

Düngemittel für die Düngewirkung von Bedeutung ist, zeigen die Ergebnisse von Untersuchungen von Rhenaniaphosphat ohne und mit Fluor-Gehalt:

	rel. Citratlöslikt.	Düngewirkung
Rhenaniaphosphat normal (mit F-Gehalt)	88,0%	91,7
Rhenaniaphosphat ohne F	97,5%	100,0

In beiden Fällen wurde die gleiche Menge citrat-löslicher Phosphorsäure gegeben, trotzdem führte der Fluor-Gehalt zu einer Herabsetzung der Düngewirkung um rd. 8%. Wenn dies auch praktisch ohne Bedeutung ist, so zeigt sich doch auch hier die Wirkung des Fluors auf die Bildung von schwerlöslichem Fluorapatit.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kieselsäure auf die Löslichkeitsverhältnisse der Phosphorsäure wurden die Ergebnisse nach dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Phosphate geordnet. (Bild 4). Steigender  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Phosphats hat zunächst bis zu 21%

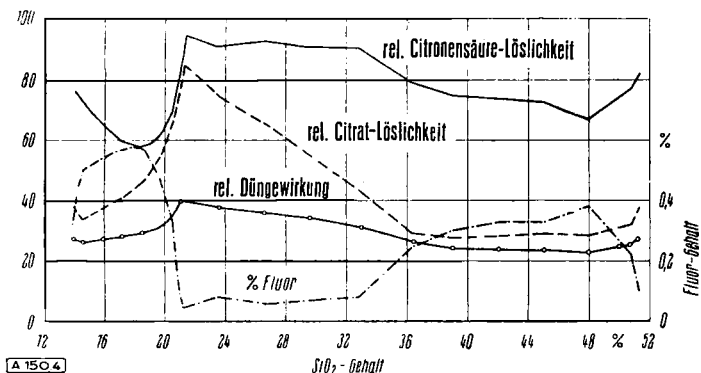


Bild 4

Zusammenhänge zwischen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und Fluor-Gehalt, der Löslichkeit und der Düngewirkung der Phosphorsäure in Glühphosphaten

eine starke Erhöhung der Citrat-Löslichkeit zur Folge. Eine weitere Steigerung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes führt dann aber zu einer Abnahme der Löslichkeit. Der erste Teil der Kurve zeigt weiter, daß  $\text{SiO}_2$ -Mengen bis ca. 20% den Einfluß des Fluors ausschalten können; trotz steigenden Fluor-Gehaltes nimmt die Citrat-Löslichkeit zu, die Apatit-Bildung wird durch die Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  offensichtlich verhindert. Wird dann gleichzeitig der Fluor-Gehalt stark herabgesetzt, erreicht die Citrat-Löslichkeit ihren Höchstwert. Weitere Zugabe von  $\text{SiO}_2$  führt trotz sehr geringen Fluor-Gehaltes aber zu einer starken Verringerung der Löslichkeit, die sich auch bei vermehrtem Fluor-Gehalt nicht wesentlich ändert. Der Kurvenverlauf zeigt eindeutig, daß neben dem Fluor die Citrat-Löslichkeit durch die Kieselsäure maßgeblich beeinflusst wird und daß gewisse  $\text{SiO}_2$ -Mengen notwendig sind, um eine gute Löslichkeit der Phosphorsäure in diesem Lösungsmittel zu

erhalten. Die Kieselsäure überdeckt in jedem Stadium den Einfluß des Fluors. Hoher  $\text{SiO}_2$ -Gehalt (bis ca. 20%) und geringer Fluor-Gehalt sind wichtige Vorbedingungen für die Gewinnung eines Glühphosphates mit hoher Löslichkeit der Phosphorsäure in Ammoncitrat-Lösung.

Demgegenüber zeigt sich bei der Citronensäure-Löslichkeit, daß diese weniger vom  $\text{SiO}_2$ - als vom Fluor-Gehalt abhängig ist, die Veränderung des Fluor-Gehaltes hat die entsprechende Erhöhung oder Herabsetzung der Citronensäure-Löslichkeit zur Folge. Da nun die vegetative Wirkung der Phosphorsäure der Löslichkeit in Citrat-Lösung folgt, spielt die Kieselsäure auch für die Düngewirkung eine größere Rolle als der Fluor-Gehalt, vorausgesetzt, daß genügend  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist. Mit Recht wird daher die Citrat-Löslichkeit der Phosphorsäure im Glühphosphat als Grundlage seiner Wertbemessung für Düngezwecke verwendet, die Citronensäure-Löslichkeit gibt nicht immer einen gesicherten Anhalt für die Düngewirkung der Phosphorsäure. Bild 4 zeigt den engen Zusammenhang zwischen Citrat-Löslichkeit und Düngewirkung der Phosphorsäure.

In unserer letzten Arbeit über den Einfluß der Kieselsäure auf die vegetative Wirkung der citrat-löslichen Phosphorsäure<sup>1)</sup> konnten wir feststellen, daß diese durch Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  vergrößert wird; auch bei den neuen Untersuchungen an den Glühphosphaten konnten diese Beobachtungen gemacht werden. Es wurde die Leistung von 0,1 g citratlöslicher  $\text{P}_2\text{O}_5$  neben steigenden  $\text{SiO}_2$ -Mengen berechnet, wobei sich folgendes ergab:

mg $\text{SiO}_2$	Leistung von 0,1 g $\text{P}_2\text{O}_5$ in g Ertrag	rel.
300 — 400	11.6	100
400 — 500	16.6	143
500 — 600	18.0	155

Je mehr  $\text{SiO}_2$  gegeben wird, desto höher ist die Leistung der citrat-löslichen Phosphorsäure. Dies beruht in Übereinstimmung mit unseren früheren Befunden darauf, daß die Phosphorsäure durch die basischen Silicate vor der Bildung von unlöslichem Fluorapatit geschützt wird. Die Kieselsäure spielt also für die Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure in den Glühphosphaten gerade im Zusammenhang mit dem Fluor-Gehalt eine sehr bedeutende Rolle.

Die lange Nachwirkung von Phosphaten, wie z. B. Thomasphosphat, das kein Fluor enthält aber reich an basischen Silicaten ist, kann mit der stark verzögerten Hydroxylapatit-Bildung im Boden begründet werden. Demgegenüber besitzen  $\text{SiO}_2$ -arme Phosphate wie z. B. Dicalciumphosphat und Superphosphat eine geringere Nachwirkung, die auf die schnelle Bildung von schwerlöslichen Apatitformen hinweist. Eingeg. am 23. Sept. 1948. [A 150]

## Zuschriften

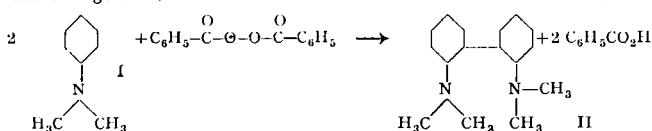
### Zur Beschleunigung des Peroxydzerfalls durch Amine

Von Doz. Dr. L. HORNER und Dipl.-Chem. E. SCHWENK

Hopf<sup>1)</sup> und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben gefunden, daß die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen in Emulsion durch Persulfat und aliphatische Amine ausgelöst wird. Dieses Verfahren wurde lange bevorzugt angewandt, obwohl über den Reaktionsmechanismus so gut wie nichts bekannt war. Durch analytische Untersuchung des Systems Persulfat — tertiäres Amin konnte von W. Hiltner (s. Logemann und Becker<sup>2)</sup>) Aldehyd und Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden, ein Befund, der die Autoren zu der Vermutung veranlaßt, daß es sich bei der Amin-Peroxyd — beschleunigten Polymerisation letztlich um eine Redoxkatalyse handeln könne. Bei der eingehenden Untersuchung der Umsetzung von Aminen mit Dibenzoylperoxyd (PO-OP) in Benzol konnten wir Verbindungen isolieren, die einen eingehenden Einblick in den Reaktionsmechanismus gestatten.

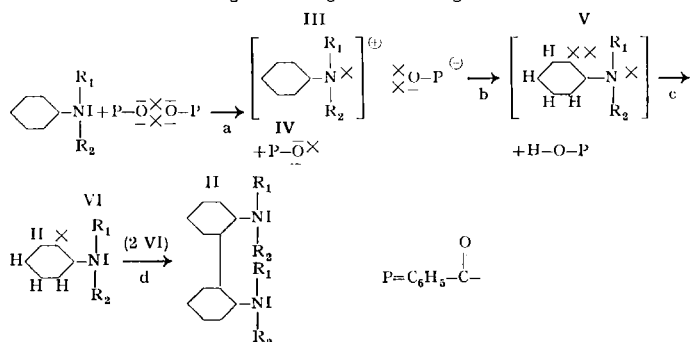
#### A. Umsetzung mit tertiären Aminen

Dimethylanilin (I) setzt sich in benzolischer Lösung mit Dibenzoylperoxyd zu braunen Schmierungen um, aus welchen sich o-o'-Dimethylaminodiphenyl (II) isolieren läßt. Das Peroxyd wird hierbei quantitativ in Benzoesäure umgewandelt.



<sup>1)</sup> DRP.-Anm. J 69441, J 70788 [1941], J 73454 [1942]. Hopf u. Mitarb.  
<sup>2)</sup> Logemann und Becker, J. makromol. Chem. 3, 49 [1949]; vgl. auch Kern, ebenda 1, 264 [1948].

Im Anschluß an Vorstellungen von Weitz<sup>3)</sup> über die Bildung der Aminium-Radikalsalze schlagen wir folgende Deutung vor:



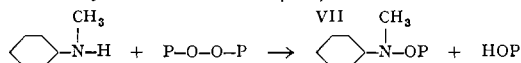
Demnach reagiert das einsame Elektronenpaar am Stickstoff entweder mit den im Gleichgewicht vorhandenen Benzoyl-Radikalen oder bewirkt eine Spaltung des Peroxyds unter Bildung eines Aminium-Radikalbenzoats (III) und eines Benzoyl-Radikals (IV) (a). III zerfällt in Benzoesäure und ein neutrales, dehydriertes Stickstoff-Radikal (V), (b) mit einem einsamen Elektronenpaar am o-ständigen C und Septett am Stickstoff, das unter Wanderung eines Elektrons vom Kohlenstoff zum Stickstoff in das Kohlenstoff-Radikal (VI) übergeht (c), das sich schließlich durch Dimerisation (d) stabilisiert. Umsetzungsprodukte, die auf ein Zusammentreten von (IV) und (VI) schließen lassen, konnten bis jetzt noch nicht isoliert werden.  
<sup>3)</sup> Weitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2307 [1926]; 60, 546, 1203 [1927].

(IV) und (VI) können die Polymerisation auslösen. In einer Reihe von Polystyrol-Proben, die durch Anwendung von tert. Amin + Peroxyd leicht zugänglich sind, lassen sich in der Tat erhebliche Mengen Stickstoff nachweisen.

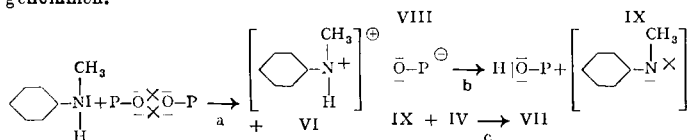
Das Auftreten von Radikalen läßt sich in einfacher Weise durch die lebhafte Absorption von Sauerstoff bestätigen. 0,1 Mol Peroxyd veranlaßt die Aufnahme von mehr als 3 l Sauerstoff.

#### B. Umsetzung mit sekundären Aminen

Dibenzoylperoxyd reagiert mit sek. Aminen in bekannter Weise<sup>4)</sup> unter Bildung von N-Oxy-benzoesäureestern (VII) und Benzoesäure.



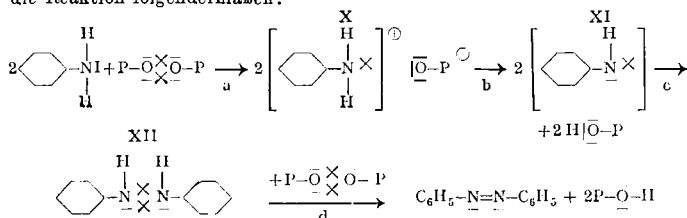
Hierbei schließt die Theorie die Bildung von nachweisbaren Radikalen aus. In Übereinstimmung mit der folgenden Formulierung wird bei Anwesenheit eines Überschusses von Monomethylanilin kein Sauerstoff aufgenommen.



Weder VIII noch IX entstehen in wesentlicher Konzentration, sondern werden unter den angewandten Reaktionsbedingungen im „Reaktionskanal“ abregieren.

#### C. Umsetzung mit primären Aminen

Aus Anilin entsteht unter Einwirkung von Dibenzoylperoxyd Azobenzol. Die Reaktion verbraucht keinen Sauerstoff, womit in Übereinstimmung mit der Theorie die Bildung von Radikalen ausgeschlossen ist. Wir deuten die Reaktion folgendermaßen:



In Modellversuchen kann gezeigt werden, daß Hydrazobenzol, das als Zwischenprodukt (XII) angenommen wird, durch Benzoylperoxyd praktisch quantitativ zu Azobenzol dehydriert wird. Diese Reaktion besitzt übrigens allgemeine Gültigkeit und kann auch mit aliphatischen Hydrazo-Verbindungen – wenn auch mit geringeren Ausbeuten – realisiert werden.

An Hand der Sauerstoff-Aufnahme als Kriterium für das Auftreten von Radikalen kann demnach der Beweis als erbracht gelten, daß nur die tert. Amine Radikale erzeugen. Dies steht in bester Übereinstimmung mit dem empirischen Befund von H. Logemann und Becker, welche die Überlegenheit der tert. Amine als „Cokatalysatoren“ besonders herausstellen. Die bei Abwesenheit von Vinyl-Verbindungen in geringem Umfang nachgewiesenen Mengen an Wasserstoffperoxyd und Aldehyd stellen nach unserer Meinung sekundäre Stabilisierungsprodukte der primär gebildeten Radikale dar, die bei Anwesenheit von Monomeren sofort in Start und Abbruch eingreifen.

Ähnliche Überlegungen über den Einfluß von Verbindungen mit Schlüsselatomen, die einsame Elektronenpaare enthalten, dürften sowohl den beschleunigten Zerfall von Peroxyden unter dem Einfluß von Äthern<sup>5)</sup> sowie aller jener Systeme erklären, die dem Prinzip der Redoxkatalyse nicht gehorchen<sup>6)</sup>.

Über weitere Folgerungen bezüglich anderer Substitutionsmechanismen und analytisch verwertbarer Unterschiede der Amine soll demnächst ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Eingeg. am 12. Mai 1949. [A 204]

### Über die Verteilung von Methanol zwischen Wasser und Nitrobenzol

Von Dr. techn. Ing. W. WITTENBERGER, dtl. Bofors (Schweden)  
in Fa. AB Bofors Nobelkrut

Über die Verteilung organischer Stoffe zwischen Wasser und Nitrobenzol sind bisher nur wenige Angaben bekannt geworden<sup>7)</sup>. Nachdem in der Anthrachinon-Chemie das Nitrobenzol als Lösungs- und Verdünnungsmittel eine wichtige Rolle spielt und das Nitrobenzol häufig durch Waschen des Filterrückstandes mit Methanol entfernt wird, war es von Interesse, das System Wasser-Nitrobenzol-Methanol näher zu untersuchen und den Verteilungskoeffizienten des Methanols zwischen Wasser und Nitrobenzol zu ermitteln. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, ob die Konzentration des Methanols einen Einfluß auf das Verteilungsverhältnis ausübt. Die erhaltenen Werte waren innerhalb der Versuchsfehler über einen weiteren Konzentrationsbereich des Methanols konstant (41,7 bis 42,2). Erst für höherprozentigen Alkohol machte sich eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten bemerkbar.

<sup>4)</sup> Gambarjan, ebenda 58, 1775 [1925]; 60, 390 [1927]; ferner Bull. inst. sci. R. S. D. Armenie 265 [1931]; J. Gem. Chem. U. S. S. R. 3, 222 (1933).

<sup>5)</sup> Cass, J. Amer. Soc. 69, 500 [1947].

<sup>6)</sup> Kern, Makromol. Chem. 1, 266 [1948].

<sup>7)</sup> N. A. Kolossowsky u. F. S. Kulikow, Z. physik. Chem. 169, 459 [1934].

Es wurden je 500 g frisch destilliertes Nitrobenzol mit 500 g einer wäßrigen Methanol-Lösung bei 20° C 20 min. kräftig geschüttelt und nach der Schichtentrennung in beiden Phasen der Methanol-Gehalt bestimmt. Im Nitrobenzol erfolgte dies durch Fraktionierung in der Drahtspiralkolonne von Podbielniak-Skärblom-Linder<sup>8)</sup>, in der wäßrigen Lösung mit Hilfe der Widmer-Kolonne. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Die angewandte, wäßrige Methanol-Lösung enthält Gew.-% CH <sub>3</sub> OH	Mol CH <sub>3</sub> OH in 1000 ml Wasser (C <sub>1</sub> )	Mol CH <sub>3</sub> OH in 1000 ml Nitrobenzol (C <sub>2</sub> )	C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub>
10	3,34	0,077	43,4
15	5,30	0,127	41,7
20	7,51	0,180	41,7
25	9,97	0,239	41,7
30	12,79	0,304	42,0
35	16,07	0,381	42,2
40	19,87	0,473	42,0
45	24,29	0,600	40,5
50	29,55	0,751	39,3

Eingeg. am 10. Januar 1949.

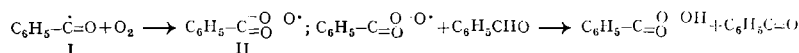
[A 188]

### Über die Autoxydation der Aldehyde und ihre Inhibierung

Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von G. Wittig<sup>9)</sup>

Von Dr. phil. habil. W. KRAUSS, Gillersheim über Northeim

Zu den sehr interessanten Ausführungen von Wittig, die nunmehr eine experimentell wohl begründete Theorie für die Kettenreaktion der Autoxydation des Benzaldehyds und ihre Inhibierung darstellen, seien noch einige Bemerkungen gestattet. Die beiden Glieder der Kette sind die erstmalig von Haber und Willstätter<sup>10)</sup> in die Diskussion gebrachten Radikale I und II, als weiterer Vorgang wird abweichend von diesen Autoren die Reaktion von II mit neuem Benzaldehyd zu Benzopersäure unter Regeneration von I überzeugend begründet:



Bäckström hat sich außer in seiner zitierten Arbeit<sup>11)</sup> noch in einer zweiten damit beschäftigt<sup>12)</sup>, auf die hier hingewiesen sei. Darin fordert er für die photochemische Oxydation, daß unter Wirkung des Lichtes eine Molekel gebildet wird, die mit einer zweiten Aldehydmolekel das für den Kettenablauf verantwortliche Radikal liefert. Das dann hypothetisch gegebene Schema ist identisch mit dem obigen.

M. Bodenstein hat den Ablauf der thermischen Gasreaktion zwischen Acetaldehyd und Sauerstoff mit einer analogen Kette zu deuten versucht. Zwar verwendet er anfangs<sup>13)</sup> ein Moladdukt Aldehyd-O<sub>2</sub>, wie es Baeyer und Villiger erstmalig beim Benzaldehyd annehmen<sup>14)</sup>. Später hält er aber auch ein Aldehyd-Radikal als Kettenglied für möglich<sup>15)</sup>, das durch Abspaltung des Aldehyd-Wasserstoffs entsteht und dann analog I weiterreagiert.

Zu den schönen Versuchen über die Inhibierung der Autoxydation weise ich noch ergänzend auf die Arbeit von Jorison und van der Beck<sup>16)</sup> hin, in der in Bestätigung früherer Versuche von Engler und Bach gezeigt wird, daß das Oxydationsgemisch von Benzaldehyd eine stärkere Oxydationswirkung gegenüber oxydationsfähigen Fremdstoffen ausübt, als das reine Peroxyd. Ebenso hat Pease<sup>17)</sup> gezeigt, daß z. B. Alkohol-Dampf einen Kettenabbruch durch seine Oxydation bei dem Radikal I bewirkt. Es sei auch auf den Kettenabbruch durch Diphenylamin nach Bodenstein<sup>18)</sup> hingewiesen.

Eingeg. am 18. März 1949. [A 217]

### Morphin-Bestimmung im Harn

Kritische Bewertung der gebräuchlichen Untersuchungsmethoden

Von Dr. H. IGLAUER

Aus der Beratungs- und Untersuchungsstelle des Chemischen Laboratoriums der Universität Erlangen\*)

Zur Morphin-Bestimmung im Harn wird vielfach die Kurzmethode von Decker<sup>19,20)</sup> in ihrer vereinfachten Ausführung nach Schirm<sup>21)</sup> benutzt. Eine kleine Urinmenge, meist 50 cm<sup>3</sup>, wird mit Essigester extrahiert, die wäßrige Lösung des Extraktes durch Fällung mit einer bestimmten Menge Molybdänsäure von Eiweiß und allen „anderen“ Verunreinigungen befreit und anschließend „nur“ das Morphin mit Molybdän vanadinsäure gefällt. Die dabei auftretende Trübung wird durch nephelometrische Vergleichsmessungen mit Lösungen bekannten Morphin-Gehaltes quantitativ ausgewertet. Auf einen chemischen Nachweis des Morphins wird verzichtet.

Da einige der so erhaltenen Befunde beanstandet worden waren, wurde an der Beratungs- und Untersuchungsstelle des Chemischen Laboratoriums

<sup>8)</sup> Tekn. Tidskr. (Kemi) 67, 12 [1937]. <sup>9)</sup> Diese Ztschr. 60, 169 [1948].

<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2844 [1931].

<sup>11)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 49, 1460 [1927].

<sup>12)</sup> Z. physikal. Chem. (B) 26, 99 [1934].

<sup>13)</sup> S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1937; Z. physikal. Chem. (B) 12, 151 [1931].

<sup>14)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1581 [1900].

<sup>15)</sup> Ber. d. V. Solvay-Kongreß Paris 1934, S. 78.

<sup>16)</sup> Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 49, 138 [1930].

<sup>17)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 55, 2753 [1933]. <sup>18)</sup> S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1937.

\*) Die Beratungs- und Untersuchungsstelle ist eine kurz nach Kriegsende am Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen geschaffene Institution, welche dem damals und heute besonders dringenden Bedürfnis des Staates, des Gesundheitswesens und der Industrie nach wissenschaftlicher und praktischer chemischer Beratung, Untersuchungs-, Gutachter- und Hilfstätigkeit auf breiter Basis nachkommt. – Ausführlich erschienen in Dtsch. med. Wschr. 74, 808–809 [1949].

<sup>19)</sup> Z. analyt. Chem. 112, 241–257 [1938].

<sup>20)</sup> Naunym-Schmiedebergs Archiv exp. Pathol. Pharmakol. 180, 650 [1936].

<sup>21)</sup> Dtsch. Apothekerztg. 56, 106–107 [1940].

der Universität Erlangen eine Reihe von morphin-freien Urinen, vor allem nierenkranker Patienten untersucht. Dabei zeigte sich, daß z. B. eiweiß-reiche Harnen häufig Morphin vortäuschen. Die angewandte Menge Molybdänsäure reicht nicht aus um alles Eiweiß zu fällen, welches dann auf Vanadinsäure-Zusatz als vermeintliches „Morphin“ ausfällt. Andererseits reißt eine größere Menge Molybdänsäure, wie ebenfalls angestellte Versuche gezeigt haben, bereits bei der Eiweißfällung Morphin mit.

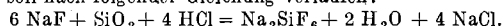
Entgegen dem geschilderten Verfahren geht die Methode nach *Autenrieth*<sup>22)</sup>, die an der Beratungs- und Untersuchungsstelle des Chemischen Laboratoriums der Universität Erlangen benutzt wird, vom Tagesurin aus. Aus ihm werden der Harnstoff mit Alkohol sowie bestimmte Verunreinigungen mit Äther entfernt. Mit Chloroform-Alkohol wird das Morphin in Substanz gewonnen. Durch Aufnehmen in Amylalkohol und Ausschütteln mit Schwefelsäure wird das Morphin gereinigt, mit Hilfe verschiedener Farb-reaktionen identifiziert und dann quantitativ durch Kuppeln mit Diazobenzosulfosäure bestimmt. Die erzielten Ergebnisse sind stets einwandfrei. Allerdings ist dieses Verfahren wesentlich zeitraubender und auch kostspieliger.

Es wird empfohlen bei positivem Ausfall von Prüfungen nach der *Deckert*-schen Methode wenigstens in entscheidenden Fällen noch die nach *Autenrieth-Bauer* heranzuziehen. Eingeg. am 2. März 1949. [A 197]

## Über eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Kieselsäure in Alkalisilicaten

Von Dr. G. HALFTER, Westerrade/Holstein

Die Menge an Alkalifluoriden in einer Lösung läßt sich nach *Siegel*<sup>23)</sup> in der Weise bestimmen, daß man zu einer Fluorid-Lösung frisch gefälltes Kieselsäuregel im Überschuß zufügt und mit  $n/10$  Salzsäure titriert. Die Reaktion soll nach folgender Gleichung verlaufen:



<sup>22)</sup> *Autenrieth-Bauer*: Die Auffindung der Gifte 6. Auflage S. 141, Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig. <sup>23)</sup> Diese Ztschr. 42, 856 [1929].

Wie *Halfter*<sup>24)</sup> in einer Arbeit kurz angedeutet hat, läßt sich diese Methodik auch für eine titrimetrische Bestimmung von Kieselsäure heranziehen, wenn man Alkalifluorid im Überschuß anwendet und auf einen bestimmten  $p_{\text{H}}$ -Wert titriert. Es soll eine kurze Beschreibung des Verfahrens gegeben werden.

Eine abgemessene Menge einer  $n/2$  NaF- oder  $n/2$  KF-Lösung wird mit Hilfe von  $n/10$  Salzsäure auf einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von 4,9 gebracht. Für 10 cm<sup>3</sup> sind etwa 1,5 cm<sup>3</sup>  $n/10$  HCl erforderlich. Zur Einstellung auf diesen Wert und zur Kontrolle der  $p_{\text{H}}$ -Änderung bei der Titration ist es zweckmäßig, Pufferlösungen im Bereich von 6,2–4,9 herzustellen und diese mit Bromkresolgrün oder Bromkresolpurpur zu versetzen, um eine bessere Kontrolle des Endpunktes zu haben. Die so hergestellte Fluorid-Lösung wird mit neutraler Silicat-Lösung, die außer Natrium- und Kaliumionen keine anderen Metalle enthalten darf, versetzt. Dabei steigt der  $p_{\text{H}}$ -Wert dieser Mischung auf 6,2 an. Mit  $n/10$  Salzsäure wird nun wieder auf  $p_{\text{H}}$  4,9 zurücktitriert. Die dabei verbrauchte Menge Salzsäure ist proportional der in der Lösung vorhandenen Konzentration an Kieselsäure. Wie aus der oben angeführten Gleichung hervorgeht, muß aber Alkalifluorid im Überschuß vorhanden sein. Der Farbumschlag erfolgt bei Verwendung von Bromkresolgrün von tiefblau auf grünblau und bei Bromkresolpurpur von schwach purpur auf gelb. Die  $p_{\text{H}}$ -Einstellung erfolgt nicht momentan, sondern erfordert langsames tropfenweises Hinzufügen der Titrierflüssigkeit, besonders am Endpunkt. Bei Verwendung von Vergleichslösungen mit bekannten  $p_{\text{H}}$ -Werten ist der Titrationsendpunkt gut feststellbar. Zur Ermittlung des Umrechnungsfaktors ist es notwendig, eine Silicatlösung bekannten Gehaltes mitzutitrieren.

Eingeg. am 28. Juli 1948.

[A 167]

<sup>24)</sup> Z. analyt. Chem. 128, 2/3 [1948].

# Versammlungsberichte

## Pflege der Schwedisch-Deutschen wissenschaftlichen Beziehungen

Das Schwedische Institut für kulturelle Beziehungen mit dem Auslande hat während der letzten Jahre in vorbildlicher Weise durch zwanglose Einladungen zahlreicher Deutscher Gelehrter, darunter auch vieler Chemiker, zum Wiederingangkommen internationaler wissenschaftlicher Beziehungen beigetragen. Eine die Chemie besonders nahe angehende offizielle Beteiligungsmöglichkeit deutscher wissenschaftlicher Gesellschaften bot 1948 die Gedenkfeier des 100. Geburtstags von *Berzelius*, die die Kgl. Schwedische Akademie der Wissenschaften zusammen mit anderen gelehrten Schwedischen Gesellschaften vom 20. bis 22. Sept. 1948 veranstaltete<sup>1)</sup>. Die GDCh, i. d. Brit. Zone hatte eine Einladung erhalten, der der Vorsitzende, Prof. *Ziegler*, Mülheim-Ruhr, persönlich nachzukommen die Ehre hatte. Er vertrat gleichzeitig die Max-Planck-Gesellschaft und die Akademie (Leopoldina), Halle-Saale. Weitere offizielle Deutsche Delegierte waren Prof. *Eucken* (für die Universität Göttingen), Prof. *Correns* (für die Göttinger Akademie) und Prof. *Meißner*, München (für die Bayerische Akademie der Wissenschaften). Der Vertreter der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Prof. *Günther*, Karlsruhe, war leider an der Teilnahme verhindert.

Nicht nur die deutschen Gäste waren tief beeindruckt von der vorzüglichen Organisation und dem würdevollen Ablauf der Veranstaltungen, von der Schönheit des Gastlandes und der herzlichen Freundlichkeit der Gastgeber. Besuche in verschiedenen Stockholmer Instituten, in Upsala und Lund vermittelten eine Vorstellung vom hohen Stand der schwedischen wissenschaftlichen Forschung und der schwedischen hohen Schulen sowie besonders von der großzügigen Förderung der Forschung durch Mittel des Staates und der Privatwirtschaft. So schieden die Teilnehmer mit den denkbar angenehmsten Erinnerungen.

Anfang März hatte Prof. *Ziegler* die große Freude, seinerseits eine Schwedische wissenschaftliche Delegation auch im Namen der Gesellschaften Deutscher Chemiker als Gäste seines Instituts in Mülheim-Ruhr begrüßen zu können. Die Delegation kam im Auftrag der Kgl. Schwedischen Akademie der Ingenieur-Wissenschaften und umfaßte außer dem Leiter, Prof. *Edy Velander*, Stockholm, dem Direktor dieser Akademie, die Herren Dipl.-Ing. *Cederquist*, Falun, Prof. *Groth*, Stockholm; Dr. *Nauckhoff*, Stockholm; Prof. *Schjånberg*, Göttingen. Am 7. 3. 1949 besichtigten die Herren zunächst das KWI f. Kohlenforschung und trafen sich dann mit einer Reihe geladener Deutscher Gäste zu einer zwanglosen Aussprache über Probleme der Brennstoff-, insbesondere der Torfvergasung. Am 8. und 9. März hatten die Herren Gelegenheit, einige Werke der Rheinischen Chemischen Industrie (Leverkusen, Krupp-Treibstoff-Werk, Anlagen der Hibernia-Bergwerksgesellschaft) zu besichtigen. Sie besuchten anschließend auf der Rückreise am 10. März noch die TH Braunschweig, wobei vor allem das Kälte-Institut (Prof. *Justi*) ihr Interesse fand.

Auch dieses Treffen stand im Zeichen der wirklich von Herzen kommenden Bereitschaft zu freundschaftlicher und fruchtbringender Zusammenarbeit zwischen den Nationen. Die deutschen Gastgeber haben es ganz besonders begrüßt, daß sie hier eine Gelegenheit hatten, um die so vielen Kollegen zuteil gewordene überwältigende schwedische Gastfreundschaft wenigstens zu einem bescheidenen Teil zu erwidern. Z. [VB 110]

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 60, 166 [1948].

## Göttinger Chemische Gesellschaft

Festsitzung am 2. Juli 1949

anläßlich des 65. Geburtstages von Prof. Dr. A. Eucken, Göttingen.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. H. Brockmann, Göttingen, eröffnete die Veranstaltung mit Begrüßungsworten und Glückwünschen. Anschließend überreichte, gleichzeitig im Namen der Bunsen-Gesellschaft, Prof. Dr. K. Schäfer, Heidelberg, ein dem Jubilar gewidmetes Heft der „Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie“. Im Namen der Schüler sprach sodann Dir. Dr. H. Sachsse, Kelheim. Im Anschluß daran teilte der Rektor der Technischen Hochschule Karlsruhe, Prof. Dr. P. Günther, unter Überreichung des Diploms mit, daß die Fakultät für Maschinenwesen der TH dem Jubilar wegen seiner Verdienste um die wissenschaftliche Durchdringung des Chemie-Ingenieurwesens und die Förderung der Zusammenarbeit zwischen Chemikern und Ingenieuren zum Dr.-Ing. e.h. ernannt habe. Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. R. Suhrmann, Braunschweig, begannen sodann die wissenschaftlichen Vorträge.

H. SACHSSE, Kelheim: *Einige Bemerkungen zur Kinetik und Thermodynamik.*

Nutzen und Grenzen der Thermodynamik werden zunächst am Beispiel der Acetylen-Herstellung aus Methan gezeigt. Man kann berechnen, wie viel Acetylen maximal entstehen kann, dagegen sagt die Thermodynamik nichts darüber aus, warum überhaupt diese höchst energiereiche und reaktionsfähige Molekel – neben Diacetylen und Vinylacetylen – gebildet wird, warum der Methan-Zerfall nicht gleich zum Kohlenstoff und Wasserstoff fortschreitet. Die ganze Arbeit der chemischen Technik besteht eigentlich darin, unter immer diffizileren Reaktionsbedingungen thermodynamisch unwahrscheinliche Verbindungen herzustellen, vgl. die Synthese von geradkettigen Kohlenwasserstoffen aus CO + H<sub>2</sub> an Kontakten zu Paraffinen von 30 und mehr Gliedern. Nach dem zweiten Hauptsatz wird bei allem Geschehen der Unordnungsgrad vermehrt. (Wir sind heute davon überzeugt, daß der zweite Hauptsatz für den gesamten Kosmos gilt). Die Reaktion in ihrer Gesamtheit verläuft nach dem zweiten Hauptsatz. Gleichzeitig jedoch werden auf Kosten einer starken Energiezerstreuung Gebilde hoher Ordnung aufgebaut. Warum?

Aus reaktions-kinetischen Betrachtungen folgt: Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen hängt davon ab, wie hoch die Energieberge sind, welche die Atome beim Lösen der alten und Eingehen neuer Bindungen überwinden müssen. Wenn die Molekel sich völlig in Einzelatome trennen und diese erst wieder sich neu vereinigen, gehen solche Reaktionen sehr langsam vonstatten. Wenn die Atome jedoch nicht den Weg über die völlige Isolierung gehen, sondern über zunächst energetisch und sterisch ähnliche Zustände, so sind die Energieschranken niedriger. (Rechnerische Beispiele). Reaktionen über Zwischenverbindungen laufen also schneller ab. Solche Zwischenverbindungen treten vor allem bei der Katalyse auf. Und ein Katalysator ist umso wirksamer, je mehr von seinen Atomen sich am Kräfte-spiel der Reaktion beteiligen, je differenzierter und funktionell gegliederter er aufgebaut ist. Die technischen Katalysatoren werden im differenzierten Aufbau noch von den Fermenten übertroffen, die bekanntlich komplizierte Makromolekel sind und vergleichsweise bei der Hälfte der absoluten Temperatur arbeiten.