

Vortragstagung der GDCh (brit. Zone) Hannover 1.—4. September 1948

Professor Dr. Karl Ziegler, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, eröffnete als Vorsitzender der GDCh der Britischen Zone deren Vortragstagung und Hauptversammlung (über die Tätigkeit der Gesellschaft ist bereits an anderer Stelle berichtet¹⁾) und begrüßte Ehrengäste, Gäste aus dem Ausland und etwa 800 Teilnehmer aus allen vier Zonen. In seiner Begrüßungsansprache gab der Vertreter des Niedersächsischen Kultus-Ministeriums, Oberregierungsrat Dr. Rilke, dem Wunsch Ausdruck, daß, wie in anderen Ländern auch, im Bewußtsein unseres Volkes die Tatsache lebendig würde, daß unser aller Existenz von einer erfolgreichen Arbeit der deutschen Wissenschaft abhängt. Die Not des Augenblicks, „die Diktatur der leeren Kassen“ dürfe nach Ansicht des Kultusministers nicht den Blick dafür trüben, daß die Förderung der Wissenschaft zu den lebensnotwendigen Aufgaben des Staates gehört und daß eine Schmälerung der hierfür erforderlichen Mittel unabsehbare und nicht wieder gut zu machende Schäden anrichten würde. Dr. Rilke skizzierte sodann den Anteil, welchen niedersächsische Forscher an der Entwicklung der Chemie genommen haben, ging auf einige besonders auffallende Erfolge deutscher chemotherapeutischer Leistungen ein, hob die Funktion wissenschaftlicher Tagungen für die Förderung des so lange unterbrochenen Erfahrungsaustausches, insbesondere mit dem Ausland, hervor und behandelte sodann eingehend Fragen der Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses. Die wirksame Hilfe aus Staatsmitteln sei äußerst begrenzt. Sein Appell richtete sich vor allem an die Industrie und alle Altakademiker. „Wenn sich die Fördererverbände der einzelnen Hochschulen und die studentischen Hilfswerke an Sie wenden, so versagen Sie ihnen Ihre Hilfe nicht! Es geht um unsere Jugend und es geht um die gesamte deutsche Zukunft!“

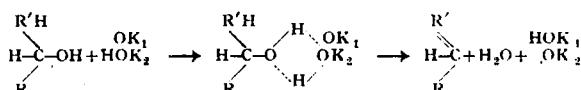
Es folgten Ansprachen des Präsidenten des Wirtschaftsverbandes Chemische Industrie, Direktor Menne^{1a)}, des Vertreters des Rektors der Technischen Hochschule und anderer.

Mittwoch Vormittag

A. EUCKEN, Göttingen: Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus einfacher Kontaktkatalysen.

Eine kontaktkatalytische Reaktion verläuft im allgemeinen über mehrere Zwischenstufen. Eine von diesen ist fast stets die Adsorption eines der Reaktionspartner an der Kontaktobерfläche. Daher ist für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus die Untersuchung der Adsorption der Reaktionspartner von Wichtigkeit. Ein weiteres Hilfsmittel bietet die Verfolgung der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Kontakttemperatur und den Partialdrücken der Ausgangsstoffe. Dabei ist wünschenswert, nur einen geringen Gesamtdruck zu verwenden, um Diffusionseffekte auszuschalten. Die Bestimmung der wirksamen Kontaktobерfläche erfolgt durch Aufnahme der Adsorptionsisotherme eines indifferenten Gases ($\text{Ar} \cdot \text{N}_2$ u. u. CO_2) bei tiefer Temperatur. Zur Kenntnis der Oberflächenstruktur können zumeist Elektronenbeugungsaufnahmen Beiträge liefern.

Es wurden untersucht die Dehydratisierung und Dehydrierung von Alkoholen an Metallocyden und die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an Nickel. Die beiden ersten Reaktionen sind thermodynamisch ziemlich gleichwertig und endotherm. Bei dem Reaktionsmechanismus an oxydischen Kontaktan (wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) spielt mit großer Wahrscheinlichkeit eine Wasserstoff-Brückenbindung oberflächlicher Hydroxyl-Gruppen der Kontaktsubstanz und der OH-Gruppen des Alkohols eine entscheidende Rolle²⁾.



OK_1 und OK_2 sind zwei verschiedene O-Atome der Kontaktobерfläche. Die chemische Adsorption über die Wasserstoff-Brückenbindung bildet das abzutrennende Wasser weitgehend vor. Da ein H-Atom der Kontaktobерfläche durch die Reaktion gegen ein H-Atom des Alkohols ausgetauscht wird, bezeichnet man den Vorgang als „Austauschkatalyse“. Der Nachweis kann durch Vorbelegung mit Deuterium erbracht werden. Die Eigenschaften des Metallions bestimmen weitgehend den Charakter des Katalysators: Metallionen mit großem Radius und kleiner Wertigkeit wirken am stärksten dehydrierend, solche mit kleinem Radius und hoher Wertigkeit neigen hingegen mehr zur Dehydratisierung, ohne daß der eine den anderen Vorgang völlig ausschließt. Die Wirksamkeit des Katalysators hängt weiter vom Krystalltyp ab. Modelle in entsprechender Größe und Anordnung können viel zum Verständnis und zur Aufklärung mithelfen. Es läßt sich zeigen, daß die Anionen, also die O-Atome, hervorragend an der Dehydratisierung beteiligt sind, während die Metallionen vorwiegend bei der Dehydrierung eine Rolle spielen.

An Ni (und auch Pt) lassen sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe noch bei -80° hydrieren. Dabei spielt die Aktivierung des Wasserstoffs durch Adsorption an der Nickel-Oberfläche eine wichtige Rolle. Untersucht wurde das Adsorptionsgleichgewicht von 0° bis $+300^\circ\text{C}$; die Adsorptions-

wärme wurde zwischen -253° und -175° kalorimetrisch gemessen. In dem gesamten Temperaturbereich oberhalb -250° handelt es sich um eine aktivierte Adsorption des Wasserstoffs. Die Adsorptionsisobare zeigt zwei Maxima, bei 0° und bei -80° , sie sind der atomaren und molekularen Adsorption zuzuschreiben, die endgültige Entscheidung, ob bei Temperaturen von 0° an aufwärts der Wasserstoff molekular oder atomar gebunden wird, gab die Messung des Adsorptionsgleichgewichtes in Verbindung mit Messungen der Adsorptionswärme. Letztere nimmt mit steigender Belegungsdichte kontinuierlich ab: $W_a = 20.5 - 18.5 \Theta_H$.

Es ergab sich gute Übereinstimmung der Beobachtungsergebnisse mit der für atomare Bedeckung abzuleitenden Formel. Kinetische Messungen zeigten, daß die Aktivierungsenergie der Adsorption mit steigender Belegungsdichte zunimmt: $A E_{\text{ads.}} = 2.5 + 15 \Theta_H \text{ kcal}$. Eine zwanglose Erklärung hierfür folgt aus dem Verlauf der Potentialkurven in Abhängigkeit von der Belegungsdichte. Aus Adsorptionsmessungen mit H_2 -Vorbelegung bei höherer Temperatur kann man schließen, daß die Ni-Oberfläche eine Anzahl gleichartiger Zentren besitzt, deren Adsorptionswärme mit wechselnder Belegungsdichte gleichmäßig abnimmt.

Für die Untersuchung der Hydrierung erwiesen sich Äthylen und besonders Cyclohexan als geeignet. Letzteres hat gegenüber Äthylen den Vorzug, daß eine Vergiftung der Nickel-Oberfläche praktisch ausgeschaltet ist. Bei Wasserstoff-Überschuß verläuft die Hydrierung so, daß eine Kohlenwasserstoffmolekel aus dem Gasraum auf die mit Wasserstoff bedeckte Oberfläche auftaucht und dort abregiert. Messungen an verschiedenen Nickelpräparaten, Nickelpulver, Nickelblech, Raney-Nickel, zeigten, daß der (unvergiffte) Verlauf der Reaktion weitgehend unabhängig vom Zerteilungsgrad ist. Die Stoßausbeute, bezogen auf die Oberfläche, ist konstant. Allen benutzten Nickel-Präparaten gemeinsam ist ein Abfall der Aktivität bei Erhitzung über 280° . Parallel damit geht eine Verminderung des Adsorptionsvermögens für Wasserstoff, während die Oberflächengröße bis 400° nicht merklich abnimmt. Elektronenbeugungsaufnahmen an Nickel-Schichten, welche in gleicher Weise behandelt waren wie die Pulverpräparate, zeigten unterhalb 280° hexagonales Nickel und oberhalb kubische Struktur. Die Ausbildung einer metastabilen hexagonalen katalytisch stark wirksamen Oberflächenschicht auf kubischem Nickel darf als wahrscheinlich gelten.

J. GIESEN, Uerdingen: Bedeutung und Leistung der chemischen Großindustrie vor dem Kriege und während des Krieges.

Kurz nach dem ersten Weltkrieg setzten Bestrebungen ein, die heimische Kohle besser auszunutzen. Aus den Versuchen ergaben sich eine Reihe von Produktionen, wie die Herstellung von Methanol, höheren Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, die Hydrierung der Kohle wie sie von Bergius zunächst begonnen und dann nach dem I.G.-Verfahren in die Technik überführt worden ist. Diese neu zugänglich gewordenen Produkte führten zu einer Reihe von weiteren Synthesen. Es ergaben sich neue Ausgangsstoffe, die wiederum in eine ganze Reihe von Anwendungsbereichen führten. Hierin gehört z. B. die Paraffinoxidation, die Herstellung von Schmierölen usw. Durch Dehydratisierung der verschiedensten Produkte gelangte man wieder zu neuen Stoffen, die der Polymerisation bzw. der Kondensation zugängig waren. (Oxo-Verfahren, Alkylierungsverfahren usw. als Ausgangsprodukte für Textilhilfsmittel).

Ein anderer Weg der Kohleveredlung erfolgt über das Calciumcarbid. Daraus konnten Acetylen und die nachfolgenden Produkte wie Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Butanol hergestellt werden. Walter Reppe gebührt das Verdienst, in den letzten Jahren vor dem Krieg und in den Kriegsjahren, eine Reihe von neuen schönen Synthesen durchgeführt zu haben. Die Gewinnung von Phenolen und alkylierten Phenolen aus den Produkten der Kohlehydrierung gab Veranlassung zur Herstellung von Adipinsäure bzw. methylierter Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure usw. sowie für die Herstellung von Cyclohexanon und Cyclohexanol. Damit war die Rohstoffbasis für die Entwicklung von Kunstfasern und Kunststoffen gegeben. In Deutschland führte der Weg über das Caprolactam zu Produkten, die ähnlich wie das Nylon versponnen werden können. Über die Verwendung von Polyurethanen hat bereits Prof. Bayer berichtet³⁾.

Der Krieg setzte dieser Entwicklung vorübergehend ein Ende. Es galt für die neu entwickelten Waffen, Flugbenzin bzw. Schmieröle⁴⁾ zu entwickeln, die den neuen Anforderungen Rechnung trugen. Zu Beginn des Krieges waren weder Verfahren noch Vorräte vorhanden. Erst kurz vor Beendigung des Krieges war es möglich, einen Teil des Luftwaffenbedarfes zu decken bzw. waren Anlagen im Bau, die einen geringen Teil des dringendsten Bedarfes hätten abdecken können. Nichtsdestoweniger wurden neue Verfahren zur Dehydratisierung von Kohlenwasserstoffen zur Polymerisation von Olefinen und zur Herstellung von solchen Produkten entwickelt, die für die Verhältnisse im Osten und in großen Höhen notwendig waren. Es wurden auch für Schmiermittel für Eisenbahnen usw. neue Verfahren entwickelt. Der Ausgang des Krieges setzte diesen Entwicklungen ein Ende. Selbstverständlich ist es, daß die gewonnenen Erkenntnisse benutzt werden für eine neue Friedenswirtschaft. Auf die Entwicklung dieser Produktion wird hingewiesen, insbesondere auf die Beschränkungen, die durch die obwaltenden Verhältnisse auferlegt werden.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 343 [1948].

^{1a)} Im Wortlaut veröffentlicht in dieser Ztschr. B 20, 243 [1948].

²⁾ Vgl. Z. Naturforsch. 2a, 163/66 [1947]; Naturwiss. 34, 374 [1947].

³⁾ Diese Ztschr. 59, 257 [1947].

⁴⁾ H. Zorn, diese Ztschr. 60, 185 [1948].

J. D'ANS, Berlin: Bildung der Kalisalzlager und Verarbeitung der Kalisalze.

Die Kalisalzlager sind aus Meeresläugen entstanden. Die Verarbeitung der Kalisalze erfolgt über gesättigte Lösungen. Zur Beherrschung beider Probleme ist die Kenntnis der gleichen Lösungsgleichgewichte Voraussetzung. Für die Auswertung der Forschungsergebnisse dieser Systeme mit bis zu sechs Komponenten sind graphische Zustandsbilder unentbehrlich, und die Entwicklung der Methoden der graphischen Darstellung hat dazu beigetragen, Fortschritte für die Technik und für das geologische Problem zu erzielen. Es hat sich auch als notwendig erwiesen, übersättigte Lösungen übersichtlich mit darstellen zu können, denn bei der Verarbeitung der Hartsalze wie auch bei der Herstellung von Kaliumsulfat und Kalimagnesia treten solche Lösungen auf. Verarbeitet werden von der Kaliindustrie dreierlei Arten von Salzen, Carnallit, Sylvinit, Hartsalz, und als vierter Prozeß kommt die Herstellung von Kaliumsulfat hinzu. An je einem in einer Ebene gezeichneten Schaubild können für jeden dieser Prozesse alle Verarbeitungsbedingungen qualitativ und quantitativ entnommen werden.

Die Beschäftigung mit den metastabilen Löslichkeiten hat es erlaubt, für die Verarbeitung von Hartsalz und zur Herstellung von Kaliumsulfat Einzelheiten aufzuklären. Die systematische Verfolgung übersättigter Lösungen hat gezeigt, daß den verschiedenen Bodenkörpern Bildungs-, also Keimbildungs- und Wachstums geschwindigkeiten eigentümlich sind, die relativ zueinander sich im Temperaturintervall von 0° bis fast 100° nicht ändern, trotz Beschleunigung der Bildung mit steigender Temperatur. Die Reihenfolge des Erscheinens der Salze ist auch nicht von der Reinheit der Lösungen abhängig. Die relativen Geschwindigkeiten unterscheiden sich um Zehnerpotenzen. Es konnten bis zu vier Bodenkörper nacheinander aus einer übersättigten Lösung erhalten werden.

Diese Unterlagen dienten zur Wiederaufnahme der Probleme der Bildung und Umbildung der Kalisalzlager. Durch die Untersuchung des Brom-Gehaltes vom Steinsalz vom Liegenden (über dem Basalanhidrit) bis in die Carnallitregion, und auch durch die jüngere Salzfolge, hatte sich ergeben, daß die ältere Salzfolge auf das Eindampfen von Meeresläugen zurückzuführen ist, während die jüngere Salzfolge, die vom Liegenden zum Hangenden abnehmenden Brom-Gehalt aufweist, durch Zusammenschwemmen von den Ufern her von bereits abgeschieden gewesenen Salz entstanden sein muß. Aus der Dicke der Jahresringe folgt, daß das Klima der Zechsteinzeit etwa dem des Mittelmeeres entsprach. Das Fehlen des Kainites kann auf einen Verlust der Meeresläugen an Sulfat zurückgeführt werden. Galiziens Kalilager haben primären Kainit, an seinem Brom-Gehalt kenntlich. Elsaß hat kein Sulfat, obwohl die Salze nach ihrem Brom-Gehalt marinen Ursprungs sind. Die Salze des deutschen Zechsteins stehen in ihrem Sulfatgehalt in der Mitte. Daher findet man nur eine schwache Polyhalitregion und im Staßfurter Gebiet eine geringe Kieseritregion. Diese Annahmen führen auch zur Möglichkeit der Bildung von geschichtetem Hartsalz, durch die jährlichen Klimaschwankungen bedingt, zu erklären. Die Bildungstemperatur der Kalisalzlager dürfte in der Carnallitregion bei etwa 45–50° gelegen haben.

Die Untersuchungen der Kalisalzgruben haben ergeben, daß die posthumen Umbildungen ein großes Ausmaß haben; sie sind hauptsächlich durch in beschränkter Menge eingedrungene Tiefenwässer bewirkt worden. So sind aus carnallitischen Salzgesteinen fast alle Hartsalze, und die Sylviniten der Werra und des Südharzes entstanden. Als sekundäre Mineralien sind dabei entstanden z. B. Astrakanit, Löweit, Vanthoffit, Glaserit, Kainit, Langbeinit, das blaue Steinsalz der Boracit und die CO₃-Nester, und viele andere seltener Minerale mehr. Aus der Zusammensetzung der Muttergesteine und der Produkte kann auf die Temperatur der Tiefenwässer geschlossen werden. Sie muß für die Bildung der Hartsalze über 72° betragen haben, für die des kainitischen Hartsalzes unter 55°, für den sekundären Bischofit etwa 140°. Diese Folgerungen werden bestätigt durch die Zusammensetzung der in den Bergwerken gelegentlich angetroffenen Restläugen. Diese geben mit Kalkstein zur Bildung von Dolomit Anlaß. Es entstehen dabei CaCl₂-haltige Lägen, die ihren Ursprung durch ihren charakteristischen Brom-Gehalt erweisen.

F. MIETZSCH, Elberfeld: Neuere Entwicklung der Chemotherapie in Elberfeld.

Es werden die hauptsächlichen Ergebnisse der chemotherapeutischen Forschung im Werk Elberfeld der Farbenfabriken Bayer während der letzten zehn Jahre geschildert. Auf tropenmedizinischem Gebiet wird über eine Weiterentwicklung der Malariamittel⁵⁾ in Richtung der Gametenmittel (Certuna), der Schizontenmittel (Resochin, Sontochin) und der kausalprophylaktischen Mittel (Endochin) berichtet; auch unter den Sulfonamiden wurde ein malarial-wirkliches Präparat (Bemural) aufgefunden. Gegenüber Darmbilharziose haben sich Verbindungen der Miracil-Reihe als wertvoll erwiesen. Die chemische Konstitution der gegen Kala-azar verwendeten Antimonpräparate⁶⁾ Neostibosan und Solutibosan wurde aufgeklärt.

Übergang auf das Gebiet der bakteriellen Infektionen wird die Weiterentwicklung der Sulfonamidforschung besprochen. Aus der Diaminodiphenylsulfon-Reihe werden die Streptokokkenmittel Tibatin und Baludon erwähnt. Weiter wird über Sulfathioharnstoff (Badional) und das stark gegen Anaerobier wirksame Marfanil berichtet. Durch Salzbildung entsteht aus den beiden letzgenannten Stoffen das Marbadal, das in Kombination mit Sulfonylpyrimidin das Supronalum (Dema) ergibt. Abschließend werden die neuesten Arbeiten über die bei Tuberkulose wirksamen Thiosemicarbazone⁷⁾ behandelt.

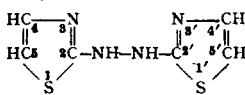
⁵⁾ Demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 261 [1948].

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 113 [1948].

H. BEYER, Greifswald: Über Hydrazo- und Azothiazole. (Mitbearbeiter von G. Henseke).

Vortr. berichtete über eine von ihm 1939⁸⁾ aufgefundene neue Stoffklasse, für die er in Analogie zum Hydrazobenzol den Namen „Hydrazothiazole“ vorschlägt und die sich vom Grundkörper, dem N,N-Lis-[thiazolyl-(2)]-hydrazin, ableiten.



Diese Stammverbindung wäre dann als Hydrazothiazol-(2,2') zu bezeichnen. Sie wird durch Kondensation nach Hantzsch aus 1 Mol Hydrazo-dithio-dicarbonamid und 2 Mol Monochloracetaldhyd in alkoholischer Lösung dargestellt und in 70–80%iger Ausbeute als Dihydrochlorid isoliert, das sich bei längrem Stehen an der Luft blauviolett färbt. Der Versuch, aus dem Dihydrochlorid mit schwachem Alkali, wie Natriumacetat, die freie Base zu isolieren, schlug infolge der leichten Zersetzunglichkeit der anfangs farblosen Base fehl. Dabei wurden gelbe, grüne, rotbraune und schließlich blauviolette Farbveränderungen beobachtet. — Kondensation des Hydrazo-dithio-dicarbonamids mit Monochloraceton führt zum Dihydrochlorid des 4,4'-Dimethyl-hydrazothiazols-(2,2'), aus dem mit Natriumacetat die freie kry stallisierte Base erhalten werden konnte. — Aus beiden Hydrazothiazolen ließen sich mit Acetanhydrid farblose, an der Luft beständige Diacetyl-Verbindungen herstellen.

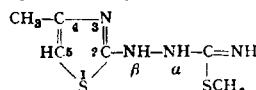
Zur Oxydation zu den entsprechenden farbigen „Azothiazolen“ wurden verschiedene Oxydationsmittel geprüft. Einzig brauchbar erwies sich die bereits von Busch und Lotz⁹⁾ bei den Hydrazothiazolinen angewandte Salpetrige Säure. Azothiazol-(2,2') wurde in Form bronzefarbener und das 4,4'-Dimethyl-azothiazol-(2,2') als rotbraune Krystalle erhalten.

Durch Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure und Alkohol erhält man bei gewöhnlicher Temperatur wieder die Hydrazo-Verbindungen.

Stärkere Oxydationsmittel führten stets zu weitgehenden Veränderungen der einfachen Hydrazothiazole und nicht zu einheitlichen Stoffen. Es lag daher zunächst nahe, durch geeignete Wahl anderer α-chlorierter Aldhyde, Ketone oder Ketosäureester usw. das Hydrazothiazol-Skelett zu stabilisieren, was z. B. sehr gut mit Desoxychlorid gelang. Das so erhaltene 4,4',5,5'-Tetraphenyl-hydrazothiazol-(2,2') verfärbt sich an der Luft auch und zwar rötlich-violett, gibt eine farblose Diacetyl-Verbindung und läßt sich durch Oxydation mit Salpetersäure quantitativ in das gut kristallisierte, dunkelbraunrote 4,4',5,5'-Tetraphenyl-azothiazol-(2,2') mit grünlich metallischem Oberflächenglanz überführen. Mit konz. Schwefelsäure gab diese Azo-Verbindung eine tiefblaue Farbreaktion, die an den Nachweis von Salpetersäure mit Diphenyliamin erinnert.

Analog konnten durch Kondensation des Hydrazo-dithio-dicarbonamids mit ω-Chloracetophenon, α-Chlor-acetessigester und Benzoylchloroessigester die entsprechenden Hydrazothiazol-Abkommlinge und zwar: das 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2'), der 4,4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2,2')-5,5'-dicarbonsäure-diäthylester, und der 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2')-5,5'-dicarbonsäure-diäthylester dargestellt und nach der neuen Oxydationsmethode mit Salpetersäure in die entsprechenden gut kristallisierten Azothiazol-Derivate mit rotem Grundton verwandelt werden. Letztere ließen sich aus organischen Lösungsmitteln leicht umkristallisieren. Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung ergab wieder die farblosen Hydrazothiazole.

Physiologisch interessant ist das durch Kondensation des S-Monomethyläthers, des Hydrazo-dithio-dicarbonamids mit Monochloraceton entstandene, S-Methyl-β-N-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-isothiosemicarbazid,



welches im Tierversuch Gewebe, Skleren, Blut und Harn blau färbte. Zur Zeit werden einige der erwähnten Verbindungen auf Hemmwirkung für das Wachstum der Tuberkelbazillen geprüft.

Vortr. wies darauf hin, daß ihm auch die Synthese von Hydrazin-Abkömmlingen mit einem Thiazol- und einem Phenyl-Rest gelungen ist und zwar durch Kondensation von 1-Phenyl-thiosemicarbazid mit α-halogenierten Aldehyden, Ketonen usw. Diese Stoffe sollen u. a. zur Darstellung neuer Sulfonamid-Verbindungen verwandt werden.

E. ASMUS, Marburg: Beitrag zur Frage der Viscosität wäßriger Lösungen starker Elektrolyte.

Auf der Bonner Chemiker-Tagung berichtete der Vortr. über einen neuen Zusammenhang zwischen der Hydrationsentropie ein- und zweiwertiger Ionen und ihrem B-Koeffizienten¹⁰⁾ (B-Wert aus der Jones-Dole-Gleichung $\eta_{sp} = A + B \cdot \sqrt{c}$). Da Entropiewerte für dreiwertige Ionen mit Ausnahme von Al³⁺ in der Literatur nicht vorliegen, wurden probeweise Viscositätsmessungen an Lösungen einiger Aluminiumsalze ausgeführt. Aus den Meßwerten wurde in üblicher Weise formal für Al³⁺ der Koeffizient B ausgerechnet und in Beziehung zum Entropie-Literaturwert gesetzt. Es ergab sich die gleiche Beziehung, wie für alle bisher untersuchten zweiwertigen Ionen. Es wird vermutet, daß bei Ionen, deren Hydrathülle groß ist, verglichen mit dem Eigenvolumen, der B-Koeffizient proportional dem Werte der Hydrationsentropie ist.

Bei weiterer Untersuchung der Viskosität wäßriger Lösungen starker Elektrolyte vom Wertigkeitstyp 2:2, bei denen die Funktion $\frac{\eta_{sp}}{\sqrt{c}} = f(\sqrt{c})$

⁸⁾ Anmeldung zum DRP unter Aktenzeichen B 193 626/IVc/12p (1941).

⁹⁾ J. prakt. Chem. 90, 257 [1914].

¹⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 66 [1948].

nach früheren Untersuchungen des Vortr. einen S-förmigen Verlauf aufwies und die im Einklang mit Messungen von *Coz* und *Woljenden* standen, zeigt es sich, daß dieser Kurventypus in der Regel nur vorgetäuscht wird durch nicht-elektrolytische, durch Leitfähigkeitskontrollen nicht nachweisbare Spurenverunreinigungen des verwendeten Leitfähigkeitswassers.

Es kann theoretisch gezeigt werden, daß zwar bei hoher Verdünnung der Kurventypus gefälscht wird, daß jedoch die gefälschte Kurve — vorausgesetzt, daß man sie bis in das Gebiet höchster Verdünnungen verfolgt, wie es seinerzeit der Vortr. getan hat — zu dem wahren Werte A führt. Der wahre Wert von B ergibt sich hier aus der Neigung eines geradlinigen Kurventeiles bei höheren Konzentrationen (etwa 0,01 n), in den die S-förmige Kurve übergeht.

Experimentell werden unter Berücksichtigung obiger Fehlerquellen jetzt auch bei 2:2-wertigen Elektrolyten geradlinige Kurven $\frac{\eta_{sp}}{\sqrt{c}} = f(\sqrt{c})$ erhalten.

Donnerstag Vormittag

H. LETTRÉ, Göttingen: Zum Problem der krebsspezifischen Mitosegifte¹¹⁾.

Die Tumorzelle als abgewandelte normale Körperzelle besitzt Eigenschaften, die zum Teil von der Ursprungszelle herrühren, zum Teil in der Umwandlung ihrer Fermentsysteme in Richtung der bösartigen Zelle bestehen. Eine Tumorzelle kann durch beide Arten von Eigenschaften mehr oder minder spezifische Angriffspunkte bieten. Gewisse Tumoren der Schilddrüse z. B. besitzen noch die Fähigkeit zur Thyroxin-Synthese und daher auch die Fähigkeit zur selektiven Jod-Speicherung. Radioaktives Jod wird demgemäß auch in diesen Tumoren bevorzugt aufgenommen und kann durch die Strahlenwirkung die Zellen töten. Aber auch in diesem extrem günstigen Fall der Anwendung der künstlich radioaktiven Elemente sind Nebenwirkungen auf das Knochenmark beobachtet worden, so daß die Suche nach einer rein chemischen Beeinflussung der Tumorzelle notwendig bleiben wird. Ein biochemisches Analogon der Tumorhemmung durch Eigenschaften, die sich aus der Ursprungszelle ergeben, liegt in der Anwendung von weiblichem Sexualhormon bei Prostatacarcinom und von männlichem Sexualhormon bei Knochenmetastasen von primärem Brustdrüsencarzinom der Frau. Da diejenigen Veränderungen, die das Wesen einer Krebszelle ausmachen, nur teilweise bekannt sind, haben die Versuche der Beeinflussung des Krebszellenanteils noch mehr empirischen Charakter. Die bisherigen Untersuchungen über eine Unterscheidung von normalen und Tumorzellen lassen sich in 5 Gruppen einteilen, die basieren auf:

1. verschiedener Reaktionsfähigkeit der Zellbestandteile, 2. verschiedener Dissoziation von Hemmstoff und Zellbestandteil, 3. dem verschiedenen Verhalten optischer Antipoden, 4. dem verschiedenen Stoffwechsel und 5. dem verschiedenen Mineralgehalt.

Beispiele der ersten Gruppe sind die Urethane, die sich nach den Arbeiten von *Haddow* auch klinisch bei myeloischer Leukämie eingeführt haben. Sie zeigen eine weitgehende spezifische Wirkung, die chemisch als eine Reaktion mit einer funktionellen Amino-Gruppe einer Nucleinsäure gedeutet werden kann. Bei Variation der früher von mir beschriebenen Methode der Darstellung chemisch markierter Antigene mit Oxazolonen wurde gefunden, daß auch Azlactone, die nur mit NH₂-Gruppen reagieren, Mitosegifte sind. Die von *Shear* beschriebene Mitosewirkung des Podophyllins läßt sich auch durch eine Reaktion mit einem Zellbestandteil deuten, da das isomere stabile Lacton Picropodophyllin keine Wirkung zeigt. Podophyllotoxin zeigt in der Gewebekultur eine stärkere Wirkung auf Tumorzellen als auf normale Zellen. Die verschiedenen „Reaktionsfähigkeit“ von normalen und von Tumorzellen kann bisher nicht theoretisch gedeutet werden, sondern nur empirisch ermittelt werden. Das 2. Gebiet der Differenzen der Dissoziation von Hemmstoff und Zellbestandteil ergibt sich aus meinen Arbeiten über den Wirkungsmechanismus des Trypaflavins¹¹⁾ als einer Verbindungsbildung mit Nucleinsäuren. So wie Derivate des Trypaflavins gegenüber ein und derselben Zellart verschiedene Wirksamkeit, d. h. verschiedene Dissoziation zeigen, so kann eine Substanz verschiedene Zellarten gegenüber verschiedene Dissoziation besitzen. Von den Pterinen ausgängend wurde auch die Folsäure untersucht, die an normalen Zellen keine Wirkung zeigt, während sie an den Zellen des Mäuse-Ascites-Tumors wirksam ist. In USA ist Folsäure experimentell als tumorhemmend festgestellt worden und ein Derivat, Teropoterin¹²⁾, klinisch geprüft worden. Hohe Dosen zeigen Nebenwirkungen, so daß keine absolute Tumorselektivität besteht.

3. Im Hinblick auf die Befunde von *Köggl* über den sterisch veränderten Aufbau des Tumoreiweiß wurden die optischen Antipoden von Mitosegiften geprüft. Eine von mir 1942 mit Hilfe von Weinsäuren durchgeführte Spaltung racemischer Stilbylamine erwies sich als nicht vollständig. Mit Camphersulfonsäure und Cholestenonsulfonsäure gelang es Fr. *Ruhbaum*, wesentlich stärker drehend optisch aktive 4'-Äthoxy-stilbylamine zu erhalten, die als die optisch reinen Formen angesehen werden können. Nur die (-)-Form zeigte an normalen und Tumorzellen eine Wirksamkeit, während die (+)-Form weder an normalen noch Tumorzellen eine Wirksamkeit besitzt.

4. Die von mir 1941 festgestellte mitosehemmende Wirkung des Adrenalin lässt sich nach unseren neuen Befunden auf seine Umwandlung in Adrenochrom zurückführen, das in oxydierter Form wirksam, in reduzierter Form unwirksam ist, woraus sich seine Unwirksamkeit an der Tumorzelle erklärt. Daraus ergibt sich die Konsequenz, solche Moleküle zu untersuchen, die durch Reduktion in eine wirksame Form übergehen. Eine einem wirksamen tertären Ammonium entsprechende quartäre Ammonium-Verbindung erweist sich meist als unwirksam und eine mit Dr. *W. Haede* durchgeführte systematische Untersuchung richtete sich auf die Frage, ob reduzierbare quartäre Ammonium-Verbindungen gefunden werden können, die wirksam sind. Von einer großen

Zahl erwiesen sich Tetrazolium-Verbindungen als reduzierbar, aber nicht wirksam, während N-Oxyde wirksam waren und zwar an normalen Zellen schwächer als das entsprechende tertiäre Amin und an der Tumorzelle stärker als an normalen Zellen; parallel damit läuft eine Abnahme der Toxizität.

5. Herr Dr. *J. Becker* (Heidelberg) hat eine Reihe von klinischen Untersuchungen über die Wirkung von Cholin bei Tumoren durchgeführt¹³⁾. Auf Anregung von Dr. *Becker* haben wir uns mit dem Wirkungsmechanismus des Cholins beschäftigt. Schon 1942 hatten wir gezeigt, daß Cholin an normalen Zellen auch in hohen Dosen unwirksam ist. Am Ascites-Tumor bewirkt Cholin aber eine Umwandlung des normalen mitotischen Vermehrungstyps der Tumorzelle in einen endomitotischen, der zu unbeständigen polyploiden Tumorzellen führt, die schnell zerfallen. Tri-äthyl-cholin wirkt an der normalen Zelle als ein Antagonist des Cholins. Damit ist die Notwendigkeit des Cholins für die Teilung der normalen Zelle erwiesen. Die Unterschiede zwischen normaler und Tumorzelle röhren wahrscheinlich von dem verschiedenen Kalium-Calcium-Quotienten her, durch den Permeabilitätsverhältnisse bedingt sind und die von zusätzlichem Cholin beeinflußt werden.

C. SCHÖPF, Darmstadt: Neuere Synthesen unter physiologischen Bedingungen.

Von unter physiologischen Bedingungen verlaufenden Reaktionen sind bisher folgende Typen bekannt:

1.) Die mit besonders großer Geschwindigkeit verlaufende Aldehyd-ammoniak-Bildung zwischen der C=O-Doppelbindung eines Aldehyds oder der CH=CH-Doppelbindung und Wasserstoff am Stickstoff;

2.) die Aldolkondensation zwischen einer Aldehyd-Gruppe und einer β-Ketosäure, die in wässriger Lösung im pH-Bereich 3–11 unter mit der Kondensation gekoppelter Kohlenoxydabspaltung, im pH-Bereich ≥ 13 aber unter quantitativer Erhaltung der Carboxyl-Gruppe erfolgt, während bei $pH \leq 1$ keine Reaktion eintritt;

3.) die Kondensation zwischen Aldehydammoniaken und β-Ketosäuren die 2) analog verläuft;

4.) die Kondensation zwischen β-(3-Oxyphenyl)-äthylaminen oder β-(β-Indolyl)-äthylaminen und Aldehyden, die zu Tetrahydroisochinolinen bzw. nor-Harman-Derivaten führt.

Für alle diese Reaktionstypen werden Beispiele gegeben^{14,15)}.

An neuen Tatsachen werden mitgeteilt, daß Chinon bei $pH 4$ – 5 , wo es für sich allein ziemlich beständig ist, durch Benzoylessigsäure in sehr rascher Reaktion in eine Huminsäure verwandelt wird, die Benzoylessigsäure (1 Mol auf 2 Mol Chinon) in die Molekel eingebaut enthält. Dieser Komplex gibt noch 8 H-Atome ab, die als Hydrochinon wiedergefunden werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß es auf diesem Wege gelingt, in der noch völlig ungeklärten Frage der Huminsäurebildung aus Chinon etwas weiterzukommen.

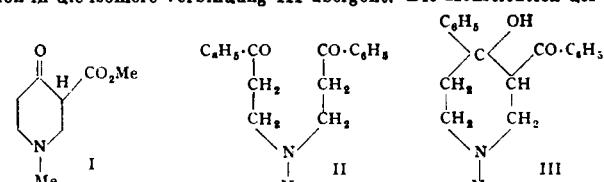
Formylessigsäure als Anfangsstoff der Reihe der β-Oxocarbonsäuren ist im Gegensatz zu den β-Ketosäuren nicht zu Aldolkondensationen unter physiologischen Bedingungen fähig; sie enthält also keine reaktionsfähige Methylen-Gruppe und muß als Vinylenhomologes der Kohlensäure HO₂C(CH:CH)OH aufgefaßt werden.

Die Kondensation des Formaldehyds mit Methylamin und Acetondicarbonsäure-monomethylester¹⁶⁾ verläuft nicht analog der Synthese des Tropon-carbonsäuremethylesters zu einer möglichen Vorstufe (I) des Arecolins. Dessen Biogenese dürfte vielmehr über den Dialdehyd



verlaufen, der bei den Synthesen nach *A. Wohl* und *A. Johnson*¹⁶⁾ sowie nach *C. Mannich*¹⁷⁾ als Zwischenprodukt durchlaufen wird.

Um den Bildungsmechanismus der bei der Kondensation entstehenden Produkte aufzuklären, wurde die Kondensation des Formaldehyds mit Methylamin und Benzoylessigsäure näher untersucht, die sehr übersichtlich verläuft, wenn die Komponenten etwa im Verhältnis 1:1:1 angewendet werden. Es entsteht dabei in sehr rascher Reaktion nach 3) die Verbindung II, die anschließend in gleichfalls rascher Reaktion unter innerer Aldolkondensation in die isomere Verbindung III übergeht. Die Konstitution der bereits



in der Literatur beschriebenen, aus Acetophenon dargestellten Verbindungen II und III wurde durch eingehende Untersuchungen sichergestellt. Bei Formaldehyd-Überschluß entsteht auch hier neben III ein sauerstoff-freies Kondensationsprodukt, das aber der aus Acetondicarbonsäure-monomethylester bereits früher erhaltenen Base¹⁵⁾ nicht analog gebaut ist. Neu ist, daß als 5. Reaktion unter physiologischen Bedingungen eine Aldolkondensation zwischen einer Keto-Gruppe und einer durch benachbartes Carbonyl reaktionsfähigen Methylen-Gruppe eintritt, wenn beide Gruppen in räumlich günstiger Stellung in der gleichen Molekel vorliegen.

Eine Reihe von Alkaloiden wie z.B. das Isopelletierin (VI), Hygrin, Anabasin (VIII), Lupinin, Spartein u.a. enthält einen Piperidin- oder Pyrrolidin-Ring in α-Stellung mit einem zweiten Rest verknüpft. Es erscheint wahrscheinlich, daß die Entstehung des heterocyclischen 6- bzw. 5-Rings hier auf das Lysin bzw. Ornithin zurückgeht, Aminosäuren, die durch Abbau an der α-Aminosäuregruppierung zum Aldehyd und innere Wasserabspaltung zur Schiff'schen Base in der Zelle in Δ¹-Piperidein (IV) bzw. Δ¹-Pyrrolin (V)

¹¹⁾ Z. f. Krebsforschung, im Druck.

¹²⁾ Diese Ztschr. 50, 779, 797 [1937].

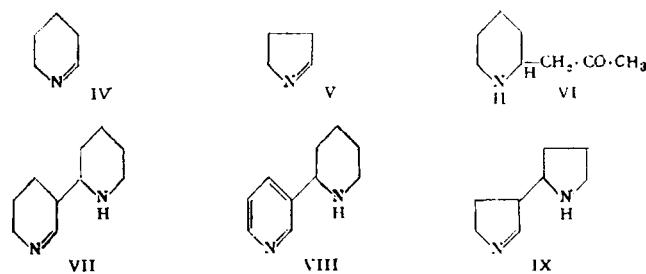
¹³⁾ Vgl. ebenda 59, 174 [1947].

¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4712 [1907].

¹⁵⁾ Ebenda 75, 1480 [1942].

übergehen können. Beide Verbindungen wurden dargestellt und eingehend untersucht^{15,16}). Aus V und Acetessigsäure wurde unter physiologischen Bedingungen jetzt Isopelletierin (VI) erhalten. Nor-Hygrin dürfte sich analog aus V darstellen lassen.

IV und V gehen im physiologischen pH-Bereich in einer in ihrer Geschwindigkeit sehr stark pH-abhängigen Reaktion in Dimere der Konstitution VII bzw. IX über. Die Kondensationen stellen den 6. Typ einer nur unter physiologischen Bedingungen verlaufenden neuartigen Aldolkondensation dar.



VII, das sich in fast 90-proz. Ausbeute bildet, enthält das C,N-Gerüst des Anabasins (VIII), das sich aus ihm bei der Dehydrierung mit Silberacetat bildet. IX geht im Gegensatz zu VII sehr rasch in höher molekulare Kondensationsprodukte über und war daher zunächst¹⁵ nicht gefaßt worden.

Die Biogenese des Anabasins dürfte auf dem Wege Lysin → IV → VII → VIII zustande kommen, die des Nicotins analog, vielleicht aber auch über die noch nicht dargestellte Δ^1 -Piperidein-3-carbonsäure.

Da Verbindungen mit CH:N-Doppelbindungen wie z. B. IV, V, VII und IX sich leicht qualitativ dadurch nachweisen lassen, daß sie sich mit o-Aminobenzaldehyd zu intensiv gelb gefärbten Dihydrochinazoliniumsalzen kondensieren¹⁹), wurde nach einem Vorschlag von F. Braun versucht, im Alkaloidgemisch frischer Tabakblätter derartige, auf Grund der Synthese unter physiologischen Bedingungen als Zwischenprodukte wahrscheinliche Verbindungen nachzuweisen. Die Farbreaktion des unter Berücksichtigung der Labilität solcher Verbindungen extrahierten Rohalkalooids mit o-Aminobenzaldehyd fällt positiv aus. Verbindungen mit CH:N-Doppelbindungen sind also tatsächlich im Tabakblatt vorhanden. Ihre Menge beträgt aber weniger als 1% des Nicotins, so daß die präparative Abtrennung und Reindarstellung der bisher nur amorph erhaltenen orangefarbenen Pikrate aus der Kondensation mit o-Aminobenzaldehyd auf große Schwierigkeiten stößt und über die Konstitution dieser Verbindungen noch nichts ausgesagt werden kann.

Da alle Versuche, Lupinin bzw. eine Vorstufe dieses Alkaloids aus Δ^1 -Piperidein (IV) und Glutardialdehyd bzw. dessen α -Carbonsäure darzustellen, scheiterten, dürfte dieses Alkaloid nicht auf dem Wege über IV entstehen. Es wird die Arbeitshypothese aufgestellt, daß Lupinin aus Lysin über die Zwischenstufe eines Iminodialdehyds OCH-(CH₂)_x-NH-(CH₂)_x-HCO (X; x = 4) entsteht, dessen Synthese in Angriff genommen ist. Nach den bisherigen Erfahrungen muß X unter physiologischen Bedingungen spontan unter Wasserabspaltung in den Aldehyd des Lupinins übergehen. Die Biogenese der Aldehyd-Vorstufen des Trachelantamids und Arecolins dürfte auf analoge Iminodialdehyde (x = 3 bzw. 2) zurückzuführen sein. Die Konstitution des Octopins und des Spermidins läßt die ersten Stufen der angenommenen Reaktionsfolge gleichfalls als zellmöglich erscheinen.

F. MICHEEL, Münster: Synthetische Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen.

In Fortsetzung der früher veröffentlichten²⁰) Synthesen wurden Kondensationsprodukte verschiedener Polysaccharide und Zucker mit Proteinen dargestellt. Je nach der Natur der Saccharide wurden verschiedenartige Wege eingeschlagen. Zur späteren Prüfung auf ihren Antigencharakter wurden die Polysaccharide sowohl direkt mit den Proteinen als auch unter Zwischenschaltung eines Tyrosin-Restes verknüpft. Alle Kondensationsprodukte enthielten nur biologische Bindungen (Peptid-, Ester-, Äther-, Ureido-, Guanido-Bindung). Als Proteinkomponenten wurden Gelatine und ps-Globulin verwendet. Folgende Polysaccharide gelangten durch ihre Carboxyl-Gruppen → Ester → Hydrazid → Azid zur Kondensation: Pektin (I) mit seinen natürlichen Ester-Gruppen, Gummi arabicum (II) nach Veresterung und Abspaltung furanoider Seitenketten, Oxy-cellulose (III) und Cellulose-Glykolsäureäther (IV). Die Kohlenhydrat-Gehalte der Kondensationsprodukte konnten durch Veränderung der Reaktionsbedingungen variiert werden. Die Mindestmolekulargewichte, aus dem Verhältnis Kohlenhydrat : Eiweiß berechnet, überschreiten bei Derivaten von IV die Millionengrenze und dürften infolge Vernetzung noch wesentlich höher liegen. Die Derivate von II als einem Sphäropolysaccharid sind besonders gut löslich. Von einfachen Sacchariden wurden Cellobiosido-Glykolsäure und Lactobiosäure ebenfalls nach der Azidmethode an Eiweiß gekuppelt. Tetracyetyl-glucose-cyanat führt zu Kondensationsprodukten mit Protein, bei denen Harnstoff- bzw. Urethan-Reste die Brücke zwischen den Komponenten bilden. Die Acetyl-Gruppen können durch katalytische Verseifung abgespalten werden. Als besonders günstig erwies sich der Umsatz von Glucose-cyanamid mit Proteinen. Es reagieren nur die ϵ -Amino-Gruppen der Lysin-Reste unter Bildung von Guanido-Derivaten. Zein (lysinfrei) und Desamino-eiweiß setzen sich nicht um. Die Menge der aufgenommenen Glucose-Reste ist abhängig vom pH-Wert der Reaktionslösung und erreicht maximal 50–60 % des theoretisch möglichen Wertes. Die Prüfung der synthetischen Produkte auf ihr Verhalten als Antigene und die Ermittlung ihrer Molekulargewichte mit der Ultrazentrifuge konnte bisher aus äußeren Gründen noch nicht durchgeführt werden.

¹⁵) Vgl. diese Ztschr. 59, 29 [1947].

¹⁶) Vgl. C. Schöpf u. Mitarb. Liebigs Ann. Chem. 523, 1 [1936]; 558, 124 [1947]; 559, 5, 16 [1948].

²⁰) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 280, 92 [1944], vgl. auch diese Ztschr. 59, 212 [1947].

R. SUHRMANN, Braunschweig: Beziehungen zwischen dem chemischen Verhalten aromatischer Alkalimetall-Additionsverbindungen und ihrem Elektronenemissionsvermögen bei Lichtbestrahlung.

Die Bildung von aromatischen Alkali-Additionsverbindungen, z. B. des Naphthalins und des Diphenyls konnte von verschiedenen Autoren (Schlenk und Bergmann, Wooster und Smith, W. Hückel und Bredschneider) direkt nachgewiesen werden. Die Umsetzung erfolgte hierbei unter Anwendung von Lösungsmitteln für die organische Substanz oder für das Alkalimetall oder für beide Substanzen, z. B. Äther und flüssiges Ammoniak.

Die Bildung der Naphthalin-Natrium-Verbindung geht verhältnismäßig leicht vor sich und zwar wird das Alkalimetall in der 1,4-Stellung addiert. Die Verbindung ist rotorange gefärbt. Beim Diphenyl erfolgt die Addition des Alkalimetalls schwieriger als beim Naphthalin. Das Reaktionsprodukt ist dunkel gefärbt. Nach theoretischen Überlegungen von E. Hückel ist eine Anlagerung der Alkaliatome entweder in 4,4'- oder in 1,1'-Stellung möglich. Über die Art der Bindung der Alkalimetall-Atome an die organische Molekel besteht noch Unklarheit. W. Hückel schließt aus seinen Versuchen, daß man eine heteropolare Struktur der Verbindung annehmen müßte; anderseits erscheint es E. Hückel als zweifelhaft, ob man die Alkali-Anlagerungsverbindungen als Salze auffassen darf.

Bei den vom Vortragenden geschilderten Versuchen wird die Verbindung ohne Anwendung eines Lösungsmittels im Hochvakuum dargestellt, indem man durch Destillation des Alkalimetalls eine undurchsichtige Alkalimetallschicht mit sehr reiner Oberfläche erzeugt und auf diese bei Zimmertemperatur den Dampf der betreffenden organischen Substanz einwirken läßt. Hierdurch bildet sich die Alkalimetall-Additionsverbindung in einer nur wenige Moleküle dicken Schicht. Die Veränderung der Alkali-Oberfläche verfolgt man, indem man die Menge der Photoelektronen mißt, die bei Bestrahlung mit spektral zerlegtem Licht von der Oberfläche des Alkalimetalls emittiert werden. Die erhaltenen Kurven der Elektronenausbeute pro Lichtquant weisen spektrale Maxima auf, die für die betreffende Alkali-Additionsverbindung charakteristisch sind.

Läßt man nur die organische Substanz (Naphthalin, Diphenyl, Diphenyläther) auf die Alkali-Oberfläche einwirken, so entsteht ein kurzwelliges spektrales Maximum, dessen Lage unabhängig vom Alkalimetall ist, aber von der organischen Substanz abhängt. An der Oberfläche der Additionsverbindung adsorbierte (durch nachträgliches Aufdampfen von Alkalimetall aufgebrachte) Alkali-Atome erzeugen ein langwelliges spektrales Maximum, dessen Lage durch das Alkalimetall bedingt ist. Durch Zerlegung der gesamten spektralen Emissionskurve in einzelne Emissionsbanden läßt sich zeigen, daß drei Arten emittierender Zentren vorhanden sind: Adsorbierte Alkali-Atome, die Additionsverbindung und das unter dieser befindliche Alkalimetall.

Die durch Bestrahlung mit dem kurzweligen Maximum freigemachten Elektronen entstehen durch Photoionisation der Alkali-Additionsverbindung. Sie stammen zwar von den angelagerten Alkali-Atomen, tauchen aber so tief in die organische Molekel ein, daß die Größe ihrer Ionisierungsenergie nicht durch das Alkali-Atom, sondern durch die organische Molekel bedingt ist. Sie sind bei der Alkali-Naphthalin-Verbindung stärker gebunden als bei der Alkali-Diphenyl-Verbindung und bei dieser schwächer als bei der Alkali-Diphenyläther-Verbindung. Die Gegenwart des Sauerstoff-Atoms im Diphenyläther erhöht die Bindfestigkeit des Elektrons. Dem obigen Befund entsprechend ist Naphthalin leichter geneigt eine Alkali-Additionsverbindung zu bilden als Diphenyl. Die Polarität der betreffenden Verbindungen ist jedoch gering, denn verhältnismäßig kleine Energiequanten genügen, um das bindende Elektron abzutrennen.

Bei der Alkali-Diphenyläther-Verbindung besteht das kurzwellige Maximum aus zwei Emissionsbanden, deren langerwellige in 4,4'-Stellung gebundenen und deren kürzerwellige in 1,1'-Stellung (in unmittelbarer Nähe des Sauerstoffs) angelagerten Alkali-Atomen zugeschrieben werden kann.

Aussprache: Haul, Hamburg: Kann man über die Dicke der organischen Alkali-Metallschicht Angaben machen? Handelt es sich u.U. nur um eine Adsorptionsschicht, deren Eigenschaften dann nicht ohne weiteres mit denen der durch chemische Methoden faßbaren Substanzen verglichen werden kann. Es ist anzunehmen, daß man aus der Abhängigkeit der Elektronenemission von der Menge der zugesetzten organischen Substanz hierüber Aufschluß erhält. Vortr.: Verfolgt man die Photoelektronenmenge für eine geeignete Wellenlänge in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit der organischen Substanz, so beobachtet man eine starke Zunahme der Emission und nachfolgend einen allmählichen Abfall, der offenbar durch Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei zu großer Schichtdicke zu erklären ist. Er läßt darauf schließen, daß es sich zumindest um Schichten von der Dicke mehrerer Moleküle handelt. Bei sehr langer Einwirkung der organischen Substanz (mehrere Tage) erkennt man eine deutliche Verfärbung der Oberfläche.

H. JONAS, Leverkusen: Fluorierung mit Fluor und Halogenfluoriden (nach Arbeiten von O. Russ †, H. Jonas, W. Kwasnik, J. Söll, R. Zimmerman, A. Glißmann)^{20a}.

Für Fluorierungen unter Verwendung von elementarem Fluor war eine Voraussetzung ein sicheres und einfaches Herstellungsverfahren für elementares Fluor, unter Umständen auch in technischem Maßstab. In Leverkusen wurde dieses Problem mit dem Bau einer elektrolytischen Zelle von etwa 2000 Amp. Leistung gelöst. Charakteristisch ist der Wegfall des Diaphragmas und die Verwendung graphit-freier Spezialelektroden. Diese Fluor-Quelle wurde zur Gewinnung von Halogenfluoriden in größeren Mengen, vor allem ClF₃, eingesetzt. Erleichternd erwies sich die Möglichkeit der Verwendung von Eisen als Gefäßmaterial.

Durch Addition von Fluor an SOF₂ wurde SOF₄ erstmalig 1937 in größerer Menge gewonnen. Es zeichnet sich durch große Hydrolysenempfindlichkeit aus. Seine Existenz erschien von vornherein raumchemisch durch die Stabilität des SF₆ wahrscheinlich.

^{20a}) Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschr.

Die bei der SOF_4 -Herstellung beobachtete Bildung von SF_6 und Sauerstoff eröffnete ein neues allgemeines Herstellungsverfahren für Nichtmetallfluoride aus den entsprechenden Oxyden. So ist SF_6 auch aus $\text{SO}_2 + \text{F}_2$ zugänglich, ebenso CF_4 aus CO , und zwar beide ohne niedrigfluorierte bzw. homologe Nebenprodukte, schließlich auch UF_6 aus seinen oxydischen Erzen.

Die Anwendung des billigen Fluorwasserstoffs als Fluorierungsmitte²¹⁾ ist zwar in vielen Fällen angebracht, z. B. bei der Gewinnung von Fluoriden des Phosphors, Arsen, Titans, sowie des COF_2 und $(\text{CN})_3$ aus den Chloriden ohne oder mit Katalysator, jedoch erfordert dieses Verfahren klare Verhältnisse bei der Trennung von HCl und überschüssigem Fluorwasserstoff. Die Herstellung unbekannter Fluoride erfolgt daher öfters besser aus den entsprechenden Chloriden oder Bromiden mit Halogenfluoriden unter Bindung des entstandenen freien Halogens sowie des überschüssigen Halogenfluorids nach der Umsetzung als Metallhalogenid. So wurde aus SOCl_2 und JF_5 1937 erstmalig SOCIF hergestellt, das in seinen Eigenschaften zwischen SOCl_2 und SOF_2 steht und vielleicht bei trigonal-pyramidalem Bau der Moleköl mit S an der Spitze Spiegelbildisomerie aufweist.

Der Umsatz von Chlor- und Brompikrin mit BrF_3 ergab nach der Reihenfolge des Ersatzes der Liganden Cl , Br und NO_2 eine Haftfestigkeitsreihe dieser Substituenten. Nach ihr sitzt Br am lockeren, NO_2 nur wenig fester und Cl am festesten. CCl_3NO_2 lieferte als erstes Fluorierungsprodukt CCl_2F , während CBr_3NO_2 zunächst CBr_2FNO_2 , dann CF_3BrNO_2 und schließlich aber CF_3Br ergab. Das zu diesem Tastverfahren gehörende Tastinstrument ist im System der Halogenfluoride gegeben. Es läßt sich in einer Art Spannungsreihe darstellen, die sich vom Fluor über ClF_3 , BrF_5 und JF_5 , weiter BrF_3 , JF_5 , ClF zu BrF erstreckt.

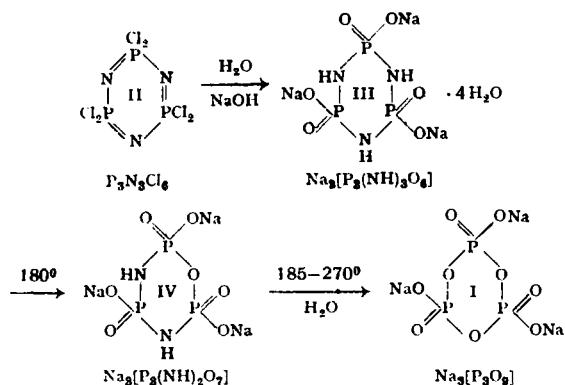
Außer zur Substitution sind die Halogenfluoride, auch das an und für sich unbeständige BrF_3 , zur Addition an ungesättigte Verbindungen befähigt. Aus 3 SO_2 , BrF_3 und Br_2 wurde SO_2BrF hergestellt, weiter COClF , COBrF und COJF aus CO und den entsprechenden Halogenfluoriden, analog $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{F}$ und $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{F}$ bzw. $\text{CCl}_2\text{F}\cdot\text{CCl}_2\text{F}$ und $\text{CCl}_3\text{Br}\cdot\text{CCl}_3\text{F}$ sowie $\text{CCl}_3\text{F}\cdot\text{CCl}_2\text{F}$ aus den entsprechenden Äthylenen.

Die physikalischen Eigenschaften der flüchtigen Fluoride sind recht sicher inter- und extrapolierbar. Zum Beispiel beträgt die Siedepunktdifferenz in der Reihe CBr_3/CF_4 und in der Reihe $\text{CBr}_3\text{NO}_2/\text{CBrF}_3\text{NO}_2$ zwischen zwei Gliedern jeweils 70–80°. Das SO_2BrF sowie das COJF erscheint wegen des Fehlens des SO_2Br_2 bzw. des COJ_2 (räumliche Verhältnisse), das CF_3Br wegen der außergewöhnlichen Indifferenz seines Br-Atoms interessant.

Für die präparative und analytische Arbeit wurden Spezialgeräte an der grundsätzlich bekannten Hochvakuumapparatur entwickelt, z. B. eine wirksame Fraktionierkolonne für tiefe Temperaturen. Der Aufschluß indifferenten Fluoride erfolgte glatt durch Verbrennung mit Natriummétall im Quarzkolben.

E. THILO, Berlin: Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Metaphosphate, speziell des sogenannten Trimetaphosphates $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (gemeinsam mit R. Rätz).

Da bisher über die Konstitution der Metaphosphate nur Vermutungen vorliegen, sollte versucht werden, zunächst für das sogenannte Natrium-Trimetaphosphat, dessen Konstitution zu (I) angenommen wird²²⁾, einen exakten Strukturbeweis zu liefern. Es wurde erwartet, daß das aus dem trimeren Phosphornitrichlorid (PCl_3)₃ (II) durch Hydrolyse in Gegenwart von Natriumacetat entstehende Natriumtrimetaphosphimat (III) isomorph mit dem Trimetaphosphat sei. Das ist nicht der Fall, weil das Phosphimat mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert. Versucht man, das Krystallwasser bei 100° zu entfernen, so entweichen nur 3 Mole, die Abgabe des vierten gelingt bei dieser Temperatur nicht. Bei 180° aber wird es frei und wirkt dann auf das Phosphimat hydrolysierend, wobei eine Imido-Gruppe des Phosphimats unter Bildung des Trinatrium-dimino-metaphosphates (IV) durch Sauerstoff ersetzt wird. Die so eingeleitete Hydrolyse läßt sich durch Überleiten von feuchter Luft bei 180–270° zu Ende führen. Das entstehende Produkt ist ein Metaphosphat, welches in allen seinen chemischen Eigenschaften und seinem Röntgendiagramm identisch mit dem Natrium-trimetaphosphat(I) ist.



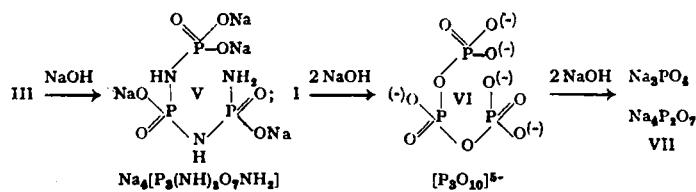
Nach Stokes²³⁾ spaltet sich das Metaphosphimat (III) in alkalischer Lösung zum Na-Salz der Amino-diimino-triphosphorsäure (V) auf. Eine entsprechende Ringöffnung findet mit quantitativer Ausbeute auch beim kurzzeitigen Erwärmen des Trimetaphosphates mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge oder Kalilauge, mit schlechterer beim Erwärmen mit

²¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 222 [1948].

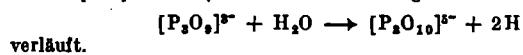
²²⁾ W. D. Treadwell u. F. Leutwyler, Helv. chim. Acta 21, 1450 [1938]; Chem. Zbl. 1939, I, 3509. — H. Rudy u. H. Schloesser, Ber. dtch. chem. Ges. 73, 484 [1940].

²³⁾ H. N. Stokes, Amer. Chem. J. 18, 629 [1896].

wäßriger Ammoniak statt²⁴⁾. Dabei bildet sich das Pentanatriumtriphosphat (VI). Daß dieses die angegebene Konstitution hat und damit auch dem Natriumtrimetaphosphat die Konstitution (I) zukommt, ergibt sich daraus, daß das Triphosphat (VI) beim Erwärmen mit einem Überschuß von Natronlauge quantitativ in je ein Mol Natriumortho- und Pyrophosphat (VII) übergeht. (Bei der Hydrolyse in saurer Lösung fanden wir in vorläufigen Versuchen 1 Mol Pyrophosphat neben rund $\frac{1}{2}$ Mol Ortho- und $\frac{1}{2}$ Mol Metaphosphat unbekannter Konstitution).



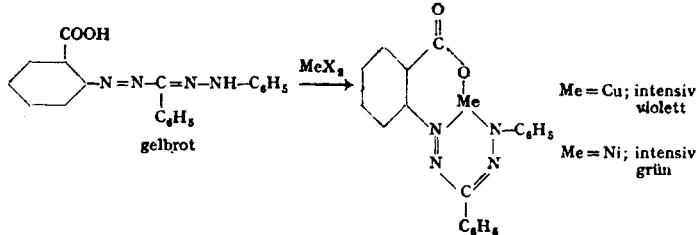
Das Triphosphat $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ (VI) ist an seinem schwer löslichen, farblosen Silbersalz $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ leicht erkennbar. Mit Nickelsalzlösungen entstehen die Verbindungen $\text{NaNi}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und das bekannte²⁵⁾, nur ein Atom Nickel enthaltende Salz $\text{Na}_2\text{NiP}_3\text{O}_{10} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, das sich mit einer ammoniakalischen Dimethylglyoxim- oder H_2S -Lösung in das Trinatrium-diammonium-triphosphat überführen läßt. Dieses geht beim Erwärmen unter Abgabe von NH_3 und H_2O in ein Gemisch von Trimetaphosphat und Madelrelschem Salz über, deren Mengenverhältnis nach bisherigen Befunden aber äußerst schwankend ist und daher keinen Schluß auf die Konstitutionsfragen zuläßt. Die stets zu beobachtende saure Reaktion frisch bereiteter Trimetaphosphatlösungen beruht wahrscheinlich auf der hydrolytischen Ringaufspaltung des Trimetaphosphat-Ions, die nach der Gleichung



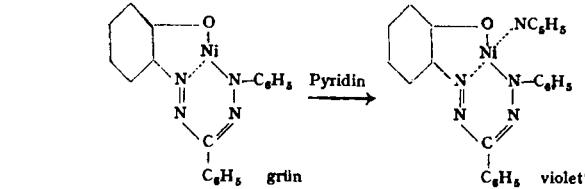
Donnerstag Nachmittag

R. WIZINGER-AUST, Basel: Über eine neue Gruppe komplex-bildender Farbstoffe.

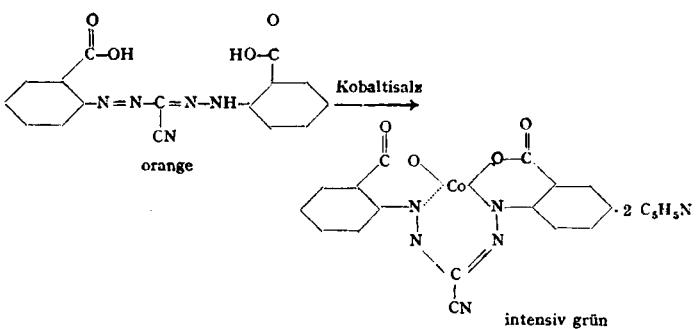
Formazyl-Verbindungen, welche in o-Stellung zur Formazan-Kette eine komplexbildende Gruppe tragen (-OH, -COOH, u. a.), bilden Metallkomplexe, in welchen das Metallatom zwei ortho-kondensierte Ringsystemen angehört. Die Komplexe zeichnen sich durch intensive Farbe und große Beständigkeit aus, z. B.:



Die Formazyl-Komponente besetzt hier drei Koordinationsstellen. Je nach der Natur des Metalls addieren diese Komplexe mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom mehr oder weniger leicht Pyridin, Ammoniak, Amine, Wasser, Hydroxytionen usw., wobei ein auffallender Farbwechsel stattfindet, z. B.:



Komplexe, in welchen sich das Metall gleichzeitig in drei ortho-kondensierte Ringen befindet, werden erhalten aus Formazyl-Verbindungen mit zwei o-ständigen komplexbildenden Gruppen, z. B.:



Hier besetzt die organische Komponente vier Koordinationstellen am Kobalt-Atom. Sehr wahrscheinlich liegen Zentralatom und Formazyl-Komponente in einer Ebene, während die beiden Spitzen des Oktaeders durch zwei Molekülen Pyridin o. ä. besetzt werden (s. S. 34):

²⁴⁾ Vgl. auch I.G.Farben A.G., Frankfurt/Main, DRP. 734511 Kl. 12 i. Chem. Zbl. 1943, II, 161. — H. Huber, Z. anorg. allg. Chem. 230, 123 [1937]; K. R. Andress u. K. Wüst, ebenda 237, 114 [1938].
²⁵⁾ F. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 9, 249 [1895]. — M. Stange, ebenda 12, 444 [1896].

Diese tricyclischen Komplexe sind ganz ungewöhnlich stabil und werden z. T. sogar von heißer konz. Schwefelsäure nicht aufgespalten.

Zahlreich. Variationsmöglichkeiten sind gegeben durch symmetrische oder unsymmetrische Einführung von Substituenten in die Aryl-Reste an den Enden der Formazan-Kette und durch Wechsel der mesoständigen Gruppe. Bemerkenswert ist, daß auch Substituenten, die nicht unmittelbar an der Komplexbildung beteiligt sind, indirekten starken Einfluß auf Komplexstabilität und Farbe ausüben können.

Durch geeignete Auswahl der Komponenten sind zahlreiche saure und substantive Farbstoffe und auch Pigmente zugänglich mit z. T. recht interessanten Eigenschaften. Infolge der auffallenden Farbreaktionen bei der Komplexbildung können verschiedene der neuartigen Formazyle als sehr empfindliche und auch spezifische Metallreagenzien verwandt werden. Einzelne dieser Reagenzien sprechen nicht nur auf Schwermetalle, sondern auch auf Erdalkalien an. (Zum Patent angemeldet).

E. KONRAD, Leverkusen: Über die Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland.

Die steigende Herstellung von Rohstoffen strebt an, die gegebene Starrheit der technischen Eigenschaften des Naturstoffs zu überwinden. Auch die Arbeiten über synthetischen Kautschuk in Deutschland wurden in dieser Hinsicht unternommen.

Als Ausgangsmaterial kommt z. Zt. nur Butadien-1,3 in Betracht. Butadien selbst ist in Deutschland großtechnisch nach zwei Verfahren, über Acetaldehyd, Butandiol-1,3 oder nach W. Reppe über Acetylen + Formaldehyd, Butindiol-1,4 hergestellt worden. Die Polymerisation wurde nach zwei Methoden durchgeführt. Während die mit Hilfe von Alkalimetallen hergestellten sogen. Zahlenbuna-Sorten Buna 32, 85, 115 nur beschränkte Bedeutung erlangen konnten, war zunächst der Polymerisation des Butadiens in Emulsion kein Erfolg beschieden. Nach eingehender Durcharbeitung des Prinzips der Mischpolymerisation gewannen dann die sogen. Buchstabenbuna-Arten Buna S, später Buna S 3 (Mischpolymerat mit Styrol) und Buna N, bzw. Perbunan (Mischpolymerat mit Acrylnitril) großtechnische Bedeutung. Zu guten, möglichst dem Naturgummi überlegenen Eigenschaften wurde von der Gummiindustrie gute Verarbeitbarkeit und in allen Eigenschaften standardisierte Produkte gefordert. Neben Buna S und Perbunan sind noch eine Reihe Sonderarten hergestellt worden.

Da die Polymerisation in Emulsion über die wäßrige Phase abläuft, haben Art und Menge des Emulgators auf den Polymerisationsablauf und auf den Aufbau des Polymerisats einen bestimmenden Einfluß. Beziiglich der Aktivierung der Polymerisation wurde besonders auf die Aktivierung mit sogen. Redox-Systemen verwiesen. Die Möglichkeiten einer zukünftigen Entwicklung, die in der Redoxpolymerisation gemeinsam mit einer sinnvollen Handhabung von Polymerisationsreglern liegen, wurden diskutiert.

Zahlen erläuterten die Produktionskapazitäten der Bunawerke, die in sie investierten Kapitalien, die für die Forschung aufgewendeten Mittel, die Entwicklung des Buna-Einsatzes in der deutschen Gummiindustrie. Umfang und Inhalt der amerikanischen Produktion von synthetischem Kautschuk wurden kurz besprochen.

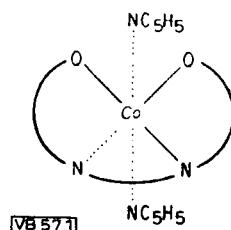
D. H. R. BARTON, London: Optische Aktivität und Molekel-Struktur bei Steroiden⁶.

Das von van't Hoff aufgestellte optische Superpositionsprinzip und die Freudenberg'sche optische Verschiebungsregel lassen sich auf Steroide anwenden, indem man Beziehungen zwischen den Unterschieden der molekularen Drehungen verschiedener Sterin-Derivate und deren molekularer Struktur aufstellt. Es wurde gezeigt, daß die Methode nur dann versagt, wenn man sie auf Steroide anwendet, die in zu großer Annäherung ungesättigte funktionelle Gruppen tragen, daß aber mitwachsendem Abstand die Abweichungen geringer werden und bei genügender Entfernung in den meisten Fällen eine Übereinstimmung mit der theoretisch geforderten Additivität der Differenzen der molekularen Drehungen besteht.

Die Anwendung dieser Methode zur Lösung von Strukturproblemen auf dem Gebiet der Steroide wurde an einigen Beispielen erläutert. So konnte gezeigt werden, daß sowohl auf Grund der optischen Drehung als auch auf Grund chemischer Tatsachen die Kerndoppelbindung des α -Dihydroergosterins und des α -Spinasterins sich in 7-8 Stellung befinden muß. Dieser Nachweis führt zu einer kurzen Diskussion über das Neosterin, dessen komplexe Natur nun sichergestellt werden konnte. Weiterhin wurde gezeigt, daß Sterine mit einer 8-9-Doppelbindung stark rechtsdrehend sind und daß das früher bekannte Cholesten-8-(9)-ol-3-(β) ein Gemisch aus Cholesten-7-(8)-ol-3-(β) und dem wahren Cholesten-8-(9)-ol-3-(β) darstellt. Dieses letztere ist augenscheinlich identisch mit Zymostenol, was auch auf chemischem Wege abgeleitet werden kann. Seine Formulierung läßt vermuten, daß auch die verwandten Hefefett-Sterine Ascosterin und Fäcosterin eine Doppelbindung in 8-(9)-Stellung enthalten. Auf Grund der molekularen Drehung scheint γ -Cholestenol eine einheitliche Substanz zu sein, dagegen kann das kürzlich von Plattner beschriebene ungesättigte Sterin kein reines Cholesten-7-(8)-ol-3-(β) sein.

Die früher aus optischen Gründen für Ergosterin D vorgeschlagene Formel ist richtig und ihre Bedeutung für die Konstitution von Ergosterin F wurde besprochen.

Durch Betrachtung der Unterschiede der molekularen Drehungen konnte so eine Anzahl von strukturellen Problemen der Steroidchemie gelöst werden, während einige weitere nur kurz erwähnt wurden, da hier die chemischen Beweise noch nicht endgültig sind.



B. HELFERICH und K. F. WEDEMEYER, Bonn: Über die Darstellung von Glucosiden mit Acetobromzucker.

Die alte und vielfach angewandte Reaktion zwischen Acetobromzucker und Alkoholen zur Glykosid-Synthese wurde genauer untersucht. Meist ist bisher zur „Bindung“ des dabei entstehenden Bromwasserstoffs Silberoxyd oder Silbercarbonat verwandt worden.

Es wurde festgestellt, daß mit dem gleichen Erfolg Zinkoxyd verwandt werden kann. Merkwürdigerweise hängt die Ausbeute, d. h. der Verlauf der Reaktion stark von der Menge des ZnO ab, obwohl dieses nicht in Lösung geht. Es besteht, für jeden Alkohol an anderer Stelle, ein Optimum der ZnO-Menge. Unterhalb sowie oberhalb dieses Optimums verläuft die Reaktion langsamer und mit schlechterer Ausbeute. Das gleiche Ergebnis wurde bei Verwendung von Zinkacetat gefunden. Ja, sogar wasserhaltiges kristallisiertes Zinkacetat läßt sich mit Vorteil verwenden.

Am besten wirken Quecksilbersalze, wie sie schon früher von Zemplen, allerdings nur bei gleichzeitiger Verwendung von Lösungsmitteln und fast nur bei höherer Temperatur verwandt wurden.

Mit $Hg(CN)_2$ kann die Reaktion zwischen Acetobromglucose und Methanol im homogenen Medium polarimetrisch genau verfolgt werden. Bei Verwendung von nicht ganz einem Äquivalent $Hg(CN)_2$, bezogen auf Acetobromglucose, ergab sich in nur 40 min ein nahezu quantitativer Verlauf. 90 % konnten präparativ isoliert werden.

Der Verlauf der Kurve legt es nahe, daß Komplexe zwischen $Hg(CN)_2$ und besonders $HgBr_2$ (das in jedem Fall bei der Reaktion entsteht) einerseits, dem Alkohol und Acetobromglucose andererseits, eine entscheidende Rolle als Zwischenprodukte spielen.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde neben $Hg(CN)_2$ von vornherein der Kondensation $HgBr_2$ zugesezt. Die Ausbeute sank etwas ab, da sich dann gleichzeitig eine Entacetylierung bemerkbar macht und die Reaktion auch in ganz anderer, noch nicht näher untersuchter Weise abläuft. Es läßt sich aber bei Anwendung von nicht ganz je einem Äquivalent der beiden Salze in wenigen Minuten der gewünschte Umsatz mit einer praktischen Ausbeute von 75 % durchführen.

Damit ist die Synthese der Glucosid-Bindung durchführbar, bei günstigen Bedingungen:

Im homogenen Medium, bei Zimmertemperatur, in wenigen Minuten und mit sehr guter Ausbeute zu einem einheitlichen Produkt.

Abgesehen von der präparativen Bedeutung scheint dieses Ergebnis auch für die fermentative Bildung und Spaltung von Glucosiden als — allerdings noch entferntes — Modell verwertbar zu sein, zumal Zink-Verbindungen eine ähnliche Rolle wie Quecksilber-Verbindungen spielen können und Zink als Spuren element, also als Bestandteil von Wirkstoffen bekannt ist. Der Zucker (die Glucose) wird dabei als Kation, nach Abdissociation der Laktol-hydroxyl-Gruppe als OH-Ion, einen entscheidenden Anteil an dem Reaktionsablauf haben und vielleicht als die schon oft gesuchte „reaktionsfähige Form des Zuckers“ anzusehen sein.

P. KURTZ, Leverkusen: Addition von Cyanwasserstoff an ungesättigte Verbindungen (Acrylnitril-Synthese und ähnliche).

Im Rahmen einer Untersuchung über die Anlagerung von Cyanwasserstoff an ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen wurde gefunden, daß Acrylsäure-Derivate leicht mit wasserfreier Blausäure und alkalischen Katalysatoren reagieren und in ausgezeichneter Ausbeute β -Cyanpropionsäure-Derivate geben (z. B. Bernsteinsäuredinitril aus Acrylnitril und Blausäure). Substituierte Acrylsäure-Derivate reagieren schwer. Befindet sich aber in den substituierten Acrylsäure-Derivaten eine weitere Carboxyl-, Nitril- oder auch tert. Amino-Gruppe, so wird die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung gegenüber Cyanwasserstoff gesteigert. Nach demselben Verfahren läßt sich Blausäure auch an Propiolsäureester, α - β -ungesättigte Sulfone und α - β -ungesättigte Nitro-Verbindungen anlagern. Vinylester addieren ebenfalls leicht Cyanwasserstoff und geben vereierte Milchsäurenitrite.

Mit Hilfe derselben kupfer(I)-chlorid-haltigen Katalysatoren, die Niculand²⁶ benutzt hat, um Acetylen in Vinylacetylen überzuführen, gelang es, Cyanwasserstoff an Acetylen und substituierte Acetylene anzugreifen. Das Hauptprodukt der exothermen Reaktion von Blausäure und Acetylen ist Acrylnitril. Diese neue Synthese wurde eingehend untersucht und die günstigsten Reaktionsbedingungen ermittelt. Nach diesem Verfahren wird bei den Farbensfabriken Bayer Leverkusen Acrylnitril in technischem Maßstab hergestellt.

Es wurde weiter gefunden, daß Alkohole des Allylalkohol-Typus sich durch Einwirkung von kupfer(I)-chlorid-haltigen Katalysatoren mit Cyanwasserstoff bei Temperaturen von 80–100° veresteren lassen. Man erhält Allylcyanide. Von besonderem Interesse ist die Veresterung des Buten-(2,3)-diol(1,4), die zum Dihydromuconsäuredinitril (Buten-(2,3)-dinitril(1,4)) führt. Durch Hydrierung dieses Dinitrils erhält man Hexamethylenediamin, das wichtige Zwischenprodukt für die Herstellung der Polyamide und Polyurethane. Gesättigte Alkohole oder Alkohole mit einer Dreifachbindung in 2,3-Stellung reagieren unter den Bedingungen nicht mit Blausäure.

W. GROTH, Hamburg: Über Gaszentrifugen.

Es wird über die Versuche der Hamburger Arbeitsgruppe (Harbeck, Groth, Suhr unter Mitwirkung von Beyerle und Jensen) zur Anreicherung der Isotope schwerer Elemente, speziell der Uranisotope berichtet.

Die ersten Versuche, das für den Spaltungsprozeß verantwortliche Uranisotop ^{235}U in gasförmiger Phase als Uranhexafluorid anzuriefern, wurden mit einem Clusius-Dickelschen Trennrohr unternommen. Es bestand aus zwei konzentrischen Nickelrohren von 5,70 m Länge und 3 mm Wandabstand. Die Versuche verließen negativ, obgleich das Trennrohr seine Brauchbarkeit

²⁶ J. Amer. Chem. Soc. 53, 4197 [1931].

für die Anreicherung des Kohlenstoffisotops ^{13}C in der Form von Methan erwiesen hatte. Der Grund liegt in einem ungewöhnlich kleinen Thermodiffusionskoeffizienten der großen und weichen UF_6 -Molekel.

Die später verwendeten Ultrazentrifugen, die zu einer Anreicherung des ^{238}U um $\pm 5,2\%$ gegen die normale Konzentration (0,72%) führten, sind nach dem Beamschen Prinzip konstruiert: Die langgestreckten Zentrifugekörper aus Bondur (Länge 700 mm, äußerer Durchmesser 150 mm) hängen an dünnen Stahlkapillaren, die zur Zuleitung des Gases dienen; gleichartige Kapillaren am unteren Ende ermöglichen das Abzapfen der angereicherten Proben. Dämpf- oder Beruhigungsstufen stabilisieren die Rotation der Trommeln um ihre Längsachse, besonders beim Durchfahren kritischer Tourenzahlen; kapazitive oder induktive Meßanordnungen zeigen die Oszillationen, Präzessionen oder während des Laufes entstehenden Unwuchten an. Der Antrieb erfolgt durch einen Asynchronmotor, der für 120000 U/min gebaut ist, die Lagerung durch ein Oldrucklager und ein System von Gleitlagern. Versuche mit einer Einkammerzentrifuge bis zu 50000 U/min ergaben die theoretisch erwarteten Anreicherungsgrade.

Zur Verstärkung der Trennwirkung wurde eine Mehrkammerzentrifuge nach folgendem Prinzip entwickelt: Die Kammern stehen durch Einsätze so miteinander in Verbindung, daß der achsennahe Teil einer Kammer mit dem Außenrand der nächsten kommuniziert. Wenn man die Kammern periodisch wechselnd in der einen und der anderen Richtung von einem Gasstrom durchströmen läßt, setzt sich die isotopische Verteilung in der Achse der einen Kammer mit der Verteilung am Außenrand der nächsten ins Gleichgewicht, so daß eine Art von Kolonnenwirkung entsteht.

Die Theorie des Trennvorganges ergibt die Abhängigkeit des Trenneffektes von dem periodisch wechselnden Gasstrom (Schaukelstrom), für dessen Erzeugung mehrere experimentell erprobte Möglichkeiten angegeben werden, und vom Zapfstrom.

Experimentelle Einzelheiten und die Ergebnisse der Versuche zur Anreicherung der Xenon- und der Uranisotope werden angegeben.

E. PODSCHUS, Leverkusen: Aktivierung von Zinksulfid-Leuchtstoffen.

Es wurde der Einfluß zahlreicher Metalle auf die Phosphoreszenzeigenschaften des kupfer-aktivierten Zinksulfids untersucht. Die Versuche bestätigten die Gültigkeit der von Tiede für den Einbau der Aktivatoren aufgestellten Atomvolumens-Regel. Da einige Metalle lumineszenzsüchtig wirken, wird vorgeschlagen, bei der Tiedeschen Regel allgemeiner vom Einbau der lumineszenzwirksamen Metalle zu sprechen. Bei den Versuchen über den Fremdmetalleinfluß wurde gefunden, daß Kobalt und Chrom im kupfer-aktivierten Zinksulfid phosphoreszenz-verlängernd wirken. In Gegenwart des für „Nur-Kupferaktivierung“ günstigsten Gehaltes von etwa $6 \cdot 10^{-6}$ g Cu/1 g ZnS zeigen Co und Cr ihren günstigen Einfluß bereits in der Konzentration von 10^{-7} und wirken oberhalb 10^{-6} schädlich. Die Konzentration von 10^{-7} ist auch für andere lumineszenzwirksame Metalle der Schwellenwert, so für den Aktivator Kupfer selbst und für das phosphoreszenzsüchtliche Nickel.

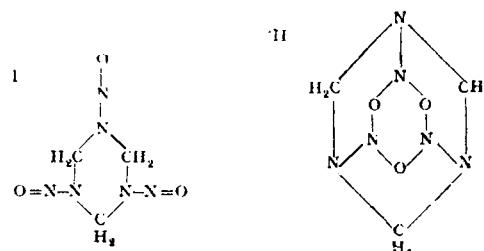
Kobalt und Chrom üben ihre günstige Wirkung nur in Gegenwart bestimmter Kupfer-Gehalte aus und erhöhen die Tilgungsempfindlichkeit. Die Zusammensetzung der neuen Leuchtstoffe läßt sich der spektralen Zusammensetzung des anregenden Lichtes weitgehend anpassen. Mit steigendem Gehalt des Lichtes an erregend wirkender Strahlung (etwa 350 bis 450 m μ) und mit fallendem Gehalt an tilgender Strahlung (Grün bis Ultrarot) muß zwecks Erzielung längsten Nachleuchten des Cu-Gehalt gesenkt und der Co- bzw. Cr-Gehalt erhöht werden. So wurde die günstigste Zusammensetzung für Anregung mit der Glühlampe, mit Tageslicht und mit der Quecksilberhochdrucklampe (Filter BG 12 von Schott) ermittelt. Der für Tageslichtanregung entwickelte Zinksulfid-Kupfer-Kobalt-Leuchtstoff (ca. 10^{-5} Cu, $2 \cdot 10^{-4}$ Co) z. B. übertrifft nach Anregung durch Tageslicht die bisher bekannten besten wismut-aktivierten Erdalkalisulfidphosphore in der Nachleuchtdauer. Bei Anregung mit der Quecksilberlampe (Filter BG 12) beträgt die Leuchtdichte dieses Leuchtstoffes nach einständigem Abklingen das 5- bis 10-fache des besten „Nur-Cu-aktivierten“ Zinksulfids (Messungen von Dr. Korte, Physikalisch-technische Reichsanstalt). Extrapoliert man die Abklingkurven bis zu dem mit dunkeladaptiertem Auge noch leicht erkennbaren Leuchtdichtewert von 0,1 mag, dann kommt man zu einer „Nachleuchtdauer“ von etwa 200 h für den neuen Co-haltigen Leuchtstoff gegenüber ca. 8 h für Zinksulfid-Kupfer ($6 \cdot 10^{-6}$ Cu).

Die gelbgrüne Phosphoreszenz des Zinksulfid-Kupfer-Kobalt läßt sich durch Zusatz von Mangan als drittem Metall nach Orange-Gelb verschieben ohne wesentlichen Verlust an Phosphoreszenzhelligkeit (bis zu etwa 1-stündigem Abklingen).

Durch Zusatz von Kobalt zum fertigen Zinksulfid-Kupfer in der Konzentration von etwa 10^{-4} und Nachglühen bei der zur Glühung von Lithopone üblichen Temperatur von 650–700° läßt sich die mangelhafte Lichtbeständigkeit des Leuchtstoffes verbessern bei nur verhältnismäßig geringem Verlust an Phosphoreszenzvermögen. Zusatz von 10^{-4} Co vor der eigentlichen Leuchtstoffglühung (1100–1200°) führt dagegen zu lumeneszenz-toten Präparaten. Der zur Phosphoreszenzverlängerung angewandte Kobalt-Gehalt von maximal $4 \cdot 10^{-4}$ verbessert die Lichtbeständigkeit noch nicht merklich. Aus der Abhängigkeit der Kobalt-Wirkung von der Glühtemperatur wird (nach Tiede und Riehl) auf den Einbaumechanismus der Fremdmetalle geschlossen.

E. HERTEL, Kiel: Photochemische Reaktionen einiger organischer Verbindungen.

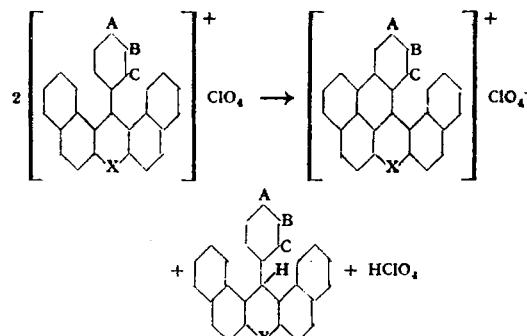
Für das Cyclo-trimethylen-trinitrosamin, das bei der Reaktion von Formaldehyd, Ammoniak und Natriumnitrit neben anderen Produkten entsteht und in technischem Maßstab in reiner Form erhalten werden kann, stehen zwei Strukturformeln zur Diskussion:



Das Dipolmoment (5,7 D) und das Absorptionsspektrum, dessen langwelliges Absorptionsgebiet dem der aliphatischen Nitrosamine entspricht, entscheiden eindeutig für Formel I.

Die Lösung der Verbindung in Aceton ist lichtbeständig: Strahlt man dagegen in die alkoholische Lösung Licht ein, das im langwelligen Absorptionsgebiet des Trinitrosamins absorbiert wird, so erfolgt eine Reaktion, deren Quantenausbeute unabhängig von Lichtintensität und Stoffkonzentration eins ist. Jede Molekel, die ein Lichtquant absorbiert hat, reagiert mit einer Alkoholmolekel, die zum Aldehyd oxydiert wird. Zwei Moleküle Stickstoff werden abgegeben, die dritte Nitrosamin-Gruppe wird zur Nitramid-Gruppe oxydiert, die Reste der zersetzten Moleküle polymerisieren zu einem harzigen Produkt mit 25–26% Stickstoff (theor. 27,5%) und 36% Kohlenstoff (theor. 35%).

Bei der Diltheyschen Photodisproportionierungsreaktion



ist die Quantenausbeute von Art und Stellung der Substituenten stark abhängig. Ein Zusammenhang zwischen der Wirkung der Substituenten auf die Lage des Absorptionsspektrums und die Größe der Quantenausbeute besteht nicht.

X = O	A	B	C	spektrale Verschiebung	Quantenausbeute
X = O	H	H	H	—	1,7%
	Cl	H	H	nach Rot	1,5%
	CH ₃	H	H	nach Violett	0,9%
	OCH ₃	H	H	nach Violett	0
	H	OCH ₃	H	nach Rot	0,4%
X = S	H	H	CH ₃	nach Rot	0
	H	H	H	nach Rot	2,1%
X = NH	H	H	H	nach Violett	0

H. MACHEMER, Mannheim-Rheinau: Die Betriebskontrolle von Luftzerlegungsanlagen*.

Es wurde über Methoden berichtet, welche vom Vortr. zur Überwachung des Sauerstoffbetriebes im Wackerwerk-Burghausen 1943 ausgearbeitet wurden.

Die Empfindlichkeit der Linde-Trichter-Methode zur Abschätzung des Acetylen-Gehaltes ließ sich auf 1/10000 Vol.-% steigern: 2 l flüssiger Sauerstoff wurden im offenen Kupfertrichter 40 min bis auf 20 cm³ verdampft, die sich in einem zylindrischen Ansatzstutzen ansammelten. Durch Verschließen mittels Holzpropfen und Eisenschicht wurde der Sauerstoff-Rest unter entsprechender Kühlung mit flüssiger Luft im Verlauf von 15 min durch ein seitliches Ableitungsrohr in 10 cm³ ammoniakalische Silbernitratlösung verdampft und der Rückstand durch kurzes Erwärmen ausgetrieben. Nach Ausspülen des Spritzaufsatzes mit Ammoniakwasser wurde die Fällung mit einem Glassstab zusammengestoßen und die Niederschlagshöhe in mm nach 15 min langer Absitzdauer bestimmt.

Mit folgender Betriebs schnellmethode wurde die Empfindlichkeit des Acetylen-Nachweises auf 1/50000 Vol.-% gesteigert: 2,5 l flüssiger Sauerstoff wurden aus einer zylindrischen Kupferkanne mittels Heizplatte in 30 min über ein tief gekühltes Adsorptionsrohr mit 800 cm³ mittelkörnigem Silicagel B₂ verdampft. Nach Vergasung des gelösten Sauerstoffs wurden die Verunreinigungen durch halbstündiges Anheizen des Gelrohrs bei 100° unter Durchleiten eines Stickstoff-Stromes von 15 l/h in umgekehrter Richtung in 2 mit je 10 cm³ ammoniakalischer Silbernitrat- oder Kupfer(I)-salzlösung gefüllte Fällrohre desorbiert. Aus der Niederschlagshöhe in mm ließ sich nach dem Zentrifugieren der Acetylen-Gehalt im flüssigen Sauerstoff mittels Eichabelle ermitteln.

Zur Schnellbestimmung der Kohlenwasserstoffe genügt die Verdampfung von 100 cm³ flüssigen Sauerstoff aus V2A-Gefäß in 30 min durch entsprechende Kühlung. Die Verunreinigungen wurden auf 100 g tiefgekühlte Silberwolle niedergeschlagen und durch halbstündiges Anheizen bei 100° mit 15 l Stickstoff/h in umgekehrter Richtung in 3 Fällrohre mit je 10 cm³ gesättigter Barytlösung geleitet. Nach Verbrennung des Kohlenwasserstoff-Gehaltes

* Aufführlicher Aufsatz Chem.-Ing.-Techn. 21, 58/60 [1949].

Über Kupferoxyd wurde die neu entstandene Kohlensäure auf gleiche Weise gefällt. Aus den Niederschlagshöhen in mm Bariumcarbonat ließ sich mit einer Eichkurve der Gehalt an CO_2 und an Kohlenstoff aus Kohlenwasserstoffen / 5 l Flüssigsauerstoff bestimmen.

Zur Feststellung des genauen Acetylen- und Kohlenwasserstoff-Gehaltes im Flüssigsauerstoff und zur Überprüfung der Schnellmethoden zwecks Aufstellung von Eichkurven wurde folgende quantitative Bestimmungsapparatur zusammengestellt:

1–3 kg flüssiger Sauerstoff wurden aus einem 5 l-Sprengluft-Transportgefäß mittels Stickstoff-Heizung mit stündlich 300–400 l im Verlauf von 3–5 h über ein mit flüssiger Luft tief gekühltes 800 cm³ Gelrohr verdampft. Durch 2–3 h Erhitzen auf 100° unter Durchleiten von 20–30 l N₂/h wurden die niedergeschlagenen Verunreinigungen desorbiert. Nach Entfernung der sauren Begleitstoffe in einer Waschvorrichtung wurde das Acetylen in bekannter Weise mit ammoniakalischer Silbernitrat- oder Ilosvaylösung gefällt und nach Volhard oder Willstätter titrimetrisch bestimmt und der Kohlenwasserstoff-Gehalt nach Verbrennung zu Kohlensäure mit eingestellter Barytlösung ermittelt.

Vergleichsanalysen mit dieser Vorrichtung und dem Linde-Gelgerät ergaben für den Acetylen- und Kohlenwasserstoff-Gehalt bei verlängerter Verdampfungs- und Desorptionszeit gut übereinstimmende Werte. Bei Vergleichsversuchen zwischen der Linde-Trichtermethode, der Betriebs-Schnellmethode und quantitativen Methode wurde bei gleichartiger Probenahme (aus 10 l alle 2 h) bei einem Acetylen-Gehalt über 3 mg/5 l Flüssigsauerstoff zwischen den beiden Schnellmethoden ein analoger Kurvenverlauf gefunden. Die Maxima fielen zeitlich zusammen, so daß auch die Trichtermethode zur Feststellung erheblicher Anreicherung brauchbar ist. Mit der Betriebs-Schnellmethode, die $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{3}$ des im flüssigen Sauerstoff vorhandenen Acetylen-Gehaltes anzeigt, ließ sich dagegen noch eine Anreicherung von $\frac{1}{4}$ –3 mg Acetylen/5 l Flüssigsauerstoff mit Sicherheit nachweisen. Anschließend wurden Angaben über die bei langer Laufzeit in den Lufttrennern abgelagerten Verunreinigungen der atmosphärischen Luft gebracht und auf die technische Bedeutung der Oxydationsprozesse mit reinem Sauerstoff hingewiesen.

Freitag Vormittag:

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: *Neuere Synthesen auf dem Gebiet der Carotinoide²⁷.*

A. FRUHSTORFER, Sarstedt/Hannover: *Fortschritte im Gartenbau durch chemische Forschung.*

Das Wachstum der Pflanzen ist von einer Reihe von Bodenfaktoren physikalischer und chemischer Art abhängig. Alle landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturpflanzen sind Garepflanzen, d. h. sie brauchen unter allen Umständen Sauerstoff im Wurzelbereich, damit schädliche Reduktionsvorgänge unterbunden werden. Ferner spielen Kationensorption und Basenaustausch eine große Rolle. Bei der Nährstoffversorgung ist nicht nur an die klassischen Elemente zu denken, sondern auch an die Hochleistungselemente Mangan, Kupfer und Bor, deren Zufuhr in einigen Gegenden von entscheidender Bedeutung ist.

Das Bakterienleben des Bodens beeinflußt die Ernährung mittelbar, indem einerseits die durch Bakterien erzeugte Kohlensäure Kalk auflöst und damit die Flockung der Kolloide begünstigt, andererseits Nährstoffe gelöst und umgebaut werden. Insbesondere ist der ganze Stickstoff-Haushalt des Bodens bakteriell bestimmt. Andererseits sind Bodenbakterien für die erwähnten Reduktionserscheinungen in dichtgeschlammten Böden verantwortlich. In gärtnerischen Erden ist es möglich, alle Wachstumsfaktoren unmittelbar in optimaler Weise einzustellen, also ohne den Umweg über die Bodenbakterien.

Dementsprechend schlägt der Vortr. die Konstruktion gärtnerischer Erden aus mineralischen Stoffen vor, die jederzeit in gleicher Zusammensetzung und Güte reproduzierbar sind. Es wurden Versuche mit Mischungen aus totem Untergrundton, starksaurem, biologisch schwer angreifbarem Hochmoortorf und Pflanzennährsalzen angestellt, die sich vorzüglich bewährt haben. Sie übertreffen die bisherigen gärtnerischen Erden aus verrotteten Mist- und Komposterden nicht nur allgemein hinsichtlich Produktionsleistung, sondern sind auch gesünder, verkürzen die Vegetationszeit, erleichtern die Kulturarbeiten und können schließlich zu allen vorkommenden Kulturen im Treibgäusebau, Zierpflanzenbau und Baumschulwesen benutzt werden.

Eine besondere Leistung der chemischen Forschung ist die Hydroponik, deren Einführung in der Unterglaskultur durchaus wirtschaftlich sein kann. Vortr. weist zum Schluß darauf hin, daß die durch mineralische Düngung gewonnene Produktion gesundheitlich einwandfrei ist.

S. PETERSEN, Leverkusen: *Fluoreszenzfarbstoffe und ihre technische Anwendung^{27–31}.*

H. MAUSS, Wuppertal-Barmon: *Chemotherapeutica aus der Xantho- und Thioxanthon-Reihe³².*

In basisch alkalierten 1-Aminoxanthonen und -thioxanthonen wurden Chemotherapeutica aufgefunden, die bei der Schistosoma mansoni-Infektion der weißen Maus wirksam sind. Es wird gezeigt, daß als wesentliches Merkmal eine Methyl-Gruppe in p-Stellung zum basischen Rest, dem Diäthylaminoäthylamino-Rest, unerlässlich ist. Man erhält so das 1-Diäthylaminoäthylamino-4-methyl-xanthon, die erste wirksame Verbindung der Miracil-Reihe, das Miracil A. Durch Substitution, Reduktion und durch Übergang in die Thioxanthon-Reihe wird die Reihe der bei der experimentellen Darmbilharziose wirksamen Verbindungen entwickelt und im Miracil D, dem 1-Diäthylaminoäthylamino-4-methyl-thioxanthon, das bisher wirksamste Präparat festgestellt. Die chemotherapeutische Bearbeitung wurde von den Herren Prof. Kikuth und Dr. Gönnert in Elberfeld durchgeführt. Gegenüber den parenteral

^{27–31} Vgl. den Aufsatz; dieses Heft dieser Ztschr. S. 17.

³² Vgl. Chem. Ber. 81, 19 [1948].

zuwendenden Bilharziose-Heilmitteln Brechweinstein, Fuadin und Emetin, wird die orale Darreichung und damit die Möglichkeit zur Massenbehandlung hervorgehoben. Engische und ägyptische Forscher bestätigten die im Experiment festgestellte Wirksamkeit an bilharziose-kranken Menschen.

O. HOFFMANN-OSTENHOF, Wien: *Eine der alkalischen Nierenphosphatase analogen Phosphomonoesterase aus Hefe.*

Der Nachweis auf histochemischem Wege und die Isolierung einer Hefephosphatase mit alkalischem Wirkungsmaximum wurde gleichzeitig unabhängig voneinander von Nickerson, Krugelis und Andresen in Kopenhagen und im Laboratorium des Vortr. in Wien durchgeführt.

Es handelt sich um ein ausgesprochenes Desmoferment, das erst nach langer mehrfacher Autolyse aus den Zellen der Oberhefe freigelegt wird. Unterhefe scheint das Enzym nicht zu enthalten. Der Rohextrakt kann durch aufeinander folgende Anwendung von Dialyse, Konzentrierung im Vakuum, Auffällung und Adsorption gereinigt und auf etwa 100fache Wirksamkeit gebracht werden. Das Enzym zeigt eine starke Spaltwirkung gegenüber Phenolphthaleinphosphat bei pH 9,2, gegenüber Phenolphosphat (Optimum pH = 8,9) und β -Glycerophosphat (pH = 8,8), wohingegen α -Glycerophosphat und Hexosediphosphat weniger stark hydrolysiert werden. Die Rohextrakte scheinen mit einer Pyrophosphatase (pH-Optimum 7,6) verunreinigt zu sein, die wohl mit dem von Bailey und Webb 1944 beschriebenen Ferment identisch ist. In den gereinigten Präparaten ist eine Wirkung auf Pyrophosphat kaum mehr nachzuweisen.

Das dialysierte und das undialysierte Enzym kann durch Mg²⁺-Ionen in einem engen Konzentrationsbereich aktiviert werden; Zn²⁺-Ionen aktivieren in einem weiteren Bereich die Dialysate, haben aber eine hemmende Wirkung auf das undialysierte Ferment. NaCN und Cysteinchlorhydrat sind starke Inhibitoren der Enzymwirkung.

Das Ferment ist sehr eng mit einer papain-artigen Proteinase mit dem Wirkungsmaximum pH = 5,0 assoziiert. Bei der Konzentrierung steigt sich die Wirksamkeit beider Enzyme parallel. Es wird die Möglichkeit der Existenz eines Proteins mit zwei enzymatischen Wirkgruppen diskutiert.

E. TERRES, Karlsruhe: *Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln.*

Mit Binodalkurven in Dreieckskoordination der isothermen Extraktion eines Versuchsöles mit mehreren Lösungsmitteln wurden die wesentlichen Begriffe der mehrstufigen Gegenstromextraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln nach dem Vorbilde von Hunter und Nash entwickelt. Aus solchen Binodalkurven lassen sich für ein bestimmtes Ausgangsöl ableiten: Dichten des besten Raffinats und Extraks bei der betreffenden Temperatur, Zusammensetzung der Lösungen, erforderliche Anzahl theoretischer Stufen bei Mehrstuifenextraktion und die Dichten, Zusammensetzung der Lösungen von Raffinat und Extrakt in je einer einzelnen Stufe, erforderliche Gesamtmenge selektiven Lösungsmittels zur Durchführung dieser mehrstufigen Extraktion und die Ausbeuten an bestem Raffinat und konzentriertstem Extrakt. Ferner lassen sich bei Aufnahme mehrerer Binodalkurven bei verschiedenen Temperaturen auch Rückschlüsse auf die Anwendung eines Temperaturgradienten bei der Selektivextraktion ziehen.

Binodalkurven geben jedoch nur ungenügend Aufschluß über vergleichbare Extraktionen desselben Versuchsöles mit verschiedenen selektiven Lösungsmitteln und über den Einfluß der ExtraktionsTemperatur. Sie geben auch keinen Aufschluß über die Zusammensetzung des betreffenden Versuchsöles in Bezug auf Bestandteile des höchsten Viskositätsindex der Raffinate und über das bestenfalls unter besonderen Bedingungen gewinnbare Raffinat höchsten Viskositätsindex.

Diese Angaben lassen sich aus dem aus neuen Erkenntnissen aufgestellten Strahlendiagramm der mehrstufigen Gegenstromextraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln gewinnen, die auch eindeutig die Bedeutung der Extraktion mit Temperaturgradienten zeigen. Die experimentelle Grundlage für dieses Strahlendiagramm sind isotherme Gegenstromextraktionen, ausgeführt mit demselben Ausgangsöl mit verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen isothermen Temperaturen. Trägt man auf den Koordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems eine additive Eigenschaft (Dichte, Molekulargewicht usw.) der sich entsprechenden Raffinate und Extrakte jeder Stufe auf und verbindet die erhaltenen Punkte, so erhält man für den Gesamtextraktionsvorgang eine gerade Linie. Diese bei verschiedenen Extraktionsbedingungen erhaltenen Grade unterscheiden sich untereinander durch verschiedene Neigungswinkel, und ihre Verlängerungen scheiden sich in einem gemeinsamen Punkt. Dieser gemeinsame Schnittpunkt stellt das beste Raffinat dar, das in dem betreffenden Versuchsöl enthalten ist und das mit jedem selektiven Lösungsmittel errichtet werden könnte, wenn es durch Extraktion experimentell möglich wäre, diesen Punkt zu verwirklichen. Diese Isothermstrahlen für verschiedene Lösungsmittel geben ohne weiteres eine Klassifizierung dieser Lösungsmittel für das betreffende Öl.

Die Eintragung von Extraktionen mit Temperaturgradienten desselben Ausgangsöls in das Strahlendiagramm der isothermen Mehrstuifenextraktion ermöglicht es, das Diagrammfeld in Temperaturstrahlen des zum Temperaturgradienten benutzten selektiven Lösungsmittels zu teilen, woraus sich der Temperaturkoeffizient der Extraktion mit diesem Lösungsmittel ergibt.

Weiter läßt sich aus einem solchen Strahlendiagramm ablesen, daß die Anwendung eines Temperaturgradienten nichts anderes ist als die experimentelle Verlängerung der niedrigsten Isotherme in das Gebiet von Raffinaten niedrigerer Dichte und daß die Anwendung eines Temperaturgradienten darin besteht, eine weitmöglichste Fraktionierung der Extrakte durchzuführen derart, daß Raffinatbestandteile nicht oder nur in sehr geringem Maße auf die Extraktseite durchgelassen werden. Die erfolgreiche Anwendung eines Temperaturgradienten erfordert bedeutend größere Mengen an selektiven Lösungsmitteln als die isotherme Mehrstuifenextraktion.

Die Aufteilung eines Isothermstrahles in möglichst viele theoretische Stufen (= Differenziale), beginnend mit dem gemeinsamen Schnittpunkt, gestattet das Ausgangsöl rechnerisch in ebensovielen Fraktionen verschiedener Dichte oder Molekulargewichte oder Viskositätsdichte-Konstanten in Prozentsätzen des Ausgangsöles zu zerlegen. Kennt man weiter durch Experiment die Beziehung der zur Aufstellung des Strahlendiagramms benutzten additiven Eigenschaft zu einer anderen kennzeichnenden Eigenschaft des Öles bzw. der Raffinate — wie z. B. Viskositätsindex — so läßt sich auch die prozentuale Aufteilung des Versuchsöles in Bezug auf diese kennzeichnende Eigenschaft in Form einer Treppenkurve ermitteln. Hierzu sind nur zwei isotherme Gegenstromextraktionen des Versuchsöles mit ein und demselben Lösungsmittel oder mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln erforderlich, aus denen sich der gemeinsame Schnittpunkt der Isothermstrahlen und damit das beste in dem betreffenden Versuchsöl enthaltene Raffinat ergibt.

Interessant ist, daß die Auftragung in einem rechtwinkligen Koordinatensystem aller Extrakte plus des Raffinats des Schnittpunktes (= 100% des Ausgangsöles) der einzelnen theoretischen Stufen gegen die Dichte oder eine andere additive Eigenschaft des betreffenden Extraktes bei isothermer Extraktion eine gleichseitige Hyperbel und bei Extraktion mit Temperaturgradienten eine Doppelhyperbel ergibt. Es wurde gezeigt, daß diese Doppelhyperbel dadurch entsteht, daß von dem jeder Temperaturstufe zugehörigen Isothermstrahl nur der eine Punkt verwirklicht ist, der dieser Stufe entspricht; die Verbindung dieser Einzelpunkte gibt die Doppelhyperbel.

Aus der Auswertung einer großen Zahl von Mehrstufenextraktionen langer Dauer desselben Ausgangsöles mit verschiedenen Lösungsmitteln mit und ohne Anwendung von Temperaturgradienten wurde die Bedeutung der Stufenanzahl auf die Ausbeute an bestem Raffinat übersichtlich abgeleitet und ebenso wurde der Einfluß der Lösungsmittelmenge bei Anwendung von Temperaturgradienten auf Ausbeute und Qualität der Raffinate an Hand der kurvenmäßigen Darstellung der Ergebnisse von Dauerversuchen gezeigt.

Das Strahlendiagramm zeigt neue Wege zur Untersuchung und Bewertung von Mineralölen, welche die gegenwärtigen Untersuchungsmethoden in vielen Beziehungen übertreffen und bisher unmögliche Einblicke in die Zusammensetzung von Ölen vermitteln.

Auf anderen Wegen läßt sich heute auch der durch Extraktion nicht realisierbare Teil der Isothermstrahlen experimentell verwirklichen und der gemeinsame Schnittpunkt erreichen; damit läßt sich dieses höchstwertigste Raffinat eines Öles gewinnen und der strukturellen Aufklärung zugänglich machen. Diese Untersuchungen sind in Arbeit.

L. UBBELOHDE, Düsseldorf: Über „Tragfähigkeit“ der Schmieröle.

Für den Reibungswiderstand im geschmierten Maschinenelementen kommt neben der sehr unterschiedlichen, aber genau meßbaren Viskosität eine andere, „Schlußfrigkeit“ usw. genannte, Eigenschaft der Öle in Betracht, an der Oberfläche der Maschinenteile eine dünne Adsorptionschicht zu bilden, deren Wirken nicht genau bekannt und vor allen Dingen bisher auch nicht direkt meßbar war.

Während bei niedrigen Achsdrucken und/oder schneller Verschiebung infolge hydrodynamischer Drucksteigerung relativ dicke Flüssigkeitsschichten zwischen den reibenden Flächen aufrechterhalten bleiben und deshalb viskosimetrisch meßbare Flüssigkeitseigenschaften der Öle den Schmierzorgang beherrschen, wird bei steigendem Druck und/oder sinkender Geschwindigkeit (also in dem Gebiet der Grenzschmierung) der Abstand der reibenden Flächen voneinander so klein, daß der Achsdruck mehr und mehr von den adsorbierten Ölenschichten und, wenn die Bewegung ganz aufhört, allein von ihnen getragen werden muß.

Es war also wichtig, die „Tragfähigkeit“ der Adsorptionsschichten zu messen. Zu diesem Zwecke hat der Vortr. unter Mitwirkung von H. Neumann und Brigitte de Jong die Druck-Dicke-Funktion zwischen zwei gegenüberliegenden ebenen Glasplatten bestimmt. Die Platten von feinster optischer Politur wurden zunächst „angesprengt“ und lagen dann so dicht aufeinander, daß kein Öl zwischen sie eindrang. Das trat erst ein, wenn die Platten durch ungleichmäßige Erwärmung wieder voneinander gelöst wurden, wonach Öl in großem Überschuß von selbst zwischen die Platten eindrang und die obere Platte anhob. Nach einiger Wartezeit wurde dann der Plattsatz bei gleichbleibender Temperatur in einem besonders konstruierten Belastungsapparat so lange unter konstantem Druck gehalten, bis sich das Druck-Dicke-Gleichgewicht eingestellt hatte. Die Dicke dieses Plattsatzes wurde sodann mit seiner vorher in angesprengtem Zustand, also ohne Ölzwischenlage, gemessenen Dicke verglichen und daraus die Dicke der Ölsschicht gewonnen, wobei außer Rechnung blieb, daß auch angesprengte Platten wohl nicht ganz ohne Abstand voneinander sein dürfen.

Gemessen wurde optisch mit einem für diesen Zweck konstruierten Interferenz-Komparator, der Dicke-Änderungen von $1 \cdot 10^{-4}$ mm ablesen und $1 \cdot 10^{-6}$ mm zu schätzen erlaubt, bezüglich dessen Konstruktion aber aus Raumangel auf die Hauptveröffentlichung verwiesen werden muß.

Druck-Dicke-Gleichgewichte wurden nacheinander bei 7 Druckstufen zwischen 0,3 und 8 Atm. bestimmt und ergaben sinnvolle Kurven: Die Dicke der Ölsschicht nimmt mit steigendem Druck ab; sie beträgt bei niedrigen Drucken etwa 2μ , bei etwa 4 Atm. nur noch einige Zehntel μ und wird bei weiterer Drucksteigerung nur noch wenig kleiner. Die 30 untersuchten Öle zeigten alle grundsätzlich gleichen Verlauf, aber die Schichtdicken waren bei den verschiedenen Ölen sehr verschieden stark: Bei einem Druck von 4 Atm. zeigte z. B. ein Öl eine Schichtdicke von $0,11 \mu$, ein anderes aber $0,3 \mu$. Das ist in Anbetracht der Tatsache, daß die Intensität der die Adsorption bewirkenden Kraftfelder in viel höherem Maße als die Entfernung von der festen Wand abnimmt, ein Zeichen dafür, daß die Fähigkeit, druckfeste Adsorptionschichten zu bilden, bei verschiedenen Ölen außerordentlich verschieden ist.

Daß es pennsylvanische Öle waren, die unter den 30 untersuchten Ölen die bei weitem dicksten Schichten bildeten, erklärt die bekannte überragend gute Wirkung pennsylvanischer Öle im Gebiet der Grenzschmierung und ist zugleich

ein Beweis für die Anwendbarkeit des beschriebenen Bestimmungsverfahrens.

Die Dicke der tragfähigen Schichten geht in keiner Weise symbiotisch mit anderen Ölkonstanten, auch nicht mit der Viscosität. Somit liegt eine neue unabhängige, in absolutem Maße bestimmbare Ölkonstante vor die für das geführte Gebiet der Grenzschmierung und die Anlaßphase ebenso ausschlaggebend sein dürfte, wie die Viscosität für das Gebiet der Vollschmierung.

Die im Jahre 1938 gewaltsam unterbrochene Arbeit wird fortgesetzt.

H. KOCH und H. van RAAY, Mülheim/Ruhr: Über einheitliche verzweigte Hexene und ihre Isomerisierungsgleichgewichte.

Die Dehydratisierung von Hexanolen über die entsprechenden Chloride läßt sich bei bestimmter Struktur (z. B. Verzweigung in α -Stellung zum Hydroxyl) auch unter Anwendung schonender Methoden nicht ohne Umlagerungsreaktionen durchführen. Als wichtigste Modellsubstanz diente 2-Methyl-pentanol-4. Durch wasserfreies Zinkchlorid und gasförmigen Chlorwasserstoff wurde unter Isomerisierung ein etwa äquimolares Gemisch von 2-Chlor-2-methyl-pentan und 4-Chlor-2-methyl-pentan erhalten, das bei der Chlorwasserstoff-Abspaltung ein Gemisch sämtlicher 2-Methylpentane lieferte. Thionylchlorid in Pyridin bei 90° sowie Phosphorpentachlorid in Tetraethylkohlenstoff in der Kälte ergaben dagegen einheitliches 4-Chlor-2-methylpentan; im letzteren Falle wurden außerdem ca. 30% des Hexanols direkt in ein Gemisch von 4-Methyl-penten-1 und 4-Methyl-penten-2 verwandelt. Aus dem 4-Chlor-2-methyl-pentan entstanden mit methanolischer Kalilauge im Autoklaven bei 170° glatt 4-Methyl-penten-1 und -2 in etwa gleichem Mengenverhältnis.

Präparativ sehr leistungsfähig ist die Pyrolyse der Stearinäureester verschiedener Hexanole. Auf die Herstellung der Stearinäureester mittels Stearylchlorid konnte verzichtet werden, da sich die direkte azeotropische Veresterung mit Stearinäure und die anschließende Esterpyrolyse in einem Arbeitsgang durchführen ließen.

Aus 2-Methyl-pentanol-4, 2-Methyl-pentanol-3, 3-und 4-Methyl-pentanol-1 wurden glatt ohne Umlagerung des C-Skelettes in etwa 90%iger Ausbeute die betreffenden verzweigten Hexene erhalten, im Falle des 2-Äthyl-butanol-1 trat geringfügige Doppelbindungsverschiebung zum 3-Methyl-penten-2 ein. Das doppelt verzweigte 3,3-Dimethyl-butanol-2 erwies sich als wesentlich empfindlicher. Bei der Esterpyrolyse entstand nicht nur 3,3-Dimethylbuten-1, sondern auch insgesamt ca. 20% 2,3-Dimethyl-but-1 und -2. Die Xanthogenat-Methode von Tschugaeff führte auch in diesem Falle zum reinen 3-Dimethyl-but-1.

Die katalytische Dehydratisierung von Hexanolen über oxydischen Kontaktten war für die Herstellung einheitlicher Hexene oder wenigstens durch Feinfractionierung trennbarer Hexengemische nicht brauchbar. 2-Methyl-pentanol-4 lieferte über einem mit wenig Aluminiumsulfat aktivierten Al_2O_3 -Kontakt bei ca. 300° außer 4-Methyl-penten-1 und -2 auch noch 2-Methyl-penten-2 und sogar etwas 3-Methyl-penten-2. Aus 3,3-Dimethyl-butanol-2 wurde unter den gleichen Bedingungen direkt das Gleichgewichtsgemisch der drei Dimethylbutene erhalten.

Die Dehydratisierung tert. Hexanole durch 0,1 % elem. Jod ließ sich im Falle des 2-Methyl-pentanol-2 und 3-Methyl-pentanol-3 recht gut zur Gewinnung der entsprechenden tert. Olefine verwenden.

Zur präparativen Trennung der Hexen-Gemische (2- oder 3-Stoffgemische) wurden zwei hochwirksame Fraktionierkolonnen konstruiert, und zwar eine Drahtnetzspiral-Kolonne mit einer max. Wirksamkeit von 75 theoretischen Böden, sowie eine Drehbandkolonne mit einem Spezial-Spiral-Drehband mit einer max. Trennleistung von 55 theor. Böden. Letztere diente wegen ihres geringen Betriebsinhaltes vor allem zur Aufspaltung der Zwischenfraktionen.

Von den gewonnenen reinen verzweigten Hexenen wurden die phys. Daten bestimmt und in guter Übereinstimmung mit den Daten des American Petroleum Institute Research Project 44 gefunden. Die Konfigurationszuordnung für cis- und trans-4-Methyl-penten-2 wurde durch Raman-Aufnahmen von Herrn Prof. Coubecu, Göttingen, ermöglicht.

Mit den verschiedenen reinen Hexenisomeren wurden zwei Reihen von Isomerisierungsversuchen durchgeführt. Erstens über einem Kobalt-Benzinsynthese-Kontakt im allgemeinen im Autoklaven bei ca. 10 Atm., zweitens mit einem Aluminiumoxyd-Aluminiumsulfat-Katalysator in einer Kreislaufapparatur unter Normaldruck.

Am Beispiel des Dimethyl-butene wurde der Beweis erbracht, daß der Kobalt-Kontakt bei ca. 200° keine Änderung des Kohlenstoff-Skeletts herbeiführt. 2,3-Dimethyl-but-1 und -2 wurden leicht miteinander ins Gleichgewicht gesetzt (74% 2,3-Dimethyl-but-2 bei 190°), während 3,3-Dimethyl-but-1 weder aus den beiden anderen Hexenen gebildet noch in diese überführt wurde. Dagegen stellte sich über dem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Kontakt bei ca. 300° das Gleichgewicht aller drei Dimethylbutene ein.

Die Einstellung eines Gleichgewichtes der 2-Methyl-pentene gelang nicht, da über dem Kobalt-Kontakt infolge Verbrauchs des am Kontakt chemisorbierten Wasserstoffs die Isomerisierung vorzeitig zum Stillstand kam, während der Al_2O_3 -Kontakt eine Methylgruppen-Wanderung in die 3-Stellung bewirkte.

Das Gleichgewicht sämtlicher Methyl-pentene wurde dann über dem Al_2O_3 -Kontakt bei $180-200^\circ$ von 5 verschiedenen Isomeren, nämlich 4-Methyl-penten-1, 4-Methyl-penten-2, 2-Methyl-penten-1 und 2-Methyl-penten-2, sowie vom 2-Äthyl-but-1 ausgehend mit zufriedenstellender Genauigkeit eingestellt. Es ist ganz überwiegend aus den drei β -Olefinen 4-Methyl-penten-2 ($25 \pm 10\%$), 2-Methyl-penten-2 ($45 \pm 10\%$) und 3-Methyl-penten-2 ($30 \pm 10\%$) zusammengesetzt; die übrigen Methyl-pentene machen zusammen nur einige Prozent aus. Der Vergleich der aus den thermodynamischen Daten des API-Projects 44 berechneten Werte mit diesen exp. Werten ergab eine brauchbare Übereinstimmung.

Im Anschluß an diese Versuchsreihe wurde der Zusammenhang des über einem Al_2O_3 -Kontakt verminderter Aktivität gefundenen Teilgleichgewichts zwischen 2-Methyl-penten-1 und -2 (82% des letzteren) mit den vorhergekommenen Ergebnissen diskutiert.

GEORG R. SCHULTZE, G. KÖNIG und A. MELKONIAN: *Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Dicyclopentadien in gasförmiger, flüssiger und verdünntflüssiger Phase²³⁸)* (vorgetr. von Gg. R. Schultze, Gr.-Burgwedel b. Hannover):

a) **Gashäuse:** Hin- und Rückreaktion sowie Gleichgewichtslage der Umsetzung $2 \text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons (\text{C}_5\text{H}_6)_2$ wurden manometrisch im Druckgebiet von 180 bis 510 mm Hg zwischen 132 und 182° untersucht. Nach exakt integrierten Formeln ergab sich für die Bildung eine bimolekulare Reaktion 2. Ordnung und für den Zerfall ein monomolekularer Ablauf nach der 1. Ordnung. Bei Berücksichtigung der Gegenreaktionen sind die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten von Anfang an bis in die unmittelbare Nähe des Gleichgewichts von guter Konstanz, — ein in der Chemie der Kohlenwasserstoffe seltener Fall. Dementsprechend ergibt die Differenz der Aktivierungsenergien für die Hin- und Rückreaktion die Wärmetönung der Umsetzung, und der Quotient der kinetisch bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten stimmt mit den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten überein. Der Stoßfaktor der Arrhenius-Gleichung, der für die Zerfallsreaktion normal ist, bleibt bei der Bildungsreaktion um 10^6 Einheiten hinter dem nach der statistischen Gasttheorie erwarteten Wert zurück. Die weittragenden Schlüsse Baur's und Fraters³³⁾, die sogar die Gültigkeit des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik in Frage stellen, erweisen sich — jedenfalls im vorliegenden Falle — als unzutreffend.

b) Reine flüssige Phase: Die Bildung des $(C_5H_6)_2$ wurde refraktometrisch zwischen 25 und 90° untersucht. Das starke Ansteigen der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion 2. Ordnung konnte durch rechnerische Berücksichtigung der Autokatalyse des während der Reaktion entstehenden Dicyclopentadiens im gesamten Umsetzungsbereich bestätigt werden. Die Autokatalyse verläuft über einen Dreierstoß-Mechanismus³⁴⁾, dessen Schema mit der mathematischen Formulierung des gemessenen Reaktionsablaufs in Einklang steht.

c) Verdünnte flüssige Phase: Die 13 untersuchten Lösungsmittel gliedern sich entsprechend ihrer Wirkungsweise in drei Gruppen, nämlich beschleunigende, verlangsamende und indirekte Lösungsmittel. Die Aktionskonstanten und die Aktivierungswärmen liegen, wie nach der Theorie zu erwarten ist, in der Größenordnung der reinen flüssigen Phase.

H. KÖLBEL und P. ACKERMANN, Homberg: *CO-Hydrierung im flüssigen Medium.*

Die Nachteile der Synthese in der Gasphase, wie lokale Überhitzung des Kontaktes, Methan-Bildung, Kohlenstoff-Abscheidung, Ofenverstopfung, ungleichmäßige Ausnutzung der Kontaktmasse, nicht ausreichende Kühlung, umständliche Füllung und Entleerung des Ofens und Beschränkung der Ofenkapazität, können durch das Arbeiten mit im flüssigen Medium suspendierten Katalysatoren restlos beseitigt werden. Das Verfahren, das hauptsächlich an Eisenkatalysatoren studiert und bis zur technischen Reife entwickelt wurde, liefert durch vollkommene Unterdrückung der Methan-Bildung höhere Ausbeuten als die Synthese in der Gasphase und zwar bis zu 175 g Kohlenwasserstoffe je m³ CO + H₂.

Am Eisenkontakt entsteht als primäres Reaktionsprodukt wie beim Kobalt-Kontakt Wasser, das mit dem Kohlenoxyd des Synthesegases zu CO_2 und H_2 konvertiert wird. Es ist möglich, die CO-Hydrierung am Eisenkontakt fast ausschließlich über Wasser und am Kobalt-Kontakt vollständig über Kohlensäure zu leiten. Durch Anpassung der Betriebsbedingungen ist es daher möglich, sowohl kohlenoxyd-reiche Gase als auch Wassergas und wasserstoffreiche Gase umzusetzen.

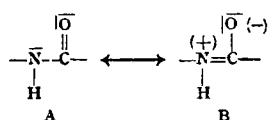
Es wird erstmalig dargelegt, daß bei der Kohlenoxydhydrierung eine Vergrößerung der Kettenlänge ungesättigter und gesättigter Paraffinkohlenwasserstoffe möglich ist. Beim Arbeiten im flüssigen Medium können Paraffinkohlenwasserstoffe bis zu 72% zu festen Paraffinen aufgebaut werden, so daß bei Verbrauch von $1\text{ m}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$, 152 g Paraffin über 320° siedend erhalten werden, von denen 95 g durch CO-Hydrierung und 57 g durch Kettenverlängerung gebildet werden.

Freitag Nachmittag:

F. ARNDT, Istanbul: Strukturprobleme der heterocyclischen Oxo-Verbindungen²⁰⁸⁾

Eine Gruppe $\text{CH}_2\text{-CO}$ kann nur dann Mitglied eines aromatischen Ringes werden, wenn sie zuvor enolisiert, da andernfalls das CH_2 keine π -Elektronen besitzt. Nach der klassischen Theorie galt das Entsprechende auch für die Carbonamid-Gruppe NH-CO ; diese müste in die Lactimform N=C-OH übergehen, um die für den aromatischen Zustand als erforderlich angesehenen Ring-„Doppelbindungen“ zu erzeugen. Daher wurden derartige cyclische Carbonamide meistens als Hydroxyl-Verbindungen formuliert, z. B. Harnsäure als Trioxypurin.

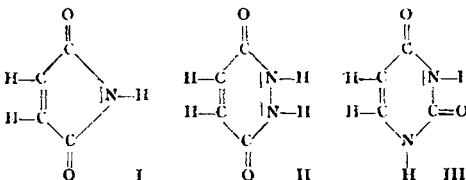
Nach der heutigen elektronischen Theorie besitzt die Gruppe NH-CO am Stickstoff ein einsames Elektronenpaar und ist daher mesomer zwischen A und B:



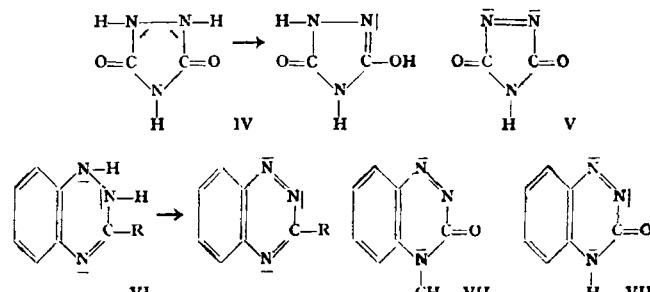
Sie kann daher an einer aromatischen Mesomerie von 3π -Elektronenpaaren auch in der Lactamform teilnehmen, d. h. ohne daß das Proton seinen Sitz am N verläßt. Folgende Beispiele bestätigen die Theorie:

Im Gegensatz zu dem acyclischen Malondiamid ist die Malonyl-Gruppe in der Barbitursäure enolisiert und wird von Diazomethan am O methyliert (*H. Biltz*), aber die beiden Carbonamid-Gruppen werden ausschließlich am N

methyliert, lactimisieren also nicht; der durch die Enolisierung des Malonyls angezeigte aromatische Zustand kommt also unter Mitwirkung der zwitterionischen Grenzformel B zustande.



Maleinimid (I) addiert Diazomethan momentan an der C=C Doppelbindung unter Bildung eines Pyrazolin-Ringes; dies Verhalten ist für echte olefinische Doppelbindungen charakteristisch. Maleinimid enthält im Ringe nur 2 π -Elektronenpaare, ist also ein chinoides System, das auch in der hypothetischen Lactimform nicht aromatisch wäre. Tatsächlich methyliert weiteres Diazomethan nur am Stickstoff. Maleinhydrazid (II) dagegen addiert kein Diazomethan, ebensowenig Uracil (III); hier sind die formalen C=C Doppelbindungen fiktiv (Grenzformel) und in der aromatischen Mesomerie von 3 π -Elektronenpaaren aufgegangen. Trotzdem wird Uracil und sein Benzodrivat nur an den N methyliert, lactimisiert also nicht; im Maleinhydrazid wird die eine Hälfte der Dicarbon-hydrazid-Gruppe CO-NH-NH-CO sofort am Sauerstoff, die andere Hälfte langsamer am Stickstoff methyliert; es lactimiert also nur ihre eine Hälfte. Dies ist auch bei acyclischen Diarylhydrazinen wie Dibenzoyl-hydrazin der Fall und erklärt sich daraus, daß hier zwei Grenzformeln B mit ihren positiven Polen direkt benachbart sind, wodurch eines der beiden Protonen an den Sauerstoff getrieben wird. Im Hydrazo-dicarbonamid bleibt diese Erscheinung aus, da hier die Carbonamid-Mesomerie nach den endständigen N-Atomen ausweichen kann; im Ursazol (IV) dagegen tritt sie wieder auf, da hier eine cyclische Mesomerie von drei π -Elektronenpaaren, d. h. eine aromatische Mesomerie auftritt, welche allgemein die Rolle der zwitterionischen Grenzformeln verstärkt.



Die farbigen Azo-Verbindungen von Azolen, z. B. (V), sind unbeständig und suchen im Hydrazo-Verbindungen überzugehen, da letztere 3 π -Elektronenpaare im Ring enthalten, die Azo-Verbindungen nur zwei. Umgekehrt oxydieren sich Dihydro-benzotriazine (VI) sofort zu den gelben Azo-Verbindungen: hier enthält der Ring der Hydrazo-Verbindung 4 π -Elektronenpaare, also eines zu viel, und sucht daher zwei Elektronen, zusammen mit den zwei Protonen der Hydrazo-Gruppe, abzugeben. Hier ist also der Azo-Ring der aromatische. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch für die cyclischen Azo-Verbindung (VII); diese ist also aromatisch, obwohl wegen d³-Substitution am N eine Lactamisierung grundsätzlich ausgeschlossen ist.

Eine endständige Gruppe CO-NH_2 lactamisiert nicht, eine Gruppe CO-NH-CO auch dann nicht, wenn sie Mitglied eines aromatischen Ringes ist. Die Gruppe C-NH-CO liegt im Krystallgitter in der Lactamform vor, die jedoch bei aromatisierbaren Systemen nach der Grenzformel B verschoben ist, mit zwischenmolekularen H-Brücken zwischen den O- und N-Polen. Beim Lösen des Gitters tritt hier manchmal Übertritt des H an den Sauerstoff, d. h. Lactamisierung, ein, z. B. beim Fünfring der Harnsäure, bei α -Pyridonen und der Verbindung (VIII).

H. BROCKMANN, Göttingen: Chromatographische Adsorption an fluoreszierenden Adsoorbentien.

ressierenden Adsorventien.
Das vom Vortr. entwickelte Verfahren zur Trennung farbloser Verbindungen durch chromatographische Adsorption an fluoreszierenden Adsorbentien²⁵ wurde mit gutem Erfolg bei einer größeren Zahl von Verbindungen angewandt. Die Chromatogrammzonen werden im UV-Licht als dunkle Ringe auf hellem Untergrunde sichtbar. Dieser Effekt kommt in der Hauptsache dadurch zu stande, daß die dicht an der Oberfläche der Säule liegenden Partikeln des Adsorbens als Lichtfilter wirken, die einen Teil des in die Säule eindringenden Lichtes absorbieren und dadurch die Fluoreszenzregung an den tiefer in der Säule liegenden Teilchen verhindern. Der Beweis ließ sich dadurch erbringen, daß die Zonen auch dann sichtbar werden, wenn man dem Adsorbens eine kleine Menge einer Leuchtfarbe zusetzt, die selber nicht adsorbiert. So ist es möglich, aus jedem beliebigen Adsorbens eine fluoreszierende Adsorptionsäule herzustellen.

Eine Anordnung, mit der sich die Lichtfilterwirkung der mit adsorbierten Substanz beladenen Teilchen besonders schön demonstrieren läßt, erhält man, wenn man in das Chromatogrammrohr zentrisch ein mit Leuchtfarbe gefülltes Rohr so einsetzt, daß das Chromatogrammrohr das Leuchtröhr als Mantel umgibt. Füllt man den Zwischenraum zwischen beiden Rohren mit Adsorbens, so erhält man eine mantelförmige Adsorptionssäule, an der sich im UV-Licht die Zonen sehr deutlich erkennen lassen.

Bei manchen Verbindungen werden die Zonen dadurch sichtbar, daß die adsorbierte Substanz mit dem fluoreszierenden Farbstoff chemisch unter Fluoreszenzlösung reagiert. Das ist immer dann der Fall, wenn die Zonen

Vgl. Flat Report Nr. 1137-1139

²²) Helv. Chim. Acta 24, 768, 782 [1941].

²³) Helv. Chim. Acta 24, 768, 782 [1941].
²⁴) Vgl. A. Wassermann, J. chem. Soc. [London] 1942, 618.

einer Verbindung an einem Adsorbens, das mit fluoreszierender Substanz angefärbt ist, sichtbar, an einem mit Leuchtfarbe gemischten Adsorbens dagegen unsichtbar sind.

Durch chromatographischen Vergleich von 11 Stilben-Derivaten mit verschiedenen p-ständigen funktionellen Gruppen wurden diese Gruppen nach abnehmender Adsorptionsaffinität geordnet. Wegen der kurzweligen Absorption der Verbindungen wurde als Lichtquelle eine Quecksilberlampe verwendet, der ein Chlorfilter mit Fenstern aus Schottchem UG 5-Glas vorgeschaltet war, das nur Wellenlängen um 250 m μ durchläßt. Mit nur ganz geringfügigen Abweichungen wurde die gleiche Adsorptionsrangordnung der funktionellen Gruppen für analog gebaute farbige Azobenzol-Derivate ermittelt. Auch bei Wechsel des Adsorbens oder des Lösungsmittels bleibt die Reihe im wesentlichen die gleiche.

Die bisher vorliegenden Beobachtungen sprechen dafür, daß sich die Adsorptionsaffinität einer Verbindung annähernd additiv aus der Adsorptionsaffinität des Grundgerüsts und denjenigen der funktionellen Gruppen zusammensetzt, so daß sich in vielen Fällen voraussagen läßt, ob ein gegebenes Gemisch leicht oder schwierig chromatographisch trennbar ist. Gemische von Verbindungen mit sehr ähnlicher Adsorptionsaffinität, die unter den gebräuchlichen Bedingungen chromatographisch nicht zerlegbar sind, ließen sich trennen, wenn sehr lange Adsorptionssäulen verwendet wurden, bei denen durch Überdruck eine ausreichende Durchlaufgeschwindigkeit des Lösungsmittels erreicht wurde.

K. ZIEGLER und H. WILMS, Mülheim/Ruhr: Stereoisomerie achtgliedriger Cyclooctene.

Es wird über zwei cis-trans-isomere Cyclooctene berichtet, die sich sehr charakteristisch unterscheiden, desgl. über zwei voneinander grundverschiedene Cyclooctadiene-(1,5), von denen das eine unzweifelhaft die cis-cis-Form, das andere vielleicht das trans-trans-Isomere ist. Auch eine Verschiedenheit von der Art der Disalicylid-Isomerie kann in Betracht gezogen werden³⁸⁾.

A. SKITA, Hannover: Über stereomere Aminoalkohole vom Typ des Ephedrins.

Ephedrin und ψ -Ephedrin sind das einzige stereomere Paar vom Typ dieser Aminoalkohole, welches konfigurativer bekannt ist. Bei den 1,2-Diphenylamino-(2)-athanolen-(1) kann nun die Frage entschieden werden, ob der normalen oder der iso-Reihe die Konfiguration des Ephedrins oder des ψ -Ephedrins zukommt. Eine endgültige Entscheidung konnte durch die bisherigen Arbeiten nicht getroffen werden wegen der Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung. Wir haben daher die optisch aktiven Diphenylamino-athanole mit konfigurativer bekannten Substanzen in Verbindung gebracht. Dadurch wurde für beide Asymmetriezentren die Konfiguration ermittelt. Das linksdrehende Diphenylaminoäthanol entspricht in seiner Konfiguration dem linksdrehenden ψ -Ephedrin und das linksdrehende iso-Diphenylamino-äthanol dem linksdrehenden Ephedrin.

Damit ist ein zweites Paar Aminoalkohole vom Typ des Ephedrins in seiner Konfiguration aufgeklärt. Die physiologischen Eigenschaften dieser Substanzen sind als Oberflächenanästhetica charakterisiert, wobei der Iso-Reihe wie bei den Ephedrinen die größere Wirkung zukommt. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Diphenylaminoäthane von den Ephedrinen dadurch, daß die E-Form die größeren optischen Werte hat.

Bei diesen langjährigen Arbeiten, die mit der Doktorarbeit des Herrn Günther Windaus über die Konfiguration der Diphenylaminoäthane einen vorläufigen Abschluß gefunden haben, wurde ich durch eine große Reihe von Mitarbeitern unterstützt, welchen ich auch an dieser Stelle herzlich danke.

M. v. STACKELBERG, Bonn: Systeme mit negativer Grenzflächenspannung.

Bereits 1897 ist von van't Hoff die Vermutung ausgesprochen worden, daß kolloidale Systeme ihre Stabilität einer negativen Grenzflächenspannung verdanken. Diese anfänglich viel diskutierte Auffassung wird heute meist auch für lyophile Systeme abgelehnt, anscheinend, weil es einerseits bisher nicht gelungen war, ein System mit negativer Grenzflächenspannung nachzuweisen (abgesehen von gewaltsafter elektrischer Aufladung) und andererseits, weil die theoretische Schwierigkeit vorliegt, zu erklären, warum die durch eine negative Grenzflächenspannung einsetzende Dispergierung bei kolloidalen Dimensionen halt machen sollte.

Eine negative Grenzflächenspannung läßt sich jedoch an sehr einfachen Systemen nachweisen: Sie liegt z. B. vor bei Paraffinöl mit 10% Ölsäure gegen eine wäßrige Lösung vom pH 12 bis 12,5 (NaOH oder alkalisches Salz). Eine Messung der Grenzflächenspannung (σ) ist natürlich nur möglich, wenn sie positiv ist, hier also unterhalb pH 12 und oberhalb pH 13. Zwischen pH 12 und 13 rinnst das Stalagmometer. Da aber diese beiden messbaren Kurvenäste von beiden Seiten zu den angegebenen Grenzen auf $\sigma = 0$ abfallen, so ergibt eine graphische Verbindung der beiden Kurvenäste für pH 12 bis 13 ein negatives σ (Minimum von der Größenordnung -1 dyn/cm). Der negative Wert von σ in diesem pH-Bereich ergibt sich auch daraus, daß beim Überschichten der beiden Phasen auch ohne jedes Schütteln eine Emulgierung des Öls in der wäßrigen Phase und umgekehrt, d. h. eine Trübung beiderseits der Grenzfläche eintritt. — Die Dispergierung macht hier bei kolloidalen Dimensionen halt, weil die Grenzflächenkonzentration der Ölsäuren mit fortschreitender Dispergierung (Vergrößerung der Grenzfläche) sinkt, wodurch σ ansteigen und schließlich Null werden muß. — Vermindernd auf σ wirkt vor allem die elektrische Ladung der in der Grenzfläche befindlichen Öl-Kureionen.

Es wird daher erneut darauf hingewiesen, daß kolloidale Systeme nicht lediglich „beständig“, sondern thermodynamisch stabil sein können; daß die elektrische Ladung der Micellen (und im isoelektrischen Punkt die Solvat-

hülle) nicht lediglich die Funktion eines „Energieberges“, der die Koagulation durch Abstoßung verhindert, besitzt, sondern daß durch die tangentiale Abstoßung in der Grenzfläche entsprechend der Formel von Rice eine Unterdrückung der natürlichen Grenzflächenspannung und damit eine thermodynamische Stabilisierung zustande kommt.

ULRICH HOFMANN, St. Salvator: Die Oberflächenchemie des Kohlenstoffes.

Altbekannt sind Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs. Mit G. Oehler konnten durch Neutralisation mit alkoholischer KOH bis zu 7,5 mval „Sauere OH-Gruppen“ auf der Oberfläche von 1 g einer geeignet oxidierten Adsorptionskohle nachgewiesen werden, ohne daß durch die Oxydation die Struktur im Inneren der Kohlenstoffkrystalle wesentlich geändert wurde. Dieselbe Menge an OH-Gruppen konnte mit Diazomethan methyliert werden. Dabei betrug der Sauerstoffgehalt der Adsorptionskohle nach Entgasung im Hochvakuum bei 300° 10–20 Prozent. Es scheinen zwei Arten von „Saueren OH-Gruppen“ auf der Oberfläche vorzuliegen. Die eine Art neutralisiert nur alkoholische KOH, nicht aber wässrige KOH. Ihre Kaliumsalze werden in Wasser durch Hydrolyse gespalten. Ihre Methoxyl-Verbindungen sind nicht mit 1 n HCl versifbar. Die andere Art neutralisiert auch wässrige KOH oder NaOH. Ihre Methoxyl-Verbindungen sind verschifbar.

Durch Bedeckung der Oberfläche einer Adsorptionskohle mit „Saueren Oberflächenoxyden bzw. OH-Gruppen“ sinken die Adsorption von Phenol und die katalytische Leistung bei der HBr-Synthese. Für Adsorption und katalytische Leistung ist die reine Oberfläche der Kohlenstoffkrystalle wirksam. Die Gesamtmenge der alkoholische KOH neutralisierenden Gruppen mit rund 7 mval/g entspricht ungefähr der maximal an der Oberfläche adsorbierten Menge Phenol mit rund 7 mmol/g.

Die „Sauerer Oberflächenoxyde“ reagieren beim Überleiten von NH₃ bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Stickstoff-Verbindungen. Der Nachweis der Stickstoff-Verbindungen erfolgte durch Analyse nach Entgasen im Hochvakuum, durch Erniedrigung der Neutralisation von alkoholischer KOH (auf ein Atom N wird eine Molekül KOH weniger neutralisiert), durch Erniedrigung der Methylenblauadsorption und durch Änderung der Benetzungswinkel des Kohlenstoffs (Kohlenstoff mit reiner Oberfläche geht aus Wasser in Benzol, mit „Saueren Oberflächenoxyden“ aus Benzol in Wasser, mit Stickstoff-Verbindungen verteilt er sich zwischen beiden). Bei 110° entstehen wahrscheinlich Ammoniumsalze, bei höheren Temperaturen werden wahrscheinlich OH-Gruppen durch Stickstoff-Verbindungen ersetzt, die Säureamiden ähnlich sind.

Für die HBr-Katalyse scheidet die Wirksamkeit besonderer aktiver Stellen an Ecken, Kanten oder Flächen der Kohlenstoffkrystalle nach Untersuchung mit W. Höper³⁹⁾ an Thermax-Ruß aus. Stickstoff und Sauerstoff-Verbindungen, katalytische Leistung und Adsorptionsvermögen finden also ihren Platz an denselben Außenflächen der Kohlenstoffkrystalle.

Im Graphitoxyd besteht nach G. Ruess und F. Vogl⁴⁰⁾ die Oberfläche praktisch aus Basisflächen, da die Krystallfolien bei rund 20 Å Dicke mehr als 500 Å Durchmesser besitzen.

Die Menge der Oberflächenverbindungen, die Adsorption und die katalytische Leistung erreichen bei diesem Ruß die Werte von Adsorptionskohlen. Danach werden alle diese aktiven Leistungen hier von den Basisflächen der Graphitkrystalle ausgeübt. Zum Vergleich ist interessant, daß auch im Graphitoxyd die Basisflächen saure OH-Gruppen in einer Menge von rund 7 mval/g tragen.

O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: Über die Darstellung und Eigenschaften des Titan(III)-amids.

Nachdem es uns gelungen war, Chrom- und Kobalt(III)-amid durch Umsatz der Hexamminnitrate mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu gewinnen, sollten die (III)-Amide auch der anderen Übergangselemente in entsprechender Weise dargestellt werden. Es wurde versucht, Vanadium(III)-amid durch Umsetzung von K₂V(SCN)₈ mit KNH₂ in fl. NH₃ zu gewinnen. Der hierbei entstehende Niederschlag bestand jedoch hauptsächlich aus der Kalium-Verbindung KV(NH)₂. Die Darstellung von Titan(III)-amid sollte auf die gleiche Weise versucht werden. Da weder Ti(SCN)₈ noch K₂Ti(SCN)₈ bisher bekannt waren, wurde versucht, diese Verbindungen durch Umsatz von Ti₂(SO₄)₃ mit Kaliumrhodanid in flüss. NH₃ zu gewinnen. Das in flüssigem NH₃ unlösliche Sulfat bildet ein ebenfalls unlösliches Hexammoniakat Ti₂(SO₄)₃ · 6 NH₃, das sich mit KSCN in flüssigem NH₃ umsetzt zu Ti(SCN)₈ und K₂Ti(SCN)₈. Letztere Verbindung konnte als Hexammoniakat K₂Ti(SCN)₈ · 6 NH₃ rein isoliert werden. Die violette Lösung dieses Komplexsalzes in flüssigem NH₃ gibt mit KNH₂ schwarzgrünes Titan(III)-amid „Ti(NH₂)₃“ als unlösliches Niederschlag (pyrophor und feuchtigkeitsempfindlich). Das Amid ist amorph wie Cr- und Co(NH₂)₃. Die Hydrolyse führt zu NH₃ und Ti(OH)₃. Mit KNH₂ in flüssigem NH₃ erfolgt eine topochemische Reaktion unter Bildung von KTi(NH₂)₂. Dieses Iminosalz hat die analoge Zusammensetzung wie die oben erwähnte Vanadin-Verbindung. Ti(NH₂)₂ verhält sich also gegenüber KNH₂ analog wie V(NH₂)₃. In der Reaktion mit KNH₂ tritt der saure Charakter der Amide zu Tage. Ti(NH₂)₂ reagiert nicht nur mit dem basenalogen KNH₂, sondern auch mit dem säureanalogen NH₄SCN. Wäre Ti(NH₂)₂ salzartig, so müßte es mit einer Lösung von NH₄SCN in flüssigem NH₃ unter Bildung von Ti(SCN)₈ reagieren, was jedoch nicht der Fall ist. Titan(III)-amid verhält sich hierin ähnlich wie Chrom und Kobalt(III)-amid. Auch diese Amide reagieren mit Ammonosäuren, wie NH₄NO₃, nicht unter Bildung entsprechender Salze. Es entstehen vielmehr röntgenamorphe Additionsprodukte, woraus geschlossen wurde, daß die Amide nicht salzartig, sondern mehr oder weniger hochpolymer sind.

³⁸⁾ U. Hofmann u. W. Höper, Naturwiss. 39, 225 [1944].

³⁹⁾ G. Ruess u. F. Vogl, Mh. Chem. 78, 222 [1948].

Die gleiche Schlußfolgerung ist bezüglich des Titan(III)-amids zu ziehen. Die Ti-Atome sind durch NH_4^+ -Gruppen (N-Brücken) derart miteinander verknüpft, daß jedes Ti-Atom von 6 N-Atomen umgeben ist. Die Ti-N-Bindungen besitzen den Charakter von Covalenzen. Tritt das hochpolymere $\text{Ti}(\text{NH}_4)_3$ mit KNH_2 in Reaktion, so wird zunächst unter dem Einfluß des negativen NH_4^+ -Ions an jedem Ti-Atom eine Ti-N-Bindung gesprengt und das NH_4^+ -Ion lagert sich in die frei gewordene Koordinationslücke. Durch diesen Vorgang wird ein hochpolymeres Anion gebildet. Die Reaktion von NH_4^+ erfolgt unter Protonenübergang vom NH_4^+ zu je einer an Ti gebundenen NH_4^+ -Gruppe, wodurch diese unter Sprengung einer Ti-N-Bindung in NH_4^+ umgewandelt wird. Die an den Ti-Atomen frei werdenden Koordinationsstellen werden durch NH_4^+ besetzt. Die Reaktionsfähigkeit des $\text{Ti}(\text{NH}_4)_3$, sowohl mit KNH_2 als auch mit NH_4SCN ist der Ausdruck eines amphoteren Verhaltens. Vergleicht man die von uns dargestellten Schwermetallamide miteinander, so erkennt man, daß sich die Amide in weit höherem Maße ähneln als die entsprechenden Hydroxyde.

Aussprache: W. Noll, Leverkusen. Nach den Paulingschen Regeln sollte es wahrscheinlicher sein, daß $\text{Ti}(\text{NH}_4)_6$ -Oktaeder nicht über Flächen, sondern über Kanten oder vielleicht sogar nur Ecken miteinander verknüpft sind. Das würde eher dafür sprechen, daß in dem hochpolymeren Titan-(3)-amid nicht nur eindimensionale Verknüpfungen von $\text{Ti}(\text{NH}_4)_6$ -Oktaedern, sondern, wie der Vortr. bereits als möglich hinstellte, 2- und 3-dimensionale Vernetzungen derselben vorliegen.

J. GOUBEAU und B. RODEWALD, Göttingen: Über die thermische Zersetzung von Berylliumdiäthyl.

Die Darstellung von Berylliumdiäthyl nach H. Gilman und F. Schulze²⁹⁾ aus Berylliumchlorid und Grignard-Reagens liefert ein Produkt, das noch stark mit Äther verunreinigt ist (bis 30%). Erst eine wiederholte Destillation im Vakuum liefert ein Produkt von 98%. Auf Grund seines Siedeverhaltens, seines Raman-Spektrums, sowie anderer Eigenschaften muß der Schluß gezogen werden, daß starke Polymerisation vorhanden ist, bei der Bindungen über die Wasserstoffatome der Äthyl-Gruppen vorliegen, ähnlich wie in den Aluminiumtrialkylen. Beim Erhitzen über 80° werden Kohlenwasserstoffe abgespalten, in der Hauptsache Äthan, Äthylen und Buten (wahrscheinlich Buten-2). Der Rückstand besteht aus einer gelblichen, sehr viskosen Flüssigkeit, die zwischen 95–105°/0,1 mm destilliert, und einem festen Stoff (ungefähr 1/3). Das flüssige Produkt reagiert noch sehr heftig mit Wasser und liefert dabei Wasserstoff, Äthan, Äthylen und Berylliumhydroxyd im ungefähr Verhältnis Wasserstoff : Äthan + Äthylen : Beryllium 2 : 1 : 2, entsprechend einer ungefähren Formel $\text{H-Be-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Be-H}$, ebenfalls polymerisiert. Der feste Rückstand reagiert nur noch sehr träge mit Wasser, gibt in der Hauptsache Wasserstoff, allerdings nur 1/3 Mol auf 1 Mol Beryllium, und daneben sehr geringe Mengen Äthan und Äthylen, aber in der Hauptmenge einen hochsiedenden Kohlenwasserstoff.

G. HAUPT, Bad Harzburg: Das Vorkommen von Germanium und seine Gewinnung aus Rammelsberger Erzen.

Das klassische Germanium-Mineral, der Argyrodit (Freiberg/Sa.), aus dem Clemens-Winkler das erste Germanium herstellte, ist ein typisches Silbererz ($4 \text{ Ag}_2\text{S} \times \text{GeS}_2$) mit nahezu 75% Silber und 7% Germanium. Auch der bolivianische Canfieldit (74% Silber und 1,8% Germanium) ist zu dem gleichen Typus zu rechnen.

Schneiderhöhn entdeckte in einem Kupfer-Erz von Tsumeb den Germanit, in dem dann Pufahl das Germanium fand, das darin bis zu 8,7% vorkommt. Weil ferner Germanium in vielen Zinkblenden auffindbar ist, war es nicht zu verwundern, daß auch der Rammelsberg bei Goslar, der aus dem periodischen System der Elemente einen beträchtlichen Teil birgt, auch Germanium in seinem Erz aufwies.

Vor mehr als zehn Jahren wurde anlässlich einer Arbeit unter der Leitung von V. M. Goldechmidt und F. Buschendorf spektrographisch Germanium in einer Größenordnung von weniger als einem Fünftausendstel Prozent gefunden. Während im Bleiglanz, im Kupferkies, im Pyrit und im Fächerz kein Germanium nachweisbar war, ließ es sich deutlich bei der spektrographischen Untersuchung der Zinkblende erkennen. Wesentlich stärker wurden die Linien nach Flotationsanreicherung. Das Konzentrat des Melierterzes konnte auf über 0,0005% angereichert werden und das Blei-Zinkerz-Konzentrat lag bei 0,001% Germanium.

Im Laufe des Hüttenprozesses geht das Germanium in den Flugstaub, der gesammelt und in der Laugerei weiter aufgearbeitet wird. Die Flugstäbe werden in verdünnter Schwefelsäure gelagert, um Cadmium und Thallium zu gewinnen. Um nun das Arsen zu entfernen, wird mit Perschweifelsäure behandelt, mit Zinkoxyd das Arsen als Zinkarsenat ausgefällt und durch Filterpressen entfernt. Dieser Arsenschlamm hat etwa folgende Zusammensetzung:

20% Zn, 10% Pb, 6% As, 5% Cd und 1% In.

Spektroskopisch und naßanalytisch wurde festgestellt, daß das Germanium sich im Arsenschlamm befindet.

Seitdem die Trennung des Germaniums von seinen Begleitern durch Destillation im Chlor-Strom bekannt wurde, ist diese Methode wohl die beste und so wurden zunächst 300 g des nicht weiter vorbehalteten Arsenschlamms in einer Lösung von konzentrierter Salzsäure im Chlorstrom überdestilliert. Sowohl das Ausgangsprodukt als auch das Endprodukt wurde jeweils spektroskopisch untersucht und man konnte an der Zunahme der Schwarzung der Germanium-Linie feststellen, daß eine Anreicherung stattfand. Durch wiederholte Destillation und Fällung mit Schwefelwasserstoff konnten aus 10 kg Arsenschlamm 1,40 g Germaniumdioxyd gewonnen werden. Sowohl der Weg über Schwefelammon als auch der über die Tannin-Fällung⁴⁰⁾ wurden mit Erfolg angewendet.

²⁹⁾ H. Gilman u. F. Schulze, J. chem. Soc. [London] 1927, 2663.

⁴⁰⁾ G. R. Davies u. G. Morgan, Chem. Zbl. 1938, II, 2627; 1941, II, 85.

Bis jetzt sind zwei Anwendungsbereiche des Germaniums bekannt. Es kann anstelle von Siliciumdioxyd zur Herstellung von Gläsern mit besonders hohen Brechungsexponenten (nd über 2,05) verwendet werden, und seit einiger Zeit wird im Gleichterbau Germanium anstelle von Selen benutzt, um eine höhere Beanspruchung der Geräte und ein einwandfreieres Arbeiten der selben zu ermöglichen.

H. J. ANTWEILER, Bonn: Das polarographische Abscheidungspotential und die präparative Reduktion.

Wird ein organischer Stoff in einem stromleitenden Lösungsmittel mit definiertem pH-Wert gelöst und wird von dieser Lösung zwischen einer Quecksilbertropfkathode und einer unpolarisierenden Anode ein Polarogramm aufgenommen, so macht sich jede an der Kathode einsetzende Reduktion durch eine „Stufe“ auf dem Diagramm bemerkbar. Diese Stufe entsteht dadurch, daß beim Erreichen des Reduktionspotentials des Stoffes durch den Einsatz der Reaktion die Stromstärke rapide ansteigt und daß beim Überschreiten dieses Potentials die Stromstärke wieder in einer Höhe konstant wird, die der Konzentration des Stoffes und den in die Reaktion eingehenden Wasserstoffäquivalenten praktisch proportional ist. Beobachtet man mehrere Stufen so enthält der Stoff entweder mehrere reduzierbare Gruppen oder eine Gruppe, wird über mehrere faßbare Zwischenprodukte reduziert.

Zur Voraussetzung einer präparativen Reduktion wird der Stoff in organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln gelöst; von Teilen dieser Lösungen wird jetzt, nachdem sie in Intervallen von zwei pH-Einheiten von pH 1–13 abgepuffert sind, je ein Polarogramm aufgenommen. Es ist hierzu etwa 1 mg Substanz, die nicht verlorengeht, erforderlich; der Zeitaufwand beträgt einige Stunden. Anhand der so gewonnenen Polarogramme wird jetzt das Lösungsmittel und der pH-Wert ausgewählt, der komplikationsfreie Polarogramme mit der gewünschten Wasserstoff-Aufnahme gibt.

Diese Lösung wird mit einem Amalgam reduziert, dessen Oxydationspotential in der gleichen Lösung negativer liegt als das Reduktionspotential des organischen Stoffes. In den meisten Fällen, wenn das Polarogramm nur eine Stufe zeigt, genügt das Zufließenlassen von Na-Amalgam zu einer vorgelegten Quecksilbermenge unter sehr scharfer Rührung der Grenzschicht und unter Kontrolle des pH-Wertes der Lösung. Wenn man die Spannung beobachtet, die ein Voltmeter zeigt, das an das Bodenquecksilber und an eine in die Lösung eintauchende Kalomelelektrode angeschlossen ist, so beobachtet man beim Zufließen des Na-Amalgams ein Ansteigen der Spannung auf das Reduktionspotential des organischen Stoffes, das das Einsetzen der Reduktion anzeigen; ein weiteres Ansteigen der Spannung auf das Oxydationspotential des Reduktionsmittels zeigt das Ende der Reduktion an.

Wird der organische Stoff in mehreren Stufen reduziert, und will man die erste Stufe quantitativ erfassen, so gibt man so lange Reduktionsmittel zu, bis das vom Voltmeter angezeigte Potential auf das Potential der zweiten Stufe zu springen beginnt und bricht ab. Auf diese Art gelang es bei der Re-



duktion der 1-Amino-naphthalin-3-carbonsäure-8-sulfosäure (I) mit 98%iger Ausbeute die 1-Amino-naphthalin-3-carbonsäure (II) unter Verhinderung jeder weiteren Reduktion zu erhalten, obwohl diese zweite Reduktion nur 1,12 V negativer einsetzt.

Für diese präparative Reduktion (insbesondere mit dem sehr stark reduzierenden Li-Amalgam) hat sich eine Reduktionseinrichtung bestens bewährt, bei der das Amalgam flüssig erzeugt und dem Reaktionsraum zugeführt wird. Der Boden eines großen Filtrierstutzens wird einige cm hoch mit Quecksilber bedeckt. Ein Glasrohr, das 2/3 Durchmesser des Stutzens hat, wird einige mm tief in das Quecksilber eingetaucht, daß es konzentrisch den Raum des Stutzens in einen Innenraum und Außenraum teilt, die nur durch das Bodenquecksilber in Verbindung stehen. In den Außenraum wird eine konzentrierte Lösung von LiCl eingefüllt und eine Platinanode eingehängt, so daß sich beim Einschalten des Stromes am Quecksilber Lithiumamalgam bildet. Der Innenraum wird mit der zu reduzierenden Lösung gefüllt und in ihn eine Kalomelelektrode eingeführt, die über ein Voltmeter mit dem Bodenquecksilber verbunden ist. Ein konzentrisch angeordneter Rührer, dessen unterster Arm im Quecksilber in den Außenraum greift, sorgt

1. für eine Durchmischung des Quecksilbers im Innen- und Außenraum (er transportiert das konz. Amalgam von außen nach innen und das verbrauchte Amalgam von innen nach außen),

2. für eine intensive Durchführung der Grenzfläche Lösung/Quecksilber im Innenraum und

3. für eine Mischung der Lösung im Innenraum.

Einige Minuten nach dem Einschalten des Stromes im Außenraum beobachtet man den Einsatz der Reduktion im Innenraum am Ansteigen der Spannung die das Voltmeter anzeigt; die Reduktion wird dann so lange fortgesetzt, bis ein weiteres Ansteigen der Spannung anzeigt, daß die Reaktion beendet ist.

Mit dieser Anordnung wurde eine Reihe von organischen Stoffen (Ketonen, Aldehyden, Nitro-Verbindungen usw.) zu den gewünschten Stufen in immer nahezu quantitativer Ausbeute präparativ reduziert. Es konnten auch anorganische Stoffgemische getrennt werden. Die Untersuchungen waren zu Beginn des Krieges abgebrochen worden und werden jetzt weiter fortgesetzt.

O. GLEMSER, Aachen: Über höhere Nickeloxydhydrate (mit Dipl.-Chem. J. Einerhand).

In der Literatur sind zahlreiche Unstimmigkeiten über höhere Nickeloxydhydrate vorhanden. Zur Klärung wurden Nickeloxydhydrate dargestellt: 1) Durch Fällung aus einfachen und komplexen Nickelsalzlösungen bei

verschiedenen Temperaturen, 2) durch Elektrolyse einer mit KOH und Natriumacetat versetzten Nickelsalzlösung bei verschiedenen Temperaturen und 3) durch Schmelzen von metallischem Nickel mit Natrium- oder Kaliumperoxyd.

Durch Eintropfenlassen einer Nickelnitrat-Lösung in eine mit KOH versetzte Kaliumpersulfatlösung, die sich in einem Dewar-Gefäß befand und Verfolgung der Temperaturänderung mit einem Beckmann-Thermometer wurden drei ausgezeichnete Punkte erhalten, die $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq}$, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ und $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot \text{aq}$ entsprechen. Damit ist die Existenz von $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq}$ nachgewiesen, die Isolierung gelingt wegen der schnellen Zersetzung nicht. Es wurde weiter festgestellt, daß bei dieser Reaktion aller von Kaliumpersulfat lieferbare Sauerstoff zur Bildung von $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq}$ verbraucht wird und daß $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ und $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot \text{aq}$ durch Umsetzung von $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq}$ mit Ni(OH)_2 gebildet werden.

Oxydiert man Nickel-Salzlösungen mit alkalischen KOBr oder Kaliumpersulfat, dann entsteht bei Zimmertemperatur $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; seine Formel ergibt sich aus der Analyse und dem isobaren Abbau. Der Sauerstoff-Gehalt wie der Wassergehalt ist etwas schwankend. Die Röntgenlinien konnten dem C₆-Typ zugeordnet werden, es sind aber nur (hk0)- und (00l)-Interferenzen vorhanden, was durch Lamellenbildung nach Arnell erklärt wird. In der Elementarzelle befindet sich ein NiOOH. Durch Fällung zwischen 50 und 100° und durch Elektrolyse bei 50–60° gewinnt man $\text{Ni}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Auch hier ist der Sauerstoff- und Wassergehalt etwas schwankend. Die hexagonale Indizierung läßt auf eine dreimal größere Elementarzelle wie beim Ni(OH)_2 schließen. Bei der Elektrolyse bei 100° entsteht die α -Form von Ni(OH)_2 , die nur (hk0)-Interferenzen aufweist, die als Kreuzgitterinterferenzen gedeutet werden. Der Schichtenabstand ist sehr schwankend, er wird bei einigen Präparaten zu 7.7 Å gefunden. Das Analogon zu $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, das $\alpha\text{-NiOOH}$ wurde durch schnelle Fällung und Oxydation bei Zimmertemperatur dargestellt. Es hat ausgeprägt graphit-artige Eigenschaften.

Bei 70–75° führt die Elektrolyse zu der Verbindung $\text{NiO}_{1.2} \cdot \text{H}_2\text{O}$, die Formulierung erfolgte auf Grund der Analyse und des isobaren Abbaus. $\text{NiO}_{1.2} \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt ein eigenes, charakteristisches Röntgendiagramm. Erhitzt man es auf 110°, dann resultiert eine neue Verbindung $\text{NiO}_{1.16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ebenfalls mit eigenem Gitter.

Durch Schmelzen von Nickel mit Natrium- oder Kaliumperoxyd bilden sich schwarzglänzende Krystalle von $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Analyse, isobarer Abbau). Der Gitterbau ist der gleiche wie beim $\text{NiO}_{1.2} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nur ist beim $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Elementarzelle kleiner.

Der schichtenartige Aufbau dieser Nickelhydroxyde — es sind keine Oxyhydrate — und die mannigfältigen Unordnungen, die auftreten, geben einen wertvollen Hinweis für die bis jetzt kaum erklärbaren Eigenschaften dieser Verbindungen. Die wenig konstanten Sauerstoff-Werte lassen den Schluß zu, daß den höheren Nickelhydroxyden ein gewisser Homogenitätsbereich zukommen kann. Sauerstoff-Gehalte über Ni_2O_3 werden entweder durch eine Einlagerung von amorphem $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq}$ oder durch eine feste Lösung dieser Verbindung in NiOOH hervorgerufen. Auf Grund ihrer Arbeiten sind Verff. weiter imstande, die Diskontinuitäten zu deuten, die bei der Entladung des Edison-Akkumulators an der Anode sich bemerkbar machen. Die erste Stufe entspricht $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die zweite $\text{NiO}_{1.16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Nach dieser Stufe und vor der für Ni(OH)_2 erhält man gelegentlich eine weitere Diskontinuität, die dem $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ zugeschrieben wird, das sicher energiereicher als Ni(OH)_2 ist.

Aussprache: W. Fischer, Hannover: Gibt es überhaupt Metalloxyhydrate? Vortr.: Bei den Systemen Metalloxyd-Sauerstoff-Wasser sind eigentlich keine wahren Hydrate denkbar; manche Oxyde halten das Wasser sehr fest gebunden, doch geht dann oft eine große Oberflächenaktivität parallel. U. Hofmann, St. Salvator: Machen sich die schwankenden Sauerstoff-Gehalte röntgenographisch bemerkbar? Vortr.: Die Basisreflexe lassen beim NiOOH den Rückschluß auf Einbau ungeordneter Hydroxyd-Substanz zu. Klemm, Kiel: Hier handelt es sich doch nicht um Peroxyde, sondern um Hydroxyde des III-wertigen Nickels? Vortr.: Es sind keine Peroxyde, sondern tatsächlich Hydroxyde des III-wertigen Nickels, wie auch Cairns und Ott durch das Studium der Absorption von Röntgenstrahlen an solchen Präparaten nachweisen konnten. Klemm, Kiel: Die Verhältnisse liegen auch anders wie beim $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei dem durch magnetische Messungen II- und IV-wertiges Mn ermittelt wurde. Schmitz-Dumont, Bonn: Beim Nickel ist nach Ihren Untersuchungen ein amorphes Ni(OH)_3 nicht gefunden worden, im Gegensatz zu amorphem Co(OH)_3 ? Vortr.: Wir führen eine Untersuchung des Systems Kobalt-Sauerstoff-Wasser durch, das Schrifttum gibt kein einheitliches Bild über die existierenden Verbindungen.

K. TÄUFEL, Potsdam-Rehbrücke: Untersuchungen über das Auftreten von intermediären Stoffwechselprodukten in Lebensmitteln⁴¹.

Lobensmittel entstammen meist der „lebendigen“ Substanz, die im Wechselgange von Assimilation und Dissimilation unter Einsatz der Regulatoren der „Chemie des Lebens“ gebildet worden ist. Dies bedingt entscheidend ihr Wesen. Es liegt nahe, zwischen dem physiologischen und nicht-physiologischen Geschehen Parallelen hinsichtlich der Art der beteiligten Bausteine und ihrem Verhalten zu suchen.

Gestützt auf Erfahrungen der Literatur sowie auf eigene Versuche wird unter Beschränkung auf einige wichtige Bausteine der Lebensmittel gezeigt, daß sie von Haus aus sowie von ihrer technologischen Verarbeitung herührend, Verbindungen enthalten, die als Intermediärprodukte des Stoffwechsels bekannt sind und das gesamte Verhalten tiefgehend beeinflussen. Der nicht-physiologische Umsatz von Proteinen, Kohlehydraten und Fetten samt Lipiden läßt nahe Beziehungen zum Stoffwechselgeschehen erkennen. Die weite Verbreitung von Milch-, Citronen- und Äpfelsäure in der Natur, das Auftreten von Methylglyoxal, Diacetil, Acetoin usw. in Lebensmitteln erhalten

dadurch tieferen Sinn und kausale Aufklärung. Manche Frage des Nährwertes findet von dieser Warte aus gesehen eine zwanglose Antwort. Es ist reizvoll und nutzbringend zugleich, die Lebensmittel, ihr Verhalten, ihre Analytik, ihre Technologie betont zum Gegenstand einer chemisch-physiologischen Problematik zu machen.

Freitag Vormittag

Gründungsversammlung der GDCh-Fachgruppe „Wasserchemie“

C. R. BAIER, Dortmund: Wesen und Methode der Hydrobakteriologie und ihre Beziehungen zur Hydrochemie.

Unter Hydrobakteriologie ist nicht die übliche hygienisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers zu verstehen, sondern die Erforschung der normalen Bakterienflora der Gewässer, ihrer Lebensäußerungen und Lebensbedingungen. Die Hydrobakteriologie ist neben der Hydrobotanik und Hydrozoologie eine selbständige hydrologische Forschungsdisziplin. Sie vereinigt synthetisch biologische und hydrologische Beziehungen und Gesichtspunkte und kann daher nicht einseitig unter Vernachlässigung der besonderen Eigentümlichkeiten des Milieus mit reinbakteriologischer Fragestellung und mit den in anderen bakteriologischen Bereichen üblichen Methoden bearbeitet werden. Wenn auch wesensgemäß und methodisch enge Beziehungen zur Hydrochemie bestehen, so ist doch andererseits auch eine rein hydrochemisch orientierte Bearbeitung hydrobakteriologischer Probleme, etwa im Sinne einer hydrobakteriologischen Interpretierung hydrochemischer Untersuchungen zur Kennzeichnung des Aufgabenbereiches der Hydrobakteriologie nicht ausreichend, da dabei wesentliche biologische Beziehungen unberücksichtigt bleiben.

Historisch gesehen nahm die Hydrobakteriologie vor etwa 70 Jahren ihren Ausgang von botanischen Arbeiten über Eisen- und Schwefelbakterien, in denen bereits ökologische Gesichtspunkte zur Geltung kommen. Einen ersten Aufschwung bedeutete das Einführen quantitativer Untersuchungen über die Verteilung der Bakterien in den Gewässern durch die Hygiene im Anschluß an R. Kochs Entdeckung der Übertragung von Infektionskrankheiten durch das Wasser. In Problemstellung und Methodik fördernd wirkten später u. a. die Ergebnisse der verwandten Boden- und Abwasserbakteriologie. Daß trotz zahlreicher einschlägiger Einzeluntersuchungen die Hydrobakteriologie heute noch nicht als selbständige Wissenschaft mit eigener Problemstellung und Methodik gewertet wird, liegt im wesentlichen an der mangelnden großzügigen Konzeption der meisten Arbeiten und ihrer zu spezialisierten oder außerhalb ihres eigenen Bereiches liegenden Problemstellung. In dieser Hinsicht gilt für sie das gleiche wie für die reine Bakteriologie, die ebenfalls noch nicht — vielleicht abgesehen von den USA — die ihr angemessene Beachtung und Pflege, z. B. als Hochschulfach, gefunden hat.

Eine Artdiagnose der Wasserbakterien ist wegen ihrer meist geringen morphologischen Differenzierung und ihrer physiologischen Plastizität z. Zt. noch wenig sinnvoll. Zum Teil aus dem gleichen Grunde ist auch die quantitative Erfassung der Bakterienverteilung in den Gewässern noch unzulänglich. Eine physiologische Untersuchung in den gebräuchlichen hochkonzentrierten Nährmedien kann wegen der so sehr davon abweichenden natürlichen Lebensbedingungen der Wasserbakterien wenig Aufschlüsse über ihre Bedeutung im Stoffhaushalt der Gewässer geben. Als eine der z. Zt. fruchtbarsten Methoden der Hydrobakteriologie erscheint die der „direkten Aktivitätsbestimmungen“, bei denen unter möglichst weitgehender Erhaltung des natürlichen Milieuchaракters der bakterielle Umsatz bestimmter in geringer Konzentration den Wasserproben zugesetzter Stoffe untersucht wird.

H. JUNG, Viersen: Schnellfaulung zur Behandlung stark organisch verschmutzter Abwässer.

Die Klärtechnik, die von den einfachen Faulverfahren ihren Ausgang nahm, hat sich in den letzten Jahrzehnten einseitig in der Raffinierung der aeroben Reinigungsmethoden entwickelt. Trotzdem besitzt die Faulbehandlung für stark-organisch verschmutzte Industrie-Abwässer, bei denen die oxydative Verfahren wirkungsmaßig oder wirtschaftlich nicht befriedigen, auch heute noch Bedeutung, um so mehr, als hier bei einer unmittelbaren Umwandlung der organischen Verschmutzung in hochwertiges Faulgas möglich ist.

Der primitive Stand der Faulverfahren erschwerte jedoch bisher ihre Anwendung. Es wurde daher versucht, mit ähnlichen Mitteln, wie sie bei den aeroben Reinigungsmethoden mit so großem Erfolg angewandt werden, auch eine Intensivierung des Faulvorganges herbeizuführen. In Nachahmung des dort verfolgten Prinzips, die Abwasserschmutzstoffe in innigen Kontakt mit dem biologischen Agens zu bringen, wurde Strohpappeabwasser mit ausgefaultem Schlamm von häuslichem Abwasser vorsichtig verrührt. Dabei gelang es, eine Art von anaerobem Flockenschlamm zu erzeugen, der gut absetzfähig war und ähnlich wie Belebtschlamm stark adsorptive Eigenschaften besaß.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde für die anaerobe Behandlung von Strohpappeabwasser eine Versuchsanlage in halbtechnischem Ausmaß errichtet, die aus einem mit einem langsam laufenden Paddelrührwerk versehenen Faulbecken, einem trichterförmigen Nachklärbecken und einem getrennten, heizbaren Faulraum bestand. In dieser Anlage konnte durch maschinelle Mischung von faulenendem Schlamm und Abwasser sowie Kreislaufverwendung des Schlammes im Dauerbetrieb eine überraschend gute Reinigungswirkung erzielt werden. Die Abnahme des Kaliumpermanganat-Verbrauchs betrug bei 15stündiger Behandlungszeit und einer Temperatur von 12–14° durchschnittlich mindestens 50 %, diejenige des 5-tägigen Biochemischen Sauerstoff-Bedarfs rund 40 %. Bei warm anfallendem Abwasser dürften die Ergebnisse noch günstiger werden. Überlastungsercheinungen des anaeroben Schlammes wurden dadurch vermieden, daß der Schlamm von Zeit zu Zeit in den getrennten Faulraum gebracht und durch ausgefaulten Schlamm ersetzt wurde.

⁴¹) Wegen zeitbedingter Schwierigkeiten konnte der Vortrag leider nicht gehalten werden. Der Vollständigkeit halber sei das Referat hier eingefügt.

Dem Wesen des anaeroben Abbaus entsprechend eignet sich die Schnellfaulung in erster Linie zur Teil- bzw. Vorreinigung konzentrierter organischer Abwasser. Dabei wird die Weiterbehandlung, die sowohl auf aerob-biologischem Wege als auch mit Hilfe der chemischen Fällung erfolgen kann, durch die Ausfallung wesentlich erleichtert. Für die Vollreinigung von hochverschmutztem Strohpappeabwasser hat sich eine dreistufige Behandlung nach dem Schema: Schnellfaulung → chemische Fällung — Belebtschlamm oder Tropförper besonders wirksam erwiesen.

Das neue Faulverfahren blieb bisher auf die Behandlung von Strohpappeabwasser beschränkt. Es darf aber angenommen werden, daß es auch bei anderen Industrieabwässern ähnlicher Zusammensetzung, z. B. von Brennereien, Hefefabriken usw., mit Erfolg verwendet werden kann.

H. BÖRNER, Düsseldorf: Die Entmanganung von Trink- und Brauchwasser.

Die im Wasser meist in zweiwertiger Form enthaltenen Mangan-Verbindungen sind infolge ihrer Beständigkeit gegen Sauerstoff durch Belüftung allein nur bei gleichzeitiger Hebung des pH-Wertes über 8 auszufallen.

Braunstein-haltige Materialien, wie gekörnter Braunstein, mit Braunstein angereicherte Trägersubstanzen, eingearbeiteter Filterkies, Mangan-Permutit, entziehen dem Wasser das Mangan durch Adsorption und anschließende chemische Bindung unter Reduktion des Braunsteins und zwar auch unterhalb pH = 8. Durch Zufuhr von genügend Sauerstoff bei Verwendung der ersten, durch Überleiten von Permanganat-Lösung bei letzterem ist für ständig sich erneuernde Oxydation des reduzierten Braunsteins Sorge zu tragen. Mit wachsendem pH-Wert und zunehmender Kornfeinheit steigt die Leistung braunstein-haltiger Entmanganungsmaterialien und läßt nach bei „Alterung“ (Hydratwasserarmut).

Bei Bereitstellung von ca. 100 kg Entmanganungsmaterial der Körnung 2–4 mm pro m³ Wasser ist folgende empirische Zuordnung zwischen pH-Wert und abscheidbarer Mangan-Menge gerechtfertigt:

pH = 7–7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7
Mn = 0,1–0,2	0,4	0,6–0,7	0,9	1,1–1,2	1,4

Bei größeren Mangan-Mengen und größerem Korn sowie bei Anwesenheit reduzierender Substanzen sind entsprechende Zuschläge zu machen. Die Austauschleistung moderner Mangan-Austauscher beträgt ca. 12–1500 g Mn/m³ und der Permanganat-Verbrauch ca. 0,6 g pro g Mn.

Die Fähigkeit manganspeichernder Bakterien, zweiwertiges Mangan in vierwertiges unlösliches Mangandioxyhydrat zu verwandeln, wobei diese den Kaloriengehalt zur Inganghaltung ihrer Lebensvorgänge benötigen, wird bei biologisch arbeitenden Entmanganungsanlagen benutzt. Bei einem Mangan-Gehalt bis ca. 0,5 mg/l genügen etwa 40–50 l mit Mangan-Bakterien behaftete Trägersubstanz (Kies), bei einem Gehalt bis 2 mg/l ist etwa die doppelte Menge erforderlich. Biologische Entmanganung ist nur möglich, wenn die Lebensbedingungen für die Bakterien vorhanden sind, schwach saurer bis neutraler pH-Wert, Abwesenheit von Chlor und größerer Mengen toxisch wirkender Elektrolyte wie NaCl und MgCl₂.

Da Entmanganungsanlagen behutsam gespült werden müssen, um eine Abschwemmung der besonders aktiven Braunsteinschichten zu verhindern, sollen Verschmutzungen und Eisen tunlichst durch Vorfiltration beseitigt und Kalkablagerungen vermieden werden. Bei Verwendung von Entsäuerungsfiltermaterialien (Magno, Akidotit, Katarsit) soll bei erwartetem pH-Wert über 7,8 die Entmanganung vor, bei pH-Werten unter 7,8 nachgeschaltet werden, da sonst die Entsäuerung empfindlich gestört werden kann. Biologische Entmanganer sind in diesem Falle immer vorzuschalten.

Anfangs unterschiedlich arbeitende braunstein-haltige Filtermaterialien sowie gewöhnlicher Filterkies „arbeiten“ sich durch abgeschiedenen Braunstein ein, so daß sie allmählich in der Wirkung ebenbürtig werden.

Filtergeschwindigkeiten sowie das System, ob offen oder geschlossen, spielen eine untergeordnete Rolle, wenn nur die Menge des Entmanganungsmaterials richtig gewählt und alle für die Abscheidung des Mangans wichtigen Voraussetzungen beachtet werden.

J. LEIK, Düsseldorf: Durchführung von Entcarbonisierungsversuchen im Laboratorium.

Um die bei der Entcarbonisierung von Trink-, Brauch- und Kesselwasser zu erzielende Restcarbonathärte zu ermitteln, wird zweckmäßig ein Entcarbonisierungsversuch im Laboratorium durchgeführt.

Zwar ist im wesentlichen aus der Rohwasseranalyse, insbesondere dem Verhältnis von Nichtcarbonathärte zur Magnesiahärte, bereits der Effekt der Entcarbonisierung ersichtlich, doch sind daneben eine Reihe anderer Stoffe wie Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Metalle usw. für die Höhe der Restcarbonathärte maßgebend.

Die Restcarbonathärte umfaßt den CaCO₃- und Ca(HCO₃)₂-Gehalt des entcarbonisierten Wassers, also in den Alkalitätswerten p und m ausgedrückt:

$$\text{Restcarbonathärte} = m \cdot 2,8, \text{ wenn } p \leq m,$$

$$\text{Restcarbonathärte} = 2 \cdot (m-p) \cdot 2,8, \text{ wenn } p > m \text{ ist.}$$

Andere Berechnungsweisen, beispielsweise:

$$\text{Restcarbonathärte} = 2,8 \cdot (m-p),$$

sind unrichtig. Ebenso gibt die Untersuchung des CaCO₃-Gehaltes nach der Bariumchlorid-Methode falsche Werte, wie an Hand systematischer Versuche gezeigt wurde.

Der Entcarbonisierungseffekt einer Betriebsanlage wird im Laboratorium nur bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen erreicht:

1. Form des Kalkzusatzes: Kalkwasser aus dem Versuchswasser angesetzt oder festes Kalkhydrat, wie bei der Großanlage vorsehen. Das Kalkhydrat muß gegebenenfalls auf seine Hydratisierbarkeit hin untersucht werden.

2. Höhe des Kalkzusatzes: Im Normalfalle, d. h., wenn Nichtcarbonathärte größer als Magnesiahärte, ist der Kalkbedarf = 10 · (KH + c). Die Magnesiahärte muß nur dann berücksichtigt werden, wenn Nichtcarbonathärte ≤ Magnesiahärte ist und zwar auf Grund von Betriebserfahrungen wie folgt:

$$NKH = MgH \text{ Kalkbedarf} = 10 \cdot (KH + c) + 20$$

$$NKH < MgH \text{ Kalkbedarf} = 10 \cdot (KH + c + Mg-NKH) + 20.$$

3. Zusatz von Marmorpulver als Kontaktstoff und Umrühren der Probe nach Zugabe des Kalkhydrates ca. 1/2 h lang; Klärzeit etwa 1 h.

Freitag Nachmittag

Sitzung der GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie“

H. FINCKE, Köln: Die Bedeutung der Gefügeforschung auf dem Lebensmittelgebiet.

Da Lebensmittel sehr uneinheitlich zusammengesetzt sind und bei ihnen häufig Stoffzuteilungen der verschiedensten Größenordnungen gemeinsam vorkommen, liegen die Gefügeverhältnisse bei ihnen besonders verwickelt. Man hat sich bereits mit dem Gefüge zahlreicher einzelner Lebensmittel, weniger dagegen mit allgemeinen Gesichtspunkten befaßt, obwohl dieses für das Tastempfinden im Munde beim Genuß der Nahrung, für die Gütebeurteilung mancher Lebensmittel und für ihre Technologie von Wichtigkeit ist. Vorberichtete über Aufbau und Gefügeeigenschaften von Kochsalz, Zucker und Süßwaren (Honig, Kunsthonig, Fondant, Schokolade), Fetten, Milch, Butter, Mehleigaben und Gebäcken und anderen Lebensmittelarten. Er streifte auch das natürliche Gefüge pflanzlicher Lebensmittel und wies auf Wirkungen der Veränderung durch Zerkleinerungsvorgänge, z. B. bei Kakao- und bei Sojasamen hin. Von allgemeinen Gesichtspunkten sind bei Lebensmitteln die Größenordnungen der verschiedenen gefügebildenden Teilchen neben ihrer Härte, Form und Oberflächenbeschaffenheit besonders wichtig. Molekulare, kolloidale und bis über 1 cm Durchm. große Teilchen sind oft in einem Lebensmittel vereinigt. Die über kolloidalen Größe hinausgehenden Einheiten von Lebensmittel-Gefügebildnern gliedern sich in 5 Untergruppen: Feinste Teilchen (Grenzgebiet der Sichtbarkeit, 1/10–1 μ Durchm., z. B. Fettröpfchen homogenisierter Milch), feine Teilchen (1–10 μ Durchm., z. B. Fettröpfchen von Milch), mittelgroße Teilchen (10–100 μ Durchm., z. B. Zuckerteilchen von Schokolade), mäßig grobe Teilchen (1/10–1 mm Durchm., z. B. größte Stärkekörner, kleinste Samen) und sehr grobe Teilchen (über 1 mm Durchm., z. B. Samen der Hülsenfrüchte). Die mittelgroßen Teilchen des Sichtbarkeitsbereiches sind geschmacklich insofern von Bedeutung, als an der unteren Grenze die Erkennbarkeit der Einzelteilchen durch das Zungengefühl liegt, an der oberen Grenze harte Teilchen als störend empfunden werden können.

Für Gefügeanalyse und Gefügesynthese können Erfahrungen aus anderen technischen Gebieten herangezogen werden. Gefügeforschung bei Lebensmitteln erfordert teilweise moderne physikalische Verfahren (Röntgenographie und Elektronenmikroskop), doch sind die einfacheren Untersuchungsmöglichkeiten noch keineswegs erschöpft. Der Gefügeforschung bei Lebensmitteln und vor allem der Darlegung allgemeiner Tatsachen des Lebensmittelgefüges sollte in Ergänzung der bisherigen Bevorzugung der chemischen Untersuchung und der Verfälschungsnachweisverfahren zukünftig größere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

W. GABEL, Hannover: Kritische Betrachtungen zur Nährwertberechnung.

Die gebrauchliche Beurteilung des Nährwertes nach „Kalorien“ hat Nachteile, die sich heute mehr denn je bemerkbar machen.

Der kalorische Nährwert umfaßt nur die Hauptnährstoffe Eiweiß, Fett, Kohlenhydrate; er vernachlässigt besondere diätetische Werte etwa des Vitamin- und Mineralstoffgehaltes. Er gründet sich ferner nur auf die „Rohkalorien“ des Hauptnährstoffangebotes, vernachlässigt aber die unvermeidlichen Verdauungsverluste, die bewirken, daß die tatsächlich nur nutzbaren „Reinkalorien“ z. T. beträchtlich niedriger sind. Das vielgenannte Völkerbundesminimum von 1936 mit täglich 2400 Kalorien meinte Reinkalorien, die den deutschen Behörden vorgeschriebenen Sollnährwerte aber geben Rohkalorien an, täuschen also über den wahren Nutzwert und beruhen dazu noch zum großen Teil auf theoretischen Friedensqualitäten, die heute in Wirklichkeit nicht mehr erreicht werden.

Die rein rechnerische Differenzierung der sogenannten „stickstofffreien Extraktstoffe“ kann sehr täuschen, wenn man sie kurzerhand = Kohlenhydrate in die Nährwertberechnung einsetzt, da hierin auch Pentosane und andere Stoffe zweifelhaften Nutzwertes mit erfaßt werden. Mit dem Kohlenhydrat-Kalorienwert darf man nur einsetzen, was man als Stärke oder Zucker tatsächlich analytisch definiert hat; das übrige kann man höchstens und nur bedingt mit halbem Kalorienwert der Kohlenhydrate ansetzen.

Es ist zu fragen, ob man nicht auch bei den Fetten eine unterschiedliche biologische Wertigkeit berücksichtigen müßte.

Die übliche Kjeldahl-Bestimmung ist mangelhaft, wenn sie wertfälschende Ammonsalze nicht ausschließt. Mindestens müßte sie außerdem ergänzt werden durch eine anhaltsweise Bestimmung der tatsächlichen Verdaulichkeit. Die Bewertung der Eiweiß-Baustoffe mit dem Kalorienmaß der Eiquestoffe ist sowieso fragwürdig. Erwünscht wäre es, wenn man sie auf eine zahlenmäßige überschlägliche Bewertung des biologischen Wertes der eiweißbestimmten Lebensmittel einigte und das endliche Eiweiß-Nährwertmaß nach dem jeweiligen biologischen Wertmaß modifizierte.

Ein Vergleich der üblicherweise als „Nährwert“ angegebenen Kaloriensummen verschiedener Lebensmittel zeigt grobe Mißverhältnisse. Diätetisch geringerwertige kohlenhydrat-reiche Lebensmittel bekommen einen scheinbar höheren Nährwert gegenüber diätetisch hochwertigen Eiweißträgern. Das kann zu folgenschweren Täuschungen führen wie zu dem widersinnigen Unterfangen, fehlendes Fleisch durch Zuckerzutellungen „ersetzen“ zu wollen. Es ist unbedingt zu fordern, auch auf die Gefahr einer umständlicheren Schreibweise, daß fortan in allen offiziellen Verlautbarungen die Kaloriensumme

durch einen untrennbarer Zusatzindex ergänzt wird, der angibt, zu wieviel % der Eiweißnährwert und der Fettnährwert in der Kaloriensumme enthalten ist. Dabei sollte man wenigstens tierisches und pflanzliches Eiweiß durch E und F unterscheiden. Beispiele: Edamerkäse 198 (E 78 F 22 %) Kal/100 g, Nährhefe 204 (e 99 F 1%) Kal/100 g, Hammelfleisch 335 (E 21 F 79%) Kal/100 g, Kartoffelsago 336 (e 4 F 0%) Kal/100 g, Stockfisch 399 (E 84 F 16%) Kal/100 g, Raffinade 410 (e 0 F 0%) Kal/100 g. — Die Angabe von Kalorien in 1 kg sollte grundsätzlich zugunsten der in 100 g aufgegeben werden.

*Lutz*⁴²⁾ hat den Versuch gemacht, von dem starren Kalorienystem abzugehen und ein ganz anderes Verfahren vorzuschlagen. Er setzt ein hypothetisches Kostmaß an aus 100 g Eiweiß, 68 g Fett und 500 g Kohlenhydraten und billigt jeder dieser Nährstoffmengen je 1000 „Nährwerteinheiten“ zu. Wenn man den *Lutzschen* Vorschlag (der im Original noch verfeinernd weitergeht), für überschlägige Berechnungen vereinfacht und seine Grundwerte als lineare Faktoren in die Rechnung einsetzt, so kommt das auf dasselbe hinaus, als ob 1 g Eiweiß 10,1 Grundnährwerteinheiten (statt 4,1 Kalorien), 1 g Fett 15,2 Grundnährwerteinheiten (statt 9,3 Kalorien) und 1 g Kohlenhydrate 2,0 Grundnährwerteinheiten (statt 4,1 Kalorien) darstellt. Damit errechnete Nährwerte zeigen für eine ganze Reihe von Lebensmitteln Zahlenwerte, die der physiologischen tatsächlichen Nutzbarkeit näher kommen dürften als die Kalorienwerte. Freilich muß auch hier der prozentuale Anteil an Eiweiß- und Fettnährwert im Gesamtnährwert mit angegeben werden, so wie für den Kaloriensummenwert gefordert.

Die Kritik am üblichen Kalorienwert und seinen Mängeln und der *Lutzschen* Vorschlag (der in seinen Zahlenwerten auch verändert werden könnte, unbeschadet seines Prinzips) sollten zu einer breiten Diskussion anregen.

In einer längeren Aussprache, an der sich u. a. *Bessemmer*, *Fachmann*, *Fincke*, *Fresenius*, *Fuchs*, *Poulsen-Nautrup* und *Rößler* beteiligten, stimmte die Versammlung der Mindestforderung des Vortr. zu, daß fortan in Veröffentlichungen von Nährwertangaben der Anteil an Eiweiß und Fett mit angegeben werden soll; der weitergehende Vorschlag von *Lutz* bedarf noch genauerer Durcharbeitung.

R. STROHECKER, Gelsenkirchen: *Eine neue chemische Methode zur Bestimmung des Vitamin C (nach Versuchen von E. Sierp).*

Es wurde die Reduktionswirkung der Ascorbinsäure gegenüber Eisen(III)-salzlösung ausgenutzt, wobei Kaliumrhodanid als Indikator diente. Nach der von *Koch* und *Diemair* aufgestellten Formel ergab sich für diese Umsetzung ein Umsatzfaktor von 1,57, d. h. 1 mg Fe entspricht 1,57 mg l-Ascorbinsäure. Die zur Bestimmung benutzte Eisen-Lösung wurde folgendermaßen bereitet: Etwa 3,85 g reinstes Eisen(III)-sulfat wurden mit 20 cm³ verd. Schwefelsäure (1 : 3) und ca. 100 cm³ Wasser in der Wärme gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen auf 20° auf ein Liter im Meßkolben aufgefüllt. Von dieser Eisen-Lösung wurde der Fe-Gehalt gravimetrisch ermittelt und damit die Menge in einem cm³ der Lösung genau bestimmt. Mit Hilfe dieser unbegrenzt haltbaren Lösung läßt sich titrimetrisch eine genaue und exakte Vitamin-C-Bestimmung durchführen, wobei die allgemeine Berechnungsformel lautet:

$$\text{verbrauchte Anzahl cm}^3 \text{ Eisen(III)-sulfat-Lösung} \times \text{Faktor } 1,57 \times \text{Eisengehalt der Eisen(III)-sulfat-Lösung mg/cm}^3 = \text{Gehalt in mg Ascorbinsäure.}$$

Zur Ascorbinsäure-Bestimmung wird aus dem zu untersuchenden Material eine Lösung hergestellt, die in 1 cm³ ca. 1 mg Ascorbinsäure enthalten soll. Man pipottiert von dieser Ascorbinsäure-Lösung ca. 1 cm³ in ein Reagenzglas mit Glasstopfen, gibt 2 cm³ einer 10%igen Kaliumrhodanid-Lösung hinzu und titriert aus der Mikrobürette mit der hergestellten Eisen(III)-sulfat-Lösung. Die Reaktion tritt nicht momentan, aber schnell ein. Eine deutliche, haltbare und kräftige Rosafarbe zeigt den Endpunkt der Titration an. Ist der Umschlagspunkt wegen der Eigenfarbe des vorliegenden Materials schlecht zu erkennen, so kann mit Narkose-Äther bzw. reinem iso-Amyl-alkohol ausgeschüttet werden, wobei sich die Eisen-Rhodanfarbe in dem Ausschüttungsmittel gut sichtbar löst.

Diese neue Methode wurde mit der klassischen Methode nach *Tillmans* verglichen:

1. Bei Lösungen reiner Ascorbinsäure stimmen beide Werte fast genau überein.

2. Liegen Vitamin-C-haltige Präparate (Pharmazeut. Zubereitungen) vor, so sind teilweise geringe Abweichungen festzustellen, indem die Blaulösung niedrigere Werte anzeigt als die Eisen-Lösung. In einem Teil der Unterschiede ergab aber die Dehydrobestimmung nach der Einleitung von Schwefelwasserstoff, daß der Wert der Blaulösung an den der Eisen-Lösung nunmehr herankam und Übereinstimmung erzielt wurde, ein Zeichen, daß die Eisen-Lösung die Dehydrosäure erfaßt.

3. Bei pflanzlichem, natürlichem Material zeigte eine Gruppe gute Übereinstimmung mit der Titration nach *Tillmans* (z. B. Hagobuttentrunk, Schwertlilien-Auszüge). Dagegen lagen bei anderem Material (Beerenobst, Salat) die Eisenwerte weit über den Werten der Blaulösung. Diese Tatsache dürfte auf andere, das Eisen reduzierende Verbindungen zurückzuführen sein.

Zusammenfassend reicht diese Methode für reine Vitamin-C-Präparate wie auch solche in Mischungen völlig aus, zumal die unbegrenzte Haltbarkeit, wie auch die Billigkeit der Ausgangsmaterialien und die gleichzeitige Erfassbarkeit der Dehydrosäure einen gewissen Vorzug vor der Blaulösung bietet. Außerdem ist die Eisenlösung gegen Säuren unempfindlich, was bei der Blaulösung nicht der Fall ist.

A. BECKEL, Düsseldorf: *Zur Durchführung der Milchkontrolle.*

Die in Durchführung der Milchkontrolle beim Nachweis von Fälschungen zur Verfügung stehenden chemischen und physikalischen Methoden werden hinsichtlich ihrer Nachweisschärfe besprochen. Arbeitsparend sind Methoden,

⁴²⁾ Dtsch. Med. Wschr. 73, 84 [1948].

die auf Anwendung von Sondergeräten beruhen: Gefrier-Apparat, Eintauchrefraktometer, Polarimeter. Die beste Beurteilung ermöglicht die Lichtbrechung des Kupferserums in Verbindung mit dem Chlor-Gehalt durch Angabe von Δ_2 aus der Brechungs-Chlor-Zahl. Als einfachste Methode ist die Berechnung des Gefrierwertes Δ_3 aus Dichte, Fett und Chlor anzusehen. In Beanstandungsfällen kann als Ausweichverfahren die Ausführung der Polarimetrie des Kupferserums oder analytischer Reduktionsverfahren (Cu_2O) zur Bestimmung des Milchzuckers dienen, welcher in der Summe mit dem auf isotonen Lactosewert umgerechneten Chlor-Gehalt die Molekularkonstante C. M. S. nach *Mathieu* und *Ferré* ergibt, für die eine Tabelle zur Entnahme des zugehörigen Δ_4 -Wertes berechnet wurde. Einige Versuche, den Abdampfrückstand des Kupferserums mit dem Chlor-Gehalt zu kombinieren, ergaben nicht ganz befriedigende Übereinstimmung der erhaltenen Δ -Werte, sie könnten jedoch immerhin beim Vorliegen von Vergleichsproben herangezogen werden.

Gründung der GDCh-Fachgruppe „Freiberufliche Chemiker“

H. POPP, Frankfurt/M.: *Der freiberufliche Chemiker.*

Der Begriff „Freier Beruf“ ist insbesondere im Einkommen- und Gewerbe- steuergesetz umrisen.

Durch das Gewerbesteuergesetz vom 1. 12. 1936, mit welchem sämtliche freien Berufe von der Gewerbesteuer ausgenommen wurden, erhielt auch der freiberufliche Chemiker diese begünstigte Gleichstellung.

Nicht zu den freien Berufen gehört ein Ingenieur, der eine Maschinenfabrik betreibt oder jemand, der Präparate herstellt und damit oder mit fremden Erzeugnissen handelt. Geschieht dies von seinem Laboratorium aus, so wird seine ganze Tätigkeit als Gewerbe angesehen und ist gewerbesteuerpflichtig. Weiter ist hindernd die gewerbliche Ausnutzung der Kenntnisse dritter Personen, d. h. die Beschäftigung von akademisch gebildeten Angestellten, die unter eigener Verantwortung selbständig tätig sind.

Mit den freiberuflichen Chemikern können sich von der Handelskammer vereidigte Chemiker überschneiden. Sie sind als Fabrikanten oder ähnliches zwar selbständig, aber doch Gewerbetreibende und auf ihrem Spezialgebiet als Sachverständige vereidigt. Selbständige unabhängige Tätigkeit ist zwar Voraussetzung für die Vereidigung als Sachverständiger, aber noch nicht allein für die Zugehörigkeit zum freien Beruf. Der analytisch tätige Chemiker bzw. der beratende Chemiker sind die beiden Hauptgruppen, die ihre Wissenschaft für andere anwenden und damit die Grundidee des freien Berufes erfüllen.

Zum Schutze des Handels sind die Industrie- und Handelskammern dazu übergegangen, selbständige Chemiker — Sachkenntnis und unabhängige Berufsausübung vorausgesetzt — auf ihre Tätigkeit für Behörden, Industrie, Handel und Gewerbe nach § 36 der Gewerbeordnung unter bestimmten Bedingungen öffentlich anzustellen und zu beeidigen. Danach heißt auch die Berufsbezeichnung: „Von der amtlichen Handelsvertretung beeidigter und öffentlich angestellter Chemiker (Handelschemiker)“. Nicht das Laboratorium wird vereidigt, sondern die Person, und da der freie Beruf kein in kaufmännischer Weise eingerichteter Betrieb ist und kein Handelsgewerbe betreibt, ist er weder berechtigt eine Firma zu führen, noch sich im Handelsregister einzutragen zu lassen. Der freiberufliche Chemiker führt einen bürgerlichen Namen als Geschäftsbzeichnung, die dementsprechend auch mit seinem Tode erlischt.

Selbstverständlich kann sich ein nicht von der Handelskammer vereidigter Chemiker auch nicht als Handelschemiker bezeichnen. Eine derart irreführende Bezeichnung — denn als solche muß man es ansehen — könnte als unlauterer Wettbewerb ausgelegt werden.

Schwierig ist die Frage der Benennung eines für ein Spezialgebiet vereidigten Chemikers. *Sieber* hat auch diese Spezialisten als Handelschemiker bezeichnet, was wohl eigentlich zu weit geht und im Einzelfall davon abhängig zu machen ist, ob die Handelskammer den Betreffenden durch die Bestellungsurkunde als Handelschemiker bestellt hat. Er muß auch in der Lage sein, erforderliche Prüfungen ausführen zu können.

Der Handelschemiker muß ein eigenes Laboratorium unterhalten, das die zur Ausführung der verschiedensten Untersuchungen erforderliche und dem Stande der chemischen Wissenschaft entsprechende Einrichtung besitzt. Es ist selbstverständlich, daß er eine akademische Prüfung und für Lebensmitteluntersuchungen auch die Hauptprüfung als Nahrungsmittelchemiker abgelegt hat. Ferner muß für den Handelschemiker nach beendetem Hochschulstudium eine mindestens sechsjährige praktische Tätigkeit auf den verschiedenen Fachgebieten gefordert werden (staatliche oder kommunale Lebensmitteluntersuchungsanstalt, landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Laboratorium eines Handelschemikers). Als nicht ausreichend wird die einseitige Betätigung als Hochschulassistent oder in einem Forschungslaboratorium angesehen, dessen Arbeitsgebiet nicht in Zusammenhang mit dem eines Handelschemikers steht. Für die Neuzulassung ist auch die Bedürfnisfrage zu prüfen.

Zu den Handelschemikern und Spezialisten ist in den letzten 20 Jahren auch der „beratende Chemiker“ hinzugekommen. Er ist im allgemeinen wohl als Untergruppe der Spezialisten zu zählen. Er berät auf einem bestimmten Fachgebiet die Industrie, ist vielfach ohne eigenes Laboratorium tätig und führt notwendige Versuche u. U. in dem Betriebe, für den er arbeitet, allerdings selbständig aus. Er ist zweifellos zu den freien Berufen zu zählen, denn er stellt den Fabrikanten seine wissenschaftliche Erkenntnis zur Verfügung.

Die Verbindung des beratenden Chemikers mit Vertretungen einzelner Fabriken, wie wir sie bei den Ingenieuren vielfach finden, kommt wohl bei den Chemikern nicht vor. Es würde die Zugehörigkeit zum freien Beruf hindern. In manchen Fachgebieten spielt auch die Beschaffung von Rohstoffen eine Rolle, die sogar mit Reisen zu den Produzenten und mit eingehender Beratung mit den Versuchsabteilungen der betreffenden Fabriken (Kunststoffe, Lösungsmittel) verbunden ist. Eine derartige Tätigkeit ist mit dem freien Beruf nur vertretbar, wenn der Chemiker nicht handelsmäßig bzw. mit

Vertreterprovision an der Materiallieferung interessiert ist. Es wird z. B. schon als Hindernis für den freien Beruf angesehen, wenn ein Weinchemiker die für eine Blauschönung erforderliche Menge Ferrocyankalium, die er durch seine Untersuchung ermittelt hat, dem Weinhändler auch abgewogen für die Weinlittermenge verkauft.

Die Zugehörigkeit zum freien Beruf legt dem einzelnen gewisse Verpflichtungen auf, wenn wir diese auch ohne Zusammenfassung zu einer Kammer noch nicht auf einfache Weise erzwingen können. Der Kammerbildung steht die amerikanische Militärregierung ablehnend gegenüber. Eine gewisse Standarddisziplin ist unbedingt erforderlich. Wir müssen uns selbst Beschränkungen auferlegen in der Werbung, im Konkurrenzkampf und in der Einhaltung der Gebührenordnung.

Gedächtnisfeier für Wilhelm Blitz

Anlässlich der Tagung der GDCh in der brit. Zone in Hannover fand am 3. September 1948 eine Gedächtnisfeier für *Wilhelm Blitz* statt. In großer Zahl waren Freunde, Schüler und Verehrer dieses Meisters der anorganischen Chemie nach Hannover gekommen, so daß der große Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie bis auf den letzten Platz gefüllt war.

Prof. W. Fischer, der Schüler und Nachfolger von *Wilhelm Blitz*, begrüßte die Erschienenen. Er erinnerte daran, daß wir am 8. März 1947 des 70. Geburtstages von *Wilhelm Blitz* gedenken konnten und daß sich vor kurzem der Tag zum 50. Male jährt, an dem *Blitz* in Greifswald zum Dr. phil. promoviert worden war. Fischer gab ferner dem besonderen Bedauern Ausdruck, daß wegen der Ungunst der Zeitverhältnisse leider alle Angehörigen und viele alte Freunde von *Wilhelm Blitz* nicht zu der Feier erscheinen konnten. So war es auch Prof. I. A. Hedwall, Göteborg, zu seinem Leidwesen nicht möglich, daran teilzunehmen. Er hatte aber eine Adresse verfaßt, die anschließend verlesen wurde; darin heißt es:

... *Wilhelm Blitz* war der erste, der mich zu einem Vortrag im Ausland einlud. Schon in einer Periode, in welcher die meisten Chemiker noch kein Interesse zeigten für die Reaktionslehre des festen Zustandes, hat *Wilhelm Blitz* weiter und tiefer geblickt.

Seine bahnbrechenden und für ein inhaltsreicheres Verständnis des Affinitätsbegriffes und der chemischen Verbindungsge setzmäßigkeiten grundlegend wichtigen Arbeiten waren nur bei einem Manne möglich, der trotz gar seltener Detailkenntnisse während seines langen Forscherlebens eine unabgeschirmte Perspektive beibehielt.

Bei ungezählten Gelegenheiten in seinem Vaterlande oder in anderen Ländern, wo sich Chemiker zu Überlegungen versammelten, habe ich ihn getroffen und seine warme Persönlichkeit kennen gelernt.

... In Dankbarkeit und Ehrfurcht beuge ich mich vor seinem Gedächtnis hernieder".

Die Gedächtnisrede hielt Prof. W. Klemm, Kiel, Schüler von *H. Blitz* und 1923–1933 Assistent von *W. Blitz*. Der Plan zu dieser Feier entstand bereits, als *W. Blitz*, der am 13. Nov. 1948, also gegen Ende des Krieges, in Heidelberg starb, dort in Anwesenheit eines kleinen Kreises von Freunden, Fachgenossen und Schülern beigesetzt wurde. *Klemm* zeichnete ein Bild des Forschers, Lehrers und Menschen. Maßgebend für die wissenschaftliche Entwicklung des Forschers waren die Eindrücke, die der junge Assistent in Göttingen erhielt: von dem Physikochemiker *Nernet*, dem Anorganiker *Tammann* und bei einem Studienaufenthalt in Freiberg von dem Analytiker *C. Winkler*. Die Arbeiten entwickelten sich von der organischen Chemie über die Kolloidchemie zur anorganischen Chemie. Charakteristisch waren die auf systematische Fragen hinauslaufenden Problemstellungen und die starke Verwendung neuzeitlicher Methoden, insbesondere der physikalischen Chemie. Die Themen waren stets rein von wissenschaftlichen Interessen bestimmt ohne Rücksicht auf eine Auswertbarkeit in der Technik. Neben den Arbeiten zur „systematischen Verwandtschaftslehre“ wurde besonders hingewiesen auf die *Blitzsche* Volumchemie, die noch nicht die verdiente Anerkennung gefunden hat. Über die Arbeiten von *Blitz* im einzelnen und ihre Bedeutung für die Entwicklung der anorganischen Chemie ist in dieser Ztschr. bereits berichtet⁴⁹.

Der große Einfluß des Lehrers *Blitz* kommt vor allem dadurch zum Ausdruck, daß er eine große Anzahl akademischer Schüler herangebildet hat (*W. Stollenwerk*, *G. F. Hättig*, *W. Geilmann*, *W. Klemm*, *W. Fischer*, *R. Juza*, *H. Haraldsen*, *F. Weibke*). *Blitz* hielt es für unbedingt notwendig, daß der kommende Professor schon als Assistent ausreichende Erfahrungen in der Verwaltung eines Instituts und im Unterricht sammelte und daß er nicht nur an Forschungsinstituten arbeitete. Irgend einen Einfluß einer politischen Beurteilung bei Berufungen, wie es sich nach 1933 eingebürgert hatte und leider jetzt in noch verstärktem Maße zu Tage tritt, lehnte er mit aller Schärfe ab. Besondere Sorge machte ihm der Rückgang der analytischen Chemie in Deutschland. Er hielt es für unbedingt erforderlich, daß ein Forschungsinstitut (nach Art der Kaiser-Wilhelm-Institute) für analytische Chemie begründet wird, als Zentralstelle für analytische Forschung und zur Ausbildung des Dozentennachwuchses. Diese Notwendigkeit besteht auch heute in noch verstärktem Maße. Der Mensch *Blitz* war gekennzeichnet durch die Vornehmheit seines Wesens, eine vielseitige Bildung und die Sorge für seine Mitarbeiter. Er war Aristokrat und Humanist. *Blitz* ist beordert auf dem Bergfriedhof in Heidelberg. Seine Ideen und sein Einfluß werden durch seine Schüler auch nach seinem Tode die Entwicklung der anorganischen Chemie fördern.

Im Anschluß an diese Gedächtnisansprache fanden vier Vorträge von Schülern von *Wilhelm Blitz* statt, die zeigten, auf welch verschiedenen Gebieten frühere Angehörige des *Blitzschen* Arbeitskreises jetzt wissenschaftlich arbeiten:

⁴⁹ W. Klemm, diese Ztschr. 58, 49 [1945].

W. GEILMANN, Hannover: *Chemie im Dienste der Kulturgeschichtsforschung*.

Zunächst wurden die bei der Lagerung im Boden, Wasser oder Moor verlaufenden Zersetzungsvorgänge erörtert und die Veränderung der Fundstücke aus Metall, Holz, Horn, Knochen und Stein an Hand von Analysen gezeigt. Die Konservierung derartig veränderter Fundstücke ist ein rein chemisches Problem; die Praxis muß mit der Auswahl ihrer Konservierungsverfahren dieser Auffassung gerecht werden, wenn eine dauernde Erhaltung eines Fundstückes gewährleistet sein soll.

Mikrochemische und spektralanalytische Arbeitsverfahren gestatten aus kaum sichtbaren Resten den Nachweis weitgehend vergangener Stoffe und können damit als Grundlage für eine materialgerechte Rekonstruktion dienen, wie an einigen Schmuckstücken, Schwert und Dolchgriffen und anderen Beispielen gezeigt werden konnte. Sie erlauben genaue Angaben über die chemische Zusammensetzung, ohne daß damit eine merkliche Verletzung des Fundstückes verbunden ist. Solche Analysenzahlen sind in verschiedenster Hinsicht auszuwerten; sie ergeben wichtige Hinweise auf die Herkunft, die Arbeitstechnik, Zusammenghörigkeit und anderes mehr. Sie können zur Erkennung von Fälschungen, zur Zeitbestimmung (besonders bei Gemälden) und anderen Angaben herangezogen werden, wie an Beispielen aus der Praxis erläutert werden konnte.

R. JUZA, Heidelberg: *Neuere Untersuchungen über Metallnitride*.

Es wurde ein Überblick über die metallischen Nitride der ersten großen Periode gegeben. Daraan anschließend wurden die Nitride YN , Ag_3N und Si_3N_4 besprochen, ferner einige ternäre, Lithium enthaltende Nitride und schließlich röntgenographische Untersuchungen an Alkalimetallamiden. Der größte Teil dieser Untersuchungen ist derzeit in der Zeitschrift anorganische Chemie im Druck.

F. SPECHT, Leverkusen: *Die Bestimmung des Fluors als PbClF , die Analyse der Flüssäure und über die Fluor-Bestimmung in Kiesen*.

Fällung des Fluors als PbClF : Die Aufschlüsse von AlF_3 müssen derart vorgenommen werden, daß 0.5 g AlF_3 mit dem Schmelzsatz (2 g Quarzpulver und 8 g Na-K-Carbonat) mit kleiner Bunsenflamme eingeschmolzen werden. Mit verstärkter Bunsenflamme wird zur schwachen Rotglut erhitzt, die Schmelze ist nach Aufhören der CO_2 -Entwicklung beendet. Freies Ätzalkali kann praktisch nicht entstehen, somit auch kein Aluminat (aus Aluminiumsilikat der Schmelze und Ätzalkali nach Auflösen der Schmelze in Wasser). Fluorverluste durch Rückbildung von Kryolith nach $6 \text{NaF} + \text{Na}_3\text{AlO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = 6 \text{NaOH} + \text{Na}_4\text{AlF}_6$ in der wässrigen Lösung der Schmelze werden vermieden. Die Fällung des Fluors als PbClF mit Bleiacetat-Lösung ist nur bedingt brauchbar. Je nach dem Chlor-Ionengehalt fällt mit dem Bleichlorofluorid noch Bleichlorocarbonat PbCl_3CO_3 aus, was röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Die Fällung des Fluors aus der Schmelzlösung mit PbCl_2 -Lösung ist brauchbar.

Ausführung: Ein aliquoter Teil der Schmelzlösung wird mit n-Salzsäure neutralisiert (Methylorange) und noch 0.5 cm³ n-Salzsäure hinzugefügt. Das Fluor wird mit gesättigter PbCl_2 -Lösung bei 55° unter Umschwenken gefällt. Das Volumen der angewandten PbCl_2 -Lösung ist so groß wie die zu fällende Lösung. Die Fällungslösung wird nach der PbCl_2 -Fällung mit n/5 Natronlauge neutralisiert. Die Schlußneutralisation muß genau erfolgen, da sich sonst Bleioxychlorid ($\text{PbCl}_3 \cdot \text{PbO}$) abscheiden kann. Der PbClF -Niederschlag bleibt über Nacht stehen. Verarbeitung des Niederschlags titrimetrisch.

F-Bestimmung mit Zirkonsalz-Lösung: Einfache Fluoride lassen sich mikromethodisch mit salzsaurer Zirkonsalz-Lösung und Alizarin (0.5 %ige wässrige Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium) direkt titrieren. Man verdünnt die NaF-Lösung mit Wasser auf 100 cm³ und titriert tropfenweise mit Zirkonsalz-Lösung zunächst auf die bräunlich-rote Umschlagsfarbe, die erst bei einem Tropfen überschüssiger Zirkonsalz-Lösung scharf in intensives Rot übergeht. Angewandt werden Mengen von 1 mg–35 mg F.

Einwaage von hochprozentiger Flüssäure: Hochprozentige Flüssäure (90–100% HF) wird in einer Silberflasche mit Griff und eingeschliffenem Windestopfen (mit Stift) eingewogen. Bei Drehung des Stopfens wird die Öffnung der Flasche nur allmählich freigegeben, ein Zurückschnellen des Stopfens wird vermieden. Gasförmige Flüssäure kann bei der Analyse durch die vorgelegte Natronlauge nicht entweichen. Man bringt die Flasche in vorgelegte Natronlauge, die mit Wasser verdünnt ist (Kasserolle) und öffnet die Flasche unter Natronlauge durch vorsichtigen Drehen des Stopfens. Die Reaktion zwischen Säure und Lauge vollzieht sich äußerlich nicht erkennbar; die Bestimmung der Flüssäure ist bekannt.

F-Bestimmung in Kiesen: Die Destillationsmethode von Willard und Winter ist geeignet. Die Kiese werden direkt destilliert (Wasserdampfdestillation), d. h. 5 g Einwaage werden mit 0.5 g Quarz und 35 cm³ Schwefelsäure (25 cm³ H_2SO_4 , 1.84 + 40 cm³ H_2O) im Destillationskolben mit Schliffaufsatz auf 180° (Glycerinbad) erhitzt. Durch die Wasserdampfdestillation geht Fluor als Kieselfluorwasserstoffsaure bzw. Flüssäure über. Es werden 300 cm³ Destillat gesammelt, in welchem nach Zugabe von überschüssiger verdünnter Natronlauge und nach Eindampfen, Filtern und Neutralstellen der Lösung vorhandenes Fluor mit Titan-Lösung colorimetriert wird. Ergebnisse: Meggener Kies: 0.011–0.016% F, Perrunal-Feinkies: 0.0048% F.

Aussprache: Haul, Hamburg: Wir haben uns kürzlich mit der polarographischen Untersuchung von Fluoriden beschäftigt. Da das Fluor-Ion nicht wie die übrigen Halogenide als anodischer Depolarisator wirkt, kommt nur eine indirekte Bestimmung durch Erniedrigung einer Kationenstufe in Betracht, entweder durch Ausfällung einer schwerlöslichen oder komplexen Verbindung. Die Fällung als Bleichlorofluorid in Gegenwart eines Chlorid-Überschusses eignet sich besonders gut. Diese Reaktion kann auch für die Fluorbestimmung durch sog. polarometrische Titration verwendet werden.

Bei der Erzeugung von Acetylen aus Erdgas nach dem Lichtbogenverfahren in den Chemischen Werken Hüls⁴⁴) entstehen, auf Acetylen berechnet, 3% Diacetylen. Es wird bei der Reinigung des Acetylen durch Tieftkühlung zusammen mit anderen Acetylenkohlenwasserstoffen, hauptsächlich Methyl- und Vinylacetylen, flüssig abgeschieden⁴⁵). Der Verzicht auf die Isolierung des Diacetylen wurde dadurch möglich, daß mehrere Umsetzungen gefunden wurden, in denen es selektiv reagiert, während die anderen Acetylene unverändert passieren. Reindarstellung des Diacetylen gelingt durch Destillation und Krystallisation (Fp. -36°)⁴⁶.

Die Anlagerung von Chlor bei +40° in CCl_4 gibt Hexachlorbuten-2 (Fp. 80°), das campher-ähnlich riecht und als Mottenbekämpfungsmitel annähernd die Wirksamkeit von p-Dichlorbenzol besitzt. Die Anlagerung von R_2NH ⁴⁷) und RSH ⁴⁸) gibt substituierte Vinylacetylene, die z. Tl. überraschend leicht polymerisieren. Die Mannich-Reaktion mit Formaldehyd + Diäthylamin geht leicht und gibt das einseitige und das doppelseitige Umsetzungprodukt⁴⁹.

Die Merling-Synthese mit Aceton gelingt einzigartig leicht in Gegenwart von starker wässriger Lauge drucklos⁵⁰. Es entsteht fast quantitativ Diindiol (I), Fp. 132°, Kp.: 132°. Durch Wasserabspaltung entsteht das entsprechende Divinylacetylen. Beim Versuch der Wasseranlagerung an das Diindiol mittels $\text{HgO-H}_2\text{SO}_4$ entsteht nicht das erwartete Diketon,

⁴⁴) P. Baumann, diese Ztschr. 60, 61 [1948].

⁴⁵) F. Zobel, diese Ztschr. 60, 61 [1948].

⁴⁶) Franke, Kästner, Weißbach, DRP.-Anmeldung J 71 486 [1942] (I. G.) u. Franke u. Harand, DRP.-Anmeldung J 72 341 [1942] (I. G.).

⁴⁷) Franke u. Thiele, DRP.-Anmeldung J 73 558 [1942] (I. G.).

⁴⁸) Franke, Dietrich, Weißbach, Weber, DRP.-Anmeldung J 74 703 [1943] (I. G.).

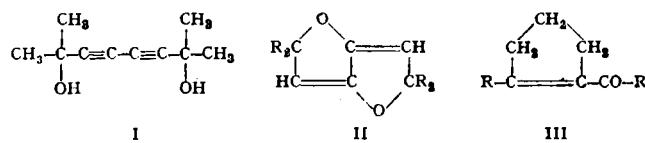
⁴⁹) Franke u. Thiele, DRP.-Anmeldung J 73 303 [1942] (I. G.).

⁵⁰) Franke, DRP.-Anmeldung J 71 638 [1942] (I. G.).

sondern ein Tetrahydropifuran (II)⁵¹) Die Hydrierung des Diindols gelingt mit Raney-Nickel bei Raumtemperatur unter Kühlung. Aus dem Dekandiol läßt sich leicht ein Mol Wasser abspalten zu Decenol (einem Isomeren des Citronellols), dessen Hydrierung Dekanol ergibt. Sehr überraschend war, daß anstelle von Ketonen auch Aldehyde mit Diacetylen in Gegenwart starker Lauge reagieren, ohne daß wesentliche Mengen Aldole entstehen⁵²). Die nach der Hydrierung erhaltenen sek. 1,8-Diole wurden durch katalytische Dehydrierung in 1,6-Diketone übergeführt, die nach Ringschluß zu Cyclopentenylketonen (III) für das Riechstoffgebiet von Interesse sind.

Die Reppe-Synthese mit Formaldehyd zu Hexadiindiol $\text{HOCH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$ gelingt nicht mit dem von Reppe für die Butindiol-Synthese entwickelten Kupferacetylid-Kontakt, weil Diacetylen in Gegenwart von Kupfer rasch polymerisiert. Sie gelang mittels Silberdiacetylid⁵³).

Bisher wurden in Technikumsproduktion monatlich mehrere Tonnen Diindole hergestellt. Außerdem ist in den vergangenen Monaten die Anlagerung von Alkohol zu Alkoxyvinylacetylen⁵⁴), $\text{RO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, von R. Ströbele erfolgreich in die technische Produktion übergeführt worden. Damit wird das sehr reaktionsfähige Butinal $\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ und der in Wasser wenig lösliche Methylbutyläther, Kp.: 72°, verfügbar.



⁵¹) Franke u. Seemann, DRP.-Anmeldung J 72 792 [1942] (I. G.).

⁵²) Hoffmann, Franke, Weißbach, DRP.-Anmeldung J 72 499 [1942] (I. G.).

⁵³) Franke, Weißbach, DRP.-Anmeldung J 72 678 [1942] (I. G.).

⁵⁴) Auerhahn u. Stadler, DRP. 601 822 [1932] I. G. Ludwigshafen.

[VB 57]

Rundschau

Die radioaktive Neptunium-Reihe ($4 n + 1$) wurde 1923 schon von Russell vorausgesagt. Sie ist jetzt in allen Stufen aufgeklärt. Ihr Ausgangselement ist das ^{241}Pu , ihr Verlauf geht über ^{237}Np zum ^{209}Bi . Sie besteht nur aus nicht in der Natur vorkommenden Isotopen, wie A. T. Seaborg mitteilte. (Chem. Engng. News 26, 1902–06 [1948]). — J. (392)

Die statistische Mechanik regulärer und irregulärer Lösungen für beliebig viele Komponenten unter relativ wenigen Voraussetzungen, über Größe und Gestalt der Moleküle wird von A. Münster behandelt. Nach Skizzierung der Problematik der Statistik flüssiger Mischungen wird die Verteilungsfunktion eines Systems mit beliebig vielen Komponenten gegeben. Vorausgesetzt ist dabei, daß eine der Komponenten, das „Lösungsmittel“, zu mehr als 50 % der Gesamtmasse vorhanden ist, die Moleküle des Lösungsmittels nicht wesentlich größer als die der übrigen Komponenten sind und als annähernd kugelförmig angesehen werden können und daß keine weitreichenden Kräfte zwischen den Molekülen auftreten. Zunächst wird die „athermische Lösung“ behandelt, d. h. eine flüssige Mischung, bei der die Vertauschung zweier verschiedener Moleküle für eine beliebige Konfiguration des Systems keine Änderung der potentiellen Energie bewirkt, was sich makroskopisch durch das Verschwinden der Mischungswärme bemerkbar macht. Konfigurationen des Systems, bei denen die potentielle Energie ausgeprägte Minima besitzt, die Gleichgewichtslagen der Moleküle entsprechen, werden als „Standardkonfigurationen“ bezeichnet. Die Zahl der Standardkonfigurationen der athermischen Lösung wird unter Zugrundelegung des Gittermodells nach der früher vom Verf. bei der Theorie verdünnter Lösungen hochpolymerer Fadenmolekülen entwickelten „Methode der virtuellen Molekülen“ ermittelt. Die gewonnenen Gleichungen enthalten die früher abgeleiteten Beziehungen als Spezialfälle. Sodann wird die Verteilungsfunktion für den allgemeinen Fall, in dem die Mischungswärme nicht verschwindet („irreguläre Lösung“), in erster und zweiter Näherung formuliert. Für die Spezialfälle der streng regulären binären Lösung, der monodispersen und polydispersen Lösung hochpolymerer Fadenmoleküle werden die partiellen Zustandsgrößen für das Lösungsmittel explizit gebracht. Die Formeln für die „streng reguläre Lösung“ (die u. a. dadurch gekennzeichnet ist, daß die Energie in Molekülpaaaren additiv ist) stimmen für den Fall kleiner Wechselwirkungsenergien bei großer Verdünnung mit denen von Orr nach der Bétheschen und quasichemischen Methode errechneten Reihenentwicklungen überein, zeigen aber in den höheren Gliedern beträchtliche Abweichungen. Es ergibt sich ferner, daß bei polydispersen Lösungen hochpolymerer Fadenmoleküle die thermodynamischen Eigenschaften von der Verteilung der Polymerisationsgrade abhängen. (Z. Naturforsch. 3a, 158 [1948]). — H. (382)

Arsenspuren lassen sich nach J. M. Kolthoff und C. W. Carr durch Ausfällung mit dem isomorphen Magnesium-Ammoniumphosphat anreichern und bestimmen. Der Niederschlag wird in 3 n HCl gelöst, das Arsen reduziert und jodometrisch bestimmt. Es genügen 500 mg P_2O_5 für 500 ml 0,01 n Arsenat-Lösung und 2-stündige Krystallisationszeit, u. U. unter Schütteln. Es lassen sich 0,075 mg As in 500 ml Lösung mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmen. Durch Zusatz von Tartrat werden Metallionen, die bei der alkalischen Reaktion ausfallen könnten, unschädlich gemacht. Bei Gegenwart von Antimon ist eine Umlösung notwendig. Die Methode läßt sich besonders anwenden zur Bestimmung von As in Stählen, die mehr als 0,01 % As enthalten. (Analyst. Chem. 20, 728–730 [1948]). — J. (396)

Diarsin, As_2H_4 , die Grundsubstanz der Kakodyle und das Analogon des Diarsphins P_2H_4 , wurde von R. Nast bei der Zersetzung von Magnesium-Aluminumselenid mit verdünnten Säuren in einer Stockschen Hochvakuumapparatur durch Ausfrieren bei -120° neben großen Mengen AsH_3 erhalten. Aus 25 g des Arsenides erhielt er etwa 1 mg As_2H_4 . Dieses zerfällt sich bereits bei -100° in rotes $(\text{As}_2\text{H})_x$ und ähnelt also auch darin dem Diphosphin. Das $(\text{As}_2\text{H})_x$ ist wahrscheinlich eine echte stöchiometrische Verbindung, wie sich bei der thermischen Zersetzung zeigen ließ. Der dabei entstehende As-Spiegel wurde in Chlor-Jod-Lösung gelöst und durch Rücktitration mit Jodat bestimmt. Da hierbei Quecksilber-Spuren stören, mußten in der Zersetzungskammer hinter die Quecksilber-Ventile Ausfriertaschen geschaltet werden. (Chem. Ber. 81, 271 [1948]). — J. (374)

Kobaltxanthat ist zur quantitativen Kobalt-Bestimmung geeignet, wie A. Kutzelnigg fand. Es ist in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe löslich, am besten in Methylenchlorid und Cyclohexan. Die gefärbten Lösungen können zum qualitativen Nachweis des Kobalts dienen, wenn störende Metalle wie Eisen und Nickel entfernt sind. In der quantitativen Analyse können die Lösungen zu einem colorimetrischen Verfahren mit einer Genauigkeit von 10 mg Co/l verwandt werden. (Z. anorg. Chem. 256, 46 [1948]). — J. (375)

Carbonylselenid, COSe , kann nach einem verbesserten Verfahren von O. Glemser und T. Risler hergestellt werden. Es beruht auf der Umsetzung von Aluminiumselenid mit Phosgen:



Das entstehende AlCl_3 wirkt als Katalysator, so daß die Ausbeute 36 % beträgt, gegenüber 1 % ohne AlCl_3 . Das COSe wird durch fraktionierte Hochvakuumdestillation bis zur Konstanz des Dampfdruckes gereinigt und stellt dann eine farblose Verbindung dar, Kp. -21,7°, lös. u. a. in Phosgen. (Z. Naturforsch. 3b, 1 [1948]). — J. (376)

Natriumphospho-aluminat, das Doppelsalz aus 70 % Natriumaluminat und 30 % Natriumorthophosphat wird in den USA seit einiger Zeit in der Papierindustrie und beim Enthärten von Kesselspeisewasser benutzt. Es hydrolysiert weniger leicht als Alaun und ist zum Leimen von Papier wegen der alkalischen Reaktion seiner Lösungen besonders geeignet. (Chem. Trade. J. 122, 403 [1948]). — J. (381a)

Die Krystallstruktur des Nitronium-Perchlorats $\text{NO}_3^+\text{ClO}_4^-$ wurde von E. C. Cox, G. A. Jeffrey und M. R. Truter untersucht. Nach den Röntgeninterferenzen sind die monoklinen Krystalle aus Ionen NO_3^+ und ClO_4^- abwechselnd auf zweizähligen Achsen liegend, aufgebaut. Die Elementarzelle enthält 4 ClO_4^- . (Nature [London] 162 [1948]). — J. (381)

Die Darstellung von Aldehyden aus Olefinen durch Addition von Kohlenoxyd und Wasserstoff verläuft mit Kobalcarbylen als Zwischenprodukten, wie H. Adkins und G. Kosek fanden. Nach dem A. P. 2327066 (1943) von O. Roelen entstehen Aldehyde vom Typus $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ aus Olefinen, CO und H_2 bei 90–200° und 125–200 Atü. Die Katalysatoren enthalten neben Thoriumoxyd, Kieselgur und etwas Kupfer metallisches Cobalt. Ausbeuten von mehr als 90 % werden mit Co-Kieselgur und

¹⁾ Goddard, Hughes u. Ingold, Nature [London], 158, 480 [1946].