° gehen derartige Gemenge leicht in den Glaszustand über. Die Harze weisen um so geringere Viskosität auf, je mehr Sulfamid sie enthalten. Wird in den Systemen p-Toluol-sulfamid—Methylen-p-toluol-sulfamid und o-Toluol-sulfamid—Methylen-p-toluol-sulfamid das Molverhältnis 7:3 überschritten, so werden keine Harze mehr erhalten; vielmehr bilden sich dann beim Erstarren der Schmelzen Kristallkonglomerate, die von einem Harz durchsetzt sind. Dieses „kritische Molverhältnis“ beträgt im System Benzolsulfamid—Methylen-p-toluol-sulfamid 6:4. Es wurde ferner nachgewiesen, daß die untersuchten Harze bei gleichen Temperaturen und gleichen Molenbrüchen praktisch gleiche Viskosität besitzen. Aus den geschilderten Versuchsergebnissen wurde eine Vorstellung über den inneren Aufbau der Sulfonamid-Harze entwickelt. Da man bei der Einwirkung von Benzamid auf Formaldehyd keinerlei Harze erhält, wird die Bildung der Sulfonamid-Harze vornehmlich auf die Sulfo-Gruppen in den trimeren Methylen-Verbindungen zurückgeführt. Es kommt bei der glasartigen Erstarrung der Schmelzen zur Ausbildung regelloser Molekülaggregate der trimeren Methylen-Verbindungen der Sulfonamide. Beim Zusatz von Sulfamiden werden diese Molekülkomplexe ganz oder teilweise nach außen abgeschirmt, womit die Abnahme der Zähigkeit der Harze mit steigender Menge an Sulfamid in den Gemischen gedeutet werden kann.

Im zweiten Teil des Vortrages werden die rheologischen Verhältnisse bei Kettenpolymeren behandelt und die Komplikationen, denen man bei der Auswertung von Fließkurvendigrammen mit quasiviscosem oder quasilastischem Fließen begegnet, diskutiert. Um die Zusammenhänge zwischen Verformungsvorgang und Temperatur jedenfalls für praktische Zwecke auswerten zu können, wird eine konventionelle Methode der Auswertung von Fließkurvendigrammen vorgeschlagen. Bildet man das Flächenintegral, welches die Fließkurven mit der τ -Achse und der Ordinate bis zur Fließgeschwindigkeit $v = 5 \cdot 10^{-4}$ bilden, und trägt man den log davon gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man Geraden für die einzelnen Polymerisate. Der Neigungswinkel, den dieses als Verformungsleistung bezeichnete Integral mit der T-Achse bildet, kann als ein Maß für die Temperaturbeständigkeit eines Werkstoffes angesehen werden. Je kleiner der Winkel ist, um so temperaturbeständiger ist das betreffende Polymerisat. Innerhalb einer polymerhomologen Reihe ist der Winkel um so kleiner, je höher der mittlere Polymerisationsgrad ist. In Übereinstimmung mit ihrer hohen Temperaturbeständigkeit zeigen die Oppanole einen weit geringeren Anstieg der Temperaturfunktion der Verformungsleistung als z. B. Polyvinylacetate. Der Einfluß von Plastifizierungsmitteln auf den Verlauf der Temperaturfunktion der Verformungsleistung wurde an einigen Beispielen aufgezeigt.

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Sitzung am 3. Februar 1943.

E. Fues, Breslau: *Über dynamische Raumgitterbeugung im Verlauf der Kikuchi-Linien*²⁾.

Die dynamische Theorie der Raumgitterbeugung erklärt die hyperbelartigen Ausweichungen, welche in manchen Fällen in der Gegend des Schnittpunktes zweier Kikuchi-Linien beobachtet werden, als Wechselwirkung von 3 oder mehr starken Elektronenwellen im Kristall. Die Erscheinung ist aus zwei Gründen für die Strukturbestimmung von Interesse: Erstens erlaubt sie eine experimentelle Bestimmung des Betrags einer Strukturamplitude aus Längenmessungen (nämlich aus dem Abstand der beiden Hyperbelscheitel); zweitens ergibt der Intensitätsverlauf im hyperbelartigen Bereich zum erstenmal eine Beurteilung des Argumentwinkels der (komplexen) Strukturamplitude, also eine Aussage über die Phasenbeziehung der einzelnen Glieder einer Fourierentwicklung des elektrostatischen Potentials im Gitter. In diesem Sinne eröffnet sie im Prinzip die Möglichkeit einer vollständigen Strukturbestimmung der (kontinuierlich gedachten) Verteilung der Elektronendichte im Kristall.

¹⁾ Vgl. Scheele u. Steinke, Kolloid-Z. **97**, 176, **100**, 361 [1942]; Scheele, Alfs u. Lahaye, ebenda **103**, 1 [1943].

²⁾ Eine ausführliche Erörterung erscheint in Ann. Physik.

Deutsche Keramische Gesellschaft e. V.

Sächsische Bezirksgruppe.

Tagung am 21. und 22. November 1942 in Meißen.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden.

Dr. H. Lehmann, Dresden: *Keramische Rohstoff-Fragen der Gegenwart*.

Vortr. ging zunächst auf das Glasurproblem ein. Der außerordentlich günstige Viskositätsverlauf des Flußmittels V 26, das zunächst in der keramischen Industrie — wahrscheinlich infolge sekundärer Reaktionen — keinen praktischen Erfolg zeigte, war die Veranlassung zur Schaffung neuer Flußmittel, die nunmehr zum ersten praktischen Erfolg durch Schaffung einer Blankglasur für SK 1a/2a führte, die folgende Zusammensetzung hat:

Fritte D 40/I	
Fritte D 40/I	40
Flußmittel E 17	20
Kaolin Birtewitz	7
Kiesel	5
Kreide	3
Zinkoxyd	10
Kreide	7,6%
Sand	12,7%
Kalilicilat	42,4%
Natronsilicat	16,9%
Bariumcarbonat	18,7%
Magnesit, gebrannt	1,7%

Besonders beachtenswert erscheint, daß sich im Zuge der Arbeiten mit den abgewandelten Flußmitteln auch noch Möglichkeiten für die Herstellung von weiß getriebenen Glasuren mit niedrigem Schmelzpunkt zu ergeben scheinen. Bei den Masserohstoffen ist vor allem zu prüfen, inwieweit auf die bisher vom Hersteller erwünschte rein weiße Farbe der Fertigerzeugnisse verzichtet werden kann, zumal man bereits in größerem Umfang schon vor dem Krieg dazu überging, leicht gefärbte Glasuren mit Elfenbeinfarbtönen zu verwenden. Wenn man diese Färbung in die Masse verlegt, wird es möglich sein, zu einer bedeutend weitergehenden Ausnützung der Rohstofflagerstätten und zu einem hochwertigeren Einsatz solcher Tone zu kommen, die infolge geringerer Verfärbungen und teilweise auch infolge etwas höheren Rückstandes leider noch oft auf die Halden wandern. Der Mobilisierung dieser Halden, sofern sie nicht mit Abraum verunreinigt sind, ist auf alle Fälle das größte Augenmerk zuzuwenden, da beträchtliche Werte in ihnen stecken und da es durch ihre Verwendung möglich ist, Einsparungen an menschlicher Arbeitskraft und Energie durchzuführen. Bei der Haldensandverwertung³⁾ sind ferner durch den geringeren spezifischen Mahlwerkstand Energie- und Materialeinsparungen beim Mahlprozeß und auf der anderen Seite durch die günstigen Quarzumwandlungsbedingungen Kohleeinsparungen beim Brennprozeß möglich.

Bei den Tonen und Kaolinen, die fein verteilten Schwefelkies enthalten, hat das einfache Verfahren des Auswinterns oder Ausommerns gezeigt, daß dadurch der fein verteilte Schwefelkies weitestgehend oxydiert wird, so daß eine feinkeramische Verwertung der Rohstoffe möglich ist. Für die Zukunft wird als Aufbereitungsverfahren für diese Rohstoffe die Zentrifuge in Frage kommen.

Die Frage des Einsatzes von Weichporzellan wurde nur erwähnt, da kürzlich Funk, Meißen, eingehend dazu Stellung genommen hat⁴⁾. Zum Schluß behandelte Vortr. die Verwendung von Kaolin zur Seifenherstellung; angesichts der großen Mengen, die benötigt werden, wird zu prüfen sein, ob es nicht möglich ist, Rohstoffe einzusetzen, die in keramischer Hinsicht keine so große Bedeutung haben wie die jetzt zur Seifenherstellung verwendeten Kaoline. Durch Verwendung der in der Hüttenindustrie anfallenden Sodaschlacke schließlich als Soda austauschstoff in der Glasindustrie⁵⁾ dürfte wenigstens eine teilweise Entlastung der außerordentlich angespannten Sodaversorgung möglich sein.

Prof. Endell, Berlin, führte dann einen Film vor, der von M. v. Ardenne im Erhitzungs-Übermikroskop aufgenommen war und den Schmelzvorgang der Feinanteile eines glimmerartigen Tonminerals, sowie das Schmelzen zweier verschiedener Kaoline, von denen der eine einen bestimmten Restfeldspatgehalt und der andere glimmerartiges Tonmineral enthält, zeigte.

Prof. Dr. F. Fichtner, Direktor der Staatl. Sammlungen Dresdens und Leiter des Kunstausschusses der Deutschen Keramischen Gesellschaft: *Die Blütezeit der türkischen Fliese*.

Die türkische Fliesenkunst hat Anregungen aus Persien und auch aus China bekommen, wie aus den der Verzierungen dienenden Motiven zu ersehen ist. Im 14. und 15. Jahrhundert entwickelten dann die Türken die z. T. vorgefundene Kunst selbständig zur Innenraumgestaltung der Bauwerke der osmanischen Hauptstädte.

9. Jahrestagung am 6. u. 7. Februar 1943 in Meißen.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden.

Landesgewerbearzt Oberreg.-Rat Dr. Brandt, Dresden: *Über die Wirtschaftlichkeit gewerbehygienischer Maßnahmen*.

Die mit Dr. Bredau, dem kürzlich im Osten gefallenen Betriebsarzt der Keram. Industrie Dresden-Meißen, begonnenen Röntgen-Reihenuntersuchungen haben zu wertvollen Erkenntnissen geführt.

³⁾ Ber. dtsh. keram. Ges. **19**, 433 [1938]; **20**, 113 [1939].

⁴⁾ Sprechsal Keram., Glas, Email **75**, 415 [1942].

⁵⁾ S. dazu auch: Glastechn. Ber. **20**, 290, 321 [1942].

Demnächst werden Wiederholungsaufnahmen, die zur Erhärtung der ersten Erkenntnisse wichtig sind, in dem Gebiet Dresden-Meißen, das *Bredau* zuerst bearbeitet hat, mit dem Röntgenwagen des Sächsischen Forschungsinstitutes für Arbeitsmedizin und Gewerbehygiene durchgeführt.

Die auf sozialpolitischem Gebiet liegenden gewerbehygienischen Maßnahmen sind aber nicht nur um ihrer selbst willen, sondern auch in wirtschaftlicher Beziehung besonders wichtig. Am Beispiel der Betriebsunfälle und der dadurch in Höhe von 2,8 Milliarden RM. entstehenden Kosten wurde eindeutig der Wert von Verhütungsmaßnahmen klargestellt. Erhebliche Leistungssteigerungen lassen sich erzielen durch richtige Arbeitsplatzbeleuchtung, UV-Bestrahlung, Staubbekämpfungsmaßnahmen, die teilweise auch Staubbückgewinnungsmaßnahmen sind, wodurch wertvolle Stäube der Volkswirtschaft erhalten werden; darüber hinaus werden dadurch auch die Arbeitsmaschinen geschützt werden⁶⁾. Durch den Tunnelofenbetrieb schließlich ist neben einer größeren Wirtschaftlichkeit in bezug auf Zeitaufwand und Brennstoffverbrauch für den Gewerbehygieniker und Arzt vor allem wichtig, daß die Krankheitsfälle von 12% bei den alten Öfen auf 5% beim Tunnelofen zurückgegangen seien.

Prof. Dr. K. Endell, Berlin: *Das Sintern keramischer Rohstoffe im Erhitzungsübermikroskop*.

Praktisch ist an der Sinterung keine flüssige Phase und viel festes Material beteiligt. Die flüssige Phase besteht i. allg. aus 4—7 verschiedenen Stoffen mit einer innerhalb weiter Grenzen

⁶⁾ *Haß-Buskup*: Staub in der Industrie der Steine und Erden, Berlin 1942.

schwankenden Zusammensetzung, so daß die eutektische Schmelztemperatur nicht genau bekannt ist.

Aus der großen Serie der Aufnahmen, die in einer Gemeinschaftsarbeit mit M. v. Ardenne, Berlin, und H. Lehmann, Dresden, erfaßt worden sind, zeigte Vortr. solche von Sintermagnetit, Sinterdolomit, verschiedenen Kaolinen, glimmerartigen Tonmineralen, deutschem Ca-Bentonit, verschiedenen Tonen und Kalkfeldspat. Diese Aufnahmen zeigten eindeutig den verschiedenen liegenden Sinterbeginn, und für die keramische Praxis sind die Folgerungen zu ziehen, daß es in Zukunft möglich sein muß, die Bestimmung des Sinterungsvermögens keramischer Rohstoffe und Massen wesentlich einfacher durchzuführen, als dies bisher der Fall war. Sie zeigten weiter, daß die rationelle Analyse allein nicht zur Bewertung eines keramischen Rohstoffes oder einer keramischen Masse, vor allem in bezug auf das Sintern und Dichtbrennen, herangezogen werden kann.

Aus den Aufnahmen an reinem Feldspat und feldspathaltigen Kaolinen, die ein früheres Eintreten der Sinterung im Gegensatz zu Feldspat erkennen lassen, ist ersichtlich, welcher Wert den von Natur aus beigemengten Flußmitteln zukommt. So weisen die Erkenntnisse der Untersuchungen im Erhitzungsübermikroskop erneut den Weg zur Verwendung von Rohkaolinen bzw. nicht zu weit ausgeschlammten Kaolinen, aber schließlich auch zur Verwertung der Haldensande. Die neuen Untersuchungen bestätigen so Erkenntnisse, die Lehmann u. Mields bereits früher auf andere Weise gewonnen und in einer Arbeit: „Über neuartige Quarzrohstoffe für die Steingutindustrie“⁷⁾ mitgeteilt haben.

⁷⁾ Ber. dtsch. keram. Ges. 19, 433 [1938]; 20, 113 [1939].

RUNDSCHAU

Preis Ausschreiben der Auerforschungsstiftung für 1943.

Die Auerforschungsstiftung hat den Zweck, Arbeiten auf dem Arbeitsgebiet eines großen deutschen Forschers, des Freiherrn Carl Auer von Welsbach, insbesondere also Arbeiten auf dem Gebiete der seltenen Erden und den damit in einem sachlichen Zusammenhang stehenden weiteren Gebieten, zu fördern. Der Vorstand der Auerforschungsstiftung hat beschlossen, für das Jahr 1943 folgende neue Preisaufgabe bekanntzugeben:

„Neue volkswirtschaftlich wertvolle Anwendungsgebiete für seltene Erden, Thorium, Zirkon und ähnliche Elemente sind zu finden oder durch wissenschaftliche Forschung vorzubereiten¹⁾. Bereits bekannte Arbeitsgebiete sind weiter auszubauen. Die Preisarbeiten können auch mehr abseits liegende Arbeitsgebiete des Forschers Auer von Welsbach betreffen und brauchen mit den bekanntesten, wie dem Gasglühlicht, dem Zündmetall, den gefärbten Gläsern usw., nicht in einem engeren Zusammenhang zu stehen.“

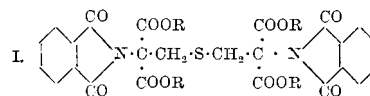
Für die Lösungen dieser Preisaufgabe sind Preise in der Höhe bis zu insgesamt 40 000,— RM. ausgesetzt worden.

An dem Preis Ausschreiben können alle Reichsbürger im Sinne der Nürnberger Rassengesetze teilnehmen. — Die Arbeiten dürfen zur Zeit der Einreichung bei der Auerforschungsstiftung noch nicht veröffentlicht sein. Die Einsendungen verbleiben nach der Preisurteilung im Archiv der Auerforschungsstiftung als Beleg. Die Bewerber behalten sonst alle Rechte an ihrer Arbeit. — Die Preisarbeiten sind unter einem Kennwort einzureichen und sollen keine Angaben enthalten, aus denen entnommen werden kann, wer der Einsender ist. Der Name und die Anschrift des Einsenders sind der Arbeit in einem geschlossenen Briefumschlag beizufügen. Dieser Briefumschlag soll außen das gleiche Kennwort tragen wie die Arbeit. — Der Stiftungsvorstand entscheidet über die Zuteilung von Preisen unter Ausschluß von Rechtsansprüchen. — Die Einreichung von Lösungen zur Preisaufgabe 1943 soll spätestens bis zum 31. Dezember 1944 erfolgen. — Das Ergebnis wird öffentlich bekanntgegeben. — Alle Einsendungen und Zuschriften sind zu richten an das Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24, welches auch alle weiteren Auskünfte über Einzelheiten gibt. (84)

Reindarstellung von ¹⁸O₂ und von ¹⁴N¹⁵N gelang K. Clusius, G. Dickel u. E. Becker mit Hilfe einer nach dem Staffellohrprinzip arbeitenden Trennrohranlage, die aus 6 Einheiten (insges. 82 m) besteht, Wasserkühlung und als Heizelemente Pt-Legierungen hoher Warmfestigkeit verwendet. Leistungsaufnahme: bis zu 7 kV. Aus elektrolytisch gewonnenem O₂ wurde in dieser Anlage zunächst ein Gemisch 90% ¹⁸O₂ + 10% ¹⁷O¹⁸O abgeschieden (Drahttemp. 700°) und in der alten Trennrohranlage nochmals verarbeitet. So wurden insges. 250 cm³ ¹⁸O₂ dargestellt. — Im chemischen Austauschverfahren wurde ¹⁵N in NH₄Cl angereichert. Von dem daraus hergestellten Stickstoff, der 4% ¹⁴N¹⁵N enthielt, wurde in der neuen Anlage nicht, wie erwartet, ¹⁵N₂ abgeschieden, sondern ¹⁴N¹⁵N (bis jetzt insges. 800 cm³). Es ergab sich also die für manche Fragen interessante Möglichkeit, ein Mischmolekül rein zu gewinnen. Vff. hoffen, durch geeignete Katalysatoren auch reines ¹⁵N₂ zu gewinnen. — (Naturwiss. 31, 210 [1943].) (87)

Eine neue Synthese des physiologisch interessanten Äthionins C₈H₅·S·CH₂·CH₂·CH(NH₂)·COOH, das Dyer, ausgehend von C₈H₅CH₂SH, in 7 Reaktionsstufen darstellte, gelingt R. Kuhn u. G. Quadbeck, entsprechend der Methionin-Synthese von Barger u. Weichselbaum, in nur 3 Stufen bei guter Ausbeute (73, 97, 68% d. Th.). β-Chlor-diäthyl-sulfid wird mit Na-Phthalimidomalonensäurediäthylester kondensiert zu (β-Thioäthyl-äthyl)-

phthalimidomalonester, der, alkalisch hydrolysiert, HOOC·C₆H₄·CO·NH·C(COOH)₂·CH₂·CH₂·S·C₂H₅ liefert. Wird dieses durch HCl aufgespalten, so entsteht Äthionin in vorzüglicher Reinheit. Während Methionin für verschiedene Mikroorganismen und Säugtiere ein unentbehrlicher Wuchsstoff ist, hat Äthionin Giftwirkung, die durch gleichzeitige Gaben von Methionin aufhebbar ist. Es scheint, daß Äthionin im Organismus den Platz, aber nicht die Funktionen des Methyl-Homologen einnimmt und durch dieses wieder verdrängt werden kann. — Auch für die Synthese von Lanthionin HOOC·CH(NH₂)·CH₂·S·CH₂·CH(NH₂)·COOH wird ein neues Verfahren angegeben: Na-Phthalimidomalonester wird



mit symm. Dichlordimethylsulfid kondensiert zu I, das bei salzsaurer (nicht bei alkalischer) Verseifung mit 40—50% Ausbeute meso-Lanthionin ergibt. — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 529, 527 [1943].) (91)

Partialsynthesen von Alkaloiden vom Typus des Ergobasins

[d-Lysergsäure-1-propanol-amid-(2)], in denen der Lyserg-Rest (C₁₅H₁₅N₂CO—) mit einem Aminoalkohol amid-artig verknüpft ist, führen A. Stoll u. A. Hofmann aus. Beim Aufspalten von Mutterkornalkaloiden mittels Hydrazin entsteht das rac. Isolysergsäurehydrazid, das sich über die Salze der opt. akt. Di-(p-toluyll)-weinsäuren in die l- und d-Form zerlegen läßt. Zur Synthese der opt. akt. α-Amino-alkohole werden α-Brom-fettsäureester mit Benzylamin in die (bisher unbekannten) α-Benzylamino-fettsäuren überführt; diese werden zu den Alkoholen reduziert, die sich leicht in die opt. Antipoden spalten lassen. Der Benzyl-Rest läßt sich ohne Racemisierung durch Hydrierung (Pd) ablösen. Die Methode ist allgemein anwendbar; es wurden so u. a. erstmalig in reiner Form die opt. akt. 2-Amino-propanole synthetisiert (aus α-Brom-propionester), auch Phenyl-substituierte Alkohole. Zur Synthese der Alkaloide wurden die Isolysergsäurehydrazide mit HNO₂ in die Azide überführt und diese mit den opt. akt. α-Amino-alkoholen kondensiert. Die Produkte lassen sich zu Derivaten der Lysergsäure umlagern; man erhält so z. B. unter den 8 Ergobasin-Isomeren das natürliche Ergobasin. Die pharmakologische (uteruskontrahierende) Wirkung (am Kaninchen geprüft) hängt erheblich mehr von der Konfiguration ab als selbst von erheblichen Unterschieden in der Konstitution; sie ist i. allg. viel geringer bei Derivaten der Isolysergsäure als bei solchen der Lysergsäure. Während weiter z. B. das d-Propanolamid-(2) und das l-nor-Ephedrid (= 1-Phenyl-propanolamid-(2)) der l-Lysergsäure ganz unwirksam sind, haben die entsprechenden Derivate der d-Lysergsäure volle Ergobasin-Wirkung. In der homologen Reihe d-Lysergsäure-äthanolamid-(2), -1-propanolamid-(2), -(+)-butanolamid-(2) steigt die Wirkung (relat. Wirksamkeit 0,3; 1,0; 1,3) und fällt beim Isopropyl-ergobasin (0,3). Wie die klinische Prüfung ergab, ist das synthetische d-Lysergsäure-(+)-butanolamid-(2) mindestens ebenso wirksam wie Ergobasin, das in der Natur nur in unzureichender Menge vorkommt. — (Helv. chim. Acta 26, 922, 929, 944 [1943].) (89)

¹⁾ Vgl. z. B. das Thema „Über die Bestimmung des Thoriums“, S. 157.