

# KWI. für Physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem

Colloquium am 14. April 1943.

A. Dietzel, KWI. für Silikatforschung, Berlin-Dahlem: *Über den Feinbau der Silicat-Gläser.*

Die Anschauungen über den Feinbau der Gläser haben in den letzten 10 Jahren eine erhebliche Vertiefung und eine gewisse Abwandlung erfahren. W. Weyl faßte die Gläser analog den wäßrigen Lösungen auf; die  $\text{SiO}_2$ -Moleküle haben als Dipole die Fähigkeit, sich zu assoziieren, und bilden um gelöste Fremdionen Solvathüllen. Diese i. allg. sehr brauchbare Vorstellung war aber in einzelnen Punkten noch etwas unbefriedigend. Vor allem die hohen Erweichungstemperaturen der Gläser waren schlecht zu verstehen, wenn es sich nur um assoziierte  $\text{SiO}_2$ -Dipole handeln sollte. Eine neue Richtung gab die Zachariasen-Warrensche Netzwerkhypothese, wonach das Bauelement auch der glasigen Silicate das  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ist und der Zusammenhalt der Struktur durch die Si-O-Si-Bindungen bedingt ist. Die Fortführung dieser Gedanken führte zur Übertragung der kristallchemischen Regeln und Gesetze der Ionenverbindungen auf die Gläser, vor allem, was die Bildung von Baugruppen und deren Verknüpfung anbelangt. Durch die Untersuchungen von Brill, Peters u. Hermann wurde schließlich der Nachweis erbracht, daß die Si-O-Bindung eine gemischte Atom- und Ionenbindung ist, was zu einer Synthese der beiden obigen Anschauungen führt.

Die Einführung eines Fremdoxyds in  $\text{SiO}_2$ -Glas bewirkt dreierlei: das Netzwerk wird aufgespalten (Warren) und dadurch beweglicher, u. zw. um so mehr, je höher die Ladung des Kations ist (Endell). Im Schmelzfluß reißen starke Kationen das Netzwerk durch Kontrapolarisation stärker auf als schwache, festigen aber bei niedrigen Temperaturen die Struktur stärker als die letzteren. Infolge des eigenen Koordinationsbestrebens des Fremdkations kommt es mit Si zur Konkurrenz um die verfügbaren O-Ionen; je stärker das Fremdkation, um so größer die Neigung zu Entmischungen, und um so geringer die Zahl oder Stabilität der möglichen kristallisierten Verbindungen.

Die Art des Einbaues der Kationen in die sperrige Kieselglas-Struktur konnte anhand der Dichte ermittelt werden. Die reinen Kationen werden um so mehr in den Hohlräumen untergebracht, je kleiner sie sind; schon mäßig starke Ionen (etwa von Li ab) bedingen eine zusätzliche Verdichtung des gesamten Netzwerkes. Starke, komplexbildende Kationen gehen nicht in die Hohlräume, sondern beanspruchen ihren vollen Platz, nehmen also am Aufbau des Gerüsts teil. — Die Wirkung der Kontrapolarisation der umgebenden Kraftfelder läßt sich besonders schön an den Baugruppen  $[\text{BO}_3]^-$ — $[\text{BO}_4]^-$ ,  $[\text{AlO}_4]^-$ — $[\text{AlO}_6]^-$  und  $[\text{MgO}_4]^-$ — $[\text{MgO}_6]^-$  zeigen; mit dem Koordinationswechsel, der in der angegebenen Reihenfolge z. B. beim Übergang von alkali-reichen zu alkali-armen oder -freien Gläsern eintritt, sind auffallende Anomalien sämtlicher Eigenschaften verbunden.

Die Wirkung von Fremdanionen im Glas läßt sich anschaulich auf Grund der relativen Polarisierbarkeit der Fremdanionen im Vergleich zum vorherrschenden Sauerstoff-Ion erklären. So beobachtet man z. B. Ausscheidungen von Verbindungen der schwerer polarisierbaren Anionen F,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ , Cl mit Hauptreihen-Elementen, dagegen von leichter polarisierbarem S, Se, Te mit Nebenreihen-Elementen.

Die praktische Auswertung vorstehender Anschauungen wird an einigen Beispielen erläutert.

Colloquium am 19. Mai 1943.

Dr. phil. habil. Hellmut Fischer, Berlin-Siemensstadt: *Die Rolle der Inhibitoren bei der elektrolytischen Metallabscheidung.*

Nach den experimentellen Ergebnissen bedarf die heute wahrscheinlichste Vorstellung vom Elementarvorgang der kathodischen Metallabscheidung auf der Grundlage einer Adsorption der abscheidbaren Kationen an der Kathodenoberfläche und ihrer Einordnung in das Metallgitter nur an bevorzugten Stellen, den Aktivstellen (Volmer, Erdely-Gruz), noch einer Vertiefung. Die Metallabscheidung verläuft nicht nur gelegentlich, sondern stets in Gegenwart von Inhibitoren, die den Abscheidungs Vorgang durch Blockierung der Aktivstellen mehr oder weniger hemmen. Als Inhibitoren kommen nicht allein dem Elektrolyten zugesetzte Kolloide oder organische Kristalloide, sondern sämtliche an der Kathodenoberfläche adsorbierbaren Bestandteile des Elektrolyten in Betracht (Kationen, Anionen, Lösungsmittel, Molekeln von undissoziiertem Salz usw.). Die Inhibitorwirkung, die ihren Ausdruck in einer Erhöhung der Metallüberspannung und in Änderungen der Abscheidungsform der Metalle findet, geht niemals von einer einzelnen Inhibitorart allein aus, sondern ist das Ergebnis eines Zusammenwirkens aller als Inhibitoren fungierenden Elektrolytbestandteile. Zwischen Inhibitorwirkung bei kathodischer Abscheidung und Hemmwirkung bei der Metallaufösung in Säuren bestehen weitgehende Parallelen.

Die Beziehung zwischen Metallüberspannung und Zahl der Aktivstellen der Kathodenoberfläche läßt sich zwanglos auf die Blockierung der Aktivstellen durch Inhibitoren anwenden (bei konstanter Inhibitorkonzentration Metallüberspannung und Aktivstellenzahl antipar). Bei sehr hoher Aktivstellenzahl kann in einfachen Elektrolyten der Einfluß einer Hydratation der Oberflächenatome des Kathodenmetalls deutlicher hervortreten.

Gleichzeitige Bindung oberflächenaktiver Inhibitoren an die Metalloberfläche und an die Wassermolekeln der Grenzfläche des Elektrolyten sowie Erhöhung der Zahl hydrophiler Gruppen schwächen die kathodische Hemmwirkung. Fehlt bei oberflächenaktiven Stoffen Adsorbierbarkeit an der Metalloberfläche, so wird die kathodische Abscheidung u. U. sogar erleichtert.

Bei Zusammenwirken mehrerer Inhibitoren kann an Stelle einer bloßen Addition in der Hemmwirkung ein darüber hinausgehender Verstärkungseffekt auftreten, offenbar auf Adsorptionsbegünstigung durch die zweite Inhibitorart beruhend. Die Inhibitorwirkung prägt sich in der Form der Stromdichte-Potentialkurve in kennzeichnender Weise aus (Einwirkung negativer Inhibitoren hauptsächlich auf den unteren Kurventeil, der positiven besonders auf den oberen Teil). Die einzelnen Schwermetalle sind bei ihrer kathodischen Abscheidung gegenüber Inhibitoren verschieden empfindlich. Ihre Inhibitorempfindlichkeit hängt bei der Doppel-natur der Metallatome der Kathodenoberfläche (elektrolytseitig Kation, metallseitig Metall) einmal von der Neigung der Oberflächenatome zur Betätigung von Bindungskräften gegenüber Inhibitoren, ferner aber von ihrer Fähigkeit zum Platzwechsel bei der Abscheidungstemperatur ab. Besonders geringe Inhibitor-empfindlichkeit zeigen Blei und Thallium, bei denen hohe Atom-beweglichkeit und geringe Hydratationsneigung zusammentreffen. Gering ist die Inhibitorempfindlichkeit auch bei Zinn und Wismut, schon größer bei dem als Kation stärker hydratisierten Cadmium und Zink oder bei dem als Kation schwach hydratisierten, jedoch höher schmelzenden Silber. Hohe Inhibitorempfindlichkeit besitzen Kupfer und die Metalle der Eisen-Gruppe.

## Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Berliner Bezirksgruppe.

Sitzung am 7. April 1943 in der T. H. Berlin.

Dr. Schütz, Leiter des Zentrallaboratoriums der Feldmühle A.-G., Stettin-Odermünde: *Beiträge zur Holzchemie.*

Auf Grund seiner Versuche kommt Vortr. zu der Auffassung, daß das Lignin nicht — wie heute zumeist angenommen wird — ein definierter Bestandteil der Holzsubstanz ist, sondern ein Reaktionsprodukt beim Aufschluß des Holzes. Hierfür sprechen folgende Beobachtungen:

1. Die beim Behandeln von Holz mit Diazo-Verbindungen auftretenden Färbungen führte man bisher auf die Bildung von Azo-Verbindungen des aromatischen, phenol-artigen Lignins zurück. Die Reaktion nimmt jedoch einen unerwarteten Verlauf, indem das Holz unter N-Entwicklung aufgelöst und im wesentlichen zu Aldon- und Uronsäuren oxydiert wird. Bei teilweiser Oxydation erhält man methoxyl- und lignin-freie Cellulose. Zellstoff und einfache Zuckerarten verhalten sich analog. Normale Kuppelungsprodukte, wie man sie aus einem phenol-artigen Lignin erwarten sollte, konnten bisher weder mit Diazosulfosäuren noch mit nicht sulfurierten Diazonium-Verbindungen gefaßt werden. Ferner zeigte es sich, daß auch das unter dem Einfluß von Säuren aus verschiedenen Hölzern entstehende Lignin keine normalen Azo-Verbindungen sondern stickstoff-ärmere, wenig gefärbte Kondensationsprodukte vorerst unbekannter Konstitution bildet. Hierbei wird etwa die Hälfte des Diazo-Stickstoffs frei. Die Annahme eines im Holz fertig vorgebildeten phenol-artigen Lignins verliert durch diese Beobachtungen immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Die Diazo-Verbindungen werden zum Teil entamidiert und zum Teil in Diphenyl-Derivate bzw. Azo-Verbindungen verwandelt. Die Reduktion der Diazo-Gruppe geht sogar teilweise bis zum primären Amin weiter.

2. Unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln kann man Buchen- und Birkenholz mit strömendem Dampf oder heißem Wasser schon bei 100° so weitgehend auslaugen, daß 25–35% aufgelöst werden. Extrahiert man bei höheren Temperaturen und Drucken, z. B. bei 130–140°, so kann man 45–48% in Lösung bringen. Nadelhölzer liefern nur etwa 30% feste Extraktstoffe. Da die Holzextrakte beim längeren Erhitzen sich unter Abscheidung eines unlöslichen Zersetzungsproduktes leicht weiter verändern, muß man sie fortlaufend wegführen und abkühlen. Der durch Zersetzung der Holzlösungen sich bildende unlösliche Stoff erwies sich überraschenderweise als Lignin. Die Lignin-Bildung erfolgt noch leichter unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien und vollzieht sich z. B. in 3 n-Salzsäure bei 85–90° schon in wenigen Augenblicken. Man erhält auf diese Weise ein hellfarbiges Reaktionsprodukt, während durch längeres Erhitzen oder mit stärkerer Säure dunkelgefärbte Lignine entstehen. Die hellen Lignine sind in Alkalien leicht löslich und enthalten 61–63% C.

Sie sind methoxyl-reicher als die in Laugen völlig oder zum Teil unlöslich gewordenen braunen bis schwarzen lignin-artigen Zersetzungsprodukte des Holzes. Ihr Kohlenstoff-Gehalt beträgt 65—67%. Mit fortschreitender Zersetzung des Holzes wächst die Lignin-Ausbeute auf Kosten der zerstörten Kohlenhydrate, so daß weder von einer festen chemischen Zusammensetzung des Lignins noch von einem analytisch genau bestimmbareren Lignin-Gehalt pflanzlicher Rohstoffe die Rede sein kann.

Diese Beobachtungen fügen sich zwanglos in den Rahmen der vor einigen Jahren von R. S. Hilpert entwickelten Anschauung<sup>1)</sup>, wonach das Lignin kein eigentlicher Holzbestandteil, sondern ein unter Wasserabspaltung gebildetes Reaktionsprodukt des Holzes ist.

Da man es somit in der Hand hat, die mit der Kohlenhydrat-Zersetzung einhergehende Lignin-Bildung zurückzudrängen, eröffnet sich ein neuer und aussichtsvoller Weg zur besseren Ausnutzung des Holzes als Rohstoff. Gegenüber der Holzverzuckerung, der sauren Vorhydrolyse und den bisherigen sauren und alkalischen Zellstoffverfahren erhält man eine wesentlich bessere Ausbeute an verwertbaren Kohlenhydraten. Da die Lösungen — im Gegensatz zu den bisherigen Holzabläufen — keine störenden Fremdstoffe, wie Säuren, Alkalien, Salze, Schwefel oder Chlor, enthalten, so kann man sie auch unmittelbar als leichtverdauliches kohlenhydratreiches melasse-ähnliches Mastfüttermittel oder als dextrin-artigen Klebstoff einer nützlichen Verwendung zuführen. Die vermehrte Ausnutzung des Holzes als Rohstoff ist gleichzeitig der beste Weg zur Lösung des Zellstoffablaugenproblems. Der ausgelaugte Holzrückstand läßt sich nach dem Sulfat- oder Alkali-Chlor-Verfahren leicht auf hochbleichfähige Edzellstoffe mit 95—96% Alpha-cellulose-Gehalt verarbeiten.

Bei dem neuen Verfahren werden somit 35—40% Edzellstoff sowie 35—40% verwertbare Nebenerzeugnisse gewonnen, also insgesamt 70—80% des Holzes ausgenutzt, während bei der bisherigen chemischen Verarbeitung des Holzes 50—60% wertlose Abfallstoffe entstehen.

Prof. Dr. Albrecht, Berlin: Neuerungen auf dem Gebiete des Flachdruckes und der drucktechnischen Papierprüfung.

Vortr. behandelte zunächst die Herstellung von Flachdruckplatten, die Adsorption von Fett- und Harzsäure an den druckenden Stellen und die Adsorption von Pflanzenschleim an den nicht druckenden Stellen; die überwiegend angewandte Positivkopie ermöglicht eine Tieflegung der Druckplatten an den druckenden Stellen und bietet einen Schutz vor dem Verschleiß der Druckplatte durch Papierstaub. — Der Austausch von Chrom-Salzen und Gummi arabicum bei der Positivkopie von Offset-Zinkdruckplatten wird durch ein im Institut für Druck- und Reproduktionstechnik entwickeltes Kopierverfahren ermöglicht, bei dem Polyvinylalkohol-Diazo-Körper als Kopierschicht verwendet werden.

[Die Untersuchungen befaßten sich ferner mit der für den Mehrfarbendruck wichtigen Paßfähigkeit der Druckpapiere, wobei

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 48, 473 [1935].

## RUNDSCHAU

**Osmiumcarbonyl** stellen Hieber u. Stallmann, ausgehend von den Halogeniden bzw. den Oxyden des Osmiums durch Hochdrucksynthese dar. Durch Einwirkung von konz. Jodwasserstoffsäure auf  $\text{OsO}_4$  entstandenes „Oxyjodid“ liefert bereits bei 150° und einem Druck von 200 at CO in Gegenwart eines halogenbindenden Metalls (Cu, Ag) vorwiegend reine Carbonyl neben  $[\text{Os}(\text{CO})_4]_2$ <sup>1)</sup>. Während reines, auch aktiviertes Osmiummetall bei der Hochdrucksynthese nur Spuren von Carbonylen liefert, eignet sich zu ihrer Darstellung besonders Osmiumtetroxyd; das so entstandene, bei normaler Temperatur flüssige Pentacarbonyl tritt jedoch gegenüber dem gelben, pseudohexagonalen Diosmiumeneacarbonyl stark zurück:  $2\text{Os}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{Os}_2(\text{CO})_{10} + \text{CO}$ . Es konnte außerdem noch die Existenz eines Carbonylwasserstoffs  $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$  wahrscheinlich gemacht werden. — (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 288 [1943].) (80)

**Die Synthese von Alkylbenzolen in Gegenwart von Galliumchlorid nach Friedel-Crafts<sup>2)</sup>** untersuchten Ulich, Keutmann u. Geierhaas. Danach erfolgt Anlagerung von Äthylen an Benzol nicht über  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , sondern direkt. Die Leistungsfähigkeit des  $\text{GaCl}_3$  als Katalysator ist dabei außerordentlich groß: je Mol Katalysator werden bis über 100 Mol Äthylen an Benzol angelagert. Zwischen 50 und 60° ist die Bildung von Monoäthylbenzol bevorzugt. Dies erklären die Vff. damit, daß  $\text{GaCl}_3$  einen Anlagerungskomplex von  $\text{GaCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  bildet, während  $\text{AlCl}_3$  mit den substituierten Benzolen einen Komplex bildet, so daß vorwiegend polysubstituierte Benzole entstehen. — (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 292 [1943].) (81)

**Eine erste Photographie des Erregers der spinalen Kinderlähmung.** Die beiden schwedischen Forscher Tiselius

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 1472 [1942].

<sup>2)</sup> Vgl. Ulich, „Galliumchlorid als Reaktionsbeschleuniger“, diese Ztschr. 45, 37 [1942].

zwischen klimatisch bedingten und maschinentechnischen Ursachen der Formänderungen der Druckpapiere zu unterscheiden ist. Bei den letzteren spielt die Steifigkeit der Druckpapiere eine maßgebende Rolle, die mit Hilfe einer Torsionswaage gemessen wurde. Vortr. behandelte sodann die Probleme, die bei dem Tiefdruckverfahren durch den Austausch der bisher als Lösungsmittel benutzten Benzine durch wäßrige Bindemittel für die Tiefdruckfarben sich ergaben.

13. Mai 1943 in Wien.

Dr. H. Haas, Johannesmühle: Die Zusammensetzung des Kohlenhydrat-Anteils einiger Hölzer.

Während die Cellulose ein aus Glucose-Bausteinen aufgebautes Makromolekül mit einem Polymerisationsgrad von über 1000 darstellt, können sich die begleitenden Kohlenhydrate von ihr sowohl in ihrem chemischen Aufbau unterscheiden — indem sie nicht aus Glucose, sondern aus Xylose, Mannose usw. aufgebaut sind — als auch in ihrer Molekülgröße, die von derjenigen der Cellulose stark nach unten abweichen kann. Die Molekülgröße kann osmotisch oder viscosimetrisch gemessen werden, doch ist es dazu nötig, die Bestandteile verschiedener Molekülgröße bzw. Kettenlänge voneinander zu trennen. Führt man eine solche Fraktionierung an den Skelettsubstanzen von Hölzern aus, so erhält man in den meisten Fällen zwei Gruppen von Fraktionen, eine mit Durchschnittspolymerisationsgraden (DP) unter 150 und eine mit DP über 1000. Erstere beträgt rd. 20%, letztere 40—50% bezogen auf Holz. Einige Hölzer enthalten in geringerem Maß auch Fraktionen mit DP zwischen 150 und 1000. Die chemische Untersuchung zeigt, daß die niedermolekularen Fraktionen mit DP unter 150, d. h. die Hemicellulosen, zu ~70% aus nicht aus Glucose aufgebauten Kohlenhydraten, — den „Holzpolyosen“ nach Staudinger — und zu ~30% aus niedermolekularen Glucanen bestehen. Andererseits enthalten auch die hochmolekularen Holzcellulosen mit DP über 1000 noch gewisse Mengen Holzpolyosen. Im Gegensatz zu den Holzpolyosen der Hemicellulosen-Fraktion sind diese Holzpolyosen-Gruppen der Cellulose-Fraktion in Alkali nicht löslich. Auch durch Hydrolyse kann nur das Mannan der hochmolekularen Nadelholzcellulosen entfernt werden, nicht aber die Xylan- und Uronsäure-Gruppen der Nadel- und Laubholzcellulosen. Diese sind demnach wahrscheinlich in das Holzcellulosemolekül eingebaut, das somit als ein Mischpolymerisat aus Glucose-, Xylose- und Glucuronsäure-Gruppen aufzufassen ist, in dem diese Fremdgruppen 2—3% ausmachen. Da Methoden zur Entfernung dieser Gruppen ohne Zerstörung der Cellulose nicht bekannt sind, ist damit die Grenze, bis zu der die Reinigung von Zellstoffen getrieben werden kann, bezeichnet.

Der Vergleich verschiedener Hölzer zeigt, daß diese sich nicht nur in dem Gehalt an hochmolekularer Cellulose, sondern auch in dem Gehalt an Holzpolyosen-Gruppen in der hochmolekularen Cellulose unterscheiden. Damit ergeben sich wichtige Hinweise für den zweckmäßigen Einsatz der verschiedenen Holzarten in der Zellstoff-Industrie.

und Gard haben in Berlin mit dem Siemens-Übermikroskop hochgereinigte Präparate des Poliomyelitis-Virus untersucht, die aus dem Gehirn und dem Darminhalt kranker Menschen und von Mäusen gewonnen wurden. Die Aufnahmen der aus infizierten Mäusen sowie dem Darminhalt des Menschen gewonnenen Viruskonzentrate zeigen lange Fäden mit etwa 5  $\mu$  Durchmesser. Bei diesen Viren scheint es sich demnach um Eiweißstoffe zu handeln, die eine ähnliche langgestreckte Gestalt besitzen wie die pflanzlichen Viren von der Art des Tabakmosaikvirus. (94)

**Zur biologischen Fettsynthese durch Hefe im Lüftungsverfahren** stellt A. Rippel Versuche an analog der Züchtung von Preß- oder Eiweißhefe, u. zw. mit einer roten Hefe, ferner mit *Torulopsis pulcherrima* sowie mit einer vom Bein einer Ameise isolierten Hefe, die offenbar zum Formenkreis der Nektarhefe *Nectaromyces Reukauffii* gehörte. Bei ganz geringfügiger Impfung wurden innerhalb von 2—3 Tagen 10, 12, gelegentlich sogar 15 g Fett je 100 g verarbeiteten Zuckers erzielt bzw. bis zu 7,5 g Fett je Liter Nährlösung. Dabei erwies sich die Nektarhefe vorläufig als die aussichtsreichste. Die Ausbeute ist stark abhängig von der Zusammensetzung der Nährlösung, der Vorkultur des Stammes usw.; auch bestehen Unterschiede zwischen weiteren, später isolierten Stämmen der genannten Art. Das Fett ist ähnlich zusammengesetzt wie Olivenöl. — (Naturwiss. 31, 248 [1943].) (95)

**Eine Forschungsgemeinschaft zur Bekämpfung der Säuglings- und Kleinkindersterblichkeit** wurde vom Gau-leiter Erich Koch, Königsberg, gegründet und gleichzeitig ein Preis in Höhe von 10000 RM. geschaffen, der zum erstenmal in diesem Jahre an Prof. Dr. G. Domagk in Anerkennung seiner Verdienste um die Einführung der Sulfonamide in die Therapie verliehen wurde. Der Preisträger hat die Geldsumme an Verwundete gestiftet. (98)