

der Universität Erlangen eine Reihe von morphin-freien Urinen, vor allem nierenkranken 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.

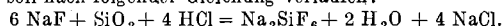
Entgegen dem geschilderten Verfahren geht die Methode nach *Autenrieth*²²⁾, die an der Beratungs- und Untersuchungsstelle des Chemischen Laboratoriums der Universität Erlangen benutzt wird, vom Tagesurin aus. Aus ihm werden der Harnstoff mit Alkohol sowie bestimmte Verunreinigungen mit Äther entfernt. 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 Diazobenzolsulfosäure 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*²³⁾ 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:



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

Wie *Halfter*²⁴⁾ 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_{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_{H} -Wert von 4,9 gebracht. Für 10 cm³ sind etwa 1,5 cm³ $n/10$ HCl erforderlich. Zur Einstellung auf diesen Wert und zur Kontrolle der p_{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_{H} -Wert dieser Mischung auf 6,2 an. Mit $n/10$ Salzsäure wird nun wieder auf p_{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_{H} -Einstellung erfolgt nicht momentan, sondern erfordert langsames tropfenweises Hinzufügen der Titrierflüssigkeit, besonders am Endpunkt. Bei Verwendung von Vergleichslösungen mit bekannten p_{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]

²⁴⁾ 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 veranstaltete¹⁾. 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]

¹⁾ 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 + H₂ 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.

Die Katalysatoren schaffen letzten Endes die vom zweiten Hauptsatz geforderte molekulare Unordnung. Sie tun dies aber umso rascher, je höher ihr eigener Ordnungszustand ist. Der „Umweg“ der Natur ist also nur ein scheinbarer. Sie kommt über die „Gestalt“ schneller zum Ziel.

Vortr. leitet vom katalytischen Geschehen bei Fermenten, Pflanzen und Tieren über zum Menschen. Seine innere Ordnung geht über das Einzelindividuum hinaus. Bei den organisierten Gemeinschaftshandlungen, für welche die einzelnen Individuen differenzierte funktionelle Plätze auszufüllen haben, vereinen sich Tausende, Millionen zu gemeinsamer Leistung. Aber auch hier geht mit steigender Organisationsstufe ein steigender Energieumsatz im Sinn der Zerstreuung und des Ausgleichs parallel. Der Mensch, als Naturwesen sozusagen eine flüchtige und gefährdete Zwischenverbindung, tendiert zum Tode, als dem endgültigen Ziel seines Lebens, über Verwirklichung von Zwischenstufen und weiten Umwegen, die abzukürzen ihm nicht gestattet ist.

R. SUHRMANN, Braunschweig: *Über den Einfluß der Krystallstruktur auf die Adsorption von Fremdmolekeln.*

Bei den Untersuchungen A. Euckens und seiner Mitarbeiter über die Hydrierung von Kohlenwasserstoffen an Nickelkatalysatoren hatte sich gezeigt, daß die Krystallstruktur (hexagonal oder kubisch) der Katalysatoroberfläche von ausschlaggebender Bedeutung für das Adsorptionsvermögen von Wasserstoff und damit für die Wirksamkeit des Katalysators ist. Vortr. berichtet daher im Folgenden über einige Überlegungen zu dem obigen Thema, denen er experimentelle Arbeiten deutscher, amerikanischer und englischer Forscher sowie theoretische Untersuchungen von J. N. Stranksi und sich zugrunde legt¹⁾.

Er schildert zunächst die Untersuchungsmethoden, die für die Ermittlung der Adsorption von Fremdmolekeln an verschiedenartigen Flächen desselben Krystalls in Betracht kommen, falls dieser elektrisches Leitvermögen besitzt: Beugung langsamer Elektronen, lichtelektrische und glühelektrische Elektronenemission, Feldemission. Ausführlich werden die elektronenoptischen Methoden besprochen, bei denen der Elektronen emittierende Krystall mittels seiner Emission auf einem Leuchtschirm abgebildet wird, so daß sich die einzelnen Krystallflächen je nach der Größe der von ihnen ausgehenden Elektronenströme heller oder dunkler auf dem Leuchtschirm abheben. Da nun das Elektronenemissionsvermögen durch wenige adsorbierte Fremdmolekeln stark verändert wird (z. B. vergrößert durch elektropositive Molekeln wie Cäsiumatome, verkleinert durch elektronegative Molekeln wie Halogenatome), zeigt das Emissionsbild des Krystalls vor und nach der Adsorption, an welchen Krystallflächen die Fremdmolekeln adsorbiert werden. Als Beispiele werden Wolfram- und Molybdän-Einkrystalle mit Sauerstoff, sowie Wolfram-Einkrystalle mit Cäsium, Barium und Thorium besprochen.

Die Versuchsergebnisse werden theoretisch gedeutet, indem man erstens einen Zusammenhang zwischen dem Bau der einzelnen Netzebenen und der Größe der Elektronenaustrittsarbeit der Wolfram-Krystallflächen ermittelt: Je größer die Zahl der nächstgelegenen Atomrümpfe (Zahl der erst-, zweit- und drittnächsten Nachbarn für einen Punkt in der äußersten Netzebene) ist, umso größer ist die Elektronenaffinität der Krystallflächen. Zweitens ergibt sich, daß die Abtrennbarkeit ϕ einer adsorbierten Fremdmolekel in die beiden Anteile ϕ_{ad} und ϕ_p zerlegt werden kann, von denen ϕ_{ad} von der Zahl der nächstgelegenen Atomrümpfe für eine Admolekel, ϕ_p von der Elektronenaffinität der Krystallfläche und der Polarisierbarkeit der Fremdmolekel abhängt. Das Adsorptionsverhalten des Wolframkrystalls gegenüber elektropositiven Atomen kann auf diese Weise eindeutig geklärt werden.

Zum Schluß weist Vortr. auf die Bedeutung solcher und ähnlicher Untersuchungen für die Aufklärung kontaktkatalytischer Erscheinungen hin.

KL. SCHÄFER, Heidelberg: *Der Mechanismus des Energieaustauschs an festen Oberflächen.*

Die Geschwindigkeit, mit der Energie rein thermisch an festen Oberflächen an dort vorübergehend adsorbierte Molekeln übertragen wird, kann durch die Beobachtung der thermischen Akkommodation, d. h. des sogenannten Akkommodationskoeffizienten α ermittelt werden. Dieser gibt an, welcher Bruchteil an Energie eine auf eine wärmere Oberfläche aufprallende „kältere“ Molekel dort tatsächlich aufnimmt im Vergleich zu der Energie, welche die Molekel bei vollkommenem Temperatursausgleich in der Grenze aufnehmen könnte. Wenn nämlich die Zeit β , die im Durchschnitt zum Temperatur- oder Energieausgleich zwischen Oberfläche und adsorbierter Molekel benötigt wird, klein ist im Vergleich zur Verweilzeit τ der adsorbierten Molekel an der Oberfläche, so wird die Akkommodation hoch sein. Im entgegengesetzten Grenzfall ist die Akkommodation gering. Nach Eucken wird dieser Sachverhalt durch die Formel beschrieben:

$$\alpha = \tau / \tau + \beta$$

so daß bei Kenntnis von τ und α die Zeit β berechenbar ist. Die Zeit τ kann in bekannter Weise aus der Adsorptionsisotherme entnommen werden, während α über die Wärmeleitfähigkeit durch das Gas, welches sich zwischen zwei verschieden temperierten Wänden befindet, bestimmt werden kann. Hierzu muß man nur in einem solchen Druckgebiet arbeiten, in dem der Energieübertragungsmechanismus an den Wänden gegenüber demjenigen im Gase prozentual erheblich ins Gewicht fällt, was nur bei kleinen Drucken zutrifft, wo die mittlere freie Weglänge der Gasmolekeln mindestens vergleichbar mit den Gefäßdimensionen ist, in dem das Wärmeleitvermögen des Gases untersucht wird. Zur Auswertung der direkten Messung benötigt man dann außer allgemein bekannten Größen wie der Dichte, dem Molgewicht und dem Druck des Gases auch dessen Molwärme, die aber

durch eine zuerst von Eucken angegebene Abänderung des Meßverfahrens zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit gleichzeitig mitbestimmt werden kann. Bei mehratomigen Molekeln läßt sich die gemessene Gesamtakkommodation auf die verschiedenen Freiheitsgrade, Translation, Rotation und Schwingung aufteilen, wobei es gelingt, zu zeigen, daß Translation und Rotation der schwereren mehratomigen Molekeln zu fast 100% akkommodieren und die Schwingung für das Defizit des Akkomm. Koeff. vom Werte 1 verantwortlich ist. Der Beweis hierfür kann durch den Einfluß des gehemmten Energieaustauschs zwischen Translation und Schwingung auf das Wärmeleitvermögen der Gase geführt werden. Durch eine Berechnung, die das Analogon zu der klassischen Behandlung von zwei gekoppelten Pendeln darstellt, die sich gegenseitig ihre Energie zuspielen, kann nun die Übergangswahrscheinlichkeit und Übergangszeit β_i für den Übergang eines Schwingungsquants vom Gitter auf eine der Normalschwingungen einer an seiner Oberfläche adsorbierten Molekel quantenmechanisch ermittelt werden. Diese Übergangszeit β_i korrespondiert etwa der Schwebungsperiode des Doppelpendels. Die gesamte Durchführung in einem speziellen Beispiel (Akkommodation von CS_2 an Platin zwischen -70 und $+80^\circ \text{C}$) wird kurz skizziert, wobei die Kopplungs- bzw. Wechselwirkungsenergie als die eines partiellen schwingenden Dipols (CS -Bindung) mit den Atomrümpfen und Elektronen des Pt-Gitters angesetzt wird. Es zeigt sich, daß diejenigen Normalschwingungen, bei deren Schwingung eine effektive Dipolmomentänderung feststellbar ist, die also auch im Ultrarotspektrum aktiv sind, wesentlich besser akkommodieren als die anderen (ultrarotinaktiven) Normalschwingungen. Es läßt sich mit durchaus plausiblen Werten für μ (C-S) eine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Werten des Akk. Koeff. im gesamten Temperaturgebiet erzielen. Zum Schluß wird gezeigt, welche Konsequenzen die angestellten Überlegungen für die Gestalt der normalen Adsorptionsisothermen besitzen. Darüber hinaus kann noch bei einer Reihe anderer Gase (z. B. Cyclobutan) Molwärme und Akkommodation direkt mit der Wärmeleitfähigkeitsmethode bestimmt werden, was durch spezielle Zahlangaben vervollständigt wird.

[VB 112]

Tagung der Chemical Society in Oxford und London

Veranstaltet von der Chemischen Abteilung der Atomic Energy Research Establishment. (A. E. R. E.) am 28./30. März 1949

Thema: Die Chemie der schweren Elemente.

R. E. CONNICK, Berkeley: *Chemie der Transurane.*

Transurane bilden wasserbeständige Verbindungen folgender Wertigkeitsstufen: Np und Pu (ebenso wie U) +3, +4, +5 und +6; Am +3, +5 und verhältnismäßig unbeständig +2; Cm ist bisher nur +3-wertig bekannt. Die +3 und +4-wertigen Stufen dieser Elemente sind in schwach saurer Lösung als sauerstofffreie Ionen beständig, während die +5- und +6-wertigen Stufen zu MO_2^+ und MO_2^{2+} hydrolysieren.

Die starke Ähnlichkeit der Actinide und Lanthanide sieht man in den sich entsprechenden Absorptionsspektren und z. B. an der schwierigen Trennung von Am^{3+} und Cm^{3+} von den +3-wertigen seltenen Erden durch Absorptionsanalyse und waschen mit Citrat und Fluosilicat. Die Actiniden nehmen im Gegensatz zu den Lanthaniden häufig eine höhere Oxydationsstufe als +3 an.

M. HAISSINSKY, Paris: *Die Stellung der Cis- und Transurane im Periodischen System.*

Da Th homolog zu Hf und Zr, Pa homolog zu Nb und Ta, U zu Mo und W ist, so verbietet sich das Einreihen dieser Elemente in die Actiniden. Andererseits ist die Ähnlichkeit von U, Np und Pu so groß, daß eine Gruppe der Uranide vorgeschlagen wird, der vielleicht Am und Cm angeschlossen werden könnten, obwohl deren chemische Eigenschaften noch nicht ausreichend bekannt sind.

J. S. ANDERSON und R. W. M. D'EYE, A. E. R. E.: *Die niedrigeren Wertigkeitsstufen des Thoriums.*

Zwei- und drei-wertige Verbindungen des Th sind im Zusammenhang mit der Actiniden-Theorie der schweren Elemente interessant. ThJ_3 und ThJ_2 wurden hergestellt. Es sind tief gefärbte Substanzen, die in jeder Beziehung den niederen Jod-Verbindungen des Zr und Hf ähneln. Die Herstellung geschieht durch Reduktion des ThJ_4 mit verschiedenen Mengen metallischen Th bei 450° – 550° . Das Trijodid ist merklich flüchtig. Bei 550° – 600° unterliegt es einer reversiblen Disproportionierung zu ThJ_4 + ThJ_2 . Oberhalb 600° disproportionieren beide niederen Jodide in ThJ_4 und metallisches Thorium.

Die Verbindungen sind hygroskopisch und werden lebhaft von H_2O in Th(IV) -Salze unter H_2 -Entwicklung umgewandelt. Nebenreaktionen erschweren das Arbeiten. Die Verbindungen konnten nicht völlig frei voneinander hergestellt werden. Die Röntgenspektren werden z. Zt. untersucht.

A. G. MADDOCK und G. L. MILES, Cambridge: *Protaktinium.*

Fällungsreaktionen mit Salzen des Zr, Th, La, Bi und mit Tantalsäure lassen vermuten, daß die Absorption des Pa mit Hydrolyse verbunden ist. Pa als Spurenelement tritt in 1 mol HCl und HNO_3 als Radiokolloid auf. In 6 mol HCl lag Pa als Kation vor, und als Anion in citronensaurer und NH_4F -haltiger Lösung. Mit Cupferron bildet Pa einen aus stark saurer Lösung mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Komplex. In alkalischer Lösung wurde keine lösliche Pa-Verbindung analog denen der Tantallate gebildet. Ebenso wie Zr scheint Pa im Überschuß von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ löslich zu sein. Reduktionsmittel führten zu keinen Verbindungen des Pa

¹⁾ Ann. Physik 1, 153, 169 [1947]; dort auch Literaturzitate.

niedriger Oxydationsstufe. Die bisher bekannten Fällungen mit Ta oder Zr als Träger erwiesen sich als unbrauchbar. Vortr. konnten Pa durch Fällung mit MnO_2 und Extraktion des Cupferronates von den meisten Elementen mit kleinerer Wertigkeitsstufe als IV und von Th und Ta leicht trennen.

G. BOUISSIERES und M. HAISSINSKY, Paris: *Eine neue Wertigkeit des Protaktiniums.*

Die Reduktion von Pa-Verbindungen in gewichtsloser Menge wurde durch die Bildung des Fluorids und anschließender Fällung mit LaF_3 als Träger nachgewiesen und mit 10 mg Pa, dem 480 mg Fluoride des Ta, Zr und Ti beigegeben wurden, bestätigt. Das niedere Pa-Fluorid wurde ohne Träger mit 75% Ausbeute ausgefällt. Die Reduktion wurde mit Zn-Amalgam in salzsaurer Lösung oder mit CrCl_2 und zum Teil langsam mit TiCl_3 durchgeführt. Ein unlösliches Pa-Fluorid gestattet die Trennung des Pa von seinen Trägern Zr, Ta und Ti.

O. HAHN, Göttingen: *Die Emanationsmethode.*

In den zu untersuchenden Stoffen wird eine winzige Menge eines eine Emanation abgebenden Radioelementes homogen verteilt. Die Temperaturabhängigkeit des Emanationsvermögens (Verhältnis von abgegebener zur insgesamt gebildeten Emanation) zeigt chemische und physikalische Veränderungen der geprüften Substanzen an. Einige Anwendungen zeigen die Untersuchungen über die Oberflächenbeschaffenheit von Niederschlägen, das Altern von Niederschlägen und Kolloiden. Exakt nachweisbar sind mit dieser Methode an Festkörpern (Gläsern und Mineralien) Gitterveränderungen, allotrope Umwandlungspunkte, Reaktionen in fester Phase (Spinellbildung), Diffusionsvorgänge usw. Bei der Uran- und Thorium-Spaltung wurde mit Hilfe der Emanationsmethode ein kurzlebige Neon nachgewiesen.

J. SUTTON, A. E. R. E.: *Hydrolyse der Uranylsalze.*

Kryoskopische Messungen zeigen, daß die Hydrolyse der Uranylsalze zu $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ und zu $\text{U}_3\text{O}_8^{3+}$ Ionen führt und nicht zu $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ oder $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. pH -Messungen von UO_3 -Lösungen in Lösungen von Uranylsalzen, pH -Titrationen von Uranylperchlorat mit NaOH , die Leitfähigkeit und die Absorptionsspektren dieser Lösungen deuten auf weitere Ionen $\text{U}_3\text{O}_8\text{OH}^+$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ und $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_3^-$ hin. Auch höher geladene Anionen können gebildet werden, sind aber noch nicht sicher nachgewiesen. Die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung dieser Ionen wurden bestimmt.

R. H. BETTS und R. K. MICHELS, Atomic Energy Projekt, National Research Council, Canada: *Ionenassoziation in Uranylsulfat- und Uranylnitrat-Lösungen.*

Spektrophotometrische Methoden wurden benutzt, um die Ionenpaarbildung in wässrigen Lösungen von Uranylsulfat und Uranylnitrat zu bestimmen.

J. F. DUNCAN, E. GLUECKAUF, H. A. C. MCKAY und A. R. MATHIESON, A. E. R. E.: *Der Aktivitätskoeffizient von Uranylnitrat bei Anwesenheit anderer Nitrats.*

Die Lösung der Nitrats wird mit einem organischen Lösungsmittel (Diäthyläther) geschüttelt. Uranylnitrat verteilt sich in beiden Lösungsmitteln, während die anderen Nitrats im organischen Medium unlöslich sind. Durch Vergleich mit Standardlösungen können die jeweiligen Aktivitäten bestimmt werden. Die Aktivitäten der anderen Elektrolyte werden durch Adsorptionsmessungen an Harzen bestimmt. Die Resultate zeigen Übereinstimmung mit der Gleichung für Aktivitätskoeffizienten gemischter Elektrolyte von Glueckauf¹⁾.

A. R. MATHIESON, A. E. R. E.: *Beständigkeit der Komplexe von Uranylnitrat mit Ketonen und Äthern.*

Aus Lösungen $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren Komplexe der allgemeinen Formel $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}$ (K = Mol Keton). Die Beständigkeit dieser Komplexe in trockener und feuchter Luft wurde untersucht und die Dampfdruckkurven für verschiedene Keton-Xylol-Gemische unter Zusatz von Uranylnitrat gemessen (0° – 25°). Ähnliche Messungen für zwei Temperaturen für Lösungen von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ in Aceton und $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ in Methyläthylketon ermöglichen die Berechnung der Bindungsenergien der Uran-Ketonbindung. (Für 6° 2,76 kcal bzw. 3,62 kcal). Die Absorptionsspektren der beiden letzten Lösungen und von Uranylnitrat in Wasser und Äther wurden gemessen und diskutiert.

Es werden verwandte Verbindungen des Kobaltnitrats mit Methyläthyl-, Diäthyl- und Methylisobutylketon, sowie das Verhalten des Uranylnitrats in Äther besprochen.

M. HAISSINSKY und A. COCHE, Paris: *Neue Versuche über die kathodische Abscheidung von Radioelementen.*

Die folgenden Versuche mit radioaktiven Spurenelementen mögen als Beitrag zur Diskussion über 1) die Anschauung von Hevesy und Paneth, daß das Abscheidungspotential unabhängig vom Elektrodenpotential ist und 2) über die Gültigkeit der Nernst'schen Gleichung gelten: a) Die Nernst'sche Gleichung ist gültig für ^{212}Bi herab bis zu 10^{-13}N ; b) Sie ist gültig für ^{212}Pb bis zu 10^{-10}N auf Au, Ag, Cu und Ni. Auf Pt wurde eine Unterspannung zwischen 10^{-6} und 10^{-10}N beobachtet; c) Anomalien im kritischen Potential wurden beobachtet für ^{212}Pb und ^{212}Bi auf Ta und für Po auf Ta, W und Mo.; d) Bedeutende Unterspannung zeigte Po 10^{-13}N auf Au; e) Vortr. nehmen für d) an, daß Po in die aktiven Zentren des Metalls

eindringt und erklären so den bedeutenden Reichweiteverlust der α -Strahlen, der mit der photographischen Methode nachgewiesen wurde.

A. W. KENNY und W. T. SPRAGG, A. E. R. E.: *Herstellung von Radioisotopen.*

Es werden Angaben gemacht über die chemischen und physikalischen Abtrennungen von Radioelementen (insbesondere von ^{32}P , ^{131}I und ^{35}S) aus im Gleepp²⁾ bestrahlten Elementen und Verbindungen über quantitative Meßmethoden zur Bestimmung der Ausbeuten, über die chemische und Isotopenreinheit sowie die spezifische Aktivität der Produkte.

G. WILKINSON, Berkeley: *Neutronenarme Isotope der seltenen Erden.*

Mit dem 60 Zoll Cyclotron des Crocker Laboratory der University of California wurden radioaktive Isotope der seltenen Erden, des Hf, Ta, W, Re, Pt, und Au untersucht. Bestrahlungs- und Meßmethoden von K-Strahlern, sowie die chemische Trennung der seltenen Erden mit Hilfe von organischen Ionenaustauschern wird besprochen. Über 40 neue Isotope wurden hergestellt und beschrieben.

E. GLUECKAUF, R. P. JACOBI und G. P. KITT, A. E. R. E.: *Herstellung von trägerfreien organischen Radiohalogeniden.*

Die Methode von Glueckauf und Fay eignet sich in manchen Fällen zur Herstellung trägerfreier Radiohalogenide. Danach verbindet sich das Halogenatom im Augenblick der Neutronenabsorption mit den organischen Bestandteilen der bestrahlten Lösung. Die Abtrennung kann dann nach den üblichen physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Methoden erfolgen.

W. J. ARROL, A. E. R. E.: *Mikrosynthese einiger ^{14}C -Verbindungen.*

Zur Herstellung von starken ^{14}C -Verbindungen muß man mit einem Millimol oder noch geringeren Substanzmengen arbeiten. Als Ausgangsprodukt dient meist ^{14}C -haltiges BaCO_3 . 10 bis 20 Micromole CO_2 werden in Acetylen, Äthylen, Äthyljodid und Äthylmagnesiumjodid überführt. Weitere organische Umsetzungen werden ohne Ausbeuteverlust mit diesen Mengen durchgeführt.

E. BERNE, Göteborg: *Abtrennung des ^{82}Br aus bestrahltem NaBrO_3 .*

Die Abtrennung des ^{82}Br von der großen Menge des bestrahlten Bromates wird in zwei Stufen durchgeführt. Zuerst wird mit einer größeren Menge Cl als Träger gefällt. Dann kann ^{82}Br mit einer sehr kleinen Menge inaktiven Br abgetrennt werden.

A. W. KENNY und W. R. MALON, A. E. R. E.: *Herstellung starker ^{59}Fe Präparate im Gleepp.*

Es werden zwei Methoden angegeben. 1) Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure wird bestrahlt und mit ätherischer Salzsäure extrahiert. Ausbeute etwa 90%. Das Eisen ist chemisch rein, enthält aber ^{55}Fe aus der (n, γ) -Reaktion des ^{54}Fe . 2) Bei der Bestrahlung des ^{59}Co mit schnellen Neutronen erhält man ^{59}Fe und ^{60}Co . Die Schwierigkeit liegt hier in der ähnlichen aber starken Aktivität des ^{60}Co . Unter Zusatz von etwa 50 Microgramm Fe läßt sich ^{59}Fe abtrennen. Bei beiden Wegen ist die Ausbeute etwa 1 Microgramm je 1 mg bestrahltes Fe bzw. Co.

L. YAFFE, Atomic Energy Projekt, National Research Council, Canada: *Rückstreuung von Elektronen.*

β -Zählungen mit Zählrohren sind abhängig von der Energie der β -Strahlung, der Ordnungszahl, Massendichte usw. des streuenden Materials. Empirische Korrektionsformeln werden angegeben sowie Vorschläge zur Normung der Zähltechnik, Bestimmung der Absorptionskurven usw. gemacht.

U. GROATTO und A. G. MADDOCK, Cambridge: *Die chemischen Eigenschaften des Schwefels aus bestrahltem KCl.*

Zusammenfassung der bisher bekannten und einiger neuer Eigenschaften des Schwefels führen den Vortr. zum Schluß, daß Schwefel im bestrahlten KCl zunächst in der VI-wertigen Form vorliegt.

E. BRODA, Wien: *Ausbeuten einer Szillard-Chalmers Reaktion mit schnellen und langsamen Neutronen.*

Um festzustellen, ob die Ausbeuten tatsächlich von der Energie der Kernreaktion abhängen, wurde eine Szillard-Chalmers-Reaktion mit MnO_4^- Ionen durchgeführt. Die bestrahlten Kristalle wurden in Wasser vom pH 4 gelöst und das MnO_2 abfiltriert. Bestrahlt wurde mit langsamen bzw. schnellen Neutronen. Es wurde kein nennenswerter Unterschied festgestellt.

G. WILKINSON, Berkeley: *Erweiterung unseres Wissens über α Strahler.*

Die Arbeit von Ghiorso, Seaborg, Peartman und Mitarb. über künstliche Zerfallsreihen wird besprochen. Auf Grund der etwa 100 jetzt bekannten α -Strahler lassen sich die Zusammenhänge von Masse und Ordnungszahl zur α -Strahlenenergie und Halbwertszeit deutlicher erkennen.

J. W. IRVINE, jun., Cambridge (USA): *Die Herstellung einiger wichtiger radioaktiver Kerne mit dem Cyclotron.*

Deuteronen mit etwa 12 bis 20 MeV Energie sind am geeignetsten zur Herstellung radioaktiver Kerne. Sie geben im allgem. gute Ausbeuten und erleichtern die Abtrennung wegen nur geringfügiger Nebenreaktionen, (d, p)-Prozesse geben etwa die gleichen spezifischen Aktivitäten, wie (n, γ)-

¹⁾ Nature [London] im Druck.

²⁾ Graphite low energy pile.

Reaktionen im Pile. Reaktionen mit schnellen Neutronen, z. B. (n, p) führen zu trägerfreien Produkten für fast jede Ordnungszahl. Die Technik der verschiedenen Bestrahlungsmethoden, ihre Möglichkeiten, Ausbeuten usw. werden besprochen. Als besondere Beispiele werden genannt: Cu, Mg, Al, Fe und Co und die Reaktionen (d, p), (d, n), (d, 2n), (d, α), (d, p α) und (d, 2p).

G. WILKINSON, Berkeley: *Kernreaktionen mit Teilchen hoher Energie.*

Arbeiten der Gruppe G. T. Seaborg im Radiation Laboratory der University of California mit dem 184 Zoll Cyclotron über Kernreaktionen, bei denen eine große Zahl Neutronen und Protonen frei werden, sowie Spaltprozesse schwerer Kerne bis zum Tantal werden referiert.

F. G. MANN und J. A. C. Allison, Cambridge: *Verbindungen tertiärer Phosphine mit Uranhalogeniden.*

Schwermetallhalogenide bilden oft komplexe Verbindungen mit tertiären Phosphinen und Arsenen, die aus gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln kristallisieren und definierte Schmelzpunkte geben. Es werden solche des Pd, Au, Cu, Ag, Hg, Sn und U-Verbindungen besprochen. Z. B. $[(R_3P)_2PdCl_2]$, $[(R_3P)PdCl_2]_2$, $[(R_3P)AuCl]$, $[(R_3P)CuI_4]$, $[(R_3P)AgI_4]$, $[(R_3P)_2(HgCl_2)_n]$, wo n gleich 2, 3 und 4 sein kann, $[(R_3P)_2SnCl_4]$ und $[(R_3P)_2UCl_4]$.

K. B. ALBERMAN und J. S. ANDERSON, A. E. R. E.: *Oxyde des Urans.* Phasengleichgewichte im Uran-Sauerstoffsystem zwischen den stöchiometrischen Grenzen UO_2 und $UO_{2.3}$ die kristallographische Struktur der entstehenden Verbindungen und die kinetischen Vorgänge bei der Reaktion $UO_2 + O_2$ wurden untersucht. Die Oxydationsreaktion scheint ein diffusionsabhängiger Vorgang in der festen Phase zu sein. Es wird auf die Ähnlichkeit der Oxyde des U, W und Mo hingewiesen.

T. V. ARDEN, F. H. BURSTALL und R. P. LINSTED, Teddington: *Ein neuer mikrochemischer Uran-Nachweis.*

Die Methode beruht auf der selektiven Extraktion von Uranyl nitrat durch organische Lösungsmittel, die wäßrige salpetrige Säure enthalten und wird auf Filterpapier durchgeführt. 0,1 μ g. U läßt sich nachweisen und quantitativ abschätzen.

K. E. ZIMENS, Göteborg: *Quantitative Bestimmung von Uran in armen Erzen durch Messung des UX.*

^{234}Th (UX_1) wird mit Zirkonhypophosphat als Träger gefällt und anschließend die β -Aktivität des ^{234}Pa (UX_2) gemessen. Bis zu 10^{-30} können so bequem nachgewiesen werden.

R. B. JACOBI, A. E. R. E.: *Bestimmung von Radon und Radium in Wasser.*

Radon wird an Silicagel bei der Temperatur flüssigen Sauerstoffs adsorbiert, bei 110° desorbiert und gemessen. Radium wird mit MnO_2 gefällt, in wenig HCl gelöst und die Emanation nach einer bestimmten Zeit gemessen. Da Lösungen mit 1 bis $0,01 \cdot 10^{-12}$ g Ra/l untersucht wurden, mußten besonders konstruierte Ionisationskammern mit A als Füllgas und sehr empfindliche α -Zähler verwandt werden. Verschiedene Quellen Englands wurden untersucht. Die Ra-Gehalte waren normal, jedoch waren die Em-Gehalte oft wesentlich höher als die zu erwartende Gleichgewichtsmenge des Ra.

H. SELIGMAN, A. E. R. E.: *Beziehbare Radioisotope.*

Es wird ein Überblick über die in Harwell angebotenen und hergestellten Isotope gegeben.

J. S. ANDERSON und K. SADDINGTON, A. E. R. E.: *Verwendung radioaktiver Isotope zur Untersuchung der Ionendiffusion in wäßriger Lösung.*

Die Diffusionskoeffizienten einzelner Ionen lassen sich bestimmen, indem man eine indizierte und eine zweite chemisch identische aber inaktive Lösung zusammenbringt. Es wurden Wolframat-Ionen, meist in 0,1 n Lösungen mit verschiedenem p_H -Wert untersucht. ^{185}W und ^{187}W aus im Pile bestrahlten Wolframtetroxyd diente als Indikator. Für p_H größer als 9 ist der Diffusionskoeffizient annähernd konstant $7,7 \cdot 10^{-6} cm^2 sec^{-1}$. Zwischen $p_H = 9$ und $p_H = 5$ fällt der Diffusionskoeffizient ständig, um zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 2,3$ wieder konstant bei $3,5 \cdot 10^{-6} cm^2 sec^{-1}$ zu werden. Für Lösungen mit p_H größer als 9 liegt anscheinend das normale Wolframat vor. Zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 2,3$ ist wahrscheinlich ein Hexawolframat anzunehmen. Keine Anzeichen für die Bildung eines Metawolframat bis $p_H = 2,3$ wurden beobachtet.

W. B. LEWIS, C. D. CORYELL und J. W. IRVIN jun., Cambridge (USA): *Elektronenaustausch zwischen $CoII$ und $CoIII$.*

Die Austauschreaktion $Co(en)_3^{2+} + Co(en)_3^{3+} = Co(en)_3^{2+} + Co(en)_3^{3+}$ (en) = Äthylendiamin wurde mit Hilfe von ^{60}Co als Indikator untersucht. Unter Ausschluss von Sauerstoff und Berücksichtigung anderer katalytischer Einflüsse wurde die Halbwertszeit für die Reaktion bei der molaren Konzentration 0,089 für beide Komplexe, bei 25° zu 23 h und die Aktivierungswärme zu 15,1 kcal bestimmt. Die Reaktion zwischen $Co(NH_3)_6^{2+}$ und $Co(NH_3)_6^{3+}$ in 5,7 mol NH_4OH hat bei 45° eine Halbwertszeit von über 80 d. Die kinetischen Daten der beiden Reaktionen $Co(en)_3^{2+} + Co(NH_3)_6^{3+}$ und $Co(NH_3)_6^{2+} + Co(en)_3^{3+}$, die etwas komplizierter verlaufen, wurden angegeben.

K. E. ZIMENS, M. HILLERT und G. JOHANSSON, Göteborg: *Die Diffusion von Ag und Hg in Ag_2HgI_4 .*

Um die Reaktion $2 AgI + HgI_2 = Ag_2HgI_4$ zu untersuchen, wurde die Diffusion von Ag^+ und Hg^{2+} Ionen in AgI , HgI_2 und Ag_2HgI_4 mit Hilfe der Indikatoren ^{111}Ag und ^{203}Hg geprüft. Der Diffusionskoeffizient wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und eine mathematische Behandlung der Versuchsergebnisse diskutiert.

R. LINDNER, Göteborg: *Diffusion in festen Körpern.*

Im Göteborger Institut von Prof. Hedvall wurden mit β -strahlenden Indikatoren folgende Versuche mit festen Körpern durchgeführt: Eine aktiv indizierte und eine inaktive aber chemisch identische Pille werden zusammengepreßt, zur Sinterungsgrenze erhitzt, danach mechanisch getrennt und durch die Ab- bzw. Zunahme der Aktivität in der indizierten bzw. inaktiven Pille die Diffusionskonstanten ermittelt. Untersucht wurden Ag_2SO_4 , PbO , $ZnO \cdot Fe_2O_3$, $CaO \cdot SiO_2$, ZnO .

G. B. COOK, J. F. DUNCAN und A. W. KENNY, A. E. R. E.: *Die Technik der radioaktiven Messungen.*

a) β -Zählungen werden erst ab 2000 Teilchen bis auf 5% genau. Die Gründe liegen im Zähler selbst, Schwankungen der Hochspannung, der Temperatur, Mehrfachzählungen usw. b) Bei Messungen von Quellen in fester Phase muß die Strahlenabsorption, Geometrie der Quellen und die Rückstreuung berücksichtigt werden. c) Bei Zählungen in Flüssigkeiten muß der Zähler dem Problem entsprechend gewählt werden. Auch Messungen im fließenden Medium werden diskutiert. d) Bei Messungen in ruhenden oder fließenden Gasen liegen die Verhältnisse wie bei den Flüssigkeiten.

E. D. HUGHES, London: *Radioaktive Halogene und Substitutionsreaktionen.*

Es wurden Reaktionen der allgemeinen Formel $Y + R-X = Y-R + :X$, bei denen die Trennung der ersten und Bildung der zweiten Bindung synchron erfolgen, untersucht. Bevorzugt wurden symmetrische Reaktionen mit optisch aktiven organischen Halogeniden. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Austauschreaktion und der optischen Umkehrung. Anwendung dieser Erkenntnisse auf die Waldensche Umkehrung erscheint möglich. Probleme der sterischen Hinderung lassen sich auch nach dieser Methode bearbeiten.

S. ROWLANDS, D. ROWLEY und E. LESTER SMITH, Edinburgh: *Untersuchungen mit radioaktivem Penicillin.*

Die Penicillinkultur wurde auf einem Nährboden mit wenig anorganischem Sulfat (^{35}S) als einziger Schwefelquelle gezüchtet. Die ^{35}S Konzentration machte es unmöglich 0,004 Intern. Einheiten radiometrisch zu erfassen. Es wurden die bakterientötende Wirkung und das Verhalten des Penicillin im tierischen Körper untersucht.

F. D. S. BUTEMENT, A. E. R. E.: *Radioaktive Indikatoren in Antisera.*

Bis zu 3 Radio-Jod konnten je Globulinkomponente in ein Antiserum eingebaut werden ohne die agglutinierende Wirkung herabzusetzen. Mit *proteus-vulgaris*-Bakterien wurden quantitative Messungen durchgeführt. Experimente in vivo ergaben keine überzeugenden Resultate.

J. W. T. SPINKS und G. DION, Saskatchewan: *Untersuchungen über die Aufnahme von radio-phosphorhaltigen Düngemitteln.*

Weizenpflanzen wurden mit ^{32}P indiziertem Ammoniumdihydrophosphat, Natriumphosphat, Mono- und Dicalciumphosphat gedüngt. Die Ergebnisse waren: a) In den Anfangsstadien des Wachstums stammt praktisch der gesamte aufgenommene P aus dem Dünger. b) Die Hauptaufnahme des Düngers geschieht in der Schößlingszeit. c) Während des späteren Wachstums ist die Düngeraufnahme relativ gering. d) Mit zunehmender P-Anwendung steigt die Düngersphoraaufnahme, während der Prozentsatz der übrigen Düngeraufnahme sinkt. e) Bei hohen Düngersphosphatkonzentrationen sinkt die prozentuale P-Aufnahme aus dem P-Gehalt des Bodens.

F. P. W. WINTERINGHAM, Slough: *Chemische Probleme beim Arbeiten mit ^{82}Br indiziertem Methylbromid als Räuchermittel.*

Das chemische und physikalische Schicksal von Methylbromid in den damit geräucherten Substanzen und in Insekten wird unter Verwendung von ^{82}Br autoradiographisch untersucht. Eine Fällungsmethode zur Bestimmung von indiziertem Methylbromid und eine neue gasanalytische Methode werden angegeben. M. Ebert. [VB 100]

Chemisches Kolloquium der Universität Bonn und des GDCh-Ortsverbandes Bonn

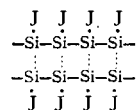
Sitzung vom 1. Juli 1949.

R. SCHWARZ, Aachen: *Neuere Ergebnisse der Siliciumchemie.*

Auf der Grundlage seiner früheren Untersuchungen über Siliciumdioxhydrat¹⁾ diskutiert Votr. die wahrscheinliche Konstitution der aus $SiCl_4$ durch Hydrolyse entstehenden Gele. Nach der Alkohol- oder Acetonmethode getrocknet kommen diese dem Wert $SiO_2 \cdot H_2O$ nahe, überschreiten ihn aber stets um ein geringeres ($1,01-1,03 H_2O$). Unter Berücksichtigung der Konstitution der einer Molekulargewichtsbestimmung

¹⁾ R. Schwarz u. H. Richter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 31 [1929].

zugänglichen Ester, wie sie von Konrad, Bächle und Signer²⁾ eingehend untersucht wurden, ergibt sich für eine Verbindung $(\text{OH})_3\text{Si}^+[\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_2]_n\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$ bei einem Wert von $n = 98$ die Formel $\text{SiO}_2 \cdot 1,01 \text{H}_2\text{O}$. Es wird angenommen, daß die Kondensation des bei der Hydrolyse primär entstehenden dem Orthoester entsprechenden $\text{Si}(\text{OH})_4$ in gleicher Weise verläuft, und aus der analytischen Zusammensetzung auf eine Molekülgröße von 7800 geschlossen. — Eigene Versuche an Isopropylestern zeigten, daß die ersten Glieder bis zur Dreierkette linear gebaut sind, ab vier Siliciumatomen aber zu Ringen geschlossen werden. Von diesen mittleren Kondensationsstufen wurden einige durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf ihre Konstitution untersucht. An einem harzartigen benzollöslichen Polyester wurde der Polymerisationsgrad zu 30 ermittelt. Die Formel entsprach $30 \text{SiO}_2 \cdot 15 \text{R}_2\text{O}$. Beim Erhitzen auf 200° geht R_2O fort, bis der Rückstand der Formel $30 \text{SiO}_2 \cdot 9 \text{R}_2\text{O}$ entspricht. Derartige R_2O -arme Produkte sind nicht mehr löslich in organischen Lösungsmitteln. — Im Anschluß an seine früheren Untersuchungen über die Silicium-Monohalogenide $(\text{SiCl})_x$ und $(\text{SiJ})_x$, für die früher lange Ketten mit alternierenden Doppelbindungen angenommen waren³⁾, wird die Konstitutionsfrage erneut diskutiert und jetzt angenommen, daß sich diese Ketten paarweise im Sinne folgender Formel zusammenlagern:



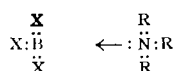
Damit entstehen ringförmige Aggregate, auf die ebenso wie bei den Siloxenen die intensive Farbe zurückgeführt werden kann. Die Farbvertiefung beim Erhitzen wäre dann durch eine Dissoziation an den sekundären Siliciumbrücken verursacht. [VB 113]

Bergakademie Clausthal und Gmelin-Institut

Kolloquium 4. Mai 1949

B. EISTERT, Darmstadt: Was sind Säuren?

Eine Säure ist im Sinne von Brönsted bzw. Lowry jede Verbindung, die in Gegenwart von H_2O an entsprechende Acceptoren (Basen, Protonacceptoren) ein Proton abgeben kann (Protonendonatoren). Nach Franklin können auch andere Lösungsmittel als H_2O verwendet werden. In Erweiterung dieser Theorie kann heute unter Zugrundelegung der Lewis'schen Theorie der Valenz jede Verbindung als Säure angesprochen werden, die auf Pflanzenextrakte (Farbstoffe, Basen,) wie Protonensäuren einwirkt. Der Vorgang ist dadurch gekennzeichnet, daß die als Säure wirkende Verbindung eine freie Stelle (Elektronenlücke) besitzt, mit der sie ein einsames Elektronenpaar einer Base koordinativ zu binden vermag; z. B.



Es entsteht in erster Phase ein Additionskomplex $\text{X}_3\text{B} \leftarrow \text{NR}_3$. Im Falle von XH an Stelle von BX_3 (wobei X = Halogen ist) bildet sich

primär $\text{XH} \leftarrow \text{NR}_3$. Die Trennung in $\text{X}^+ \leftarrow \text{NR}_3^+$ erfolgt erst sekundär, ebenso stellen andere Vorgänge z. B. Niederschlagsbildung, Kristallisation sekundäre Prozesse dar.

In gleicher Weise wie eine Base im üblichen Sinne kann das Solvens selbst dabei als Base wirken, z. B. H_2O im Falle von Protonensäuren, Phosgen bei AlCl_3 (Nichtprotonensäure). In strenger Durchföhrung dieses Prinzips müßte man, analog dem Protonhydrat, jedes Metallkationenhydrat als Säure ansprechen, doch zeigt der Vortr. am Beispiel des unterschiedlichen Verhaltens von H_3O^+ und $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2+}$ gegen CN^- bzw. gegen OH^- die Gründe auf, warum man allgemein die Abgrenzung des Begriffs Säure enger steckt.

Ein Maß für die Stärke der Säure ist in wäßriger Lösung die Aciditätskonstante. Nach der Kosselschen Theorie hängt die Protonenbeweglichkeit von dem Feldeffekt (δ -Effekt) ab, der durch Wertigkeit und Atomradius der vorhandenen Atome gegeben ist. Im Sinne Wibergs ist die zunehmende Acidität in horizontalen Reihen des Periodischen Systems von links nach rechts, in vertikalen von oben nach unten bedingt durch die zunehmende, abstoßende Wirkung der positiven Rumpfladung. Bei gleichem Zentralatom steigt die Acidität mit der positiven Ladung dieses Zentralatoms, z. B. ist H_2SO_4 saurer als H_2SO_3 .

Ein weiterer Faktor, der die Acidität beeinflussen kann, ist bei organischen Säuren die Substitution. Allgemein bewirkt α -Substitution (Beispiel Valeriansäure, α -, β -, γ - und δ -Chlor-valeriansäuren) eine sehr starke Erhöhung der Aciditätskonstante, was auf besonders starke Vergrößerung des Feldeffekts bei α -Substitution zurückführbar ist. β -, γ - usw. Substitution verändern den Feldeffekt der nichtsubstituierten Säure nur gering.

Neben dem Feldeffekt wirkt zusätzlich acidifizierend ein Mesomerieeffekt. Er kann (bei Carbonsäuren) durch Mesomerie zwischen dem einfachen- und zweifachgebundenen O-Atom am Carbonyl-C-Atom bedingt sein (einseitige Mesomerie), bei der ein röntgenographisch und ramanspektroskopisch bewiesener, ständiger Valenzausgleich zwischen den beiden O-Atomen vorliegt. Dieser Mesomerieeffekt kann aber auch zwischen dem Carbonyl-C-Atom und benachbarten C-Atomen auftreten, wobei allerdings oft sterische Faktoren, die z. B. eine Beschränkung der freien Drehbarkeit bewirken, seinen Einfluß stark modifizieren können. H. [VB 109]

²⁾ E. Konrad, Bächle u. Signer, Liebigs Ann. Chem. 474, 276 [1929].

³⁾ R. Schwarz u. A. Pflugmacher, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 1062 [1942].

Technische Universität Berlin

Kolloquium für Elektrochemie und Korrosionsforschung

am 17. Dezember 1948

H. GERISCHER, Berlin: Studien der Wasserstoffüberspannung bei hohen Stromdichten (Referat von Veröffentlichungen von A. H. Hickling und W. Salt).

Die grundlegenden Untersuchungen von Hickling und Salt¹⁾ zur Theorie der Wasserstoffüberspannung sind infolge der Kriegsergebnisse in Deutschland wenig bekannt geworden.

am 25. Februar 1949

L. W. HAASE, Berlin: Einfluß des Sauerstoffs auf Wandreaktionen von Wasserrohrleitungen.

Für die Bildung chemisch und elektrisch abschirmender Schutzschichten auf Wandungen metallischer Rohrleitungen, von natürlichen Wässern benetzt, ist die Rohrwand von größtem Einfluß. Bei der Auflösung von Metall in Wässern vom p_H 5 bis 9 entsteht an den Lokalkathoden infolge depolarisierender Wirkung des Sauerstoffs eine alkalische Zone, deren Alkalität der an den lokalen Anoden in Lösung gegangenen Metallmenge äquivalent ist. Sekundär bildet sich mit der metallischen Wand die schützende Deckschicht, deren Struktur von Fließgeschwindigkeit des Wassers, Sauerstoff-Gehalt und Natur des Metalles abhängt, ohne daß ein wesentlicher Zusammenhang mit der sonstigen Zusammensetzung der Wässer besteht.

Je höher der Alkaligehalt in unmittelbarer Nähe der Rohrwand, um so schneller entstehen die schichtbildenden Reaktionsprodukte. Rasche Fällung erzeugt praktisch amorphe Produkte, die kaum schützen. Bei geringer Alkalimenge verläuft die Schutzbildung langsam; es entstehen grobkristalline Schichten, die nach allmählichem Zusammenwachsen einen guten Schutz bieten. Wasserlöslichkeit der Schicht der Größenordnung von 10^{-9} g/l ist Voraussetzung für eine Schutzwirkung.

Was die Art des Depolarisators anbelangt, so wirkt molekularer Sauerstoff bei allen Metallen, die unedler als Wasserstoff sind, bei denen also eine Depolarisation des Wasserstoffs möglich ist, während aktiver Sauerstoff die Auflösung derjenigen Metalle fördert, die in der Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffs stehen.

Aussprache:

W. Wiederholt, Berlin: Welche Rolle spielen die Größenverhältnisse der Rohre bei der Deckschichtenbildung? Vortr.: Bei kleinen Rohrleitungen ist die Abhängigkeit der Wandalkalität von der durchflossenen Wassermenge größer als bei großen Rohrleitungen. Man muß daher den Rohrquerschnitt dem jeweiligen Verbrauch anpassen. H. Fischer, Berlin: Was ist die Ursache des plötzlichen Abfalles der gezeigten Stromkurve? Vortr.: Der plötzliche Abfall kommt dadurch zustande, daß die Kristalle, die zunächst nur mit einer Kante aufliegen, bei scheinbar völliger Bedeckung noch genügend Metall für den Stromdurchtritt freilassen. Erst beim Zusammenwachsen der Kristalle wird dann die Metalloberfläche plötzlich fast völlig abgeschlossen. F. Tödt, Berlin: Die vom Vortr. erwähnte besonders rasche Oxydation des Kupfers konnte durch eigene, noch nicht veröffentlichte Versuche bestätigt werden, nach denen die Oxydbildung des Kupfers an der Luft besonders in den ersten Minuten auffällig groß ist und diejenige des Eisens um ein Vielfaches übersteigt. Zink als Oberflächenschutz zeigt in Berührung mit Eisen ein derart unregelmäßiges Verhalten, daß es aussichtslos erscheint, sich vor unvorhergesehenen starken Korrosionsfällen zu schützen. H. F. [VB 94].

am 25. März 1949

K. VETTER, Berlin: Zur Theorie der Passivierung, Aktivierung und Repassivierung von Eisen in Salpetersäure.

Nach Ausführungen des Vortr. ist das Potential des passivierten Eisens ein Redoxpotential der salpetrigsäurehaltigen Salpetersäure, durch geringe Korrosion kathodisch polarisiert. Die einzelnen Abschnitte der Potential-Zeitkurve des passiven Eisens bei Aktivierung durch kathodische Polarisation und anschließende Repassivierung werden nach Arbeiten von K. F. Bonhoeffer, des Vortr. und einiger Mitarbeiter gedeutet. Zunächst sinkt das Potential unter Überwindung der Doppelschicht-Kapazität bis zum Haltepunkt, wo die Reduktion des passivierenden Oxydfilms einsetzt. Bereits beim Freilegen eines relativ geringen Anteiles der Eisen-Oberfläche geht die Reduktion auch ohne Strom spontan weiter. Ein derart labiler Bedeckungsgrad scheint auf dem Chemismus der $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ -Elektrode und dem monotonen Anstieg der Stromdichte-Potentialkurve zu beruhen.

Nach vollständiger Reduktion des Oxydfilms fällt das Potential bis zum Wasserstoff-Potential ab. Mit ständig anwachsender HNO_2 -Konzentration verringert sich die Polarisierbarkeit der $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ -Elektrode so weit, daß das Potential wieder ansteigt und konstant wird (ebenso wie die HNO_2 -Konzentration), sobald bei starker Rührung ein stationäres Diffusionsgefälle in der anhaftenden Grenzschicht erreicht ist.

Zusätzlich bildet sich durch Oxydation des gebildeten Fe^{2+} -Ions durch die Salpetersäure noch eine Eisen(II)-Eisen(III)-Elektrode aus, deren Polarisierbarkeit sich autokatalytisch durch HNO_2 -Bildung verringert, indem HNO_2 diese Oxydation katalysiert. Dabei steigt das Potential, bis es zu erneuter Oxydbildung kommt. Der anodische Prozeß der Auflösung des Eisens, der bisher die $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ -Elektrode stark polarisierte, kommt damit zum Stillstand, so daß das Potential bis in die Nähe des Redox-Gleichgewichtes ansteigen kann.

Aussprache:

K. F. Bonhoeffer, Berlin: weist auf die spontane Umkehr des Prozesses von der Aktivierung zur Passivierung hin, die ganz unabhängig vom Stromschluß abläuft. W. Schwarz, Berlin: Auf passivem Eisen konnten durch ein Meßverfahren, auf Lokalelementwirkung und Eisen beruhend, Oxydhäute von 100—200 Å Dicke (auf Fe_2O_3 berechnet) gefunden werden. Auffällig ist, daß passives Eisen in einer Natriumsulfat-Lösung ein um ca. 1 Volt edleres Potential (gegenüber Wasserstoff) in der gleichen Lösung bis zu 15 min lang behalten kann. Vortr.: Aus der Strom-Spannungskurve der anodischen Auflösung des Eisens erhält man mehrere Hinweise dafür, daß die Schichtdicken in der genannten Größenordnung liegen. F. Tödt, Berlin: Die von W. Schwarz erhaltenen Schichten von 200 Å Dicke entstehen merklicherweise bereits in sehr kurzer Zeit (1 sec). F. [VB 104]

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 36, 1226 [1940], 37, 224, 319, 335, 450 [1941]; 38, 474 [1942].

J. SCHORMÜLLER: Biosynthetische Eiweißstoffe.

Mitteilung von Ergebnissen einer eingehenden analytischen Untersuchung eines auf Zellstoffablauge gezüchteten Mycels, bestehend aus *Oidium lactis*, verunreinigt durch geringe Mengen an Hefezellen. Vergleich der Befunde mit solchen von Hefen verschiedener Herkunft. Die N-Substanz enthält beträchtliche Mengen (etwa 43%) an niedermolekularen Nicht-eiweißverbindungen. Vom Rohprotein (51,6%) werden etwa 85%, vom Gesamtmycel etwa 38% durch Trypsin bzw. Pepsin in vitro verdaut, wobei die Geschwindigkeit des Eiweißabbaus durch Fermente geringer als bei anderen Proteinen (z. B. Blutalbumin) ist, die Verdaulichkeit des Mycelproteins jedoch gleich der des Hefeproteins als ausgezeichnet gelten kann. Der Gehalt des Mycels an Reineiweiß beträgt 25–28%. Rohfett- (4,11%), Phosphatid- (3,2%) und Phosphorgehalt (1,3%) liegen bemerkenswert niedrig. Die Hauptmenge des Phosphors liegt als säurelöslicher P vor (0,98%), eine eingehende Unterteilung in die einzelnen Fraktionen wurde vorgenommen. Die nicht verdauliche Substanz der „Zellmembran“ (60%) besteht im wesentlichen aus „Hemicellulosen“, daneben wurden in ihr quantitativ Chitin, Lignin, Cellulose und Hefegummi bestimmt. Die Rohfaser des Mycels (5,49%) setzt sich vorzugsweise aus Chitin, daneben aus Cellulose zusammen. Die Kohlenhydrate bestehen in der Hauptsache aus leicht hydrolysierbaren „Hemicellulosen“, außerdem aus Glykogen und Glucosamin. Der Purinstickstoff (0,67%) wurde in verschiedene Fraktionen unterteilt, von ihnen beansprucht der Nucleinsäure-N fast die Hälfte des gesamten Purin-N. Hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung weist das Mycel weitgehende Ähnlichkeit mit derjenigen von Hefe auf. Lediglich im höheren Gehalt an niedermolekularen Nicht-eiweißstoffen und an Rohfaser, im niedrigeren Gehalt an Reinprotein, Phosphor und Purin unterscheidet sich das Mycel von Hefen. Gleich Hefen weist das Mycel einen hohen, etwa 60% der Trockensubstanz ausmachenden, durch Pepsin-HCl nicht verdaulichem Anteil auf. Versuchen zufolge enthält Mycel etwa die Hälfte des in Hefen gefundenen Tyrosin-Gehaltes, während im Tryptophan-Gehalt kein Unterschied festzustellen war. Recht niedrig (etwa 0,45%) liegt der Cystin- und der Methionin-Gehalt (1,05%). Diese für S-haltige Aminosäuren gefundenen Werte stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Gehalt an organischem S, aus dem sich ein Wert von etwa 1,5% für Cystin + Methionin errechnet. Zusammen mit dem im Vergleich zu Hefeeiweiß niedrigeren Gehalt an Arginin und Lysin und in Übereinstimmung mit dem Tierversuch ist Mycel-eiweiß dem Hefeeiweiß zweifellos biologisch unterlegen. [VB 111]

Getreidechemiker-Tagung vom 17. bis 19. Mai, Detmold

Vom 17. bis 19. Mai 1949 fand in Detmold eine von der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. veranstaltete Tagung der Getreidechemiker statt. Die meisten der 20 Vorträge sollen in der Zeitschrift „Getreide, Mehl und Brot“ veröffentlicht werden.

E. HUSEMANN, Freiburg: Neuere Untersuchungen über Stärkekongruenz und Stärkeeigenschaften.

Die Forschung muß bei Untersuchungen über den Aufbau der Stärkesubstanzen folgende Fragen beantworten: 1) Art der Grundmolekeln, 2) Art der Bindung, 3) Polymerisationsgrad, 4) physikalische und chemische Molekelgestalt, 5) Sondergruppen und Sonderbindung, 6) morphologische Fragen. Die Schwierigkeit bei diesen Arbeiten besteht in der Gefahr, daß bei den Isolierungsoperationen bereits ein Abbau stattfinden kann. Durch polymer-analoge Umsetzungen wurde beim Amylopektin geklärt, daß Makromolekeln mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 000 existieren müssen, wobei noch unklar ist, ob es sich durchweg um gleichgroße Teilchen handelt oder ob eine Verteilungsfunktion vorliegt. Bei der Amylose sind dagegen diese Umsetzungen noch nicht geglückt; auf Grund der bisherigen Beobachtungen nimmt man jedoch den Polymerisationsgrad viel höher als beim Amylopektin an, schätzungsweise zu 1000 Polymerisationsteilchen. Daneben muß noch die Möglichkeit offen gelassen werden, daß Großeinheiten von 100 bis 200 Polymerisationsteilchen zu mehreren zusammengefaßt oder daß die Ketten spiralförmig aufgewunden sein können. Man stellt es für möglich hin, daß 6 Glucosemolekeln eine Schraubenwindel bilden. Die durch enzymatischen Aufbau gewonnenen Produkte zeigen deutliche Unterschiede im Polymerisationsgrad gegenüber den natürlichen, denn sie haben nur einige hundert Einheiten. Die in Stärke nachgewiesene Phosphorsäure und Phosphatide sind für die Verkleisterung ohne Bedeutung; die in der Molekel vorkommenden Fettsäuren können esterartig gebunden sein. Die für alle Stärkeuntersuchungen so wichtige Viskositätsbestimmung ist durch die Schulze-Formel, die von der Konzentration der Lösungen unabhängiger macht, allgemeiner anwendbar geworden.

K. RITTER, Düsseldorf: Neuere Anschauungen über Verteilung, Menge und Art der Enzyme im Getreidekorn.

Die Schwierigkeiten aller Verteilungs-Untersuchungen im Getreidekorn liegt an den unzulänglichen Methoden zur Isolierung der einzelnen Gewebeschichten. Die Methode von Linderström-Lang und Engel, bei der herausgestanzte Säulchen mit dem Mikrotom in Scheibchen zerschnitten und durch Photo und Planimeter ausgemessen und ausgewertet werden, hat sich am besten bewährt. Damit wurde festgestellt, daß die β -Amylase sich vorwiegend in den Sub-Aleuronzellen und nicht in den Aleuronzellen vorfindet, während man in diesen vorwiegend Proteinasen, eine Dipeptidase, Katalase und Esterase nachweisen konnte. Untersuchungen über die Verteilung der Phosphatasen fehlen.

F. KIERMEIER, München: Über das Schicksal der Fermente bei der Nährmittelherstellung.

Die Erkenntnisse der technischen Enzymchemie wurden auf das Nährmittelgebiet übertragen. Wie angreifbar in wissenschaftlicher Hinsicht der eingeschlagene Weg auch sein mag, so haben die gewonnenen Ergebnisse den Weg gerechtfertigt und zu einer Beherrschung des Haltbarkeitseinflusses unserer Nährmittel geführt, soweit fermentative Wirkungen dafür verantwortlich zu machen sind¹⁾. Im Einzelnen wurde darauf hingewiesen, daß bei technischen Prozessen unter dem Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit und der Eigenart des Substrates die Enzym-Aktivität nicht nur durch die Veränderung des Enzymkomplexes beeinträchtigt wird, sondern daß durch die Veränderung der Hemm- und Schutzstoffe der Fermente, der Veränderung ihrer Bindungsart (Lyo-Desmo-Gleichgewicht) und der Veränderung der andern Nährmittel-Bestandteile, die Fermente nicht nur inaktiviert werden können, sondern daß es genügend Beispiele gibt, bei denen sie unverändert bleiben oder sogar aktiviert werden können. In der nachfolgenden Diskussion wurden die Ergebnisse nicht nur für die reinen Nährmittel als gültig angesehen, sondern auch als anwendbar für die Teigwaren gehalten.

L. ACKER, Frankfurt/M.: Über die Bedeutung der α - und β -Lactose in Kindernährmitteln.

Bei normaler Temperatur stellt sich in Milchzucker-Lösungen ein Gleichgewicht von 38% α - und 62% β -Lactose ein. Auch im Darm ist dieses Gleichgewicht bereits nach 3 h anzutreffen. Da eine Reihe physiologischer Fragen noch ungeklärt sind, ist eine Propagandierung der Anwendung von β -Lactose in Kindernährmitteln nicht zu empfehlen.

Aussprache:

E. Husemann, Freiburg: In einer Freiburger Klinik soll sich Lactose als Kohlenhydratquelle für Diabetiker als geeignet herausgestellt haben.

E. DREWS, Detmold: Untersuchungsmethoden für α -Amylase.

Da die α -Amylase sowohl für Dextrinierung und Verflüssigung der Stärke verantwortlich ist und da sie auf Grund ihrer größeren Hitzeresistenz den Backprozeß besser übersteht, können bei ihrem Auftreten klebrige Brote vorkommen. Mit den bekannten Methoden von Lintner und Windisch wurden Vergleiche angestellt mit dem Ergebnis, daß bei kleinen Dextrinzahlen (5–8) mit klebrigen, kleinen Broten zu rechnen ist, während bei größeren (größer als 20) gute Backeigenschaften zu erwarten sind.

Aussprache:

E. Berliner, Darmstadt: Reine Stärke wird bei der Lagerung nach Jahren maltose-haltig.

K. LORENZEN, Kopenhagen: Über Phytin-Fragen.

Von den üblichen Getreidearten hat sich Hafermehl als am stärksten rachitogen erwiesen. Die normalen Mineralstoffanalysen vermögen über diese Tatsache hinwegzutäuschen, da bei ihnen der Phytin-Gehalt nie berücksichtigt worden ist. Da im Darmtraktus keine Phytase enthalten ist, gehen 75% des Phytins verloren, wenn im Mehl keine Phytase enthalten ist. Weizen und Roggen besitzen Phytase. 1 g Phytin bindet rund 1 g Calcium. Das Phytin muß also vor dem Verzehr gespalten sein oder man muß der Kost Calciumsalze zusetzen. Es wird daher empfohlen, bei Verabreichung von Gerste- oder Hafer-haltigen Getreideprodukten gleichzeitig CaCO_3 oder CaH_2PO_4 zu verabfolgen.

J. KÜHNAU, Hamburg: Über den Aminosäuren-Gehalt der Getreidearten und der Soja²⁾.

Wie bei den andern Lebensmitteln so bestimmt auch bei den Getreidearten der Gehalt an exogenen Aminosäuren deren biologischen Wert. Auf Grund der Ergebnisse mit den neuen mikrobiologischen Methoden zur Bestimmung der exogenen Aminosäuren sind alle Literaturangaben über den Aminosäuregehalt von Getreideprodukten vor 1946 praktisch wertlos. Weizen-eiweiß ist immer geringwertiger als „Rostbeef“; mit Ausnahme des Gehaltes an Phenylalanin, Lysin, Valin und Threonin weist es überall geringere Werte auf. Weizen kann jedoch bei gleichzeitigem Zusatz von 10% Milch vollwertig gemacht werden. Tryptophan liegt im Mais in nicht verwertbarer Form vor. Von den bekannteren Getreidearten steht das Weizen-eiweiß bei der Beurteilung seiner biologischen Wertigkeit an letzter Stelle, wenn lediglich die 6 exogenen Aminosäuren Valin, Threonin, Phenylalanin, Histamin, Arginin, Lysin als Maßstab genommen werden. Auf Grund des Gehaltes (in %) an diesen Aminosäuren ergibt sich folgende Klassifizierung: Reis (28,6), Hafer (26,2), Roggen (24,4), Mais (23,7), Gerste (23,5) und Weizen (20,7). Trotz großer Differenzen im Eiweißgehalt gibt es keine Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung der Eiweißkörper, ebenso zeigen sich kaum Herkunftsunterschiede. Alle Aminosäuren der Getreideprodukte sind weitgehend verwertbar, Verluste sind kleiner als 10%. Die gleichzeitige Zugabe von fehlenden Aminosäuren gleicht die Unterbilanz aus, jedoch dürfen die Aufnahmezeiten nicht länger als 9 h auseinanderliegen, sonst gibt es trotzdem Mangelerscheinungen. Das Sojaprotein hat zweifellos die Bedeutung eines Ergänzungslieferanten. Die Analysen schwanken um mehrere hundert Prozent, was vor allem auf methodischen Schwierigkeiten beruht. Allein im Lysin-Gehalt sind Werte zwischen 2 und 6% gefunden worden. Das Sojaprotein gehört zu den Eiweißkörpern mit dem höchsten biologischen Wert, was vor allem dem hohen Lysin-Gehalt zuzuschreiben ist. Daneben ist bis 2,5% freies Threonin bestimmt worden. Bei der für Sojaprodukte notwendigen Erhitzung können beträchtliche Verluste entstehen, bei 4-stündiger Erhitzung bei 125° betragen die Verluste an Cystein bis zu 50%. Rohe Sojaprodukte sind schlecht verträglich, während kurze Erhitzung (3–4 min) die Bekömmlichkeit steigert,

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 175–179 [1948].

²⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 61, 357 [1949].

führt zu lange Erhitzung wieder eine Wertminderung herbei. In Mischungen mit Weizenmehl entstehen bei der Verarbeitung zu Sojamilch vollwertige Produkte. Soja hat den dreifachen Lysin- und den zweifachen Threonin-Gehalt gegenüber Weizen. Wegen der Schwierigkeiten des Sojaanbaues in Deutschland erhebt sich die Frage, ob verwandte Lupinensorten gleiche Eigenschaften aufweisen. Während die bitterstoff-freien gelben und blauen Lupinenarten nur 50% des Aminosäuren-Gehaltes der Soja besitzen, entspricht dieser bei der weißen Lupine (*Lupinus luteus*) schon eher dem der Soja. Auch der Fettgehalt (12%) zeigt Analogien. Es sind auch freie Aminosäuren vorhanden. Versuche mit Lupinenmilch sind erfolgreich verlaufen.

Aussprache:

W. Lintzel, Krefeld: Der Lysin-Gehalt eines Lebensmittels hat nur für Jugendliche gesteigerte Bedeutung. Vortr.: Nach amerikanischen Untersuchungen sind auch für den Erwachsenen 5 g je Tag unbedingt erforderlich. H. Fincke, Köln: Sind gebräunte Sojamehle noch vollwertig? Vortr.: Bei der Röstung wird das Methionin leicht vernichtet, während andere Aminosäuren die Erhitzung gut vertragen. E. Berliner, Darmstadt: Wenn sogar die Aufnahmezeiten die Vollwertigkeit einer Nahrung beeinflussen können, wie ist dann die biologische Wertigkeit von abgebautem Eiweiß oder Aminosäuregemischen in Gegenwart von ergänzendem Eiweiß? Vortr.: Diese Frage ist schwierig zu beantworten, ein teilweiser Abbau dürfte in den meisten Fällen am günstigsten sein.

W. LINTZEL, Krefeld: Der Rattenwachstumstest in der ernährungsphysiologischen Beurteilung von Brot und Nahrungsmitteln.

Da 100 proz. Verdaulichkeit nicht 100 proz. Verwertung im Organismus bedeutet, hat der biologische Test nach wie vor seine Bedeutung. Der Rattenwachstumstest hat sich hierfür sehr bewährt. Dauer nur 3–4 Wochen. Bei Änderungen im Eiweißfutter ändert sich schon nach Tagen die „Geschwindigkeits-Zuwachs-Kurve“. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß außer dem Zuwachs auch noch die allgemeinen biologischen Funktionen aufrecht zu erhalten sind. Bei Brot ergab sich, daß der Zuwachs allein durch die Krume (Zuwachs 1,35) bedingt ist, während der für die Kruste praktisch Null ist (–0,06). Untersuchungen über die Backverfahren zeigten, daß das Horlebeck-Verfahren (Backen in einer Dampfkammer) allen andern Verfahren überlegen ist, vermutlich wird bei der Erhitzung das Lysin geschädigt.

Aussprache:

R. Strohecker, Gelsenkirchen: Bestehen Unterschiede zwischen Ein- und Zwieback? Vortr.: Zwieback ist stärker geschädigt. P. Pelschenke, Detmold: Daher hätte das Bäckergewerbe zwei Zwieback-Verfahren entwickelt, nämlich den nur an der Oberfläche angerösteten und den durchgerösteten Zwieback. A. Rotsch, Detmold: Wirkt sehr lange Erhitzung auch beim Horlebeck-Verfahren schädigend? Vortr.: Bei einer Erhitzung bis zu 5 h konnte keine Schädigung festgestellt werden, beim Pumpernickel traten dagegen infolge der langen Backzeiten von 20–24 h erhebliche Wertminderungen ein. — Weiterhin wurde gefragt, wie sich diese Beobachtungen der Wertminderung durch Rösten mit der Tatsache verträglich, daß geröstete Produkte sich physiologisch sonst sehr günstig verhalten? Vortr.: Hier ist vermutlich ein goldener Mittelweg angebracht.

J. SVENSON, Detmold: Die Verteilung der B₁-Vitamine in Weizen und Roggen.

In Bestätigung ausländischer Arbeiten konnte mit der Thiochrom-Methode nachgewiesen werden, daß im Skutellum eine ungeheure Anreicherung an Vitamin B₁ (12–21 mg in 100 g) besteht, während im Mehlkörper nur 0,48–0,32 mg in 100 g zu finden sind. Während die Düngung ohne Einfluß schien, dürften züchterische Maßnahmen vielleicht Erfolg haben, den Vitamin B₁-Gehalt im Getreide zu steigern. Längere Lagerzeiten beeinträchtigen den Vitamingehalt nur unwesentlich, das Vitamin war selbst in 20 Jahre altem Getreide noch zu finden. Zwischen Roggen und Weizen ist in der Verteilung kein Unterschied. Netzen, Waschen und 6stündige Konditionierung bei 60° war ohne Einfluß auf den Vitamin-B₁-Gehalt.

Aussprache:

P. Pelschenke, Detmold: Eine künstliche Vitaminisierung des Getreides mit B₁ sei wegen des hohen Preises in Deutschland nicht diskutabel, außerdem bereitet es der Mahltechnik keine Schwierigkeiten Vitamin-B₁-reiche Mehle zu liefern. Die Abnahmen bei der Lagerung seien nicht nennenswert, höchstens 10–15 %, nach amerikanischen Beobachtungen in 9 Monaten jedoch bis zu 40 %. H. Cleve, Braunschweig: Könnte durch die Konditionierung nicht eine Verschiebung in der Verteilung des Vitamins eintreten? Vortr.: Dies konnte bis jetzt noch nicht beobachtet werden. Bei Erhitzung auf 100° bleiben 60 % des Vitamins erhalten.

C. CARIUS, Detmold: Methodik der künstlichen Verdauungsversuche.

Die bekannte Technik der Verdauungsversuche nach Steudel wurde auf Brot übertragen. Durch Einführung einer Rührung (200 Umdr./min) konnte die Zeit für die Gesamtanalyse auf die Hälfte reduziert werden. Vollkornbrot und Pumpernickel zeigten sich nur zu 70-proz. verdaulich; Weißbrot war dagegen gut, Roggenbrot ist schlechter als Weizenbrot verdaulich. Die Verdaulichkeit eines Roggenmischbrotes ist um so besser, je höher der Anteil an Weizen ist. Beim Pumpernickel wird die Stärke um so verdaulicher, je länger die Backzeit war, beim Eiweiß ist es dagegen umgekehrt. Die Verdaulichkeit der Stärke wird durch Fettzusatz in den Gebäcken herabgesetzt, die Stärke im Keks ist also schlechter verdaulich als im Weizenbrot.

Aussprache:

F. Lamprecht, Ingelheim: Wie groß ist die Genauigkeit der Bestimmungen? Vortr.: Es kommt zu starken Streuungen, wenn man nicht eingearbeitet ist. Ein Vergleich mit der Methode des DAB 6 wurde nicht durchgeführt. Bei der Durchführung der Operationen bei 45° verwischen sich alle gefundenen Differenzierungen.

P. PELSCHENKE, Detmold: Auftreten und Einfluß beim Mahlprozeß gepreßter und beschädigter Stärkekörner.

Je stärker die Vermahlung um so feiner sind auch die Teilchen in den einzelnen Mahlprodukten, die Teilchengröße nimmt vom Grieß zum Kuchennmehl von 500 µ auf 50 µ ab. Beim Grieß finden sich wenige einzelne Stärkekörner. Glasiger Weizen weist krystallartige Säulchen auf. Der

Eiweißgehalt des Mehlkörpers ist bedeutsam für die Struktur der Mehle, da die Eiweißstoffe einen Schutz gegen den Zerfall darstellen. Die Teilchengröße wird nicht mehr mit der Siebanalyse bestimmt, sondern durch Sedimentanalyse. Entscheidend für das Verhalten der Mehle beim Backprozeß ist die Zahl der geschädigten Stärkekörner, die entweder durch Pressung, Schneiden und Kratzen der Apparateile an der Oberfläche entstehen können, wobei die Maltose-Zahl spürbar erhöht wird, oder durch innere Pressung erzeugt werden, wofür vor allem der Walzendruck, besonders bei zu tiefer Walzenführung, verantwortlich ist, solche Mehle haben eine 10 mal überhöhte Maltose-Zahl. Die gepreßte Stärke ist platter und ihr Querschnitt dementsprechend vergrößert. Sie lassen sich mit 0,2 proz. Kongorot-Lösung anfärben und so leicht unter dem Mikroskop auszählen. Mit dieser Auswertungsmethode konnte ohne weiteres der Einfluß der Mahlung auf die Mehle und Stärkekörner charakterisiert werden, bei Weizen und Roggen konnten 2–50% beschädigte Stärkekörner nachgewiesen werden. Bei der Maisvermahlung ist gleich zu Beginn der Vermahlung ein starker Anstieg an beschädigten Körnern zu verzeichnen. Backtechnisch wirken sich die beschädigten Stärkekörner sehr ungünstig aus, daher auch die Furcht des Praktikers vor totgemahlenem Getreide. Bei Weizengrieß konnten rund 8%, bei Weizenmehlen 18–20% beschädigte Stärkekörner festgestellt werden.

A. ROTSCH, Detmold: Beziehungen zwischen Stärke und Quellstoffen bei der Backfähigkeit.

Die Mißerfolge von Ostwald und Mitarbeiter mit reinen Stärkegebäcken 1915 beruhen einestils darauf, daß der Wassergehalt zu hoch war, so daß das Kohlendioxid zu schnell entweichen konnte, andererseits hatten die Gebäcke zu wenig Wasser, so daß eine zu geringe Verkleisterung eintrat. Diese Versuche wurden mit 3–7 proz. Quellstoff-Zusätzen (Johannisbrotmehl, Tylose, Fondin, Ultra-amylopektin) wiederholt. Bei zu niedrigen Quellstoffzusätzen wurden die Gebäcke „kalkig“, weil der Anteil an roher Stärke zu hoch war, bei zu großem Quellstoffzusatz dagegen gummiartig. Am besten hat sich Tylose (KN 600) bewährt. Die Bedeutung des Quellstoffes liegt darin, daß er solange das Wasser zu binden hat, bis die Stärke bei der Verkleisterung Wasser aufnehmen kann. Danach muß dem Klebereiweiß eine andere Stellung als bisher angenommen zukommen, denn es ist nach diesen Versuchen ersetzbar; was aber ersetzbar ist, kann keine ausschließliche Rolle im Teig spielen! Die Eiweißkoagulation hat also keine primäre Bedeutung für die Bedeutung eines Gebäckes. Vielmehr sind gute Verkleisterung der Stärke, richtiger Wasserzusatz und geeigneter Quellstoff, der die Zähigkeit und das Wasserbindevermögen des Teiges bestimmt, die Vorbedingungen für das Gelingen eines Gebäckes.

R. STROHECKER, Gelsenkirchen: Erfahrungen mit der Trifruktosan-Methode zum Nachweis von Roggenmehl in Mehl und Backwaren.

Die seit 1932 ausgeübte Methode hat eine Genauigkeit von 5% bei Mehlen und von 10% bei Backwaren gezeigt. Da bei Weizen maximal nur 11,9 mg in 100 g Trifruktosan nachgewiesen worden sind, kann die Methode trotz noch nicht allgemeiner Zustimmung für Kontrollen empfohlen werden. Die Werte sollen weitgehend unabhängig von der Type und Aschengehalt sein.

Aussprache:

E. Berliner, Darmstadt: Die mikroskopischen Methoden seien zuverlässiger und die Ergebnisse mit der Trifruktosan-Methode müßten noch skeptisch beurteilt werden.

G. HAMPEL, Detmold: Bestimmung von Milokorn und Mais in Getreideerzeugnissen.

Für das Zein des Maises ist seine Löslichkeit in Amyl-, Butyl- und Cetylalkohol charakteristisch. Wenn man also fein zerteilte Getreideprodukte mit Petroläther extrahiert, dann bei 45° trocknet und schließlich mit Isobutylalkohol und etwas KOH 2 h am Rückflußkühler bei 110° erhitzt, so ergeben sich Extrakte nach dem Filtrieren, die man gegen unter gleichen Bedingungen gewonnene Standardkurve kolorimetrieren kann. Bei Milokorn ist die Arbeitsweise in gleicher Weise mit ebenso guter Übereinstimmung durchführbar.

A. SCHULZ, Detmold: Erfahrungen über Pilzdiastase.

Auf Grund zahlreicher amerikanischer Anregungen wurden Versuche unternommen, das Brauereimalz durch Pilzdiastasen zu ersetzen. Hierfür waren Maismehle mit Reinzuchten von *Aspergillus niger* geeignet, die innerhalb kurzer Zeit bis zu 70% der Stärke verzuckerten (Reaktionstemperatur: 55°–70°). Aus den Befunden wurde gefolgert, daß das Pilzverfahren auf Grund seiner größeren Verzuckerungsgeschwindigkeit besser sei.

Aussprache:

H. Viernann, München: Die vom Vortr. übernommene Behauptung, daß bei der Verzuckerung mit Brauereimalz 25% verloren gehe, ist auf scheinbare Verluste zurückzuführen, die in der Verschiebung des Trockensubstanzgehaltes zu suchen sind, es entsteht lediglich ein absoluter Verlust von 3–4%. D. Müller-Mangold, Ibbenbüren: Wie ist die Alkohol-Ausbeute der nach beiden Verfahren gewonnenen Extrakten? Vortr.: Die Alkoholausbeute ist für beide Extrakte gleich.

H. WEISS, Hamburg: Neuere Erfahrungen über die Bestimmung des Dickungsvermögens bei Nahrungsmitteln.

Bei Nahrungsmitteln gibt der Amylograph keine richtigen Werte für das Dickungsvermögen, weil die einzelnen Teileben zu stark zerteilt werden. Aus diesem Grunde wurde der Pudding-Effekt benützt, um durch Verdünnung eines Standard-Puddings festzustellen, mit welchen Anteilen an Nahrungsmitteln dieser versetzt werden darf. Es wurden zwei konventionelle Methoden vorgeschlagen, die sich für die Klassifizierung der einzelnen Nahrungsmittel-Typen eignen.

H. BEHMENBURG, Plüderhausen: *Über die Methoden der Teigwarenprüfung.*

Die Qualitätsprüfung von Teigwaren sollte viel stärker vom Standpunkt des Verbrauchers aus vorgenommen werden, weil sie viel besser als die chemische Untersuchung die Einflüsse auf die Qualität durch Pressung, Trocknung, Mehleigenart und Eiweißzusatz widerspiegelt. Sie sollte daher in erster Linie Koehdauer, Wasseraufnahme, Quelleigenschaften (Volumenzunahme) und Zersetzungswiderstand (d. i. der Prozentsatz an Teigware, der an das Kochwasser abgegeben wird) erfassen. Auch mit der Methode von *Diemair*, die mit geschroteten Teigwaren arbeitet, sind gute Erfolge erzielt worden. Ein Einfluß der Beschaffenheit der Oberfläche, was zu erwarten wäre, hat sich bei der *Diemairschen* Methode nicht gezeigt. — In der nachfolgenden Aussprache wurde besonders hervorgehoben, daß mit den oben angegebenen Begriffen Definitionen für die Qualitätsprüfung von Teigwaren herausgearbeitet worden sind und damit einer allgemeinen Gütebeurteilung die Wege geebnet sind.

K. NEITZERT, Darmstadt: *Trocknungsprobleme bei Wasserbestimmungen.*

Nachprüfungen der heute allgemein angenommenen Schnellwasserbestimmung (1 h bei 130°) haben ergeben, daß immer noch mit Differenzen, vor allem bei den harten Teigwaren, von 0,9% zu rechnen ist. Diese können durch etwas längere Erhitzung behoben werden. Daher wird der Vorschlag gemacht, die Erhitzungszeit auf 1,5 h bei 130° auszudehnen.

Aussprache:

Von verschiedenen Diskussionsrednern wurde die Änderung abgelehnt mit der Begründung, daß eine genaue Wasserbestimmung überhaupt nicht möglich sei, vielmehr würde jede Modifikation neue Fehler mit sich bringen. Vor allem muß man zwischen wissenschaftlicher und technischer Wasserbestimmung unterscheiden. *M. Hengst*, Berlin: Als Standardmethode zur Einstellung aller anderen konventionellen Wasserbestimmungsmethoden sei die Vakuummethode geeignet, deren genaue Ausführungsform in Kürze veröffentlicht würde.

K. SUNTHEIMER, Augsburg: *Anwendungsgebiete und Erfahrungen bei Hochfrequenzstrahlen.*

Hochfrequenzstrahlen erzeugen in wasserreichen Produkten eine schnelle Erhitzung, die wasserreichere Teile stärker trifft als die wasserärmeren. Diese Beobachtung hat sich vor allem bei der Ungeziefervertilgung bewährt, da Mehle und Grieße nur 12%, Motten aber einen Wassergehalt von rund 80% aufweisen. Daher tritt sofortiger Tod bei Bestrahlung ein. Dieses Verfahren hat sich als erfolgreich im Durchlaufverfahren einer Großmühle gezeigt. Auch zur Trocknung, Reifung und Konditionierung sind die Hochfrequenzstrahlen geeignet, mit ihnen ist auch eine Ablösung von Kern und Schale möglich.

Aussprache:

G. Brückner, Berlin: Die von dem Vortr. angegebenen Wirkungen werden in ihrer Allgemeingültigkeit bezweifelt, was bereits einmal in einem amtlichen Gutachten festgelegt worden ist. *P. Pelschenke*, Detmold: Sowohl die Anschaffungs- als auch die laufenden Kosten des Verfahrens sind zu hoch. In Amerika wären außer propagandistischen Ankündigungen noch kein Eingang in die Getreide verarbeitende Industrie zu verzeichnen gewesen.

Anschließend wurde am 19. Mai 1949 eine Aussprache über Verbesserung und Standardisierung der Untersuchungsmethoden auf dem Getreidegebiet abgehalten, die jedoch zu keinen bindenden Entschlüssen führte, da bisher Gemeinschaftsuntersuchungen und somit ein allgemeiner Erfahrungsaustausch noch nicht möglich war, was aber für die Zukunft vorgesehen ist. K. [VB 103]

Tagung der GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“.

Düsseldorf, 3. Mai 1949

Der Vorsitzende, Dr. E. A. Becker, Leverkusen, eröffnete die von etwa 160 Teilnehmern besuchte Tagung und gab einen Überblick über die bisherige Fachgruppenarbeit.

E. KARSTEN, Neheim-Hüsten: *Zur Frage der empirischen oder rationalen Betrachtung von Lackproblemen.*

Die Lackchemie hat ihre heutige Ausdehnung überwiegend durch empirische Arbeiten gewonnen. Ihre interessierenden Gesetzmäßigkeiten lassen sich weniger aus der Struktur der Rohmaterialien als vielmehr der der Filme ableiten. Die Wetterbeständigkeit der Ölfilme erscheint als Folge verhältnismäßig weitmaschiger Vernetzung und Bildung von Großmizellen. Ähnliche Vernetzung findet sich bei Nitro-Alkydharzkombinationen und säuregehärteten elastifizierten Harnstoffharzfilmen, deren öllähnliches Verhalten auf ähnliche Filmstruktur schließen läßt. Die Lage der Doppelbindungen in fetten Ölen ist charakteristisch. Sie sind erfahrungsgemäß entweder konjugiert oder durch eine Methylen-Gruppe voneinander getrennt. Es werden daher Zweifel in die Strukturen der Tranfettsäuren und auch des japanischen Rhus gesetzt, bei denen die Doppelbindungen hauptsächlich durch zwei Methylen-Gruppen getrennt sind. Es ergeben sich sonst Ähnlichkeiten mit Kautschuk, der nicht zur Trocknung im Sinne der Ölverfilmung neigt. Der Elastizitätsgewinn der Alkydharze und der Urethanöle wird unter dem Gesichtswinkel des Einbaus von Ketten in Netze bewertet und neuere Lackrohstoffe dieser Art erwähnt. Hauptsächlich die Größenordnungen der in den Dispersions-, Dipolorientierungs- und Dipolinduktions-Effekten differenzierten *van der Waalschen* Kräfte, die ihren allgemeinen Ausdruck in den Molkohäsionsinkrementen finden, erlauben Voraussagen über die Filmeigenschaften von unbekannten Polymeren. Seitengruppen können als Träger funktioneller Gruppen für weitmaschige Filmvernetzung dienen. Es werden diejenigen Eigenschaften von Resiten und Siliconharzen kurz gestreift, die auf Grund allgemeiner Gesetzmäßigkeiten a priori erwartet werden können. Voraussage der Filmeigen-

schaften ölfreier Filme aus Polyolefinen ergibt negative Aspekte. Es erscheint nicht vertretbar, dem Chemiker genaue Angaben über die Struktur neuer Rohstoffe vorzuenthalten. Es soll ihm möglich sein, sein empirisch gewonnenes Wissen im Sinne rationaler Betrachtungsart von Lackproblemen verarbeiten zu können.

Aussprache:

E. A. Becker, Unterreschbach/Köln: Rationale Betrachtungen dürften schwierig sein, da Anstrichstoffe meist ausgesprochene Vielstoff-Systeme darstellen. Grundlagenforschung sollte daher an möglichst einfachen und übersichtlichen Systemen betrieben werden. *H. Arnold*, Oberhausen: Ist es richtig, Leinöl mit Metallen zu sikkativieren, die in der Kautschukindustrie als ausgesprochene Oxydationsgifte gelten? Ihre Anwesenheit ist vielleicht der Keim für späteren Filmzerfall. Es müßte ein Leinölfirnis möglich sein der anders — und zwar wahrscheinlich organisch — wirkende Kontaktstoffe enthält, die die Verfestigung des Leinöls durch Polymerisation bewirken. *Vortr.*: Es würden sich so Kettenpolymere ergeben, deren Verarbeitung Schwierigkeiten macht. Die Grundlagenforschung der katalytischen Öltrocknung ist noch ganz in den Anfängen. Die organischen Katalysatoren müssen ölig sein. *Meckbach*, Leverkusen: Die ehem. als „Provinan“ im Handel gewesenen niedrigpolymeren Butadienprodukte mit und ohne Zusatz von Soligenen zeigten mehr oder weniger starke Trocknung. Der Mechanismus und die Verschiedenartigkeit der Trocknung sind noch ungeklärt. *H. Wulf*, Berlin: Polymer trocknende Leinöle würden die unangenehmen Unterschiede in der Trockenzzeit beseitigen, andererseits würde man auf die Vorteile der durch aktive Pigmente bei oxydativ trocknenden Leinölen sich bildende wetterbeständige Filme verzichten müssen. *Vortr.*: Leinöl ist nicht ohne weiteres polymerisierbar. *Meckbach*, Leverkusen: Die Urethanleinöle trocknen auch ohne Zusatz von Soligenen in 15–30 h durch, sind also dem sikkativierten Leinöl vergleichbar. Die Trocknungsgeschwindigkeit scheint mit Molekülgröße und Grad der Anvernetzung (Viscosität) parallel zu gehen; Bewitterungsvergleiche zwischen sikkativierten und nicht-sikkativierten Urethanleinölen liegen noch nicht vor. *J. D. v. Mikusch*, Hamburg-Harburg: Wegen der hohen Aktivität der mittelständigen Methylen-Gruppe verläuft die autoxydative Peroxybildung bei Linolsäure etwa 16mal schneller als bei Ölsäure. Nimmt diese Methylen-Gruppe Sauerstoff auf, so geschieht dies über einen freien Radikalmechanismus, wobei das freie Radikal seine Doppelbindungen in die konjugierte Stellung verschiebt. Dieser Mechanismus ist bei Fettsäuren mit weiter entfernt liegenden Doppelbindungen nicht möglich. *E. Hezel*, Herdecke/Ruhr: Warum sind Bleiweißanstriche sehr witterungsbeständig, während Bleitrockner entgegengesetzt wirken? *Vortr.*: Steigende Bleimengen in Sikkativen verschlechtern die Film-Eigenschaften auf die Bewitterung. *Arnold*, Oberhausen: Der Einfluß der Doppelbindungen auf die Trockenfähigkeit wird überschattet von der Art der Bindung der Carboxyl-Gruppen. Bei steigender Wertigkeit der Alkohole tritt eine Zunahme der Trockenfähigkeit ein. Man kann so den Doppelbindungs-Einfluß überdecken dergestalt, daß beispielsweise einwertiger Linolensäureester langsamer trocknet als dreiwertiger Linolensäureester. Die unterschiedliche Trocknung von Farbblacken kann darauf zurückzuführen sein, daß diese Trocknungsverzögerer enthalten. U. U. ist auch hierauf das schlechtere Trocknen von Carbon black zurückzuführen, von dem man allem. annimmt, daß es die Trockenstoffe adsorbiert. Ruß enthält in seinen Kapillaren Verbrennungsprodukte, die als Antioxydanten wirken. *H. F. Sarx*, Köln: Die Weiterverarbeitung der Polymeren in der Lackindustrie beruht ebenso auf rein empirischer Erfahrung wie die der trocknenden Öle.

G. WIETZEL, Witten-Ruhr: *Synthese-Fettsäuren.*

Es wird ein Überblick über die Herstellung synthetischer Fettsäuren¹⁾ aus Paraffin und die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten der Fettsäureprodukte, insbesondere auf dem Lack- und Kunststoffgebiet gegeben. Die Herstellung synthetischer Fettsäuren wird seit 1937 großtechnisch in der Anlage der Deutschen-Fettsäure-Werke in Witten, einer Gemeinschaftsgründung von Henkel, Düsseldorf und der Märkischen Seifenindustrie Witten, durchgeführt. In ihr könnten jährlich über 30000 t Fettsäureprodukte erzeugt werden. Eine zweite, halb so große später erbaute Anlage befindet sich in Ludwigshafen-Oppau.

Aussprache:

H. Arnold, Oberhausen: Kann die Fettsäure-Synthese wirtschaftlich mit natürlichen Fettsäuren konkurrieren, wenn diese wieder einmal in genügender Menge zur Verfügung stehen? *Vortr.*: Das hängt von dem Preis der Rohstoffe ab. Die beiden noch bestehenden Fischer-Tropsch-Anlagen sollen bis 31. 12. 1949 demontiert werden. *M. Kühn*, Bonn: Kann man die Oxydation des Paraffins so leiten, daß vorwiegend Oxydsäuren entstehen, die man dann in ungesättigte Carbonsäuren überführen könnte und die für die Lackindustrie interessanter wären als die gesättigten Säuren? Sind in Deutschland Versuche gemacht worden, statt Fischergatsch mit Ketten von ca. 30 C-Atomen Petroleumfraktionen kürzerer Kettenlänge zu oxydieren? Es wären dabei in der Hauptsache Carbonsäuren mit weniger als 15 C-Atomen und eine größere Menge niedriger Fettsäuren zu erwarten, für die eine wirtschaftliche Verwendung gesucht werden müßte. Die Verwendung von Petroleum an Stelle von Fischer-Tropsch-Produkten würde die Erhaltung der Fettsäuresynthese auch bei einer Aufrechterhaltung des Verbots der Fischer-Tropsch-Synthese ermöglichen, um Erfahrungen zu sammeln, bis dieser Rohstoff wieder verarbeitet werden darf. *Vortr.*: Die Oxydation kann man auch so leiten, daß größere Mengen überoxydierter Fettsäuren entstehen. Ob diese für die Lackindustrie brauchbar sind, ist noch nicht untersucht worden. Selbstverständlich kann man auch Kohlenwasserstoffe oxydieren, die kurzketziger als die des Fischer-Gatsches sind. Man erhält in diesem Fall größere Mengen niederer Fettsäuren und arbeitet, um die Menge der mit der Abluft gehenden organischen Bestandteile gering zu halten, zweckmäßig unter Druck.

B. CYRIAX, Ludwigshafen: *Über das Gebiet der Mischpolymerisationsdispersionen.*

Die Emulsionspolymerisation ist von besonderem Interesse durch die anwendungstechnischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte. Diese Polymerisationsdispersionen trocknen durch „kalten Fluß“. Nicht alle Polymeren besitzen diesen bei gewöhnlicher Temperatur in genügendem Maße, sie müssen plastifiziert werden. Dies geschieht a) durch Zugabe von Weichmachern, b) durch Mischpolymerisation der zu harten Filmbildnern führenden Monomeren, z. B. Vinylchlorid, Styrol, Vinylester mit solchen Monomeren, z. B. Vinylisobutyläther, Acrylsäure-butylester, die im fertigen Polymerisat plastifizierend wirken. In den wissenschaftlichen Laboratorien der BASF sind mit zahlreichen Monomeren, die dem Werk auf Grund seiner Rohstoffbreite fast alle zur Verfügung stehen, eingehende Versuche über ihre Eignung zur Mischpolymerisation in Emulsion und über den Einfluß der Komponenten auf die Filmbildung der Einzel- und Mischpolymerisate durchgeführt worden.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 51, 531 [1938], 60, 48, 213 [1948].

Die auf Grund dieser Arbeiten in den Handel gebrachten Aconex- und Aconal D-Marken erlauben als sogen. synthetische Latizes auf vielen Gebieten industrieller Fertigung die Lösung schwieriger Probleme: schwierige Verklebungen, Herstellung von Lederaustauschstoffen, Grundieren saugfähiger Materialien wie Pappe, Papier, Textilien, Spaltleder, Putz, Stein, Holz, für nachfolgende Lackierung, Doublieren oder Kaschieren. Viele Probleme des Bautenschutzes, im Verpackungswesen, vor allem auch für den Lebensmittelsektor, sind mit derartigen Mischpolymerisat-Dispersionen gelöst worden. Auch künftig werden ohne Zweifel noch zahlreiche interessante und neuartige Verwendungsarten gefunden werden.

Aussprache:

E. Karsten, Neheim-Hüsten: Welche Beweise hat man für das Alternieren der Komponenten in Mischpolymerisaten? Ist es möglich in vorher fixierten Abständen Komponenten einzupolymerisieren, die funktionelle Gruppen tragen? **M. Kühn, Bonn:** Bei der Mischpolymerisation werden die einzelnen Molekeln zu jedem Zeitpunkt des Polymerisationsvorganges im Verhältnis der Anteile der Monomeren in die Makromolekel eingebaut. Zum Einbau ungesättigter Verbindungen, die keine Vinyl-Gruppen enthalten, eignet sich die Methode der Heteropolymerisation mit Estern der Maleinsäure. Weitere Variationsmöglichkeiten in der Richtung der inneren Weichmachung wären durch die Anwendung der Maleinsäureamide gegeben. **Vortr.:** Maleinsäureamide sind noch nicht untersucht worden. **W. Wiegand, Oberhausen:** Die Dispersionen sind besonders als Grundiermittel und Isoliermittel geeignet, werden vom Verbraucher aber ungern verarbeitet. Durch Einpolymerisation freier Acrylsäure lassen sich Dispersionen mit einem Minimum an Emulgator herstellen. Lacktechnisch brauchbare Dispersionen ohne jeglichen Emulgatorgehalt lagen noch nicht vor. **H. Wulf, Berlin:** Pigmentverträglichkeit der Dispersionen ist für den Verbraucher notwendig. Welche Type kann dem Maler in die Hand gegeben werden? **Vortr.:** 450 D. und 21 D. **H. Wulf, Berlin:** Hauptanwendung finden Dispersionen als waschfeste Anstriche. Der Versuch, sie für Temperfarben zu verwenden, war wegen geringer Pigmentverträglichkeit ohne Erfolg. 2 Jahre Wetterbeständigkeit wurde durch eigene Versuche auf alter Ölfarbe und ungestrichenem Holz bestätigt. **H. F. Sarx, Köln:** Fragt nach einem „Emulsionspulver“ (Aconal 10 FD), das von der Lackindustrie durch Zufügen von Wasser emulgiert werden kann. **Vortr.:** Aconal 10 FD ist ein nicht innerlich weichgemachtes Mischpolymerisat, das beim Verdünnen als Pulver anfällt, durch die Lackfabrik reemulgiert und durch äußere Weichmachung so eingestellt werden muß, daß Filmbildung eintritt. Derartige Produkte werden wieder ausgearbeitet. **G. Schiemann, Offenbach:** Weist auf Verbesserung der Pigmentverträglichkeit der Mischpolymerisat-Dispersionen durch Mitverwendung von Netzmitteln hin. Die Menge darf die Wasserfestigkeit oder Abwaschbarkeit nicht verschlechtern. **Vortr.:** Gewöhnlich genügen z. B. etwa 0,2 % des als Pigmentverteiler A im Handel befindlichen Acrylsäure-Derivates (berechnet auf Pigment). Diese Zusätze stören die Wasserfestigkeit nicht nennenswert. **G. Strauß, Dellbrück:** Bei nicht durch Mischpolymerisation zu kombinierenden Kunststoffen sollte es möglich sein, durch Mischen der fertigen Dispersionen wenigstens teilweise Addition der Eigenschaften der einzelnen Komponenten zu erhalten. **Vortr.:** Es zeigt sich, daß eine Beeinflussung durchaus möglich ist und gute Resultate zu erzielen sind. Die Eigenschaften des Mischfilmes sind aber vielfach nicht ganz die gleichen, wie sie das der Mischung entsprechende Mischpolymerisat besitzen würde.

E. A. BECKER, Leverkusen: Neuere Fortschritte auf dem Lithopone-Gebiet.

Die 1926–1938 vollzogene Umwälzung in der deutschen Lithopone-Industrie von der alten satzweisen Fabrikation zur modernen Fließherzeugung wird eingehend behandelt. Der Glühvorgang bewirkt die Bildung der für die pigmentoptischen Eigenschaften wie Färbvermögen und Deckfähigkeit optimal günstigen Teilchengröße von rund 1 Mikron, während die gefällte sog. „Rohlithopone“ eine weit darunter liegende Teilchengröße und daher keine Deckfähigkeit besitzt. Der Kornvergrößernde Glühprozeß läßt sich als isotherme Sublimation verstehen. Das Abschrecken der geglähten Lithopone in Wasser – früher als integrierender Bestandteil des Glühverfahrens betrachtet – hat nur die Bedeutung, den Kornvergrößernden Glühprozeß dann spontan zu unterbrechen, wenn die optimal günstige Teilchengröße erreicht ist. Die Glühtemperatur ist abhängig vom Salzgehalt der Lithopone und liegt bei salzhaltiger Lithopone bei 650–700°, bei salzfreier Lithopone dagegen bei ca. 900°. Ein neues Verfahren zum Hervorrufen der pigmentoptischen Eigenschaften, welches in seiner Wirkung dem Glühverfahren nicht nachsteht, besteht in einer Druckwassererhitzung der Lithopone in einem geschlossenen Rohrsystem bei etwa 300° und 250 Atü. Auch bei diesem Verfahren wachsen die größeren Teilchen auf Kosten der kleineren. **W. Ostwald** hat eine thermodynamische Beziehung zwischen Teilchenradius und Löslichkeit abgeleitet, wonach kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit besitzen als größere Teilchen. Wie man beim Glühen in ein Temperaturgebiet gehen muß, in welchem der Dampfdruck merkliche Werte annimmt, muß man bei der Druckerhitzung in ein Temperaturgebiet gehen, in welchem die Löslichkeit von Zinksulfid und Bariumsulfat merkliche Werte erreicht. Der Druck spielt keine Rolle. Ein neuzeitliches Verfahren der Hydroseparation und Gegenstromdekantation zur Separierung und Waschung von Lithopone wird beschrieben.

An Spezialprodukten hat die deutsche Lithopone-Industrie entwickelt: Eine durch Plattieren mit einem geeigneten Stoff erzeugte Lithopone, welche sich durch eine ausgezeichnete Schwefebefähigkeit in Organosolen auszeichnet und in der Lackindustrie zur Pigmentierung zahlreicher Lacke Eingang gefunden hat; eine Lithopone von sehr guter Peptisationsfähigkeit für wäßrige Bindemittel; eine Lithopone mit einem Thixotropie-Effekt in wäßrigen Bindemitteln und schließlich ein speziell für Außenanstriche bestimmtes Weißpigment „Lithodur“, das etwa 50% Bariumcarbonat enthält.

Nach unserer Kenntnis der Photolyse des Zinksulfids besteht der primäre photochemische Effekt in einer Spaltung der Zinksulfid-Molekel in Zink und Schwefel (gewisse Analogie mit der Photolyse der Silberhalogenide ist wahrscheinlich). Es wird auf die praktische Lösung der Lichtechtheitsfrage von Lithopone verwiesen, welche in dem heute beherrschenden Kobalt-Verfahren gefunden wurde, wonach der Lithopone vor der Glühung 0,02 g Kobalt auf 100 g Zink zugesetzt werden. Dabei ist es gleichgültig, ob das Co als lösliches Kobaltsalz, als -oxyd oder -sulfid zugesetzt wird. Entscheidend ist, daß die erforderliche Kobalt-Menge vor dem Glühen zugesetzt wird. Das Co-Atom wird mit großer Wahrscheinlichkeit in das ZnS-Krystallgitter mit eingebaut, wozu die Voraussetzung durch den nicht sehr abweichenden Radius des Co-Atoms durchaus gegeben ist. Durch das Kobalt-Verfahren ist die Frage der Lichtechtheit der Lithopone praktisch gelöst.

Aussprache:

H. Arnold, Oberhausen: Ist die Ansicht, daß sich das Kobalt in das Gitter des ZnS einbaut, bewiesen? Könnte nicht Co – als Sauerstoff-Überträger bekannt – katalytisch wirken? Daß etwa primär gespaltenes ZnS sekundär oxydiert und dadurch wieder farblos wird? Die Zinkhaut würde zum ZnO oxydiert werden und der Schwefel zum Sulfat. Es wurden bereits früher Versuche im geschlossenen System durchgeführt, wobei sich zeigte, daß belichtetes ZnS bei Sauerstoff-Abwesenheit vergraut, bei Sauerstoff-Anwesenheit jedoch farblos blieb. Daß Kobalt nur dann wirksam ist, wenn es vor dem Glühprozeß der Lithopone zugesetzt wird, könnte sich daraus erklären, daß bei nachträglichem Zusatz das Kobalt durch Kapillarkondensation festgehalten und somit unwirksam wird, während es sich im ersten Fall gleichmäßig auf der Pigmentoerfläche niederschlägt. **F. Schmid, Ratingen:** Bestehen beim Lithodur wegen seines BaCO₃-Gehaltes einschränkende gewerbehygienische Bestimmungen ähnlich wie beim Bleiweiß? **Vortr.:** Bariumcarbonat fällt unter die Abteilung 3 (schwächere Gifte) der Giftverordnung vom 20. Januar 1938, doch sind Bariumcarbonat-Vergiftungen aus der Praxis kaum bekannt geworden. In Bindemitteln, pastös oder streichfertig angerieben, unterliegen Lithodur-Lackfarben keinen einschränkenden Bestimmungen seitens des Gesetzgebers (Ausnahme: Spielzeugfarben). **F. Munk, Goslar,** bestätigt die günstige Wirkung von Bariumcarbonat in Bezug auf die Verbesserung der Wetterbeständigkeit von Weißpigmenten. Es sei bereits früher Bariumcarbonat in Mischung mit Titandioxyd erfolgreich verwendet worden. Die Giftigkeit von Bariumcarbonat veranschlagt er nicht allzu hoch. Im übrigen hält er es für wünschenswert, die physiologische Wirksamkeit einer Reihe von Pigmenten, welche in der Giftverordnung angeführt sind einer erneuten Prüfung zu unterziehen, da die Praxis die Ungefährlichkeit des Umgangs mit einer Reihe der in der Giftverordnung angeführten Stoffe in jahrelanger Beobachtung ergeben hat (z. B. bleihaltiges Zinkoxyd).

A. KUTZELNIGG, Solingen-Ohligs: Der Nachweis organischer Pigmentfarben durch Mikrosublimation.

Mit der Mikrosublimationsmethode gelingt es, eine Reihe organischer Pigmentfarbstoffe, die namentlich als graphische Farben eine bedeutende Rolle spielen und die chemisch nur schwer eindeutig erfaßbar sind, einfach nachzuweisen. Es handelt sich vorwiegend um Azofarbstoffe, die Chlor, Nitro- oder substituierte Amino-Gruppen, aber keine Sulfo-Gruppen tragen, besonders um solche gelbe Farbe, deren eine Komponente Acetessigesteranilid ist und um orange bis rote Farbstoffe mit β -Naphthol als einer Komponente. Der ersten Gruppe gehören an: Hansagelb G, 3 G, 5 G, 10 G, der zweiten Litholechtorange RN, Permanentrot R extra, Hansarot B, Litholechtharlach B, Autolot BL und Autolot RLP. Weitere, durch Sublimation nachweisbare Pigmente sind Hansagelb GR und 3R, Litholechthelb RN, die Anthrachinon-Farbstoffe: Helioechtgelb 6 GL und Helioechtrosa und einige Indanthrenfarbstoffe.

Die Nachweismethode besteht darin, daß man die Probe, z. B. 1 mm² eines Druckes – z. B. einer Briefmarke – etwa 10 min in einem hohlgeschliffenen Objektträger auf einem Heizblock auf 200–300° erhitzt und das auf einem Deckgläschen aufgefangene Sublimat mikroskopisch untersucht. Auf Grund der auftretenden Krystallformen können die Pigmente identifiziert werden. Die Empfindlichkeit des Nachweises ist mit derjenigen von Flammenfärbungsnachweisen vergleichbar.

Aussprache:

H. Arnold, Oberhausen: Ist es durch die Methode möglich, auch Fälschungen von Dokumenten, Banknoten und dgl. festzustellen? **Vortr.:** Grundsätzlich läßt sich die Mikrosublimation bei Banknoten anwenden, doch scheinen beim Banknotendruck die durch Sublimation nachweisbaren Farbstoffe eine verhältnismäßig geringe Rolle zu spielen.

—Bo. [VB 101]

Rundschau

Die Beseitigung radioaktiver Abfälle, die bei der Pu-Herstellung bzw. dem Betrieb von Piles in großen Mengen anfallen, ist recht schwierig. Abgesehen davon, daß es bei besserer Planung möglich gewesen wäre, die „heißen“ Substanzen geeigneter zu erfassen, ist es praktisch nur möglich, die Abfälle bis zur Unsicherheit zu verdünnen oder konzentriert – möglichst unterirdisch – zu stapeln, wenn man das Strahlungsende nicht abwarten will oder kann. „Heiße“ Kühlluft, Kühlwasser, andere radioaktiv-verseuchte Flüssigkeiten, Labor- und Arbeitsgeräte usw. müssen beseitigt werden. Bei dem Oak Ridge National Laboratory fallen in einer Versuchsfabrik je Woche etwa 50 000 gal. flüssigen Abfalles an. Sie werden in Tanks gelagert, in denen U abgetrennt, andere „heiße“ Bestandteile ausgefällt oder andersartig abgetrennt werden und schließlich verdünnt und mit

nicht über 1 μ c/l dem Tennessee Valley-Wassersystem zugeführt. Aber auch der umgekehrte Weg: Konzentration durch Destillation (u. U. 2fach) und endgültige Lagerung scheint in gewissen Fällen brauchbar zu sein. Vulkanische Asche, die bei der Plutoniumfabrik in Richland, Wash., vorkommt, erwies sich dort als geeignetes Absorptionsmittel. Vorteilhaft ist, daß Mikroorganismen, z. B. bis 1,4 μ g U oder Pu/l H₂O zu 95% absorbieren können. Geräte, die nicht zu „heiß“ sind, können verbrannt und ihre Asche zusammen mit zu stark verseuchtem Gerät vergraben werden. Zahlreiche Arbeiten über geeignete Filter, Austauscher, Fällungsmethoden usw. laufen noch. — Abfälle aus dem Betrieb der beiden englischen Piles sind vor einigen Monaten in Stahlbehältern mit Betonüberzügen im Atlantik versenkt worden. (Chem. Engng. 1949, 116). —Bo. (648)