

## Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone

Gründungsversammlung der Ortsgruppe Bonn am 11. Mai 1948

B. HELFERICH, Bonn: *Bildung und Spaltung von Phosphorsäureestern.*

Es wird kurz auf die Möglichkeiten der Synthese von Phosphorsäureestern, insbesondere auf die Theorie der Entstehung aus  $\text{POCl}_3$  und Alkoholen bzw. Phenolen eingegangen.

Am Beispiel des Mono-phenyl-phosphats wird gezeigt, daß die Verseifung in Wasser bei dem  $\text{pH}$  (etwa) 3:1 ein Maximum hat. Der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit zwischen den Monophosphaten des Äthanols, des Phenols und des p-Nitrophenols zeigt, daß die Verseifung um so leichter geht, je saurer die Hydroxyl-Verbindung ist. Bei der fermentativen Spaltung durch Kartoffelphosphatase ist es umgekehrt. Es kann daraus geschlossen werden, daß der Chemismus der Verseifung in Wasser allein ein anderer ist als bei der durch Phosphatase katalysierten Spaltung. Vermutlich bleibt im ersten Fall der Sauerstoff am Alkyl (Aryl), im zweiten Fall am Phosphor.

Weitere Fortschritte in der Reinigung der Kartoffelphosphatase werden berichtet. Die Anreicherung führt bis zu 750 Phosphatase-Einheiten (PE) pro mg. Die besten Präparate zeigen Neigung zur Krystallisation.

Die Hemmungen der Kartoffelphosphatase werden systematisch untersucht. Anhaltspunkte werden gewonnen dafür, daß vielleicht Bor ein wesentlicher Bestandteil des Fermentes ist.

H. STETTER, Bonn: *Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Fluorionen.*

Die starke Schädigung der Kartoffelphosphatase durch das Fluorion wurde in ihrer Abhängigkeit vom  $\text{pH}$ , der Temperatur, der Substratkonzentration und der Fermentkonzentration untersucht, wobei als Substrat Phenylphos-

phat verwendet wurde. Die Spaltung wurde durch die jodometrische Bestimmung des abgespaltenen Phenols gemessen. Variation des  $\text{pH}$  ergab ein Maximum der F<sup>-</sup>-Schädigung bei  $\text{pH} = 3,8$ . Ein weiteres Maximum der Schädigung liegt bei einer Substratkonzentration von 0,05—0,1 mol. Mit sinkender Temperatur tritt ebenfalls eine Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber F<sup>-</sup> ein. Die Fermentkonzentration hat nur einen geringen Einfluß auf die Fluorschädigung. Durch geeignete Wahl der Spaltungsbedingungen ist es möglich, die Empfindlichkeit des Fermentes gegenüber F<sup>-</sup> erheblich zu steigern und den Einfluß des größten Teiles der anderen Ionen weitgehend auszuschalten. Es wurde so ein Mikronachweis des F<sup>-</sup> gefunden, der darauf beruht, daß die Fluorschädigung bei  $\text{pH} = 3,8$  ein Maximum zeigt. Die Empfindlichkeit beträgt 0,02  $\gamma/\text{cm}^3$ . Ferner wurde eine Mikrobestimmung des F<sup>-</sup> ausgearbeitet. Die Beeinflussung des Fermentes durch F<sup>-</sup> wurde quantitativ erfaßt. Mit Hilfe der sich daraus ergebenden Eichkurve ist umgekehrt eine quantitative Erfassung der F<sup>-</sup>-Menge möglich. F<sup>-</sup>-Mengen von 0,02—1  $\gamma$  können mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,001$ —0,01  $\gamma/\text{cm}^3$  je nach dem Bereich der Eichkurve bestimmt werden. Der maximale Fehler auf eingewogenes F<sup>-</sup> bezogen, beträgt bei Durchführung als Doppelbestimmung  $\pm 1\%$ . Es wurde kein Ion gefunden, das in der gleichen Menge wie F<sup>-</sup> stört. In größerer Menge stören vor allem Ti<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup> und MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Die Störung durch Al<sup>3+</sup> und Ti<sup>4+</sup> wurde dadurch ausgeschaltet, daß dem Ferment von vornherein eine größere Menge Al<sup>3+</sup> oder Titanammoniumoxalat zugesetzt wurde. Die Anwendung dieser Mikrobestimmungsmethode auf die Bestimmung von F<sup>-</sup> im Trinkwasser sowie in pflanzlichen und tierischen Material wurde beschrieben. Der Zeitbedarf der Bestimmungsmethode beträgt 3 h. Der Arbeitsbedarf ist dagegen gering. Die aus 1 l Kartoffelpüree gewonnene Fermentmenge reicht zur Durchführung von etwa 1000 Einzelbestimmungen.

—VB 42—

## Rundschau

**Radioaktive Isotope für wissenschaftliche Arbeiten** können dank der Bemühungen des British Research-Branche über die JEIA bezogen werden. Anfragen und Bestellungen sind an die Biochemische Abteilung der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, (20b) Göttingen, Bunsenstraße 10, zu richten. Lieferbar sind vorerst nur in beschränkten Mengen:

Substanz	Insgesamt zur Verfügung stehende Menge in mCurie	Materialkosten pro mCurie	Transportkosten
<sup>33</sup> P	monatlich 2—5	ca. DM 40.—	ca. DM 5.50
<sup>35</sup> S	viertelj. 1 m C in 20 g KCl	ca. DM 40.—	ca. DM 5.50
<sup>131</sup> I	halbmonatlich 1	ca. DM 40.—	ca. DM 130.—
<sup>42</sup> K	wöchentlich 2	ca. DM 40.—	ca. DM 130.—
<sup>64</sup> Cu	wöchentlich 18	ca. DM 40.—	ca. DM 130.—
<sup>24</sup> Na	wöchentlich 8	ca. DM 40.—	ca. DM 130.—
—294a—			

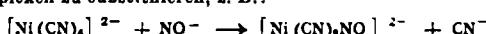
Das neue Cyclotron der Universität Chicago soll 400 MeV erzeugen. Es soll besonders für medizinische Zwecke (Krebsbekämpfung) verwendet werden. Der Magnet wird über 1800 t wiegen. Die Baukosten betragen etwa 1500000 \$. Es wird in seinen Leistungen von dem neuen Cyclotron der Berkeley-Universität in Kalifornien übertroffen werden, mit dem 8 Milliarden eV erreicht werden sollen. Die Kosten dieses neuen Gerätes sollen sich auf etwa 9000000 \$ belaufen. Eine neue Anlage zur Erforschung der Anwendung von Atomenergie für industrielle und wissenschaftliche Zwecke soll in der Nähe von Shematy gebaut werden. Sie wird mit allen modernen Hilfsmitteln ausgerüstet werden. Die Kosten belaufen sich auf etwa 20000000 \$. 450 Wissenschaftler und eine große Anzahl Techniker sollen dort arbeiten. Ein elektrostatischer Beschleuniger, besonders zum genauen Studium des Bereiches zwischen 2 bis 12 MeV, soll innerhalb 2 Jahren durch die Atomennergie-Kommission in Los Alamos errichtet werden. Spannungen zwischen 30000 bis 3000000 V sollen sich genauestens einstellen lassen. Der senkrechst stehende Apparat wird etwa 7,60 m lang sein, davon entfallen 6,10 m auf den eigentlichen Beschleunigerraum, der einen Durchmesser von 1 m hat. (News 26, 1844 [1948]). —Bo. (263)

Zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen hat die Atomenergie in den USA nach Angaben von H. Brown und E. Goldberg eine interessante Anwendung gefunden. Eine Probe des Minerals (z. B. Meteorite) wird in Pile mit Neutronen bestrahlt und dann nach der Auflösung eine bekannte Menge des zu bestimmenden Elementes zugegeben, damit die Abtrennung mit den üblichen chemischen Methoden möglich wird. Sobald das geschehen ist, wird die abgetrennte Menge des Elements mit Geiger-Müller-Zählrohren untersucht und die Menge des ursprünglich vorhandenen Spurenelementes durch Vergleich der Aktivität mit einer bekannten und getesteten Probe desselben Elementes, das der gleichen Neutronenstrahlung ausgesetzt war, ermittelt. Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens hängt von vier Faktoren ab: von der Neutronen-, „Affinität“ des Elementes, der Intensität des verfügbaren Neutronenstrahlers, der Halbwertszeit des entstehenden radioaktiven Isotopes und der Länge der Bestrahlungsdauer, so daß durchweg empirische Eichungen notwendig sind. Als Beispiel wird die Bestimmung von Spuren Ga in Meteoriten angeführt. Ga kommt in Meteoriten im gleichen Verhältnis seiner Isotope <sup>69</sup>Ga und <sup>71</sup>Ga wie in irdischen Proben vor. Durch Neutroneneinfang gehen die Isotope <sup>70</sup>Ga und <sup>72</sup>Ga über, die beide β-Strahler sind, sich jedoch in ihren Halbwertszeiten erheblich unterscheiden: <sup>70</sup>Ga 20 min., <sup>72</sup>Ga 14,1 Stunden. Die erste Zeit reicht nicht aus, um Ga abzutrennen, man läßt deshalb <sup>70</sup>Ga vollständig zerfallen, wobei es in <sup>70</sup>Ge übergeht und bestimmt dann nach Abtrennung des Ge dessen Aktivität. In diesem Falle werden zur

Abtrennung mit chemischen Methoden ebenfalls Ga-Zusätze gegeben, die ja auch in Ge überführt werden. Da das Verhältnis <sup>69</sup>Ga : <sup>71</sup>Ga bekannt ist, erhält man auch den Gesamt-Ga-Gehalt. Bei Elementen mit hoher Neutronenaffinität ist die chemische Abtrennung überflüssig. Hierzu gehört z. B. Mangan. Spuren von Mn in Fe-Meteoriten können nach kurzer Bestrahlungsdauer ohne jede weitere Behandlung in der Probe selbst direkt bestimmt werden. —(Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 7; 11 A/16 A [1948]). —W. (285)

**Kohlenstoffdisulfid aus SO<sub>2</sub> und Anthracit herzustellen**, schlägt C. W. Siller vor. Im mit Anthracit gefüllten Ofen, in die von unten SO<sub>2</sub> eingeleitet wird, entsteht im unteren kühleren Teil zwischen 500 und 700° vor allem COS und CO<sub>2</sub>, das mit glühendem C in den heißen Teilen in CO überführt wird, so daß als Start-Summen-Formel 2 C + SO<sub>2</sub> = COS + CO angenommen wird. COS dissoziert thermisch im Mittelteil des Ofens und CS und S, das in atomarer, hochaktiver und gasförmiger Form in der Lage ist, mit glühender Kohle im oberen Teil des Ofens CS<sub>2</sub> zu bilden. Die Summenformel ist 5 C + 2 SO<sub>2</sub> → CS<sub>2</sub> + 4 CO. Die Annahme des thermischen Zerfalls des COS wird gestützt durch die Beobachtung, daß die Ausbeute an CS<sub>2</sub> steigt, wenn man die Temperatur im Mittelteil des Ofens steigert; sie ist durchschnittlich 1250°. Bei einer optimalen Strömungsgeschwindigkeit von 2000 cm<sup>3</sup>/min wird 85% des eingeführten SO<sub>2</sub> umgewandelt. Zur Entwicklung des Prozesses sind die vielen Reaktionsmöglichkeiten zwischen C, SO<sub>2</sub>, CO, S und COS thermodynamisch genau berechnet worden, wofür der Verf. sehr viel Daten angibt. Für die Hauptreaktion C + S gilt, daß CS<sub>2</sub> nur zwischen Temperaturen von 800 bis 1200° einigermaßen beständig und daß in diesem Bereich die Ausbeute an CS<sub>2</sub> theoretisch maximal 90% sein kann. —(Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 1227/33 [1948]). —W. (284)

Zur Darstellung von Stickoxyd-Komplexen empfehlen W. Hieber und R. Nast die von ihnen aufgeklärte Disproportionierungsreaktion des Hydroxylamins in Stickoxyd zur Einführung in Cyano-Komplexe zu benutzen. Das durch Abspaltung von NH<sub>3</sub> in alkalischer Lösung aus Hydroxylamin entstehende Dioxyammoniak HN(OH)<sub>2</sub> geht unter Wasserverlust in Nitroxyl, HNO, über. Mit OH-Ionen reagiert Nitroxyl unter H<sub>2</sub>O-Bildung, wobei das gleichfalls entstehende NO<sup>-</sup>-Ion in der Lage ist, CN<sup>-</sup>-Ionen in anwesenden Cyankomplexen zu substituieren, z. B.:



Als Grund für die Austauschreaktion wird angenommen, daß das NO<sup>-</sup> in den Bindungszustand des NO<sup>+</sup> übergeht, wobei sich das eben gebaute diamagnetische Tetracyan-Anion mit 16 Elektronen in einen tetraedrischen NO-Komplex von edelgasähnlicher Struktur mit 18 Elektronen umwandelt. Derartigen valenzchemischen Überlegungen sind grundsätzlich alle Nitropruss zugänglich, wenn man tetraedrische oder oktaedrische Anordnungen annimmt. —(Z. Naturforsch. 2b, 321/23 [1947]). —W. (266)

Zur Herstellung von Wasserstofftrisulfid<sup>1)</sup> schlagen F. Fehér und M. Baudler eine Änderung in der bisherigen präparativen Methodik vor. Wenn man die durch Säurezersetzung von Alkalipolysulfiden gewonnene Flüssigkeit ramanspektroskopisch analysiert, so zeigt sich, daß es sich hierbei lediglich um ein Gemisch höherer Polyschwefelwasserstoffe handelt, das bisher die Anwesenheit von H<sub>2</sub>S<sub>4</sub> vorgetäuscht hat. Aus den Polyschwefelwasserstoffen kann man jedoch leicht durch Krackprozesse sowohl H<sub>2</sub>S<sub>4</sub> wie auch H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> erhalten. Daher wird eine kontinuierlich arbeitende Krackdestillationsapparatur vorgeschlagen, mit der H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in guten Ausbeuten dargestellt werden kann. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Dünnschichtdestillation. —(Z. anorg. Chem. 253, 170 u. 254, 251/54 [1947]). —W. (265)

<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 59, 237 [1947].

**Zur Bestimmung von wenig Titan neben Eisen in Mineral- oder Stahlanalysen** empfehlen J. H. Yoe und A. R. Armstrong kolorimetrische Messung des Farbkomplexes mit Dinatrium-1,2-dihydroxybenzol-3,5-disulfonat. Mit Eisen-(III)-Ionen bildet das Reagens einen blauen Farbkomplex, durch dessen Ausmessung bei  $560 \text{ m}\mu$  der Eisen-Gehalt bestimmt wird. Nach Reduktion mit Natriumdithionit kann der gelbe Farbkomplex mit Titan im pH-Bereich 4,3 bis 9,6 bei  $410 \text{ m}\mu$  kolorimetriert werden. Die Empfindlichkeit ist außergewöhnlich groß, noch in Verdünnungen von  $1 : 10^8$  kann Ti erfaßt werden. Das Beersche Gesetz ist exakt erfüllt, die Reaktion wird von  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{OsO}_4^{2-}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen gestört. Die Fehlergrenze wird für Eisen mit etwa 3% und für Titan mit maximal 10% angegeben. — (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 19, 100/02 [1947]). — W. (272)

**Die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters im Gasszustand** sind erstmalig von G. Briegleb und H. Reblein bestimmt worden und zeigen völlig andere Werte als im flüssigen Zustand. Der aus einem Keto-Enol-Gemisch entstehende Dampf wurde im Hochvakuum abgetrennt und refraktometrisch untersucht. Während flüssiger Acetessigester bei  $0^\circ$  7,5%, bei  $80^\circ$  7,3% und bei  $178^\circ$  7,0% Enolform enthält, ist der Enolgehalt im Dampf viel größer: bei  $20^\circ$  52%, nimmt mit steigender Temperatur ebenfalls ab und zwar in stärkerem Maß als in der flüssigen Phase und beträgt bei  $180^\circ$  immer noch 14%. Für die Ketoform ergibt sich experimentell ein Siedepunkt von  $178^\circ$ , graphische Extrapolation der  $\log p_0 / \frac{1}{T}$ -Kurve führt zu einem Wert von  $180^\circ$  bis  $165^\circ$  für die Enolform. Entsprechend der stärkeren Assoziation der Enol-Moleküle liegt die Trouton-Konstante der Enolform mit 20,2 näher am theoretischen Wert als die der Ketoform mit 24,5. Die Umwandlungswärme  $W_{\text{fl}}$  = 0,1 kcal ist im Mittel sehr klein, im gasförmigen Zustand beträgt sie 3,8 kcal bei  $20^\circ$ , 2,95 bei  $100^\circ$  und 2,3 kcal bei  $180^\circ$ . Die Differenz zwischen  $W_{\text{fl}}$  und  $W_g$  ist den Solvationswärmen der Keto- und Enol-Moleküle gleichzusetzen. Die starke Temperaturabhängigkeit von  $W_g$  ist auf die abnehmende Assoziation mit steigender Temperatur zurückzuführen. — (Z. Naturforsch. 2a, 562/65 [1947]). — W. (267)

**Die physikalischen Eigenschaften azeotroper Gemische** werden auf Grund der Untersuchungen am System  $\text{C}_4\text{H}_8/\text{CH}_3\text{OH}$  von G. C. Williams und Mitarbb. diskutiert. Es zeigt sich, daß beim azeotropen Punkt (38,8 Mol %  $\text{C}_4\text{H}_8$ ) die Dampfdruckkurve des Siedediagramms erwartungsgemäß ein Minimum durchläuft. Die Gleichgewichtskurve Dampf-Flüssigkeit zeigt starke Abweichungen von der theoretischen Linearität, schneidet diese jedoch im azeotropen Punkt. Spezifische Wärme und Mischungswärme zeigen im kritischen Punkt keinerlei Anomalien, ein Befund, der durch die Messung und Berechnung der molaren Enthalpien ergänzt wird. Es zeigt sich hierbei nämlich, daß die Enthalpie für das siedende flüssige Gemisch an keinem Konzentrationspunkt Besonderheiten aufweist, daß sie aber für den gesättigten Dampf des Gemisches ein ausgeprägtes Minimum hat. Die Ergebnisse werden von den Verff. nicht mit der Flüssigkeitstruktur der Gemische in Verbindung gebracht. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 1273/76 [1948]). — W. (279)

**Zur Analyse von Naphthalin-Tetralin-Dekalin-Gemischen**, wie sie bei der Hydrierung von Naphthalin entstehen, wird von W. J. Cerveny und Mitarbb. eine schnelle und einfache Methode angegeben, die mit  $\pm 1\%$  Genauigkeit arbeiten soll. Unter Berücksichtigung der cis-trans-Isomeren des Dekalins liegt eigentlich ein 4-Komponenten-System vor, das sich jedoch kalorimetrisch bei Nitrierung wie das 2-Komponenten-System Naphthalin-Tetralin/Dekalin verhält. Aus der Wärmetönung der Nitrierung läßt sich daher der Gehalt an Dekalin errechnen. Kühl man ein gegebenes Gemisch ein, so ist der Trübpunkt infolge Krystallisation des Naphthalins eine Funktion des Naphthalin-Gehaltes, gleichgültig, welche Zusammensetzung das in diesem Fall als Lösungsmittel benutzte Tetralin-Dekalin-Gemisch besitzt. Aus der Differenz beider Messungen ergibt sich der Tetralin-Gehalt. Die Durchführung der Analyse benötigt nur kurze Zeit, während die bisherige Methode mit Pikrinsäure 16 bis 24 h dauerte. Für Gemische von höchstens 70% Tetralin und 15% Naphthalin geben die Verff. ein weiteres Analysenverfahren an, das auf Bestimmung der spezifischen Dispersion von Destillationsanteilen beruht. Hierbei wird das Gemisch bis zur höchsten Dampftemperatur destilliert, übergegangener und zurückbleibender Anteil verhalten sich wie 2-Komponenten-Systeme, deren Dispersion eine Funktion ihrer Zusammensetzungen ist, so daß in analoger Weise wie bei dem obigen Verfahren analysiert werden kann. Die Genauigkeit wird mit  $\pm 3\%$  angegeben. — (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 19, 82/88 [1947]). — W. (277)

**Bei der Analyse der Treibstofföle** hat sich nach Y. R. Naves die Pyridin-Acetylierung zur Bestimmung primärer und sekundärer Alkohole bewährt. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen: 1. Mischungen, die nur primäre und tertiäre Alkohole, gegebenenfalls auch acetylierbare Aldehyde enthalten und 2. Mischungen aus primären und sekundären Alkoholen in Abwesenheit von tertiären Alkoholen. Die Alkohole unterscheiden sich durch die Reaktionsdauer der Acetylierung. Während der Umsatz bei primären Alkoholen schon nach 15 min praktisch quantitativ ist, benötigen sekundäre Alkohole unter den gleichen Bedingungen 2–3 h. Sind nur sekundäre Alkohole vorhanden, so kann man den Reaktionsverlauf durch erhöhte Temperaturen in entsprechenden Lösungsmitteln (siedendes Xylol, n-Butyloxid, Glycol-isopropyläther) beschleunigen. Durch Acetylierung beim Siedepunkt des Wassers kann man die Art eines unbekannten Alkohols feststellen. Nach 15 min sind primäre Alkohole quantitativ, sekundäre zu 80–70% und tertiäre Alkohole zu etwa 10% acetyliert. — (Helv. Chim. Acta 30, 1613/16 [1947]). — W. (278)

**Eine Verbesserung der Darstellung cyclischer Acyloine im Zusammenhang mit der Synthese makrocyclischer Produkte mit Moschusgeruch** schlagen M. Stoll und J. Hulstkamp vor. Die von Hansley<sup>1)</sup> mitgeteilte Arbeitsmethode, nach der höhere aliphatische Monoester in acyclische Acyloine verwandelt werden können, gibt nur geringe Ausbeuten, die nur für Diester etwas besser sein sollten. Genaue Untersuchung zeigte jedoch, daß die erhaltenen Produkte entgegen der Ansicht von Hansley nur spurenweise oder sehr wenig Acyloine enthielten. Diese geringen Ausbeuten sind auf die überaus leichte Oxydierbarkeit der Acyloine in Gegenwart von Alkali zurückzuführen. So genügen bereits die geringen Mengen Sauerstoff, die im Handelsstickstoff enthalten sind, um einen großen Teil der Reaktionsprodukte zu oxydieren. Es konnte gezeigt werden, daß die Ausbeute um 50% herabgesetzt wird, wenn in einer Atmosphäre gearbeitet wird, die 4% O<sub>2</sub> enthält. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, jede Spur Sauerstoff fernzuhalten, solange sich die Reaktionsprodukte in Berührung mit Alkali befinden. Demgegenüber sind die übrigen Faktoren, wie Reaktionsdauer, Verdünnung und Menge des Natriums, von untergeordneter Bedeutung. Da Hansley den Einfluß des Sauerstoffs überhaupt nicht erwähnt, erklären sich so seine unrichtigen Angaben über die Reaktionsprodukte. So ist das Sebazoin kein gelbes Öl mit starkem Campher-Geruch, sondern eine gut krystallisierte farblose und fast geruchlose Substanz. Ebenso ist Thapsolin kein Öl, sondern ist farb- und geruchlos und gut krystallisierend (Fp. 58–59°). — (Helv. Chim. Acta 30, 1815/21, [1947]). — W. (274)

**Die Polymerisation von Pentenen zu Dekenen mit Phosphorsäure als Katalysator** untersuchten V. N. Ipatieff und R. E. Schaad zwischen  $83^\circ$  und  $100^\circ$ . Als Pentene wurden 3-Methyl-1-butene und ein Gemisch von 2-Methyl-1-butene mit 2-Methyl-2-butene benutzt, die unter N<sub>2</sub>-Drucken von etwa 7,5–8,5 atm durch ein 5 mm-Kupferrohr und ein 14 mm-Stahlrohr, das gepulverte Phosphorsäure als Katalysator enthielt, geschickt und anschließend in einem Al-Bronze-Ofen erhitzt wurden. Von hier aus gelangen die Pentene und ihre Polymeren durch ein Nadelventil und ein kurzes Cu-Rohr in ein wassergekühltes Vorratsgefäß und werden durch exakte Höchsttemperaturdestillation nach Podbielniak getrennt. Es zeigt sich, daß während der Polymerisation gleichzeitig 8% des 3-Methyl-1-butens in höher siedende Pentene, hauptsächlich in 2-Methyl-2-butene isomerisieren. Die vergleichenden Untersuchungen zeigen, daß 3-Methyl-1-butene bedeutend langsamer polymerisiert als das Gemisch der beiden anderen Pentene, und zwar bei  $83^\circ$  3 mal so langsam: das Gemisch gibt 70% Polymere, wenn der Durchschuß 400 cm<sup>3</sup> Penten pro Stunde beträgt, wogegen 3-Methyl-1-butene 85%ige Polymerisation bei 134 cm<sup>3</sup>/h aufweist. Die Vorgänge haben praktische Bedeutung für die Brennstoffchemie, da die Dekene durch katalytische Druckhydrierung mit hoher Ausbeute in Dekan-Fraktionen mit einer Oktan-Zahl von 94,8 umgewandelt werden können. Man benutzt dazu schwarzes Nickeloxyd und hydriert nach Ipatieff 6 h bei  $225^\circ$  im rotierenden Autoklaven oder man hydriert mit NiCO<sub>3</sub>/Kieselgur-Katalysatoren bei  $100^\circ$  20 h oder bei  $180^\circ$  6 h mit Anfangsdrücken von etwa 100 atm. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 78/80 [1948]). — W. (269)

**Zur Polymerisation von C<sub>4</sub>-Olefinen** ist nach H. Heinemann und Mitarbb. aktivierter Bauxit der Zusammensetzung 84,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10,2% SiO<sub>2</sub>, 3,0% TiO<sub>2</sub> und 1,9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator am besten geeignet. Bauxit ähnlicher Zusammensetzungen sind ebenfalls brauchbar. Zur Polymerisation von iso-Butylen wird bei  $93^\circ$  bis  $177^\circ$  unter Atmosphärendruck gearbeitet. Polymerisationsanteile von iso-Butylenen unterscheiden sich von denen der n-Butylene genügend stark, um je nach der Zusammensetzung des Gemisches eine selektive ReaktionsTemperatur zwischen 200 und  $315^\circ$  wählen zu können. Gemische von gesättigten und ungesättigten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen können ebenfalls leicht polymerisiert werden, wenn man Drücke von 20,5 bis 34 atm. anwendet. Die Lebensdauer des Katalysators ist größer als bei anderen Katalysatoren; seine Aktivität ist erschöpft, wenn 25 g Polymerisationsprodukte auf 1 g Katalysator kommen; dieser Wert wird nur noch in Phosphorsäure als Katalysator erreicht. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Polymerate ergeben nach Hydrierung aber eine Octanzahl von höchstens 85, Bauxit-Polymerate dagegen 100; die Octanzahl der olefinischen Polymeren bei Bauxit-Katalysator liegen bereits zwischen 87–95. Die durchschnittliche Reaktionsdauer beträgt 5 h, die Ausbeute 60–70%. Der Katalysator kann thermisch im Luftstrom voll regeneriert werden. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 1224/26 [1948]). — W. (282)

**Friedel-Crafts-Reaktion zur 4-Substitution in 1,8-Naphthsulton.** Bei der Untersuchung der Farbstoffzwischenprodukte war die Einführung von Substituenten im 1,8-Naphthsulton in 4-Stellung bisher nur durch direkte Substitution gelungen. G. Scheffy gibt nunmehr ein Verfahren durch Kondensation nach Friedel-Crafts mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Resten an. Die Substituenten werden alle in 4-Stellung eingebaut, was auf die elektronenschiebende Wirkung der vereerten Oxy-Gruppe hinweist. Untersucht wurden Kondensationen mit Alkyhalogeniden, Arylchloriden, aliphatischen und aromatischen Carbonsäure- und Sulfonsäurechloriden und substituierten Harnstoffchloriden. Hierbei verhalten sich die Alkyhalogenide und Harnstoff-Derivate als reaktionsträge, während Benzylchloride ungünstige Produkte liefern. Dagegen gelingt bei den Carbonsäure- und Sulfonsäurechloriden die Kondensation glatt bei  $70$ – $130^\circ$ . Die besten Ergebnisse werden mit aromatischen und nicht verzweigten aliphatischen Carbonsäurechloriden erzielt. Aliphatische Sulfonsäurechloride lassen sich nicht kondensieren, wohl aber aromatische bei erhöhter Temperatur. Die Ketone, Sulfone und Carbonsäureamide des 1,8-Naphthsultons geben bei alkalischer Verseifung die entsprechend substituierten 1-Naphthol-8-sulfosäuren. Als in o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe kuppelnde Farbstoffe ergeben alle diese Körper wertvolle Azofarbstoffe. Daraus dargestellte metallhaltige Farbstoffe und Beizenfarbstoffe zeichnen sich durch ausgeprägte unselektive Affinität gegenüber Wolle aus. Der Vorteil der angegebenen Darstellungsweise für substituierte Naphthsultone liegt in der Einheitlichkeit der entstehenden Produkte. So kann aus 4-Acetyl-

<sup>1)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 57, 2303 [1935].

naphthsulton in einfacher Operation ein isomerenfreies 4-Äthyl-1-naphthol gewonnen werden, was nach anderen Methoden nur schwer gelingt. — (Helv. Chim. Acta 30, 1850/50 [1947]). — W. (278)

Mononitromethan wurde von F. Bellinger und Mitarbeitern hinsichtlich seiner Eignung als Treibstoff untersucht. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist es eine verhältnismäßig stabile Flüssigkeit ( $K_p$  100,6°) die ohne besondere Schwierigkeiten gehandhabt werden kann (Dichte  $25^{\circ}$  1,1287; Viskosität  $25^{\circ}$  0,825 op). Es ist weniger feuergefährlich als Benzin. Versuche mit einem Fallhammer (200 g) aus Höhen zwischen 20 bis 150 cm auf den Behälter führten aber bereits zu Explosionen. Plötzlicher Luftdruck von etwa 140 atm gibt, obgleich die Flüssigkeit abfließen kann, eine Explosion und auch Röhrenanlagen mit blinden Enden oder anderen Stromungswiderständen können bei großen Fließgeschwindigkeiten zu Explosionen führen. Verschiedene Substanzen, insbesondere Acetylaceton-Metallkomplexe wurden erfolgreich zur Stabilisierung beigemischt. Etwa 2% Benzin senken die Empfindlichkeit bedeutend, doch dürfte die Verwendung von Mononitromethan als Raketen-treibmittel schwierig sein. (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 1320 [1948]). — Bo. (282)

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Cu in höheren Konzentrationen empfiehlt T. B. Crumpler Tetraäthylenpentamin. Ammoniak zeigt prinzipielle Nachteile: neben dem starken Geruch und der Flüchtigkeit erweist sich die blaue Farbe des Komplexes als konzentrationsabhängig von  $NH_3$ , wie Extinktionsmessungen bei 635 m $\mu$  ergeben. Ersetzt man  $NH_3$  als kolorimetrisches Reagens durch die analoge Reihe von Äthylendiamin bis Tetraäthylenpentamin, so ist mit einem dauernden Anstieg der spez. Extinktion die Empfindlichkeit stark zu steigern. Während der  $NH_3$ -Komplex bei 635 m $\mu$  eine spez. Extinktion von 0,00066 besitzt, hat das bereits früher vorgeschlagene Triäthanolamin<sup>1)</sup> eine spez. Extinktion von 0,0011, Tetraäthylenpentamin dagegen bei 650 m $\mu$  eine spez. Extinktion von 0,022, seine Empfindlichkeit ist also 3,5- bzw. 2mal so groß. Der Cu-Farbkomplex ist im pH-Gebiet 3,5 und 4,0 am besten kolorimetrisch bestimmbar, das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Tetraäthylenpentamin ist praktisch geruch- und geschmacklos und nicht flüchtig. — (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 39, 325/28 [1947]). — W. (273)

Fluor-haltige Polyhalogenheptene, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Perfluorheptan  $C_7F_{14}$  dienen sollen, stellten E. T. McBee und Mitarbeiter her. Da das Perfluorheptan große Bedeutung für die Trennung der Uranisotope besitzt, wurde nach einem neuen Herstellungsverfahren gesucht, welches einfacher und billiger als das bisher mit elementarem Fluor arbeitende sein sollte. Es wurde gefunden, daß ein leicht herzustellendes Gemisch von Polychlor-polyfluorheptenen, das durchschnittlich noch 2 Atome Chlor enthielt, besonders günstig für die Endfluorierung war. Man chlorierte flüssiges n-Heptan bei Temperaturen von 25—100° unter Lichteinwirkung und erhielt in guter Ausbeute Dodekachlorheptan mit einem Chlor-Gehalt von 83%. Bei der Weiterbehandlung dieses Produktes im Nickel-Autoklav mit Fluorwasserstoff in Gegenwart von Antimonpentaoxyd bei 100 bis 125° entsteht das gesuchte Gemisch von Polychlor-polyfluorheptenen mit einem durchschnittlichen Gehalt von 29% Chlor und 47% Fluor. Durch fraktionierte Destillation konnten folgende Verbindungen isoliert werden:  $C_7H_8Cl_{11}$ , Kp 70—72°;  $C_7H_9Cl_{11}$ , Kp 93—96°;  $C_7H_8Cl_2F_6$ , Kp 115—121°;  $C_7H_8Cl_3F_6$ , Kp 140 bis 147°. Der höher siedende Rückstand enthält eine Mischung von mehr als drei Atomen Chlor enthaltenden Polychlor-polyfluorheptenen. Zum Nachweis des ungesättigten Charakters der erhaltenen Verbindungen wurde außer dem Verhalten gegen Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung die Addition von Chlor herangezogen. Hierbei wurden stets zwei Atome Chlor gleichzeitig aufgenommen. Das auf diese Weise aus dem Dodekachlorheptan gewonnene Dichlor-dodekafluorheptan lieferte bei der Dechlorierung mit Zinkstaub in absolutem Alkohol wieder das ungesättigte chlor-freie Dodekafluorheptan zurück. — (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 305/09 [1947]). — Mo. (245)

Die Eigenschaften von Fluorkohlenstoffen stellten A. V. Grosse und G. H. Cady ausführlich zusammen. Zur Vereinfachung der Nomenklatur wird vorgeschlagen, vollständige Fluorsubstitution der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Vorstellen des Buchstabens  $\phi$  zu bezeichnen ( $C_6F_6$  COOH =  $\phi$ -Benzosäure,  $CF_3$  · CHF · CF<sub>2</sub> · CF<sub>2</sub> · CF<sub>2</sub> · CF<sub>2</sub> · CF<sub>2</sub> = 1,6  $\phi$ -Dihydroheptan). — Die gesättigten Verbindungen sind sehr beständig. Von elementarem Fluor werden gesättigte Fluorkohlenstoffe in stark exothermer Reaktion bis zum  $CF_4$ , dem stabilen Endprodukt der Fluorierung abgebaut. Mischungen von  $\phi$ -Heptan und Fluordämpfen explodieren heftig bei Funkenbildung. Gesättigte Fluorkohlenstoffe sind beständig gegen 90proz.  $HNO_3$ , rauchende  $H_2SO_4$ , Nitriersäure, Brom und Jod, werden aber durch metallisches Natrium und Kalium bei 400° angegriffen und zerfallen bei Rotglut in C und  $CF_4$ . Mit Nickelkatalysatoren reagieren sie mit  $H_2$  bei höheren Temperaturen unter Druck. Gegen Alkali sind sie bis 100° beständig, doch spalten Wasserstoff enthaltende Fluorkohlenstoff-Verbindungen mit konz. Alkali Fluor als Fluor-Ion ab. Fluorolefine sind ebenso beständig wie die gesättigten Verbindungen, geben aber die charakteristischen Reaktionen der Doppelbindung und lassen sich leicht polymerisieren. Die Fp der  $\phi$ -Verbindungen liegen mit Ausnahme des  $\phi$ -Methan über denen der Kohlenwasserstoffe, die Flüchtigkeit der  $\phi$ -Paraffine mit mehr als 4 C-Atomen ist größer als die der entsprechenden n-Paraffine. Die Dielektrizitätskonstanten der  $\phi$ -Paraffine und  $\phi$ -Naphthene steigen regelmäßig mit der Zahl der C-Atome und zwar wesentlich schneller als bei den Kohlenwasserstoffen und sind stark temperaturabhängig. Flüssige gesättigte Fluorkohlenstoffe sind unlöslich in Wasser, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, deutlich löslich und in der Wärme mischbar mit Chlor-Kohlenwasserstoffen, mischbar mit Äther. Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 367/74 [1947]). — Mo.

(270)

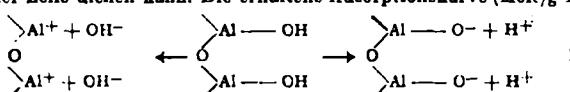
<sup>1)</sup> Yoe u. Barton, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 456 [1940].

Fluorierte Mesitylen-Derivate erhielten E. T. McBee und R. E. Leech. Photochemische Chlorierung von Mesitylen ergab 1,3,5-Tris(trichlormethyl)-benzol mit einer Ausbeute von 98% in Tetrachlorkohlenstoff, von 80% ohne Lösungsmittel. Durch langsame Chlorierung von Mesitylen unter Lichtauschluß mit Eisenspänen als Katalysator bei Temperaturen unter 10° konnten die drei möglichen Kernchlorierungsprodukte hergestellt werden: 2-Chlor-1,3,5-trimethylbenzol mit 73%, 2,4-Dichlor-1,3,5-trimethylbenzol mit 62% und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethylbenzol mit 75% Ausbeute. Durch photochemische Weiterchlorierung dieser Produkte erhielt man in guter Ausbeute:  $C_6H_5Cl_3(CCl_4)_2$ ,  $C_6HCl_4(CCl_4)_2$  und  $CCl_4(CCl_4)_2$ . Die Fluorierung der Verbindungen wurde in einem Autoklav aus Monelmetall durch Erwärmen mit Fluorwasserstoff auf 200—280° während 20 h durchgeführt. Das Chlor der Trichlormethyl-Gruppen wurde dabei vollständig durch Fluor ersetzt, während ein Austausch von ringgebundenen Chloratomen nach dieser Methode nicht gelang. Dargestellt wurden: 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol, 2-Chlor-1,3,5-tris(trifluormethyl)benzol, 2,4-Dichlor-1,3,5-tris(trifluormethyl)benzol und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-tris(trifluormethyl)benzol. Die fluorierten Mesitylene sind sehr stabil. So wird das Nonafuoromesitylen durch 10tägiges Kochen mit  $CrO_3$  in Eisessig nur wenig angegriffen. Um das kernfluorierte 2-Fluor-1,3,5-tris(trifluormethyl)benzol herzustellen, wurde 2-Fluor-1,3,5-methylbenzol (hergestellt durch Zersetzung des Diazoniumborfluorids von 2-Amino-1,3,5-trimethylbenzol) in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung photochemisch chloriert und mit  $SbF_3$  und  $SbCl_3$  im Autoklav bei 200° fluoriert. — (Ind. Engng., Ind. Edit. 39, 393/94 [1947]). — Mo. (243)

Perfluorheptan  $C_7F_{14}$  und Chlorfluorheptan  $C_7ClF_{14}$  stellen E. T. McBee und Mitarbeiter in einem technisch durchgearbeiteten Verfahren aus einem leicht zugänglichen Gemisch von Polychlor-polyfluorheptenen dar, das aus n-Heptan durch Lichtchlorierung und nachfolgende Fluorierung mit Fluorwasserstoff in Gegenwart von Antimonpentachlorid erhalten war. Dieses Gemisch von olefinem Charakter hatte die durchschnittliche Zusammensetzung  $C_7H_8Cl_2F_{14}$ . Es wurde mit Kobaltrifluorid oder Silberdifluorid bei Temperaturen von 280—350° weiter fluoriert. Silberdifluorid wirkt unter sonst gleichen Bedingungen besser als Kobaltrifluorid. Zur Identifizierung der durch Rektifikation trennbar Reaktionsprodukte wurden Analyse, Mol.-Gew. und Brechungsindex herangezogen. Man erhielt bei 80—85° Perfluorheptan, bei 102—108° Chlорpentadekafluorheptan und ein bei 96,5—100° siedendes Nebenprodukt  $C_7ClF_{14}$ , welches beständig gegen Kaliumpermanganat in Aceton und gegen weitere Fluorierung mit Kobaltrifluorid war. Es wird ihm daher Ringstruktur zugeschrieben. Bei 130—132° erhielt man neben anderen Produkten Dichlor-tetradekahexan. Zur Identifizierung dieser unerwünschten Nebenprodukte wurde eine Anzahl aliphatischer und cyclischer Vergleichsprodukte hergestellt wie z. B. 1,2-Dichlorpropan, 1-Chlorbutan, 1-Chlorpentan, 3-Chlor-1-(trifluormethyl)-benzol u. a. Eine völlige Reinigung des Perfluorheptans konnte nur durch azeotrope Destillation mit dem bei 79,6° siedenden Methyläthylketon erreicht werden. — (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 39, 310/13 [1947]). — Mo. (244)

Die Citronensäure-Herstellung durch Fermentation von Kohlehydraten (Traubenzucker, Maltose, Dextrose) ist in den USA zu außerordentlicher Vollendung gesteigert worden. Das heute übliche und für die Großproduktion vorgesehene Verfahren basiert auf einem von J. Szűcs 1944 gemeldeten Patent<sup>1)</sup>, das inzwischen weiter verbessert wurde. P. Shu und M. J. Johnson geben in einem zusammenfassenden Bericht an, daß der Zuckergehalt der Ausgangslösung zwischen 145 und 264 g/l liegen darf. Als bestes Fermentationsagens hat sich *Aspergillus niger* erwiesen. Die Fermentation läuft über 9 Tage und wird in Schüttelgefäßen durchgeführt. Spülen mit  $O_2$  oder  $O_3$ -Luft-Gemischen fördert den Vorgang und liefert bessere Ausbeuten, die die erstaunliche Höhe von 87—95% erreichen, durchschnittlich werden 72 g Citronensäure aus 100 g Zucker erhalten. Die Temperatur der Fermentation liegt zwischen 25 und 30°. Über die Zugaben lagen bisher widersprechende Angaben vor. Die zulässigen Konzentrationen sind nunmehr genau festgelegt worden. Der Gehalt an  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$  darf 0,25 g/l nicht unterschreiten, höhere Gaben als 2 g/l sind zwecklos. Als beste Stickstoff-Quelle wird  $(NH_4)_2NO_3$  angegeben, dessen optimale Konzentration bei 2,6 g/l liegt. Außerdem wichtig ist es, daß  $Fe^{2+}$  mit 1 g/l vorhanden ist. Kleinere Fe-Konzentrationen lassen die Ausbeute stark sinken, höhere fördern unerwünschtes Wachstum der Myzele.  $KH_2PO_4$ , das als Puffer zugeführt wird, muß mit mindestens 1 g/l beteiligt sein. Ein breites pH-Gebiet ist zulässig, der Anfangs-pH-Wert soll 2,2 bis 4,2 sein. Höhere pH-Werte verlängern die Reaktionszeit. Der Reaktionsmechanismus konnte auch durch die amerikanischen Forschungen nicht aufgeklärt werden. — (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 1202/05 [1948]). — W. (280)

Modellversuche zur Frage der Adsorption amphoterer Stoffe in der lebenden Zelle führten G. Hesse und O. Sauter mit Hilfe der Adsorption von Alanin und Asparaginsäure an alkalihaltigem Aluminiumoxyd durch. Reines  $Al_2O_3$  adsorbiert gar nicht, alkalihaltiges  $Al_2O_3$  kann jedoch durch Hydrolyse der Aluminatzentren in eine amphoteren (I) und nunmehr adsorbierende Form gebracht werden, die als Beispiel der amphoteren Eiweißmembranen in der Zelle dienen kann. Die erhaltene Adsorptionskurve (Mole/g  $Al_2O_3$  in Ab-

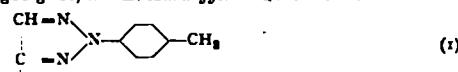


hängigkeit von der Säurestufe) zeigt ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum, das erreicht wird, wenn der isoelektrische Punkt (für Alanin 6,15; für Asparaginsäure 2,98) und der pH-Wert übereinstimmen. Die Adsorption im Maximum ist spezifisch. Der Befund deckt sich in etwa mit der schon bekannten Spezifität der Adsorption amphoterer Substanzen an A-Kohle, jedoch dehnt sich hier das Maximum breit über größere pH-Gebiete aus, weil das Adsorbens nicht amphoter ist. — (Naturwiss. 34, 277/78 [1947]). — W. (271)

<sup>1)</sup> US-Patent 2 353 771 [1944].

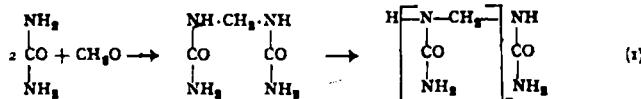
Als Depot-Penicillin soll eine Suspension von kristallinem Novocain-Penicillin G Monohydrat in Sesamöl wirken. Ein entsprechendes Präparat wurde in den Lilly Laboratories von N. P. Sullivan, A. T. Symmes, H. C. Miller und H. W. Rhodehamel entwickelt. Die ersten klinischen Resultate zeigen, daß eine einzelne intramuskuläre Injektion von 300000 Einheiten ( $= 1 \text{ cm}^3$ ) ausreicht um einen genügend hohen Blutspiegel während 24–48 h aufrecht zu erhalten. Außer Sesamöl kommen als Träger auch andere Öle, ferne Emulsionen von Öl mit Wasser oder physiologische Kochsalzlösung in Frage. (Chem. Engng. News 1948, 1018). — Tos. (210)

Zur Charakterisierung und Identifizierung der Phenylsotiazole von Zuckern erweisen sich neben den Phenylsotiazolen die p-Tolylosotiazole der Teilformel (1) als sehr gut geeignet, wie E. Hardegger und H. El. Khadem mitteilen.



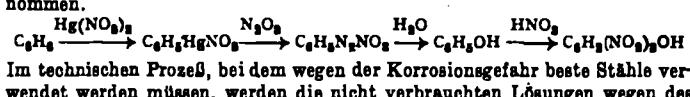
In ihren Eigenschaften ähneln sie weitgehend den analogen Phenylsotiazolen und sind wie diese schwer löslich und gut kristallisierend. Zur Darstellung hatten C. S. Hudson und Mitarb.<sup>1)</sup> Kochen der in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung suspendierten Osazone vorgeschlagen. Bessere Ausbeuten werden jedoch durch Einwirkung von wässriger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung auf die Osazone in einem indifferenten Lösungsmittel erzielt, das mit Wasser gut mischbar ist, etwa in Dioxan. So erhält man z. B. 6-Arabo-6-desoxyhexose-p-tolylosotiazol in 80%iger Ausbeute, während es nach dem alten Verfahren nur spurenweise entsteht. Die Tolylosotiazole können durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt werden. — (Helv. Chem. Acta 30, 1478/83 [1947]). — W. (275)

Ein neuer synthetischer Stickstoffdünge mit 36 und mehr Prozent Stickstoff wird unter dem Namen „Ureaform“ in USA zur industriellen Produktion vorbereitet. Harnstoff und Formaldehyd reagieren bei einem molaren Verhältnis von 1 oder  $< 1$  in alkalischer oder neutraler Lösung unter Bildung von Harzen. Bei molaren Verhältnissen Harnstoff zu Formaldehyd  $> 1$  reagieren beide in saurer Lösung gemäß (1), doch polymerisieren die entstehenden



Verbindungen weiter zu im einzelnen noch nicht aufgeklärten Polymerisaten, bei denen als Bausteine Methylen-diharnstoff vermutet wird. Das Endprodukt, ein feinkristallines weißes Pulver, wird von den Ausgangslösungen abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es enthält im frischen Zustand nur wenig Feuchtigkeit und nimmt maximal bis 30% bei 80% relativer Feuchtigkeit 9%  $\text{H}_2\text{O}$  auf, bei 100% relativer Feuchtigkeit dagegen schon 30%  $\text{H}_2\text{O}$ . Brauchbarkeit und Aktivität leiden jedoch nicht unter der Wasseraufnahme, so lange 50%  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt nicht überschritten wird. Die Herstellung kann in verdünnten und konzentrierten Lösungen von Harnstoff und Formaldehyd erfolgen. Das Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd soll 7,5 nicht überschreiten, in verdünnten Reaktionslösungen arbeitet man am besten bei einem Verhältnis von etwa 1,25 bis 1,625. Die Konzentration an Harnstoff in verdünnten Reaktionslösungen soll 2,4 molar sein, ihr pH-Wert 3,6 und die Temperatur soll bei 30° gehalten werden. Erhöhung der Temperatur läßt die Ausbeuten absinken, die maximal 88% erreichen. Für Darstellung in konzentrierten Lösungen wird eine 37%ige Formaldehyd-Lösung benutzt. Das beste Molverhältnis ist hier 1,25. — (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 1178/83 [1948]). — W. (281)

Die Herstellung von Pikrinsäure durch Oxynitrierung (Wolffenstein-Büters-Reaktion<sup>2)</sup>) ist von E. E. Aristoff und vielen Mitarb. zu technischer Vollendung gebracht worden. Entgegen bisherigen Patenten soll Benzol nicht auf einmal, sondern mit fortschreitender Reaktion anteilweise zu 70proz. Nitriersäure gegeben werden. Sauerstoff-Zufuhr während des Prozesses beeinflußt in keiner Weise die Reaktion und kann unterbleiben. Die beste Reaktionstemperatur ist 65°, nach der Reaktion bewährt sich jedoch 2ständiges Erhitzen auf 117°, um die Nitrierung entstandenen Dinitrophenols zu Pikrinsäure zu vervollständigen. Der Reinheitsgrad des Endproduktes hängt sehr von der Einkühlung ab. Je schneller sie durchgeführt wird, desto kleinere Pikrinsäurekristalle scheiden sich ab, während große Krystalle fast immer Mutterlauge einschließen. Die anschließende Filtration ist unbedingt nach Waschen mit pikrinsäure-haltigem  $\text{H}_2\text{O}$  durchzuführen. Nimmt man reines  $\text{H}_2\text{O}$ , so scheiden sich auf den Krystallen Olig-rote Schichten ab, weil Pikrinsäure zur Anlagerung an andere in der Lösung enthaltene organische und anorganische Substanzen neigt. Viel bessere Abtrennung gelingt mit Zentrifugieren aus Stahl. Der Verbrauch an g  $\text{HNO}_3$  für 1 g erzeugter Pikrinsäure lag im Laborversuch bei 1,80, im technischen Ansatz konnte er auf unter 1,5 gesenkt werden. Die Ausbeute ist in beiden Fällen 53–56%. Als Katalysator wird  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  zugesetzt, dessen Konzentration 0,28 Mol auf 100 g Benzol sein soll; kleinere Mengen verzögern die Reaktion, größere stören bei der Destillation zur Rückgewinnung der Ausgangsstoffe. Auf 100 g  $\text{C}_6\text{H}_6$  sollen außerdem 0,005 Mole Al und 0,015 Mole Mn anwesend sein. Im Reaktionsmechanismus, der wie folgt verlaufen soll, werden Diazonium-Salze als Zwischenprodukte angenommen.



Im technischen Prozeß, bei dem wegen der Korrosionsgefahr beste Stähle verwendet werden müssen, werden die nicht verbrauchten Lösungen wegen des kostspieligen Katalysators durch Dampf-Destillation gereinigt und wieder benutzt; gebildete Stickstoffoxyde werden ebenfalls weiterverwendet. — (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 40, 1281/90 [1948]). — W. (283)

<sup>1)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 69, 1050 [1947].  
<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 586/88 [1915].

## Neue Bücher

Einführung in die Astronomie von E. Becker. Bibliographisches Institut Leipzig, 2. Auflage (1947), 148 Seiten, 38 Abb., 2,90 RM.

Das Werk ist als erste Einführung in das wissenschaftliche Studium der Astronomie gedacht und setzt demgemäß nur die Kenntnis der üblichen Schulmathematik voraus. „Astronomie“ ist im engeren Sinn des Wortes vorstanden, es werden behandelt die räumliche Verteilung und die Kinematik und Dynamik der Gestirne. Das Buch gliedert sich in fünf Abschnitte: Sphärische Astronomie und Astrometrie, Mechanik des Sonnensystems, Stellarastronomie, das Milchstraßenystem, Weltinseln. Von diesen sind die beiden ersten bei weitem die ausführlichesten. Die modernen Probleme sind gegenüber den klassischen knapper behandelt, die astrophysikalischen Fragestellungen und die Beziehungen zur Chemie liegen außerhalb des Rahmens des Buches.

Das Buch wird dem vom Verfasser angestrebten Zweck durchaus gerecht, doch ist zu wünschen, daß die in der Einleitung der 1. Auflage angekündigte Einführung in die Astrophysik recht bald folgt, die eine notwendige Ergänzung darstellt, wenn das Werk als eine Einführung in das Gesamtgebiet der heutigen Astronomie gelten soll. L. Biermann. [NB 49]

Grundris für das Anorganisch-chemische Praktikum von Helmut Hartmann. Wolfenbütteler Verlagsanstalt G. m. b. H. Wolfenbüttel-Hannover, 1947. 60 S., 4,40 RM.

Das Büchlein bringt nach Art der üblichen Praktikumsanleitungen anhand der Beschreibung einfacher Versuche einen Überblick über die chemischen Grundbegriffe (12 S.), über die chemischen Eigenschaften der Elemente — erfreulicherweise unter Einschluß der fälschlich oft „selten“ genannten — (34 S.) und über die qualitative Schul-Analyse (10 S.). Bei konzentriertester Form wird reichlich Gebrauch von der alten Volhard'schen „Fragezeichen-Methode“ gemacht. Alles Wesentliche wird auf dem knappen Raum in übersichtlicher Form dargeboten. Das Werk ist als „Notdruck“ bezeichnet, als „eine Sofortmaßnahme zur Behebung des großen Mangels an technischen Büchern“; es soll „die Zeit bis zum Erscheinen der größeren Fachbücher überbrücken“. Diese Bestrebungen sind sehr lobenswert; noch lobenswerter wäre es, wenn es gelinge, wenigstens einen Teil des heute vielfach in überflüssiger Weise vergeudeten Papiers der Wissenschaft zuzuleiten, und wenn endlich die Erkenntnis Allgemeingut würde, daß unsere zukünftige Existenz entscheidend davon abhängt, welche Mittel im augenblicklichen Zeitpunkt dem Unterricht und der Forschung zur Verfügung gestellt werden.

Werner Fischer. [NB 39]

Einführung in die analytische Chemie von Georg Luckemann. Carl Winter, Heidelberg, 1948. 178 Seiten, 8.— DM.

Es handelt sich um die 2. Auflage des im Jahre 1907 erstmals erschienenen Werkes. Während die 1. Auflage vornehmlich für den Gebrauch beim Chemie-Unterricht der Mediziner geschrieben worden war, wendet sich die neue, wesentlich umgearbeitete Fassung an die Studierenden der Chemie. Das Schwerpunkt des Buches beruht auf einer Zusammenstellung der üblichen qualitativen Reaktionen der Elemente. Daneben finden sich ein kurzer Abriß der qualitativen Schul-Analyse, im Repetitorienstil gehaltene, wegen ihrer Gedrängtheit aber z. T. schwer verständliche allgemeine Angaben über die einzelnen Elemente und kurze theoretische Absätze über die Grundbegriffe, Atombau, Ionenlehre, Massenwirkungsgesetz usw. Es sind historische und viele für den Mediziner und Pharmazeuten nützliche Hinweise eingearbeitet. Für den Unterricht der Chemiker scheint aber dem Referenten das Werk vor allem aus zwei Gründen zu knapp und der Ergänzung durch weitere analytische Literatur bedürftig zu sein: Von den sog. „seltenen“ Elementen werden nur Ti, V, Mo und W sehr kurz besprochen und die Abhandlung des Analysegangens kann entsprechend ihrer Kürze nur die primitiven Grundlagen bringen.

Werner Fischer. [NB 38]

Papaver Somniferum L. Der Mohn. von E. F. Heeger und W. Poethke. Die Pharmazie, 4. Beiheft, Berlin 1947, Verlag Dr. Werner Saenger. 65 Seiten, 8 Abb. 8.— RM.

Mohn wird in Deutschland in steigendem Maße zur Gewinnung des zur menschlichen Ernährung gut geeigneten Mohnöls angebaut. Durch Anritzen der unreifen Kapsel kann man andererseits die wichtige Droge Opium gewinnen, womit aber oft eine Minderung des Ölgeringes verknüpft ist. Immerhin scheint es nach den Angaben der Verfasser der vorliegenden Schrift möglich, durch richtige Sortenwahl und sachgemäße Durchführung von Anbau und Opiumgewinnung derartige Mindererträge zu vermeiden, so daß man als wertvolles Nebenprodukt des Mohnanbaues ein einheimisches, hochwertiges Opium gewinnen kann. Auch nach der Ernte der Samen kann man aus dem reifen Mohnkapseln und sogar aus dem Mohnstroh noch Opium-Alkaloide gewinnen, was besonders zur technischen Morphin-Darstellung ausgenutzt wird.

In der vorliegenden Monographie wird nun zunächst der Anbau des Mohns, sowie die Opiumgewinnung und die Samenernte beschrieben. Ausführliche Tabellen unterrichten über die Erträge beim feldmäglichen Anbau. Der zweite Teil handelt von den Inhaltsstoffen des Opiums, der Kapseln und der Samen. Konstitution und Nachweisreaktionen der Alkaloide sind aufgeführt, sowie Kennzahlen und Zusammensetzung des fetten Öls. Im dritten Teil sind schließlich die gebräuchlichsten Morphin-Bestimmungsmethoden besprochen und die Arbeitsvorschriften ausführlich wiedergegeben. Leider fehlt dabei eine kritische Wertung, die dem nicht mit diesem Gebiet Vertrauten die Auswahl erleichtern könnte. Im letzten Teil werden schließlich die pharmazeutischen Zubereitungen und die zur medizinischen Verwendung gelangenden Präparate kurz besprochen.

Die kleine Schrift ist sorgfältig und gewissenhaft zusammengestellt. Sie wird ihren Zweck erfüllen und kann als zuverlässiger Ratgeber für die interessierten Kreise in Landwirtschaft und Pharmazie wohl empfohlen werden.

H. Böhme. [NB 37]