

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, München, 19.-24. Sept. 1949

In der festlich geschmückten Aula der Universität München eröffnete Dr. Hans Popp, Frankfurt a. M., als Vorsitzender der GDCh in Hessen die gemeinsame Hauptversammlung der beiden Gesellschaften Deutscher Chemiker.

Professor Dr. Karl Ziegler, der Vorsitzende der GDCh in der britischen Zone, begrüßte die Ehrengäste, zahlreiche Gäste aus dem Ausland und die rund 1500 Tagungsteilnehmer, unter ihnen besonders herzlich die Kollegen aus der Ostzone und aus Berlin. Die Münchener Tagung zeichne sich durch ein besonderes Ereignis im Leben der GDCh aus, nämlich durch den Zusammenschluß der bisherigen Gesellschaften Deutscher Chemiker zu einer Gesellschaft Deutscher Chemiker, deren Betätigungsfeld sich auf die drei vereinigten Westzonen, also das einstweilige Gebiet des deutschen Bundesstaates erstrecken wird. Eine weitere Tatsache sei von besonderer Bedeutung: Das rund 120 Vorträge umfassende Vortragsprogramm bringe im Gegensatz zu den bisherigen Nachkriegstagungen mit der Bekanntgabe aufgestauter, bisher unveröffentlichter Kriegsarbeiten in diesem Jahr in erster Linie Ergebnisse von Forschungsarbeiten aus der Zeit nach dem Zusammenbruch, deren Abschluß unter den derzeitigen Forschungsverhältnissen einen Wiederanstieg der Weltgeltung unserer Chemie erhoffen ließen. Mit einer Mahnung an alle maßgeblichen Stellen, sich ihrer Verpflichtung zur ausreichenden Förderung der Forschung nicht zu entziehen und mit dem Wunsche, daß auch die Münchener chemischen Laboratorien und Forschungsstätten mit ihrer alten und glanzvollen Tradition bald wieder erstehen mögen, schloß Prof. Ziegler seine Begrüßung. Kultusminister Dr. Dr. Hundhammer betonte in seiner Ansprache, daß die Erfahrungen der geballten Forschung der Kriegszeit nun einer friedlichen Entwicklung zugeführt und nutzbar gemacht werden müßten. Mit der Schaffung des Deutschen Bundesstaates und des Inkrafttretens des Besatzungsstatutes werde hoffentlich auch der deutschen chemischen Forschung wieder Raum gegeben. Der Vertreter der Militärregierung, Dr. Kurz, plädierte für einen internationalen Zusammenschluß aller Forscher und wissenschaftlichen Gesellschaften, die in den einzelnen Staaten dann nur noch Zweigstellen besitzen sollen, ein Gedanke, der zur praktischen Völkerverständigung zweifellos sehr viel beitragen könnte. Aus den Ansprachen der Vertreter der Stadtverwaltung, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, der Universitäten in München und Erlangen und der Technischen Hochschule in München verdient der Hinweis des naturwissenschaftlichen Dekans der Universität München hervorgehoben zu werden, daß nach einem Ausspruch eines Schweizer Kollegen der Wiederaufbau des Wielandischen Universitätslaboratoriums in München eine internationale Angelegenheit sein müsse. Der Dekan betonte aber, daß es nicht nur eine internationale Frage bleiben dürfe. Der Präsident der Arbeitsgemeinschaft Chemische Industrie, Menne, forderte in seiner Ansprache die völlige Gleichberechtigung der Deutschen bei internationaler Zusammenarbeit und begrüßte in diesem Sinne den Vorschlag des Vertreters der Militärregierung eines internationalen Zusammenschlusses aller wissenschaftlichen Gremien.

Geheimrat Prof. Dr. Heinrich Wieland hielt eine Gedächtnisrede auf die beiden Münchener Forscher und Hochschullehrer Hans Fischer und Otto Hönigschmid, in der er ihre vorzüglichen Verdienste würdigte.

Prof. Dr. Karl Ziegler, der Vorsitzende der GDCh in der brit. Zone, richtete sodann an Dr. phil., Dr. rer. nat. h. e., Dr.-Ing. e. h. Walter Reppe¹⁾ folgende Worte:

„Die Gesellschaften Deutscher Chemiker haben es sich bei ihrer Gründung vor drei Jahren zur Aufgabe gemacht, die guten Traditionen der GDCh und des VDCh zu pflegen. Zu den guten Traditionen des VDCh gehören die Ehrungen, die der Verein für besondere Verdienste zu vergeben hatte. Es waren die Liebig-Denkmünze und im Rahmen der C.-Duisberg-Stiftung die Adolf-von-Baeyer-Denkmünze und die Emil-Fischer-Medaille. Die Verleihung dieser Auszeichnungen hat in den letzten Jahren nicht mehr vorgenommen werden können. Die Vorstände der GDCh's waren sich darüber klar, daß diese Tradition wieder aufgenommen werden mußte. Sie haben daher beschlossen, in diesem Jahr zunächst eine dieser Auszeichnungen wieder zu vergeben. Sie hielten es für richtig, mit der Adolf-von-Baeyer-Denkmünze anzufangen. Denn erstens ist diese Ehrung besonders lange, nämlich seit 15 Jahren nicht mehr vergeben worden, und zweitens hat Adolf v. Baeyer von München aus die Entwicklung der Chemie besonders nachhaltig beeinflusst, so daß die Verleihung einer seiner Erinnerung gewidmeten Auszeichnung auf dieser Münchener Tagung besonders angemessen schien.

Die Adolf-von-Baeyer-Denkmünze ist 1912 von Carl Duisberg gestiftet worden. Sie bildet mit der Emil-Fischer-Medaille die „Carl-Duisberg-Stiftung“, deren Verwaltung dem Vorstand des Vereins Deutscher Chemiker übertragen wurde. Die Vorstände der GDCh's waren sich darüber einig, daß die vom schöpferischen Geiste Walter Reppes getragene, über-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 428 [1949].

raschende, umfangreiche und neuartige Erweiterung der synthetischen organischen Chemie, wie sie in den letzten Jahren in den Laboratorien der I.G. Farbenindustrie Ludwigshafen/Rhein, jetzt wieder BASF, erfolgt ist, zu den bedeutendsten Leistungen der letzten Zeit auf dem Gebiet der Chemie gehört. Sie haben daher beschlossen, Herrn Dr. Reppe die Adolf-von-Baeyer-Denkmünze zu verleihen.

Ich darf nunmehr die Urkunde verlesen:

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verleiht auf ihrer Hauptversammlung in München am 20. 9. 1949 die Adolf-von-Baeyer-Denkmünze an

Herrn Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Walter Reppe, Leiter der Forschungsabteilung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein, der durch seine grundlegenden, meisterhaft durchdachten und ausgeführten experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Acetylen-Chemie die organische Chemie um eine Vielzahl wissenschaftlich und technisch interessanter Verbindungen und Reaktionsprozesse bereichert hat.

und Ihnen, sehr verehrter Herr Reppe, nunmehr Urkunde und Münze zugleich mit meinen besten Glückwünschen überreichen“.

Dr. Reppe entgegnete wie folgt:

„Ich bin ob des großen Lobes und der vielen anerkennenden Worte die Sie, sehr verehrter Herr Vorsitzender, für mich und meine Tätigkeit gefunden haben, tief beeindruckt.

Nun ist jeder Mensch, also auch ich, in seinem Schaffen und Wirken und letztlich in seinen Erfolgen in weitem Maße von den Zeitumständen abhängig, in denen er lebt. In meinem besonderen Fall läßt sich das leicht erkennen. Ich bin zwar kein unmittelbarer Schüler Adolf v. Baeyers, doch hatte ich das Glück, in den Jahren 1912/13 seine klassischen Vorlesungen über anorganische und organische Chemie hier in München zu hören und ich durfte 1913 unter seinem Vorsitz das Verbandsexamen ablegen. Was ich damals in München sah und erlebte, war für mein späteres Leben entscheidend. Unter dem Eindruck der glänzenden Schule des Münchener Staatslabors, die die Begeisterung für die Chemie in mir wach rief, war ich der Chemie verfallen. Es war deshalb kein Wunder, daß ich nach dem ersten Weltkrieg, den ich vier Jahre als Frontsoldat mitmachte, wieder nach München zog, um in der hervorragenden Schule eines Willstätter und eines Wieland und anderer der bedeutendsten Lehrer mein Studium fortzusetzen und zu vollenden. Alles, was ich auf dem Gebiete der Chemie und der ihr verwandten Disziplinen gelernt habe, verdanke ich dem Münchener Staatslaboratorium.

Ein zweites Mal in meinem Leben war das Glück mir hold, als es mich zu Anfang des Jahres 1921 als jungen Chemiker in die Badische Anilin- und Sodafabrik eintreten ließ. Hier kam ich in ein Werk, dessen wissenschaftlicher und technischer Schwung mich aufs höchste fesselte. Ich betrat den Boden eines in jahrzehntelanger Tradition vorwärtsstürmenden großen Unternehmens. Dieses großzügige Werk hatte auch Raum für die merkwürdigen Ideen eines kleinen Chemikers, der gegen alle Regeln und Überlieferungen mit Acetylen unter Druck arbeiten wollte. Man ließ ihn trotz aller Warnungen der Acetylen-Experten gewähren. Man ließ ihn auch gewähren, als er eines Tages in einem Laboratorium ohne Türen, Fenster und Dach stand, in dem sich glühende und flammensprühende Acetylen-Flaschen befanden. Man stellte ihm nach Überwindung der üblichen Anfangsschwierigkeiten sogar große Mittel für den Bau halbertechnischer, später technischer und schließlich großtechnischer Anlagen allergrößten Ausmaßes zur Verfügung.

Aber alles das wäre nicht möglich gewesen, wenn ich nicht in Ludwigshafen ausgezeichnete Mitarbeiter vorgefunden hätte, zunächst aus dem Kreise hervorragender Laboranten, die freudig und gern das Risiko dieser nicht ganz einfachen Arbeiten mit mir teilten, später aus dem Kreise der Chemiker, Techniker und Ingenieure, die mit großer Begeisterung und Hingabe sich den ihnen gestellten Aufgaben widmeten, Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Wenn ich nun heute die Adolf-von-Baeyer-Denkmünze mit herzlichem Dank und großer Freude entgegennehme, so tue ich das mit dem Bewußtsein, daß hiermit auch mein Werk, die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, und meine Mitarbeiter in gleicher Weise geehrt werden.

Dr. Reppe begann sodann seinen Vortrag: *Lenkungs- und Nachwuchsprobleme der Forschung.*

Die gegenwärtige Lage unserer Hochschul- und Forschungsinstitute zwingt uns zu ernsthaften Überlegungen, wie man der drohenden Gefahr einer Schwächung dieses Fundamentes unserer technischen Fortentwicklung wirksam begegnen kann. Viele unserer einst Weltruf genießenden wissenschaftlichen Erziehungs- und Forschungsinstitute, sowie

Forschungsstätten der Industrie sind zerstört. Der Verlust unserer Patentrechte, die Beschränkung des Erfinderschutzes, die Beengung der Forschungsarbeit durch die Kontrollratsgesetze, die Überalterung des Nachwuchses und vor allem das Fehlen ausreichender finanzieller Mittel machen es den Hochschulen unmöglich, auch nur annähernd mit der Entwicklung des Auslandes Schritt zu halten. Notwendige Voraussetzung für jeden technischen Fortschritt ist die Vertiefung wissenschaftlicher Erkenntnisse und Grundlagen. Eine scharfe Grenze zwischen Grundlagen- und Zweckforschung läßt sich nicht ziehen. Forschung ist Sache der Persönlichkeit. Der Aufwand an materiellen Mitteln für Forschungszwecke darf ein gewisses Mindestniveau nicht unterschreiten.

Die Schulbildung muß gründliches Allgemeinwissen vermitteln; bei der nachfolgenden Ausbildung auf der Hochschule soll Spezialisierung vermieden werden. Dieses Ziel kann nur erreicht werden, wenn im Hochschullehrer Forscher und Pädagoge vereinigt sind. Der Forscher muß frei sein von materiellen Sorgen und darf in seiner reinen wissenschaftlichen Erkenntnissen dienenden Forschertätigkeit nicht durch äußere, hemmende Einflüsse beeinträchtigt werden. Wir müssen zu ihm Vertrauen haben, daß die zur Verfügung gestellten Mittel richtig eingesetzt werden. Der Staat hat hierfür im Forschungsrat die sicherste Gewähr. Die Forschung muß frei sein. Sie bedarf nicht der Lenkung und Planung, sondern des Vertrauens.

Der Staat muß Wege finden, den schöpferischen Kräften, die das Fundament unserer Volkswirtschaft sind, die erforderlichen Mittel zuzuführen. Denn volkswirtschaftlich gesehen ist kein Kapital besser angelegt als das in der Forschung investierte. Es wird notwendig sein, den Einfluß der Wissenschaftler und Techniker in der Politik zu stärken, damit die Ergebnisse der Forschung sich nicht zum Fluche, sondern zum Segen der Menschheit auswirken.

Dienstag Nachmittag

O. BAYER, Leverkusen: *Neuartige kautschukelastische Kunststoffe²⁾*.

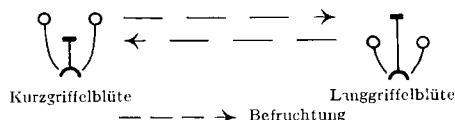
Eines der interessantesten Anwendungsgebiete des „Diisocyanatpolyadditionsverfahrens“³⁾ scheint die Addition von Diisocyanaten an lineare Polyester zu sein. Diese enthalten immer an ihren Enden OH- oder COOH-Gruppen, die mit Diisocyanaten unter beträchtlicher Kettenverlängerung reagieren können.

Lineare, rein aliphatische Polyester, beispielsweise aus Adipinsäure und Glykol (Mol.-Gew. 3000–6000), haben als solche in der Kunststoffchemie bisher keine Bedeutung erlangen können. Durch Umsetzung mit Diisocyanaten in molekularer Menge läßt sich das Mol.-Gew. derartiger Produkte zwar erheblich steigern, so daß man reackbare, kochfeste Linear-Polymere erhält, die aber meist unter 100° erweichen. Mit einem Überschuß von Diisocyanaten über die auf die Hydroxylzahl des Polyesters berechnete Menge hinaus gelangt man jedoch unter bestimmten Arbeitsbedingungen zu hochwertigen gummielastischen Kunststoffen vom Typ echter Vulkanisate. Besonders geeignet dazu erwiesen sich „sperrige Diisocyanate“, z. B. das Naphthyl-1,5-diisocyanat. Es wurde gefunden, daß für den Aufbau der neuen Kunststoffe, die die Bezeichnung „Vulkollan“ tragen sollen, ein eigenartiger Vernetzungsmechanismus wesentlich ist. Dieser besteht darin, daß die zunächst mit Isocyanaten im Überschuß zu Isocyanatpolyestern verlängerten Ketten sich mit Wasser zu harnstoffgruppenhaltigen Polymeren umsetzen, und daß über die so entstehenden Harnstoff-Gruppen die Vernetzung zu dem gummielastischen Kunststoff erfolgt. Es wird über die hochwertigen Eigenschaften der neuen Kunststoffe und deren Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Polyester bzw. Diisocyanat berichtet und ein Vergleich der neuen Kunststoffe mit den bekannten gummielastischen Materialien durchgeführt. Außerdem werden neue Erkenntnisse über den Aufbau höchstwertiger kautschuk-elastischer Stoffe gewonnen:

1) Einheitlicher Aufbau der linearen Makrokette, 2) regelmäßiger Einbau starrer und raumerfüllender Gruppierungen, 3) Vernetzung der Ketten untereinander in großen und regelmäßigen Abständen.

R. KUHN, Heidelberg: *Chemische Grundlagen zum Problem der Selbststerilität von Forsythia*.

Bei *Forsythia*, die selbststeril ist, gibt es zweierlei Sträucher: solche mit Kurzgriffelblüten und andere mit Langgriffelblüten. Pollen von Langgriffelblüten kann nur die Narben von Kurzgriffelblüten befruchten und umgekehrt. Eine Selbstbefruchtung von Kurzgriffelblüten bzw. von Langgriffelblüten findet nicht statt.



Bei beiden Sorten enthalten die Blütenblätter 1–4% des Flavonolglykosides Rutin (Quercetin-3-rutinosid). Aus dem Pollen von Kurzgriffelblüten wurde als einziges Flavonolglykosid Rutin (10%) isoliert, während sich im Pollen von Langgriffelblüten nur das Flavonolglykosid

²⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

³⁾ O. Bayer, „Das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren“, diese Ztschr. 59 257 [1947].

Quercitrin (Quercetin-3-rhamnosid, ca. 9%) und kein Rutin vorfand (I. Löw). Mit einem Extrakt von Narben aus Kurzgriffelblüten kann das Quercitrin aus dem Pollen von Langgriffelblüten in Quercetin und Zucker gespalten werden, nicht hingegen das Rutin aus dem Pollen der eigenen Blüten. Andererseits vermag ein Narbenextrakt von Langgriffelblüten nur das Rutin aus dem Pollen von Kurzgriffelblüten in Quercetin und Zucker zu zerlegen. Diese Beobachtungen weisen auf das Vorhandensein von spezifischen glykosidspaltenden Fermenten in den zwei verschiedenen Narbensorten hin (F. Moewus).

Die Pollen-Flavonolglykoside scheinen Hemmstoffe für die Befruchtung bzw. für das Wachstum der Pollenschläuche zu sein. Die befruchtungsverhindernde Wirkung der Glykoside kann aufgehoben werden durch die fermentative Spaltung in Aglykon und Zucker oder durch die Bildung von unwirksamen Flavonolborsäurekomplexen. Man vermag die Selbststerilität durch Zugabe von Borsäure aufzuheben. Ebenso kann auch die kontraktionslähmende Wirkung von Rutin und Quercetin auf die Darm- und Uterusmuskulatur durch Zugabe von Borsäure zum Verschwinden gebracht werden (G. Quadbeck).

Pollen aus Kurzgriffelblüten enthält 25% des Trockengewichtes an Lactose. Beachtenswert ist, daß der Milchezucker hier in den männlichen Sexualorganen einer Pflanze vorkommt, während er bisher nur als Ausscheidungsprodukt der Drüsen von weiblichen Säugetieren bekannt war.

Mittwoch Vormittag

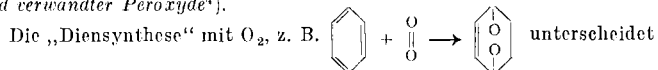
G. EHRHART, Frankfurt-Höchst: *Über eine neue Klasse von pharmakologisch hochwirksamen Verbindungen*.

Seit 1938 werden in dem Pharm. Wiss. Labor der Farbwerke Höchst pharmakologisch wirksame Substanzen entwickelt, die sich von Diphenylmethan ableiten. Je nach der besonderen Konstitution kann man diese Substanzen nach ihrer Wirkungsweise in verschiedene Klassen einteilen, nämlich Spasmolytica, Analgetica, Antihistaminica, Anästhetica u. a., wobei z. B. die Spasmolytica wieder unterteilt werden können. Als besonders wirksam können in der Reihe der Spasmolytica Piperidino-äthyl-diphenyl-essigsäureamid und Piperidinoäthyl-diphenylmethan herausgestellt werden. Die analgetische Wirkung in dieser Reihe ist an die Anwesenheit einer Keton-, Aldehyd- oder Ester-Gruppe gebunden. Besonders das 2-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon ist wegen seiner schmerzstillenden Wirkung allgemein bekannt geworden. Umfangreiche Arbeiten der angelsächs. Literatur nach 1945 beschäftigen sich mit der Konstitution dieser Verbindung, die bereits früher durch uns einwandfrei festgelegt worden ist. Durch Variation des bas. Restes und Aufspaltung der Racemate in die opt. Antipoden konnten Verbindungen erhalten werden, die alle bisherigen an Wirksamkeit noch wesentlich übertreffen. Ersatz eines aromatischen Restes durch einen heterocyclischen Rest ändert den Wirkungsscharakter dahin, daß die antihistaminische Wirkung in den Vordergrund tritt. Naturgemäß ist die Chemie solcher Verbindungen außerordentlich umfangreich. Einzelne Vertreter dieser Reihe zählen zu den wirksamsten Verbindungen, die bislang bekannt geworden sind. Durch Änderung der basischen Seitenkette wiederum läßt sich erreichen, daß sich die anästhetische Wirkung besonders ausprägt, aber auch hierbei sind sehr viele chemische Möglichkeiten gegeben. Damit ist die differenzierte pharmakologische Wirksamkeit der Substanzen dieser Reihe noch nicht erschöpft, u. a. liegen besonders nach der quantitativen Seite hin sehr interessante Ergebnisse vor.

G. JANDER, Greifswald: *Die Chemie in geschmolzenem HgBr₂**.

Geschmolzenes HgBr₂ besitzt eine schwache Eigenleitfähigkeit (bei 242° = 1,45 · 10⁻⁴ rez. Ohm), die auf eine geringfügige Dissoziation in (HgBr)⁺ und Br⁻ zurückzuführen ist. Es zeigt ein recht gutes Lösevermögen für viele anorganische und organische Substanzen, zahlreiche dieser Lösungen leiten um Zehnerpotenzen besser als das reine Solvens. Säureanaloge Elektrolyte sind die Quecksilbersalze, z. B. HgSO₄, Hg(NO₃)₂, Hg(ClO₄)₂ usw., die z. T. gut löslich sind; ihre Stärke als Elektrolyte wächst in der angeführten Reihenfolge. Basenanaloge Elektrolyte sind die meist recht gut löslichen Bromide, z. B. NH₄HgBr, PbBr₂, NH₄Br, KBr, TlBr; ihre Basenstärke wächst in der angeführten Reihenfolge. Neutralisationsanaloge Umsetzungen z. B. Hg(SO₄) + 2TlBr = HgBr₂ + Tl₂SO₄ lassen sich chemisch präparativ und physikochemisch zahlreiche beobachten und verwirklichen. Alle auch sonst für ein wasserähnliches Lösungsmittel und für Wasser charakteristischen Merkmale und Reaktionstypen wie z. B. die Solvolyse, die Amphoterie, Verdrängungs- und Fällungsreaktionen werden in geschmolzenem Quecksilber-(II)-bromid als Solvens angetroffen. Das HgO, das sich reichlich löst, ist ein potentieller Elektrolyt schwachbasischer Natur; es bildet die Ionen (HgO·HgBr)⁺ und Br⁻. Mit säureanalogen Quecksilber-Verbindungen werden Salze gebildet, beispielsweise 2HgO·HgSO₄. Diese Tatsache läßt die sogen. „basischen“ Salze in einem anderen Lichte erscheinen; in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid als Lösungsmittel nämlich sind sie gar keine basischen Salze, sondern „neutrale“. Die Resultate von Leitfähigkeitsmessungen und Molekulargewichtsbestimmung in geschmolzenem HgBr₂ werden ebenfalls mitgeteilt.

*) Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

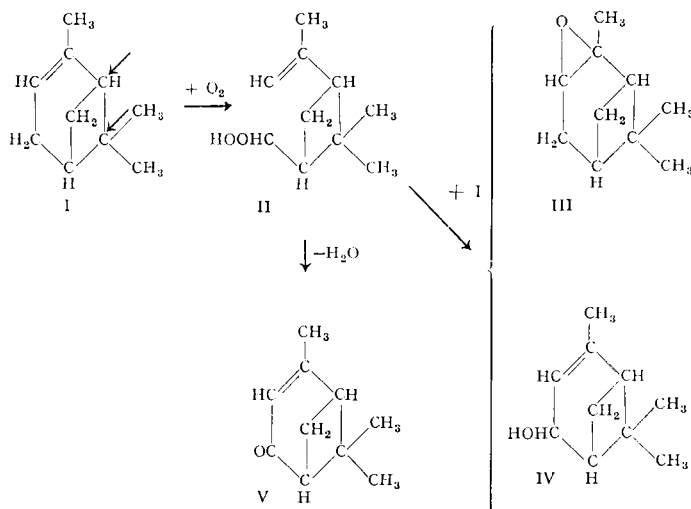


sich trotz formaler Analogie zur Diels-Alder-Reaktion von dieser dadurch, daß sie in den bisher bekannten Fällen photochemisch erfolgt. Bei den von Dufrasse und Mitarbeitern untersuchten Aenen wird das Licht von der autoxydablen Verbindung selbst absorbiert, bei Konjugenen der Sterin-Reihe (Windaus und Mitarb., Bergmann und Mitarb.) wird die photochemische Zusammenlagerung von Dien und O₂ indirekt durch einen das Licht absorbierenden Photosensibilisator wie Eosin usw. bewirkt. Es gelang letztere Reaktion auf einfache Diene und Furane auszudehnen und zu einem präparativen, auch für bestimmte analytische Zwecke brauchbaren Verfahren auszubauen. Bei der Photosynthese des Askaridols aus α-Terpinen und O₂ beeinflussen zahlreiche Faktoren (Lösungsmittel, Sensibilisator, Verdünnung, Lichtquelle) den Verlauf, der nur unter optimal abgestimmten Versuchsbedingungen die angestrebte Einheitlichkeit erlangt. Die Photosensibilisatoren (z. B. Eosin, Methylenblau, Chlorophyll) spielen dabei eine mehrfache Rolle: sie bewirken photochemisch (Vorstellungen über den Chemismus vgl.: Über den photochemischen Primärakt der Photosynthese⁵⁾) die Zusammenlagerung von Dien und O₂, verhindern als gelöste Lichtfilter die photochemische Zersetzung der gebildeten Peroxyde und können den Ausbruch von Radikal-Kettenreaktionen inhibieren.

Neben Askaridol wurde ein höhersiedendes isomeres Peroxyd C₁₀H₁₆O₂ isoliert, das mit Askaridol und den aus α-Phellandren und aus Cyclohexadien-(1,3) durch Diensynthese mit O₂ dargestellten Endoperoxiden viel Ähnlichkeit aufweist, aber im Gegensatz zu den beiden erstgenannten sich nicht in p-Cymol umwandeln ließ. Es wurde in ein Glykol und ein Oxyd übergeführt, doch steht noch nicht fest, ob es sich von dem von Alder und Rickert als Begleitstoff des α-Terpinens nachgewiesenen 1,5,5-Trimethyl-cycloheptadien-(1,3) ableitet. Auf Limonen oder Terpinolen kann es nicht zurückgeführt werden, da aus diesen durch photosensibilisierte Autoxydation neue Hydroperoxyde mit ganz anderen Eigenschaften dargestellt werden konnten.

Da α-Pinen (I) nach Hultsch mit Maleinsäure unter Umlagerung das Addukt des α-Terpinens, mit säurefreiem Maleinsäureanhydrid aber das Addukt des α-Phellandrens liefert, wurde eine analoge Diensynthese mit O₂ durch photosensibilisierte Autoxydation versucht. Es bildete sich jedoch weder Askaridol noch α-Phellandren-endoperoxid, sondern ein Hydroperoxyd C₁₀H₁₆O₂, das aber auch mit dem von Suzuki durch Autoxydation von α-Pinen erhaltenen Verbenylhydroperoxyd (II) nicht identisch war. Wegen der Vielzahl der Möglichkeiten wurde zunächst versucht, die Autoxydation des α-Pinens weiter zu klären, da die von Wallach für die Bildung des Sobrerols (Pinolhydrat) ge-

gebene Erklärung (Sprengung der C-C-Bindung durch HO-OH) nicht ausreichend plausibel, im Falle ihres Zutreffens jedoch wichtig erschien. Als bisher übersehenes Autoxydationsprodukt des α-Pinens konnte das Pinenoxyd (III) gefaßt werden, das durch Einwirkung des primär gebildeten Verbenylhydroperoxyds (hieraus Verbenol (IV)); aus II ferner durch Wasserabspaltung Verbenon (V)) auf ein weiteres I entsteht und durch H₂O in Gegenwart von H⁺ unter Umlagerung zu Sobrerol (VI) hydratisiert wird. Diese Reaktion entspricht nicht nur formal der Bildung von α-Terpinol aus Pinenhydrat und verläuft nicht im Sinne von Nametkin und Jarzawa über das Pinol (VII), da sie bereits unter so milden Bedingungen erfolgt, unter denen Pinol noch nicht hydrolytisch gespalten wird. So ergibt sich als Schema der Autoxydation des α-Pinens:



⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 57, 101 [1944]; 60, 244 [1948]; 61, 389 [1949].

⁵⁾ Diese Ztschr. 61, 323 [1949].

Die der allgemeinen Einführung mikrochemischer Arbeitsmethoden, insbesondere auf dem Gebiete der quantitativen Mikrochemie entgegenstehenden Widerstände bestehen hauptsächlich in der Festsetzung gewisser Einwaagengrenzen, die nur in Sonderfällen eingehalten werden können und im Fehlen einer einheitlichen Arbeitsmethodik.

Im Institut des Vortr. ist in Anlehnung an die Mikroelementaranalyse nach Pregl für das Gesamtgebiet der anorganischen und organischen Chemie eine brauchbare Arbeitsmethodik ausgearbeitet worden. Es werden eine Reihe von Einrichtungen gezeigt werden wie Mikro-Torsionswaage, Mikroheizkörperstativ, Mikrobüretten, Meßbüretten zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, Mikromuffel, Filtrierpipetten, automatische Nullpunktspipette, und ihre Vorteile an Hand von Beispielen vom Vortr. erläutert. Damit sind wesentliche Schwierigkeiten aus dem Weg geräumt, die der allgemeinen Einführung der Mikrochemie an Stelle der analytischen Chemie entgegenstanden. Der außerordentliche Zeitgewinn, Material-, Reagenzien und Energieersparnis, wie auch die Eleganz dieser Arbeitsweisen rechtfertigen diesen Anspruch für die Zukunft.

O. SCHERER, Frankfurt-Höchst: Synthetische Arbeiten auf dem Fluor-Gebiet⁶⁾.

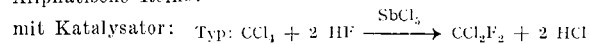
Zur Einführung von Fluor in organische Verbindungen stehen 5 Verfahren zur Verfügung.

- 1) Ersatz von Chlor durch F;
- 2) Ersatz von NH₂-Gruppen durch F;
- 3) Ersatz von OH-Gruppen durch F;
- 4) Anlagerung von HF an Doppel- und dreifache Bindungen;
- 5) Fluorierung mit elementarem F.

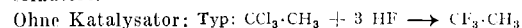
Von diesen sind die ersten 4 in den Farbwerken Höchst bearbeitet worden. Ein Überblick über diese Arbeiten wird gegeben:

- 1) Ersatz von Cl durch F;

a) Aliphatische Reihe:

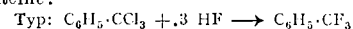


Das Schema des techn. Darstellungsverfahrens der Frigene wird erläutert.



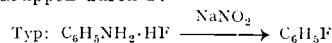
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der aliphatischen Fluor-Verbindungen, die Darstellung von F enthaltenden Aminen, Alkoholen, Säuren und Olefinen und deren Reaktionen: Dimerisation, Polymerisation und Umsetzungen werden geschildert

b) Aromatische Reihe:



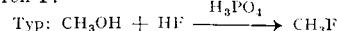
Auf das technische Darstellungsverfahren wird näher eingegangen. Die Eigenschaften und Umsetzungen der Benzotrifluoride, die Darstellung von Aldehyden, Ketonen, Aminen, Sulfosäuren, Carbonsäuren sowie die Darstellung der Trifluormethyl-phenyl-sulfide und ihre Reaktionen werden kurz erläutert.

- 2) Ersatz von NH₂-Gruppen durch F.

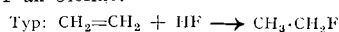


Die Darstellung im Großen wird kurz geschildert.

- 3) Ersatz von OH durch F.



- 4) Anlagerung von HF an Olefine.



G. M. SCHWAB, Athen: Härte und Konstitution von Legierungen.

Gewöhnlich wird die erhöhte Härte von Mischkristallen auf die Aufrauhung der Netzebenen zurückgeführt, diejenige von intermetallischen Phasen oder „Verbindungen“ aber auf eine regelmäßige Verzahnung der Netzebenen, also ziemlich den entgegengesetzten Grund. Nun zeigt die Literatur, daß in Hume-Rothery-Legierungen die Härte innerhalb der kubisch-flächenzentrierten α-Phase mit zunehmender Zulegierung ansteigt, in der γ-Phase ein steiles Maximum erreicht und in der ε- und η-Phase wieder geringer wird. Dasselbe Verhalten zeigt auch der elektrische Widerstand und nach Arbeiten des Vortr. die Aktivierungsenergie einer durch diese Legierungen katalysierten Dehydrierungsreaktion. Für die beiden letzten Eigenschaften ist die theoretische Deutung die, daß beim Zulegieren die Zahl der freien Elektronenniveaus in der Brillouin-Zone abnimmt sowie daß diese Zahl unter allen intermetallischen Phasen in der γ-Phase am geringsten

⁶⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

ist. Eine geringe Zahl von freien Niveaus erschwert aber die Beschleunigung von Elektronen durch äußere Felder sowie den Einbau neuer Elektronen bei der katalytischen Aktivierung. Entsprechend wird vermutet, daß ein hoher Füllungsgrad der Zone auch eine Verkleinerung ihres Volumens im reziproken Gitter und damit eine vorübergehende Entfernung von Schlüsselatomen von einander erschwert. Hierdurch würde die Ausbildung und Fortpflanzung von Gitterversetzungen, also die plastische Deformation, erschwert sein.

Wenn das richtig ist, dann muß auch die Bildungsenergie der Versetzungen und damit die Aktivierungsenergie der plastischen Verformung ein Maximum in der γ -Phase aufweisen, diese Phase also nicht nur die größte Härte, sondern auch den größten Temperaturkoeffizienten der Härte zeigen. Zur Prüfung wurde die Temperaturabhängigkeit der *Brinell*-Härte von *Hume-Rothery*-Legierungen experimentell bestimmt. An Literaturdaten für reine Metalle wird gezeigt, daß die Härte nicht als eine Art kritischer Schubspannung im Sinne der *Orowan*-Theorie darstellbar ist, wobei die angelegte Spannung die Aktivierungsenergie herabsetzen würde, wohl aber als eine reziproke Fließgeschwindigkeit mit konstanter Aktivierungsenergie. Und zwar treten zwei Aktivierungsenergien auf, eine kleine (Mobilisierungsenergie vorhandener Versetzungen) bei tiefen Temperaturen und eine größere (Bildungsenergie neuer Versetzungen) oberhalb $\frac{2}{3}$ der Schmelztemperatur. Die Verhältnisse sind somit völlig analog dem Temperaturkoeffizienten der Halbleitung, wenn man statt der beweglichen Ionen die Gitterversetzungen betrachtet.

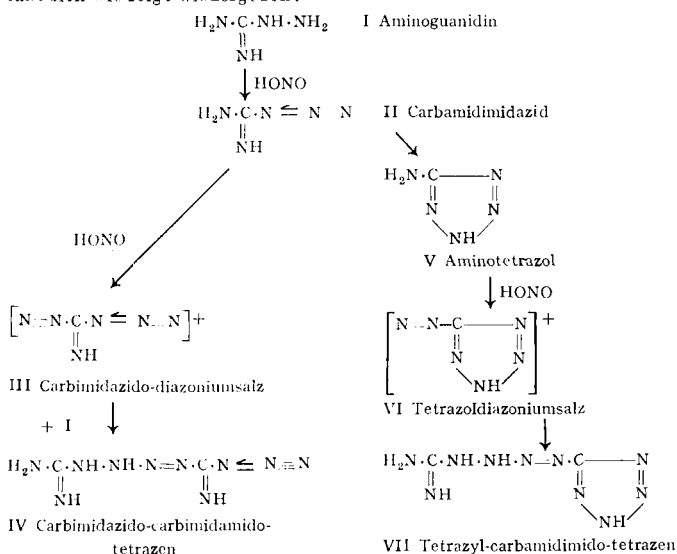
Von diesem Gesichtspunkt aus ausgewertet, zeigen die Messungen an den Systemen Kupfer-Zink, Kupfer-Zinn, Silber-Zink und Silber-Cadmium tatsächlich, daß die Bildungsenergie der Versetzungen stets ein deutliches Maximum in der γ -Phase aufweist. Damit ist bewiesen, daß der hohe Füllungsgrad die *Brillouin*-Zone tatsächlich die Bildung von Versetzungen energetisch erschwert.

Darüber hinaus wurde bei Silber und allen seinen Legierungen eine Anomalie in Form einer vorübergehenden Härteverminderung um 250° aufgefunden, die in ϵ -Silber-Cadmium eine meßbare Hysterese aufweist. Die wahrscheinlichste Deutung dürfte in einer Umwandlung der Mosaikstruktur liegen.

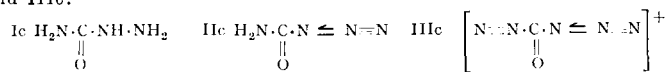
Mittwoch Nachmittag

RUTH HOFSSOMMER und M. PESTEMER, Leverkusen: (Vorgetragen von M. Pestemer). *Über die Ultraviolett-Absorption und Konstitution von Tetrazenen aus Aminoguanidin-Salzen⁷⁾*.

Die Reaktion von Aminoguanidin-Salzen mit Nitrit zu Tetrazenen, läßt sich wie folgt wiedergeben:



Es wurden die Zwischenstufen II, III, V und VI isoliert, von allen angeführten Substanzen die Lichtabsorption im UV gemessen und mit den Spektren der analogen Reaktionsprodukte des Semicarbazids Ie, IIc und IIIc:



bei denen die Carbonyl-Gruppe zum Unterschied von der Carbimino-Gruppe keinen Ringschluß ermöglicht, verglichen. Eine Zuordnung verschieden hergestellter Tetrazene zu den Formeln IV und VII wird so ermöglicht.

E. JENCKEL und G. KELLER, Aachen: *Über die Entmischung in Polystyrol-Lösungen*.

Fast alle Lösungen aus zwei organischen Verbindungen (mit Ausnahme der Lösungen in Methanol) entmischen sich derart, daß die kritische Zusammensetzung bei etwa 50 Mol% liegt. Im Gegensatz hierzu, ist die kritische Zusammensetzung bei hochmolekularen Lösungen stets $\frac{1}{3}$ Z. Elektrochem. 53, [1949], Nr. 6 im Druck.

stark nach der Seite des reinen Lösungsmittels (LM) hin verschoben. Für eine Reihe von solchen schlechten LM wurden die Entmischungskurven mit kritischen Temperaturen zwischen -30° und $+200^\circ$ und kritischen Zusammensetzungen zwischen 3 und 15 Grundmolprozenten an Polystyrol bestimmt. In der homologen Reihe der Alkohole ist die kritische Temperatur bei etwa 8 Kohlenstoffatomen des Alkohols am niedrigsten. Weiter nimmt mit steigender Kettenlänge des Polystyrols die kritische Temperatur nur wenig, die kritische Zusammensetzung nicht deutlich nachweisbar ab.

Zur Frage, ob die Lösung starre oder bewegliche Kettenmolekeln enthält, ist zu sagen: Eine Lösung des monomeren Styrols würde sich (s. oben) bei etwa 50 Molprozenten kritisch entmischen. Die je nach dem Lösungsmittel verschiedene kritische Zusammensetzung deutet dann bei besonders kleinen Gehalten auf starre Ketten, bei größeren Gehalten auf beweglichere Ketten ein und desselben Polystyrols hin. Schließlich zwingt die Beobachtung, das bei ein und demselben LM aber verschiedenen langen Polystyrolketten fast die gleichen Kurven beobachtet werden, zu der Annahme, daß in diesen schon ziemlich konzentrierten Lösungen die Entropie unabhängig von der Kettenlänge wird und wahrscheinlich nur noch von der Beweglichkeit der Polystyrolketten abhängt. Die bisher bekannt gewordenen statistischen Berechnungen an verdünnten Lösungen stehen damit nicht im Widerspruch.

Aussprache:

A. Münster, Mannheim-Waldhof: Die Berechnung der kritischen Koordinaten auf der Grundlage der für beliebige Konzentrationen gültigen *Millerschen* Theorie ergibt bei starren Fadenmolekeln für die kritische Konzentration Proportionalität mit dem reziproken Polymerisationsgrad, für die kritische Temperatur eine noch schwächere Abhängigkeit. In konzentrierten Lösungen ist die Entmischungskurve praktisch unabhängig vom Polymerisationsgrad, bei polydispersen Lösungen auch unabhängig von der Verteilung der Kettenlängen. Beweglichkeit der Fadenmolekeln verkleinert die zusätzlichen Entropieeffekte und wird daher den kritischen Punkt in Richtung auf die Mitte des Zustandsdiagrammes verschieben.

F. NERDEL, Berlin: *Dichte und Siedepunkt aliphatischer Verbindungen und ihre Beziehung zur Molekularstruktur*.

Kohäsionseigenschaften sind u. a. von den zwischenmolekularen Kräften abhängig und diese wiederum von der Molekularstruktur der Verbindungen. Um den direkten Zusammenhang zwischen Molekularstruktur und den Kohäsionseigenschaften herauszuarbeiten, haben wir die gemessenen Eigenschaftswerte mit theoretischen Werten verglichen, die sich bei Ausschaltung der zwischenmolekularen Kräfte für diese Eigenschaften ergeben würden. Danach würden bestimmend sein für diese Eigenschaften die Größe und Form der Molekeln sowie ihre thermische Bewegung. Hierbei würde an sich jeder Stoff das Verhalten eines idealen Gases zeigen. Bei der Dichte konnte diese Schwierigkeit durch Zurückgehen auf die Nullpunktsdichte überwunden werden. Beim Siedepunkt wurde in erster Annäherung die Gültigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände angenommen und zur Berechnung die Dampfdruckgleichung von *Bennewitz* benutzt, die nur das Verdampfen aus der Oberfläche berücksichtigt. Die Molekelform fällt beim Vergleich von Verbindungen gleicher Form heraus. Als Maß für die Größe wurde die Elektronenfestigkeit, also die Molrefraktion gewählt. Das Verfahren wurde geprüft an einfachen aliphatischen Verbindungen. Der Gang der Vergleichszahlen gemessener Wert: theoretischer Wert in homologen Reihen und von Verbindungsklasse zu Verbindungsklasse kann gut in Übereinstimmung gebracht werden mit Werten, die auf anderen Wegen gewonnen worden sind. Assoziation, Einfluß der Polarisierbarkeit des Dipolmomentes und des sterischen Baues machen sich stark und charakteristisch bemerkbar. Rückschlüsse können gezogen werden auf eine neue Art von zwischenmolekularen Kräften, die bei ungesättigten Verbindungen wirksam sind.

R. HAVEMANN, Berlin-Dahlem: *Über die Absorptionsspektren einiger Methämoglobin-Verbindungen und optische Messung des Dissoziationsgleichgewichts des Methämoglobinnitrits*.

Nach *O. Warburg* werden zur photochemischen Spaltung des CO-Hämoglobins (4 prosthetische Hämgruppen je Molekel Hb) je abgespaltene CO-Molekel vier Lichtquanten benötigt. Nach *Warburg* gilt dies auch für UV-Licht, von dem bisher angenommen wird, daß es nicht von den prosthetischen Gruppen, sondern vom Eiweißteil der Molekel absorbiert wird. Hiernach müßte man annehmen, daß die absorbierten UV-Quanten (resp. ihre Energie) sehr weite Wege bis zu den prosthetischen Gruppen zurücklegen, bevor sie die photochemische Wirkung hervorrufen. Ein Vergleich der Absorptionsspektren verschiedener Methämoglobin-Verbindungen, deren Lichtabsorption zwischen 240 und 1200 m μ gemessen wurde, ergab aber, daß der Verlauf der Absorptionsspektren bis etwa 260 m μ bei den verschiedenen Methämoglobin-Verbindungen erheblich verschieden ist. Da sich die prosthetischen Gruppen der untersuchten Methämoglobin-Verbindungen (Methämoglobineyanid, -Fluorid, -Rhodanid und -Nitrit) nur durch das gebundene Anion unterscheiden, muß geschlossen werden, daß die Lichtabsorption des Hämoglobins bis 260 m μ wenn nicht von den prosthetischen Gruppen ausschließlich, so doch zumindest nur zu einem Teil von dem Proteinteil der Molekel

herrührt, wobei außerdem angenommen werden kann, daß nur der prosthetische Gruppe eng benachbarte Gebiete an der Absorption beteiligt sind. Die Messungen ergaben außerdem für jede der untersuchten Verbindungen charakteristische Banden im nahen Ultrarot, die möglicherweise auf einfache Bauelemente des Protein-Teils zurückzuführen sind. Eine optische Messung der Dissoziationskonstanten des Methämoglobinnitrits bei verschiedenen $[H^+]$ -Konzentrationen ergab außerdem eine Bestätigung früherer Messungen des Vortr., wonach der typische Farbwechsel des Methämoglobins im Alkalischen nicht auf der Reaktion: $\text{Methb. Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Methb. FeOH} + \text{H}^+$, sondern auf der Dissoziation einer Imidazol-Gruppe (Histidin) beruht, die die prosthetische Gruppe mit dem Protein-Teil verbindet. Denn die Dissoziationskonstante des „Farbwechsels“ bei p_H 8,2 beeinflußt die Dissoziationskonstante des Methämoglobinnitrits nicht. Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe eines Doppelmonochromators gemessen, wobei im gesamten Bereich von 240 bis 1200 $m\mu$ nur eine Lichtquelle (Osram-Hg-Spektrallampe) verwendet wurde. Dies wurde durch Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers (Multiplifier) als Strahlungsempfänger ermöglicht. Ein gewöhnliches Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit $3 \cdot 10^{-9}$ Amp) genügt zur Messung der Multiplierströme.

Aussprache:

W. Klemm, Kiel: Die Effekte, die der Votr. gefunden hat, entsprechen den Veränderungen im Bindungscharakter des Eisens: F^- -Ionen ändern die Ionenbindung nicht, mit SCN^- entstehen Durchdringungskomplexe, bei OH^- finden sich Übergangszustände.

K. SCHWABE, Dresden: Quantitative polarographische Bestimmung von γ -Hexachloreyclohexan.

Auf die Möglichkeit einer quantitativen polarographischen Bestimmung von γ -Hexachloreyclohexan neben seinen Isomeren ist bereits von mehreren Seiten hingewiesen worden⁸⁾. Dabei hat sich gezeigt, daß die schmelzpunktneine γ -Verbindung eine gut ausgebildete Stufe gibt, deren Höhe linear mit der Konzentration ansteigt. Elektrolyt war entweder $m/10$ Tetraäthylammoniumjodid in 80-proz. oder $n/10$ Lithiumchlorid in 50-proz. Alkohol. Das Halbstufenpotential in ersterem lag bei 1,61 Volt, in letzterem bei 1,59 Volt. Es steigt etwas mit der Konzentration von γ , ist aber unabhängig von dem Zusatz seiner Isomeren.

In technischen Gemischen dagegen treten Produkte auf, die vor der γ -Verbindung reduziert werden, deren Stufe aber so ausgedehnt ist, daß sie mit der γ -Stufe in einem Kurvenzug verläuft, so daß quantitative Bestimmung von γ zunächst nicht möglich ist. Ihr Kennzeichen ist neben dem Verlauf dieser Kurve ein eindeutig edleres Halbstufenpotential als das der reinen γ -Verbindung.

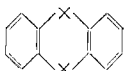
Es werden Methoden zur Aufnahme von Polarogrammen technischer Hexachloreyclohexan-Gemische unter Zusatz von reinem γ -Isomeren beschrieben. Die Auswertung erfolgt bei normalem Halbstufenpotential aus der Stufenhöhe des Gemisches und der des Gemisches mit γ -Zusatz. Bei edlerem Halbstufenpotential werden graphische Interpolationsverfahren zur Auswertung verwendet, die eine zuverlässige quantitative Bestimmung trotz der Überlagerung der Stufen zulassen und allgem. anwendbar sind.

Aussprache:

H. J. Antweiler, Bonn: Es ist zweckmäßig, bei irreversiblen Reaktionen von einem Reaktionspotential zu sprechen. Wodurch ist sichergestellt, daß es sich bei den über -2 Volt beobachteten Stoffen um die Reduktion der α - und β -Form handelt? Votr.: Die Reduktionsstufen von α - und β -Isomeren sind durch schmelzpunktneine Isomere einwandfrei nachgewiesen und die Stufenhöhe ist proportional der Konzentration. F. Schütz, Lüssdorf: Die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des γ -Isomeren des Gemisches insbesondere die durch Alkali in 96-proz. Alkohol erfolgende Abspaltung von 3 Mol HCl ist nicht sonderlich befriedigend. Es gelingt, relativ glatte technische Gemische durch präparative Aufarbeitung in praktisch schmelzpunktneine Isomere zu zerlegen und zu wiegen. Votr.: Bei stärker öligen Gemischen ist dieser Weg aussichtslos. F. Konnerz, München: Ist schon versucht worden, mit Hilfe anodischer Polarisation die Isomeren zu identifizieren? Votr.: Eine anodische Stufe konnte an Hexachloreyclohexan nicht festgestellt werden.

A. LÜTTRINGHAUS und GERTRUD VIERK, Halle: Über Schmelzwärmeregeln. (Vorgetr. von Gertrud Vierk).

Allgemein gültige Regeln für die energetischen Verhältnisse beim Schmelzvorgang fehlen. Wenn man nach dem Vorschlag von Hirschfelder, Stevenson und Eyring sowie nach Eucken die Entropie vorhandener Umwandlungen im festen Zustand der Schmelzentropie zuaddiert, werden die Werte vergleichbar, steigen aber in homologen Reihen stetig an. Kompensiert man dieses nach Eucken mittels Division durch die Gliederzahl der Ketten, so bekommt man fallende Werte. Dividiert man⁹⁾ die Schmelzentropie durch die modellmäßige Oberfläche der Einzelmolekel, so erhält man nach Erreichen des Kettencharakters befriedigende Konstanz. Diese Regel wurde durch Verwendung sorgfältig auf Maßstab gebrachter Stuart-Kalotten an weiterem Material überprüft und ihre Gültigkeit auch bei sauerstoff-, schwefel- und halogen-haltigen Verbindungen von geringem Assoziationsgrad für gültig befunden. Bei einer

Reihe von Stoffen des Typs  von scheibenartigem Bau

wurde die Schmelzwärme kalorimetrisch bestimmt und obige Regel erneut bestätigt gefunden. Sie besagt: $\sum \Delta S/O$ (d. h. Molare Schmelz-

⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 47 [1949].

⁹⁾ A. Lüttringhaus u. G. Vierk, diese Ztschr. 59, 228 [1947], Chem. Ber. 82, 376 [1949].

entropie + etwaige Umwandlungsentropie/Oberfläche) beträgt

für Kettenmolekeln $\sim 0,12-0,13$

für Kugel- und Scheibenmolekeln $\sim 0,05-0,07$.

Aussprache:

E. Kordes, Jena: Die Schmelzentropie organischer Verbindungen ist in Wirklichkeit keine Konstante, sondern nimmt mit steigendem Molekulargewicht größere Werte an. Dasselbe gilt für anorganische Verbindungen. Ebenso steigt oft die Schmelzentropie bei Salzen, die mit einer verschiedenen Anzahl H_2O -Molekeln zu kristallisieren vermögen, praktisch linear mit der Anzahl H_2O -Molekeln, ebenso bei Silicaten mit der Anzahl SiO_2 -Gruppen, ähnliches gilt auch für intermetallische Verbindungen. Da die Oberfläche der organischen Molekeln ebenfalls oft mit der Anzahl Atome in der Molekel anwächst, so dürfte zwischen diesen alten Feststellungen, die ich in den 20er Jahren gemacht, aber nicht publiziert habe, und den Überlegungen von Lüttringhaus ein enger innerer Zusammenhang bestehen. W. Klemm, Kiel: Mir scheint es sehr schwierig zu sein, beim Übergang etwa von Wasserstoff- zu Fluor- oder Chlor-Verbindungen streng vergleichbare Oberflächen anzugeben.

E. KORDES, Jena: Die molare Gefrierpunktniedrigung in dissoziierenden Lösungsmitteln, besonders in Elektrolyten.

Votr. erinnert daran, daß bei reinen Lösungsmitteln, sofern sie beim Schmelzen dissoziieren, nur solche Teilchen gefrierpunktniedrigend wirken, die nicht identisch mit den Dissoziationsprodukten des Lösungsmittels sind. Hierfür hat bereits 1913 P. H. J. Hoenen eine thermodynamische Erklärung gegeben.

Das Lösungsmittel sei z. B. $AgNO_3$. Löst sich der zugesetzte fremde Stoff ohne Dissoziation, so erhält man in verdünnten Lösungen die aus der Schmelzwärme von $AgNO_3$ berechnete normale Gefrierpunktniedrigung. Löst man dagegen in $AgNO_3$ eine gleiche Anzahl Mole von KNO_3 , $Pb(NO_3)_2$ oder $AgCl$, so erhält man trotz verschiedener Zahl der gelösten freien Ionen wiederum nur die normale Gefrierpunktniedrigung. Löst man jedoch z. B. KCl oder $PbSO_4$, so erhält man doppelte, mit K_2SO_4 dreifache Gefrierpunktniedrigung. Bei KNO_3 , $Pb(NO_3)_2$ und $AgCl$ wirken nur die Ionen K^+ , Pb^{2+} bzw. Ag^+ ; bei KCl , $PbSO_4$ und K_2SO_4 dagegen die Ionen K^+ und Cl^- bzw. Pb^{2+} und SO_4^{2-} bzw. $2 K^+$ und SO_4^{2-} gefrierpunktniedrigend, weil hier beide Ionenarten fremd sind. Verschiedene Beispiele werden vorgeführt.

Bei der Ermittlung von Molekulargewichten aus der Gefrierpunktniedrigung ist also stets zu beachten, ob der gelöste Stoff beim Lösen Dissoziationsprodukte liefert, die u. U. identisch mit den Dissoziationsprodukten des Lösungsmittels selbst sind. Beachtet man obige Gesichtspunkte, so ist diese alte klassische Methode der Gefrierpunktniedrigung bei Benutzung von Elektrolyten als Lösungsmittel gut geeignet zur Ermittlung der Konstitution von anorganischen Verbindungen. So dissoziiert z. B. $K_2Cr_2O_7$ in geschmolzenem $AgNO_3$ in $2 K^+ + (Cr_2O_7)^{2-}$. Ag_2HgJ_4 dissoziiert im selben Lösungsmittel in $2 Ag + Hg^{2+} + 4 J^-$; ein Komplexion $[HgJ_4]$ besteht demnach hierbei ebensowenig wie im kristallisierten Ag_2HgJ_4 . Auch die Verbindung $K_2[Hg(Cr_2O_7)_2Cl_2]$ dissoziiert in geschmolzenem $AgNO_3$ in die freien Ionen $2 K^+ + Hg^{2+} + (Cr_2O_7)^{2-} + 2 Cl^-$. Dagegen bleibt das Komplexion $[TiF_6]$ beim Lösen von $K_2[TiF_6]$ in geschmolzenem KNO_3 erhalten.

K. WALLENFELS, Tutzing: Über den Verlauf der enzymatischen Proteolyse.

Untersucht man den Verlauf des Eiweißabbaus durch die im Magen und Darm von Säugetieren wirksamen Fermente, so beobachtet man niemals völlige Aufspaltung in Aminosäuren. Es bleibt ein Rest unspaltbarer Peptide, der um so größer ist, je reiner das verwendete Proteinasepräparat ist. Je komplexer das benutzte Proteinasepräparat ist, um so weiter führt der Abbau. Es wurde gefunden, daß man durch Extraktion besonders aktiver Schimmelpilzkulturen ein Fermentgemisch erhält, welches so reich an verschiedenen proteolytischen Enzymen ist, daß man bei geeigneter p_H -Einstellung des Ansatzes 100-proz. Aufspaltung in Aminosäuren erzielt. Durch die Bestimmung des Verhältnisses der freien Aminosäuren und der Peptide im Gemisch während der Proteolyse läßt sich zeigen, daß die Aufspaltung zu Di- und Tripeptiden sehr rasch erfolgt im Vergleich zur Aufspaltung dieser in die einzelnen Aminosäuren. Der erreichbare Abbaugrad ist jedoch abhängig von der Geschwindigkeit der Anfangsspaltung, d. h. der angewendeten Proteinasekonzentration. Durch mikrobiologische Bestimmung wurde die Freilegung einzelner Aminosäuren – u. z. von Tryptophan, Leucin, Isoleucin und Lysin – aus Casein untersucht und in Übereinstimmung mit der Gesamtproteolyse gefunden.

Aus den für das Pilzenzym aufgefundenen Eigenschaften ergeben sich wichtige Vorteile für die Verwendung bei der Herstellung von Hydrolysaten zur parenteralen Ernährung von Kranken. Die bisher für diesen Zweck benutzten Pankreas- und Darmproteasen bauen nämlich nicht nur allgemein unvollständig ab, sondern legen auch die einzelnen Aminosäuren mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit frei.

Aussprache:

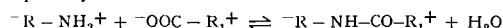
W. Graßmann, Regensburg: Die Ergebnisse der biologischen Aminosäure-Bestimmung sind vieldeutig, wenn es sich um Mischungen aus Aminosäuren und höheren Eiweißabbauprodukten handelt, da die Mikroorganismen durch ihre eigenen Peptidasen in unterschiedlichem Maße Peptide zu Aminosäuren aufspalten können. „Verwertbare Aminosäuren“ darf man keinesfalls mit „freien Aminosäuren“ gleichsetzen. E. Waldschmidt-Leitz, München: Nach allen vorliegenden Erfahrungen enthalten niedere Pilze nur eine Proteinase neben mehreren Peptidasen. Die mikrobiologische Bestimmung der Aminosäuren, vor allem der basischen, ergibt in vielen Fällen Ergebnisse, die von denen der chemischen Methoden abweichen.

Es werden die Bedingungen untersucht, die für die enzymatische Synthese von Peptidbindungen durch Papain maßgebend sind. Hierzu bedarf es wie für die Hydrolyse durch das Enzym seiner Aktivierung durch Sulfhydryl-Verbindungen, ohne daß dabei etwa eine Reaktionskoppelung zwischen Oxydation des Sulfhydryls und Synthese bestünde. Synthese wie Hydrolyse z. B. des Hippurylanilids gehören dem Massenwirkungsgesetz, es wird von beiden Seiten das nämliche Gleichgewicht erreicht.

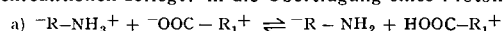
Für den Eintritt der Synthese, die an einer Reihe aromatischer, heterocyclischer und aliphatischer Amine geprüft wurde, ist eine schwerere Löslichkeit des synthetischen Produkts allein als Faktor nicht ausschlaggebend. Sterische Einflüsse, z. B. bei o-Derivaten, können eine Rolle spielen. Allgemein aber erscheint eine bestimmte mäßige Basizität der Amino-Gruppe des zu kuppelnden Amins als eine notwendige Voraussetzung, entsprechend einer optimalen Dissoziationskonstanten von etwa 10^{-9} . Die Bedeutung dieser Erfahrungen für die Beurteilung des Mechanismus der natürlichen Synthese von Peptiden und Proteinen wird erörtert.

Aussprache:

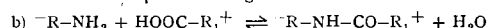
O. Hoffmann-Ostenhof, Wien: Auf Grund thermodynamischer Berechnungen erscheint es unwahrscheinlich, daß die biologische Eiweißsynthese durch dieselben Enzyme katalysiert wird, die die Hydrolyse katalysieren. Es muß angenommen werden, daß die Vorstufen der Synthese nicht die Aminosäuren selbst, sondern energiereiche Vorstufen (Phosphoramino-säuren?) sind. Aus Spezifitätsüberlegungen kann es als nicht wahrscheinlich betrachtet werden, daß die bekannten proteolytischen Fermente auch die Synthese aus diesen energiereichen Vorstufen katalysieren. Bei den bisherigen Überlegungen wurde immer die Größe der Ordnungsentropie — Proteine sind hochgeordnete Verbindungen von Aminosäuren — vernachlässigt, der Wert dieser Größe beträgt nach überschlagsmäßiger Berechnung 9 ± 3 kcal. G. Gorbach, Graz: Die Synthese hängt nach Erfahrungen im Laboratorium mit der Konzentration des Fermentes im Verhältnis zum Substrat zusammen. Ist wenig Enzym vorhanden, kommt es zum Verschwinden freier Amino- und Carboxyl-Gruppen, was auf eine Synthese zurückzuführen ist, während bei hoher Fermentkonzentration oder Fermentzugabe wieder Hydrolyse eintritt. Auf jeden Fall ist dies für Bakterienfermente der Fall. Lynen, München: Daß die Basizität der Amino-Gruppe wie auch die Azidität der Carboxyl-Gruppe über die Richtung der enzymatischen Reaktion — Hydrolyse oder Synthese — entscheiden, geht auch aus thermodynamischen Überlegungen hervor. Wenn man den Vorgang der Peptid-Synthese aus Aminosäure-Zwitterionen



in zwei Teilreaktionen zerlegt: in die Übertragung eines Protons



und in den Aufbau der Peptidbindung



dann dürfte die freie Energie der Reaktion b, unabhängig von der Natur der Substituenten R und R_1 , bei etwa $\Delta F_0 = -7000$ cal liegen, die Energie der Protonübertragung (a) jedoch in Abhängigkeit von den Dissoziationskonstanten der daran beteiligten Gruppen beträchtlich schwanken. Sie beträgt bei freien Aminosäuren $\Delta F_0 = +10000$ cal, bei den weniger basischen und sauren Dipeptiden und Tripeptiden aber nur $+8000$ bzw. $+6500$ cal und beim Anilin als Reaktionspartner auch etwa nur $+6500$ cal (pH 7). Die Synthesen eines Oligopeptids aus freien Aminosäuren ist somit mit je $+3000$ cal pro Peptidbindung (Borsook) eine endergone Reaktion, die in der Zelle nur in gekoppelter Reaktion (energiereiches Phosphat?) zustandekommen kann. Dagegen ist vom Standpunkt der Thermodynamik aus, die Synthese eines Anilids und die Synthese eines Polypeptids aus Oligopeptiden unter der Wirkung von Proteinase möglich.

H. LETTRÉ, Heidelberg: Über das Corhormon.

Die von Brachet¹⁰⁾ ausgesprochene Vermutung, daß bei der Zellteilung die Adenosintriphosphorsäure eine ähnliche wichtige Rolle wie bei der Muskelkontraktion spiele, konnte der Vortr. wahrscheinlich machen durch den Nachweis, daß die teilungshemmende Wirkung von Colchicin und Derivaten und von Stilbylaminen an in vitro gezüchteten Zellen durch Adenosintriphosphorsäure aufgehoben wird. Colchicin und Derivate erscheinen so als Hemmstoffe einer Adenosintriphosphatase der Zelle. Der Befund seines Mitarbeiters Ch. Landschütz, daß pflanzliche Herzgifte ebenfalls Antagonisten des Colchicins sind, läßt sich im gleichen Sinne deuten, nachdem Hegglin, Grauer und Münchinger¹¹⁾ fanden, daß die pflanzlichen Herzgifte die Adenosintriphosphatase des Herzmuskels aktivieren.

Von Törö¹²⁾ wurde ein Extraktstoff aus embryonalem Herzmuskel, das Corhormon, beschrieben, das eine antagonistische Wirkung gegen Colchicin hat. Nach unseren Befunden besteht diese allerdings nur in einer zeitlichen Verzögerung der hemmenden Wirkung des Colchicins. Es war von Interesse, ob dieser Stoff nach seinem chemischen Aufbau zu den vorstehend beschriebenen Antagonisten in Beziehung stünde. Nach Törö bewirkt Corhormon auch im erwachsenen Herzmuskel noch Kernteilungen und hierauf baut sich unsere Testmethode auf, in der am Herzmuskel der erwachsenen Ratte geprüft wird, welche Kernzahlen in einem definierten Querschnitt nach der Injektion der zu prüfenden Substanz vorhanden sind. Das Rohprodukt des Corhormons enthält C, H, N, O, P, Mg und kleine Mengen Na, Ca, Fe und Cu. Durch Fraktionierung wurde ein Produkt erhalten, das frei von P und von Metallen außer Mg ist. Die abgetrennten Fraktionen erwiesen sich als unwirksam, während

die Mg-Verbindung wirksam ist. Ersatz des Mg durch Fe oder Cu führt zum Verlust der Wirksamkeit. Mg-Ionen zeigen keine Wirkung. Die analytische Untersuchung der reinsten Präparate schließt das Vorhandensein von Nucleotiden oder Herzgiften aus; die in diesem Test wirksame Fraktion des Corhormons ist eine komplexe Magnesium-Verbindung einer Polycarbonsäure. Die Wirkung des Corhormons ist möglicherweise durch eine Aktivierung einer Adenosintriphosphatase zu deuten, für welche die komplexe Bindung des Magnesiums notwendig zu sein scheint, während die im Kohlenhydratstoffwechsel wirkende Adenosintriphosphatase durch Mg-Ionen aktiviert wird.

Aussprache:

B. Helferich, Bonn: Hat das „Corhormon“ phosphatatische Wirkung? Wirkt es fördernd auf Phosphatasen? Vortr.: Corhormon selbst ist thermotabil, also kaum selbst eine Phosphatase. Untersuchungen über sein Verhalten auf die Aktivität von Phosphatasen sind noch nicht durchgeführt, aber geplant. R. Tschesche, Hamburg-Blankenese: fragt, ob das Corhormon etwas mit dem von Rein gefundenen Stoff zu tun hat, der die Insuffizienz des Herzens behebt und aus der Leber stammt? Vortr.: Ich habe Prof. Rein Präparate zur Prüfung gegeben; ein Ergebnis liegt noch nicht vor.

F. LINDNER, Frankfurt-Höchst: Technische und wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der Pankreas-Wirkstoffe.

Die Bauchspeicheldrüse liefert einerseits die Fermente und andererseits die Hormone, deren wichtigstes das Insulin ist. Es wird ein Überblick über Herstellung, Wirkung und Verwendung beider Substanzgruppen gegeben. Insbes. wird auf die Probleme eingegangen, die sich bei der Fabrikation des Insulins aus den im Inland erfaßbaren Drüsen ergaben und deren befriedigende Lösung die Versorgung der deutschen Diabetiker mit dem lebensnotwendigen Heilmittel in der Kriegs- und Nachkriegszeit ermöglichte.

Die Gewinnung des Insulins ist besonders dadurch erschwert, daß es als Eiweißkörper von den in derselben Drüse enthaltenen eiweißspaltenden Fermenten sehr leicht zerstört wird. Da diese Fermente in der Drüse nach der Schlaechtung spontan aktiviert werden und auch gefroren weiterwirken, ist die Erfassung des Ausgangsmaterials an den vielen Schlaechthöfen sehr schwierig. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Trocknung mit wasserbindenden Salzen beruht und die Konservierung ohne Gefrier-Temperaturen gestattet.

Schon 1935 konnte der Höchster Insulin-Betrieb, wohl als erster in der ganzen Welt, seine gesamte Produktion auf kristallisiertes Insulin als Endprodukt umstellen, wodurch einerseits das Höchster Insulin zu einem anerkannten Spitzenprodukt gemacht, andererseits die Betriebskontrolle erleichtert wurde.

In dem „Depot-Insulin-Höchst“, das einen Komplex aus Insulin und Surfen enthält, wurde von Dörzbach ein protrahiert wirkendes Insulin-Präparat geschaffen, das sich außerordentlich gut bewährt hat.

Die Bearbeitung des „Nativ-Insulins“ führte zu wichtigen Erkenntnissen über die Molekülgröße des Insulins. Schließlich wurde ein Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Insulin und den Fermenten aus der Pankreasdrüse gefunden, das auf der Extraktion der Drüsen mit Alkohol bei alkalischer Reaktion beruht.

Die Insulin-Submolekel vom M. G. etwa 12000 ist nach neuesten englischen Arbeiten aus 4 offenen Peptid-Ketten aufgebaut, von denen 2 saurer Natur sind und Glykokoll als Endglieder aufweisen, während die zwei anderen basisch sind und Phenylalanin als endständige Aminosäuren enthalten.

O. GERNGROSS, Ankara: Experimentalstudie über türkische und palästinensische Valoneen, ausgeführt in ihren Ursprungsländern.

Der Gerbstoffgehalt der Valonea des Handels schwankt der Literatur nach zwischen 14–36%. Durch Analysen selbst geprüfter Valoneen wurde versucht festzustellen, welche Varietäten hohe, welche niedrige Gerbstoffzahlen liefern. Es ließen sich in der Türkei mindestens 6 durch die Form der Becher und Schuppen deutlich unterscheidbare Typen (*Quercus macrolepis* Ky.) feststellen. Auf einem Baum fand sich streng spezifisch stets nur eine Type. Nur „Typus II“ unterschied sich durch wesentlich geringeren aber im Durchschnitt auch nicht schlechten Gerbstoffgehalt. Die palästinensischen Valoneen (*Quercus aegilops* L. ssp. *ithaburensis*) zeigten viel größeren Formenreichtum, größere Variabilität des Gerbstoffgehaltes. Gerbstoffzahlen von 15–20% (Schüttelverfahren) waren nicht selten, doch fanden sich auch Sorten mit über 30%. Der Gerbstoffgehalt in aufeinanderfolgenden Jahren variierte beim gleichen Baum nur wenig. Die palästinensischen Valoneen, besonders die guten Sorten, waren durch Schuppenarmut von den türkischen und griechischen scharf unterschieden.

Mit zunehmender Reife nahm der Gerbstoffgehalt der Cupula bei allen Valoneen stufenweise ab. Hingegen nimmt der Gerbstoffgehalt der Becher mit dem Wachstumsalter von innen nach außen schichtweise zu. Der Maximal-Unterschied betrug bis 30%.

Daß zwischen spez. Gew. und Gerbstoffgehalt ein regelmäßiger Zusammenhang bestehe, ist nur insofern richtig, als die Schuppe höheres spez. Gew. (bis 1,432) und höheren Gerbstoffgehalt (bis 56%, Schüttelverfahren) als die nackten Becher haben. Exakte Messungen (Schwebemethode) an ganzen Bechern verschiedener Herkunft und verschiedener

¹⁰⁾ J. Brachet: Embryologie chimique. Paris 1945.

¹¹⁾ Hegglin, Grauer u. Münchinger, Experientia 5, 127 [1949].

¹²⁾ J. Törö, Arch. exp. Zellforsch. 22, 304 [1939].

Typen ergaben, daß die Messung des spez. Gew. keinen zuverlässigen Schluß auf den Gerbstoffgehalt zuließ, obwohl ein gewisser Zusammenhang unverkennbar war, wenn der Durchschnitt des spez. Gewichtes vieler Becher einer Sorte mit dem Durchschnitt des Gerbstoffgehaltes verglichen wurde.

Aussprache:

W. Graßmann, Regensburg: Analog zu den Ergebnissen des Vortr. wurde bei dem in Deutschland gedeihenden Hirschkolben-Sumach (*Rhus typhina*) gefunden, daß der hier in weiten Grenzen (10 bis 48%) schwankende Gerbstoffgehalt ein konstantes Merkmal der Einzelpflanze ist. Pflanzen mit hohem bzw. niedrigem Gerbstoffgehalt zeigen diese Eigenschaft ziemlich unabhängig vom Erntejahr, Standort usw., sie überträgt sich, soweit untersucht, auch auf die Ableger. Die Vererbung bei Samenvermehrung bedarf noch der Untersuchung.

O. HOFFMANN-OSTENHOF, Wien: Versuche mit radioaktivem Phosphor über die Phosphatresorption der lebenden Hefezelle.

Die Verwendung radioaktiver Isotope bietet bei der Untersuchung von Permeabilitätsverhältnissen mannigfaltige Vorteile.

Die Permeabilität der Hefezelle für Phosphat-Ionen wurde mit radioaktivem Phosphor zuerst von Hevesy und Mitarbeitern¹³⁾ untersucht. Weitere Arbeiten verdanken wir insbes. Mullins, Malm und Nickerson. Nach allen diesen Autoren sind sowohl wachsende als auch nichtwachsende Hefezellen befähigt, Phosphat aus der Nährlösung aufzunehmen, geben aber die Ionen nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß an das Medium wieder ab. Demnach sind in der Hefezelle nur sehr wenig ungebundene Phosphat-Ionen vorhanden; die größte Menge des Phosphors hingegen liegt als organisch gebundener Phosphor (ATP, Hexosediphosphat, Carboxylase, Pyridinnucleotide usw.) und als Metaphosphate vor.

Wir können also von einer Resorption des Phosphats durch die Hefezellen sprechen. Wachsende Hefezellen nehmen weitaus größere Mengen an Phosphat auf als ruhende; die Phosphatresorption ist auch vom p_H der umgebenden Lösung, sowie vom Glucose-Gehalt des Mediums abhängig.

Untersuchungen über Hemmung und Aktivierung der Phosphatresorption wurden in letzter Zeit von Nickerson und Mullins¹⁴⁾, sowie im Laboratorium des Vortr. durchgeführt. Während Nickerson und Mullins auf Grund paralleler Wirkungen von Riboflavin (Aktivierung) sowie Azid und 2,4-Dinitrophenol (Hemmung) annehmen, daß ein kausaler Zusammenhang zwischen Phosphatresorption und Polysaccharid-Bildung der Hefezelle besteht, konnte der Vortr. nachweisen, daß eine Anzahl von Wirkstoffen imstande sind, die Phosphatresorption zu steigern, aber gleichzeitig die Glykogen-Bildung zu hemmen. Die Erhöhung der Phosphatresorption geht mit einer gleichzeitigen Steigerung des anaeroben Glucoseabbaus parallel. Derartig wirkende Substanzen finden sich insbesondere bei den Chinonen.

Aussprache:

K. Offhaus, München: Sind auch Spaltprodukte der Hefenucleinsäuren auf die Aufnahmefähigkeit des Phosphors bei Hefen untersucht worden? Vortr.: Zunächst noch nicht. W. Franke, Karlsruhe: Es ist bekannt, daß Chinone die Carboxylase spezifisch hemmen. Lassen sich die beobachteten Hemmungs- und Aktivierungseffekte auf dieser Basis deuten? Vortr.: Offenbar nicht, da ja z. B. die Gärung aktiviert wird. C. Dellian, München: Welche Chinone wurden zur Phosphatreaktion verwandt? Vortr.: Es wurden sehr zahlreiche verwandt, Naphthochinone u. a. Lynen, München: Wurde in den Versuchen auch das anorg. Phosphat in der Hefezelle bestimmt? Es ist anzunehmen, daß die Geschwindigkeit der Phosphatresorption vom Konzentrationsgefälle zwischen Außenmedium und Zellinnern abhängt und somit jeden Eingriff in die sich in der Zelle abspielende Phosphorylierungs- und Dephosphorylierungsvorgänge über eine Zu- bzw. Abnahme des intracellulären anorganischen Phosphats die Resorption beeinflusst. Vortr.: Es wurden wohl Versuche zur Bestimmung des anorganischen Phosphats in der lebenden Hefezelle durchgeführt; die Ergebnisse können aber aus methodischen Schwierigkeiten noch nicht als endgültig betrachtet werden. Jedenfalls kann aber ausgesagt werden, daß die Orthophosphatkonzentration in der lebenden Hefezelle mit größter Wahrscheinlichkeit eine sehr geringe ist und vermutlich in der Größenordnung von 10^{-5} -molar liegt. Dadurch erklären sich auch die Befunde, daß die Hefezelle imstande ist, auch aus sehr verdünnten Phosphatlösungen noch Phosphat aufzunehmen.

H. MITTENZWEI, München: Über Purpurbakterien.

Unser heutiges Wissen über die allgemeine Photosynthese wurde durch zahlreiche Untersuchungen über die Photoreduktion der Purpurbakterien (Gaffron, van Niel, Nakamura u. a.) wesentlich gefördert, obwohl die Stoffwechselvorgänge der Purpurbakterien im einzelnen noch ungeklärt sind. Der in der Zelle gespeicherte Schwefel scheint die Thiorhodaceen von den Athiorhodaceen zu differenzieren (Gaffron, Nakamura). Quantitative Untersuchungen über die photosynthetische Verwertung von Äpfelsäure („Lichtgärung“) ergaben jedoch gleiches Verhalten beider Arten im Sinne eines einheitlichen Assimilationsstoffwechsels. Die Bestimmung der Vitamine B_1 und B_2 zeigte ebenfalls keine wesentlichen Gruppenunterschiede. Der durchschnittlich hohe Gehalt war jedoch charakteristisch von den Kulturbedingungen abhängig (100–1500 γ B_1 und 1000–6500 γ B_2 /100 g Tr. B.). Die Menge des Vitamins B_1 – das fast ausschließlich als Co-Carboxylase vorkommt – steht bei Thiorhodaceen im umgekehrten Verhältnis zur Menge des zellgespeicherten Schwefels, ein Hinweis auf die Funktion der Brenztraubensäure bei der Photoreduktion

organischer Substrate. Weitere Untersuchungen über den Umsatz von molekularem Wasserstoff bei Thiorhodaceen zeigten, daß die Hydrogenase-Aktivität dieser Purpurbakterien gegenüber verschiedenen Substraten von der Anwesenheit zellgespeicherter Schwefels abhängig ist. Die Bedeutung des Schwefels bei Schwefel-führenden Purpurbakterien scheint daher in seiner Teilnahme an einzelnen Stoffwechselvorgängen – z. B. als Komponente eines Zwischenakzeptors – zu liegen, nicht jedoch in einer zentralen Stellung bei der Photoreduktion. Abschließend wurde die photosynthetische Lichtreaktion im Hinblick auf die bakterielle Photoreduktion und die Konstitutionsunterschiede zwischen Chlorophyll a + b und Bacteriochlorophyll diskutiert.

Donnerstag Vormittag

H. W. KOHLSCHÜTTER und R. RUDOLPH, Darmstadt: Vernetzung mit Siliciumtetrachlorid. (Vorgetr. von H. W. Kohlschütter¹⁵⁾).

Die zahlreichen Untersuchungen, die heute an silico-organischen Stoffsystemen ausgeführt werden, beziehen sich auf echte silico-organische Verbindungen und auch auf heterogene Systeme, in denen die Si-haltige Komponente (z. B. SiO_2) nur als eine disperse Phase in eine organische Komponente eingetragen ist. Beide Fälle haben praktische Bedeutung; dies zeigen die Probleme der Siliconchemie und die Probleme, die auftreten, wenn SiO_2 als Füllstoff für Kunststoffe angewandt wird. Beide Fälle können durch chemische Reaktionen in reale Beziehung zueinander treten. Ihre Sonderstellung erhalten silico-organische Stoffsysteme durch die Si-haltige Komponente. Bei der Entstehung dieser Systeme spielen Siliciumtetrachlorid und seine Substitutionsprodukte eine bevorzugte Rolle. Es interessiert u. a. die Frage, wie die Cl-Gruppen des $SiCl_4$ mit OH-Gruppen reagieren, die konstitutionell in der Oberfläche fester Stoffe verankert sind. Für entsprechende Versuche sind geeignet: Cellulose und partiell acetylierte Cellulose (Cellit). Die Reaktion von $SiCl_4$ mit Cellit kann in Lösung verlegt werden, ohne daß sich an dem Ziel dieser Versuche grundsätzliches ändert. Durch chemische Analyse der Reaktionsprodukte und durch viscosimetrische Analyse des Reaktionsverlaufs in absolut wasserfreier Dioxan-Lösung lassen sich Bedingungen ermitteln, unter denen je 2 Cl-Gruppen des $SiCl_4$ mit ursprünglich getrennten Cellit-Teilchen reagieren, 2 Cl-Gruppen am Si-Atom erhalten bleiben. Die empfindlichen Reaktionsprodukte einer solchen Vernetzung sind mit niedermolekularen Organo-silicium-halogeniden bekannter Konstitution vergleichbar. Bei der Reaktion dient die hochmolekulare Komponente als Indikator für die Funktionen des $SiCl_4$. Umgekehrt ist die anorganische Komponente, $SiCl_4$, ein analytisch günstiger Indikator bei der chemischen Konstitutionsaufklärung von organischen Gelen.

Aussprache:

E. Jenckel, Aachen: Wäre es vielleicht möglich, den Viscositätsabfall in sehr verdünnter Lösung so zu verstehen, daß eine Vernetzung innerhalb ein und derselben, beweglich gedachten Fadenmolekel eintritt? Dann würde aus dem schlängelartigen Gebilde des beweglichen Knäuels ein starres, kugeliges Gebilde werden mit niedriger Viscosität.

H. BODE, Kiel: Krystallstruktur der Triphosphor-nitrilhalogenide.

Raumgruppenbestimmungen des Chlorides des trimeren Phosphornitrils (Jaeger und Beintema 1932) und des Bromids (Bode 1943) liegen schon seit längerem vor. Da piezoelektrische Eigenschaften nicht nachgewiesen werden konnten, muß eindeutig die polare Achse ausgeschlossen werden und somit liegt die Raumgruppe D_{2h}^{16} endgültig fest. Von jeder der vier Molekeln, die in der Elementarzelle vorhanden sind, müssen je ein P-, ein N- und zwei Cl-Atome in der vierzähligen Lage auf den Symmetrieebenen, die weiteren zwei P-, zwei N- und vier Cl-Atome in der allgem., achszähligen Lage sich befinden. Zur Parameterbestimmung wurden Harker-Analysen ausgeführt und damit die Koordinaten senkrecht zu der Spiegel- bzw. zu den Gleitspiegelebenen ermittelt. Durch Vergleich der Ergebnisse am Chlorid mit denen am Bromid können die Parameter der Halogenatome erkannt werden. Die weitere Zuordnung geschah einmal unter der Annahme eines PN-Ringes; zum anderen kann, wie Niggli gezeigt hat, die Raumgruppe D_{2h}^{16} eine rhombisch deformierte, hexagonal-dichte Kugelpackung enthalten, wenn gewisse Beziehungen zwischen den Achsen der Elementarzelle bestehen. Zwischen zwei der beobachteten Gitterkonstanten gilt dieses ideale Verhältnis, die dritte Seite der Elementarzelle ist ein wenig abweichend. Diese Überlegung gestattet in Verbindung mit den Koordinaten aus den Harker- und Patterson-Analysen und dem chemischen Befund einer Ringstruktur eine Festlegung der Koordinaten der Phosphor- und Halogenatome. Damit können die Vorzeichen der geometrischen Strukturamplituden S festgelegt werden. Es kann also eine Fourier-Analyse zur Ermittlung der Elektronendichte durchgeführt werden. Die Koordinaten der Stickstoffatome sind aber schwer zu erkennen; besser ist hierfür schon die Berechnung der Parameter aus dem Modell.

Das Ergebnis der Strukturanalyse ist, daß die Molekeln in einer rhombisch verzerrten, hexagonal-dichten Packung liegen. Die Einzelmolekeln bestehen aus ebenen Phosphor-Stickstoff-Ringen, die Halogenatome sind etwa im Tetraederwinkel an die Phosphoratome gebunden.

¹⁵⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

¹³⁾ G. Hevesy, K. Linderström-Lang u. N. Nielsen, Nature [London] 140, 725 [1937]; vgl. auch G. Hevesy: Radioactive Indicators, Interscience, New York 1948.

¹⁴⁾ W. J. Nickerson u. L. J. Mullins, Nature [London] 161, 939 [1948]; W. J. Nickerson, Experientia 5, 202 [1949].

K. R. ANDRESS, Erlangen: *Bildungsbedingungen und Konstitution der Tetrametaphosphate*.

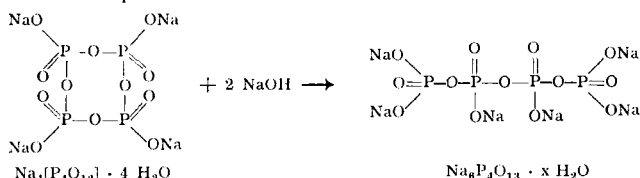
Der Polymerisationsgrad von bisher teils als Dimeta-, teils als Tetrametaphosphate bezeichneten Verbindungen sollte röntgenographisch geklärt werden. Es wurden daher die Bildungsbedingungen des Cu-, Ba-, Cd- und Pb-Salzes untersucht und z. Tl. verbessert. Von ihnen erwies sich das Cu-Salz zur Darstellung der Alkalisalze (Umsatz mit Alkalisulfiden) am geeignetsten.

1) Natriumsalz: $\text{Na}_4[(\text{PO}_3)_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Die Elementarzelle und Raumgruppe ergeben den tetrameren Zustand des Anions: Ring der Eigensymmetrie C_4 . Die bisher vorliegende einzige Strukturbestimmung eines Tetrametaphosphates (Al-Salz nach Pauling) zeigt eine Ringstruktur anderer Symmetrie (S_4).

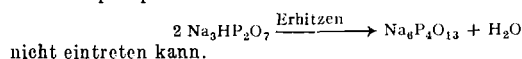
2) Ammoniumsalz: $(\text{NH}_4)_4[(\text{PO}_3)_4]$ wasserfrei. Elementarzelle und Raumgruppe bestätigen die Ergebnisse am Na-Salz. Die noch nicht völlig abgeschlossene Auswertung ergibt darüber hinaus einen P_4O_{12} -Ring der Eigensymmetrie C_{2h} von bisher nicht bekanntem Bau, der zur Diskussion gestellt wird.

E. THILO und R. RÄTZ, Berlin: *Die Konstitution der Tetrametaphosphate und der Tetraphosphorsäure*. (Vorgetr. von R. Rätz).

Neben den durch Erhitzen von primärem Natriumorthophosphat gewinnbaren Natriummetaphosphaten verschiedenen Polymerisationsgrades gibt es ein weiteres Natriummetaphosphat, das auf anderem Wege gewonnen wird indem man CuO in die berechnete Menge heißer Phosphorsäure einträgt, diese Masse auf 430° erhitzt und das entstehende blaßgrüne Reaktionsprodukt mit Na_2S zum Natriumsalz umsetzt. Ältere Messungen der Überführungszahlen deuteten darauf hin, daß es sich um ein vierfach aggregiertes Natriummetaphosphat $(\text{NaPO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ handelt. Es sollte versucht werden, eine hier u. U. aus 4 PO_4 -Tetraedern bestehende Ringstruktur nachzuweisen. Untersuchtes Natriummetaphosphat läßt sich tatsächlich wie das Natriumtrimetaphosphat $(\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9])^{16)}$ mit Alkalien zu dem Salz einer offenkettigen Polyphosphorsäure aufspalten:



$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ gehört in die Reihe: Pyrophosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow$ Triphosphorsäure $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \rightarrow$ Tetraphosphorsäure $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, ist also das lange Zeit vergeblich gesuchte Homologe des Natriumtriphosphats $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Es ist jedoch ein Öl, das nicht kristallisiert. Im Vakuum über H_2SO_4 trocknet es zu einem Glas ein, das beim längeren Stehen allmählich undurchsichtig wird und nunmehr die typische Pyrophosphatreaktion mit Zn-Salzen in essigsaurer Lösung gibt. Diese Kristallabscheidungen konnten röntgenographisch eindeutig als $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ erkannt werden. Die Hydrolyse des Tetraphosphats in 2 Mol $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ verläuft bei 200° quantitativ. Die Thermolabilität des $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ zeigt deutlich, daß die früher für möglich gehaltene Bildung des Tetraphosphats:



Es wurde eine Reihe von Tetraphosphaten gewonnen, die jedoch alle röntgenamorph sind. Besonders charakteristisch ist das farblose schwerlösliche $\text{Ag}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, aus dem sich durch Umsatz mit verschiedenen Alkalichloriden Alkalitetrathosphat gewinnen lassen, und das im Gegensatz zu $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$ in Essigsäure lösliche $\text{Zn}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$.

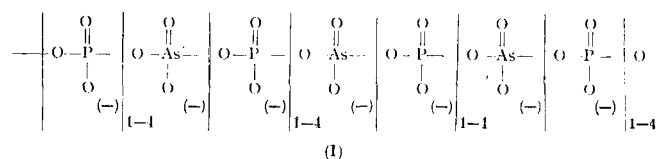
Aussprache:

E. Kordes, Jena: Bei geeigneter Wahl von Elektrolytschmelzen als Lösungsmittel ist zu erwarten, daß durch Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung die molekulare Struktur der wasserfreien Tetrametaphosphate vielleicht aufgeklärt werden kann.

E. THILO, Berlin: *Die Konstitution des Maddrellschen Salzes* (NaPO_3) ∞ . (Nach Versuchen von E. Thilo und I. Plaetschke).

Von den Natrium-Metaphosphaten sind ihrer Konstitution nach das Trimetaphosphat und das Tetrametaphosphat bekannt (s. Vortrag Rätz). Die Anionen beider Salze sind ringförmig gebaut; ihrer geringen Größe entspricht ihre Löslichkeit in Wasser. Ungeklärt war die Konstitution des durch Tempern von NaH_2PO_4 bei etwa 300° entstehenden, in Wasser unlöslichen Maddrellschen Salzes. Nachdem durch Vorversuche gezeigt war, daß alle Poly- und Metaarsenate durch Wasser momentan zu Orthoarsenat hydrolysiert werden, wurden Mischschmelzen aus NaH_2PO_4 und NaH_2AsO_4 hergestellt und bei 470° getempert. Dabei entstehen aus Schmelzen von As : P-Atomverhältnis 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3 und 1 : 4 einheitliche nadelig kristallisierende Verbindungen, die sich durch Wasser quantitativ in Orthoarsenat und je nach dem angewandten Atomverhältnis zu reinem Orthophosphat, reinem Pyrophosphat, reinem Triphosphat und reinem

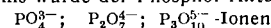
Tetraphosphat aufspalten lassen. Aus Schmelzen mit einem P : As-Verhältnis $> 1 : 4$ entsteht neben den Nadeln der Schmelze 1 : 4 entweder ein Metaphosphat bisher unbekannter Konstitution oder Trimetaphosphat in einer der Theorie entsprechenden Menge. In den Mischkristallisaten bis 1 : 4, die völlig analoge Debye-Aufnahmen ergeben, müssen daher die PO_4 - und AsO_4 -Tetraeder in gerader, unendlich langer Kette (I) angeordnet und symmetrisch verteilt sein. Zu dem gleichen



Schluß führen: der lineare Verlauf der Dichte ρ , der Molekularvolumina V_M und der aus Drehkristallaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten c in Richtung der Nadelachse. Auf denselben Kurven von ρ , V_M und c liegen die Werte für das ebenfalls nadelig kristallisierende Metaarsenat und das Maddrellsche Salz in der Hochtemperaturmodifikation. Da außerdem die Debye-Aufnahmen der Mischkristallisate und des Maddrellschen Salzes bis auf eine allgemeine Linienverschiebung identisch sind, muß sein Anion auch kettenförmig gebaut sein. Dies erklärt seine Unlöslichkeit in Wasser. Das Maddrellsche Salz $(\text{NaPO}_3)_\infty$ entspricht daher seinem Bau nach den Pyroxenen mit kettenförmig gebautem Polykieselsäure-Anion.

Aussprache:

A. Kutzelnigg, Solingen-Ohligs: Regt an auf physiologische Wirkungen der Metaphosphate zu achten, im Hinblick darauf, daß Metaphosphorsäure Hautausschläge verursachen kann (Selbstbeobachtung). I. N. Stranski, Berlin-Dahlem: Ist beim Maddrellschen Salz die geringe Löslichkeit vielleicht durch eine sehr geringe Lösungsgeschwindigkeit vorgetäuscht? Vortr.: Das Maddrellsche Salz ist kongruent unlöslich; seine Auflösung geht nur unter hydrolytischer Aufspaltung der Ketten vor sich, die die Lösungsgeschwindigkeit bedingt. H. Theobald, Ludwigshafen: Wie ist die Unlöslichkeit des Maddrellschen Salzes verständlich, wenn seine Ketten nicht verknüpft sind? Vortr.: Wenn das Maddrellsche Salz kongruent löslich wäre, was nicht der Fall ist, dann müßten die unendlich vielfach negativ geladenen, unendlich langen Anionenketten $(\text{PO}_3)_x^{x-}$ als Ganzes aus dem Gitter abgelöst werden; die positiven Restladungen des Gitters verhindern das. W. Kern, Mainz: Ist in den Mischpolymeren mit Sicherheit keine statistische Verteilung der Phosphor- und Arsenat-Reste vorhanden? Hängt dies mit der verschiedenen Geschwindigkeit der Wasserabspaltung bei der Bildung zusammen? Vortr.: Aus den Mischpolymeren mit ganzhäufigem As : P-Atomverhältnis wurde der Phosphor-Anteil in Form von



zu jeweils über 98%, aus den Kristallen 1 As : 4 P zu 96% des Gesamtphosphors als P_4O_{13} -Ionen in reinstem Zustand präparativ isoliert. Statistische Verteilung kann also nicht vorliegen. Sie kann aber erwartet werden, wenn man bei der Herstellung der Mischpolymerisate nicht, wie wir es taten, von der Schmelze ausgeht und diese tempert, sondern durch Entwässerung der Ausgangskomponenten ohne über die Schmelze zu gehen gewinnen würde.

H. SPECKER, Münster/Westf.: *Plastisch-elastisches Verhalten des Systems Schwefel-Phosphor*.

Es wird versucht, die plastisch-elastischen Eigenschaften des μ -Schwefels zu stabilisieren. In der Literatur liegen bis jetzt nur Hinweise und rein qualitative Angaben vor.

Durch Zusatz von 1–6% Phosphor, der in den flüssigen Schwefel eingetragen wird, gelingt es, die Rekristallisation des Schwefels monatelang zu verhindern. Messungen mit dem Höppler-Konsistometer gestatten eine annähernd quantitative Auswertung dieser Eigenschaften. Aus den Kurven läßt sich weiterhin entnehmen, daß das System Schwefel-Phosphor in seinem plastisch-elastischen Verhalten als besonders einfaches anorganisches Modell für den hochelastischen und glasartigen Zustand anzusehen ist. Der so stabilisierte μ -Schwefel zeigt ähnliche Quellungserscheinungen wie natürlicher Kautschuk.

Bei der Auswertung der Meßergebnisse (E-Modul) wird auch das Molgewicht des μ -Schwefels diskutiert. Auf Widersprüche in der Literatur wird verwiesen.

H. HAHN und W. KLINGLER, Heidelberg: *Über die Kristallstrukturen des In_2S_3 und In_2Te_3* (vorgetr. von H. Hahn).

In_2S_3 -Präparate, die nach verschiedenen Methoden bei höheren Temperaturen hergestellt waren, haben eine Spinell-ähnliche Struktur $a = 10,724 \text{ \AA}$. Einige Interferenzen mit gemischten Indizes, die auch beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beobachtet worden sind und im Spinellgitter nicht auftreten dürfen, führen zu einer Überstruktur, die bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Bei der Berechnung der Intensitäten unter der Annahme eines Spinellgitters mit einem unvollständig besetzten Metallteilgitter erhält man die beste Übereinstimmung zwischen den visuell geschätzten und den berechneten Intensitäten, wenn die Leerstellen im Metallgitter, ähnlich wie beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in der 16-zähligen Lage (Oktaederlücken) oder statistisch auf beide Metall-Lagen (Tetraeder- und Oktaederlücken des Schwefelgitters) verteilt angenommen werden.

Vom In_2S_3 existiert noch eine weitere Modifikation, die man durch Ausfällen einer essigsaurigen Indium(III)-Salzlösung mit H_2S und anschließendes Trocknen möglichst unterhalb 100° erhält. Sie unterscheidet sich von der Hochtemperaturmodifikation, wenn man für diese das

¹⁶⁾ Vgl. E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. allgem. Chem. 258. 33 [1949].

Spinellgitter gelten läßt, nur dadurch, daß bei gleicher prozentualer Verteilung des Indiums auf die Tetraeder- und Oktaederlücken des Schwefelgitters die Verteilung eine ungeordnete ist, während bei der Hochtemperaturmodifikation die Verteilung nur auf die speziellen Lagen der Spinellstruktur erfolgt. Eine ähnliche Struktur hat das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Tieftemperaturmodifikation geht irreversibel oberhalb 300° in die Hochtemperaturform über. Sie ist hygroskopisch.

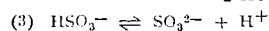
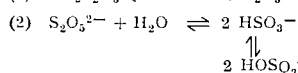
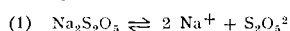
In_2Te_3 hat Zinkblendestruktur $a = 6.14_6 \text{ \AA}$ und setzt damit die Reihe der Chalkogenide des Galliums, die ebenfalls Zinkblendestruktur haben, fort.
Aussprache:

A. Simon, Dresden: Das im Lichtbogen hergestellte γ -Fe₂O₃ weist eine Dichte von $\sim 5,2$ auf, was einer idealen Ordnung im Gitter und der theoretischen Röntgengichte entspricht und mehr Molekeln in der Elementarzelle ergibt, als *Wagenknecht* vor kurzem bei normal hergestelltem γ -Fe₂O₃ diskutierte.

K. WALDMANN, Dresden: *Ramanspektroskopische Untersuchungen an Metabisulfiten im sauren und alkalischen Gebiet und über eine Isomerisation der Bisulfit-Ionen* (vorgetr. von A. Simon).

Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, alle Operationen vom Herstellen der wäßrigen Lösungen über das Füllen der Streurohre bis zu den maßanalytischen Gehaltsbestimmungen vor und nach der Belichtung unter völligem Ausschluß von Luft und im Wasser gelösten Sauerstoff vorzunehmen. Untersuchungen am Natrium- und Kaliumsalz zeigen, daß Kationen am Schwingungsvorgang nicht beteiligt sind. Aus Modellberechnungen ergibt sich, daß die S-S-Einfachbindung des S_2O_5^- -Ions bei ca. 439 cm^{-1} liegen müßte. An verdünnten und alkalisierten Lösungen wird der Beweis geführt, daß die wäßrigen Lösungen von Pyrosulfiten (Metabisulfiten) keine Ionen oder Molekeln mit S-S-Bindung enthalten. In diesen Lösungen befinden sich mehrere Ionenarten nebeneinander im Gleichgewicht. Auf Grund von p_H -Messungen wird nachgewiesen, daß es keine S_2O_5^- - oder HS_2O_5^- -Ionen sein können. Durch das Auftreten einer S-H-Frequenz und an Hand von Aufnahmen an alkalischen, sauren und verdünnten Pyrosulfid-Lösungen wird der Schluß abgeleitet, daß in der Lösung die beiden isomeren Bisulfid-Ionen HSO_3^- und O_2SOH^- neben kleinsten Mengen SO_3^{2-} vorhanden sind.

Die mit der Zeit nach dem Lösen von Pyrosulfiten auftretenden Intensitätsverschiebungen sind eine Isomerisations-Umlagerung, wobei das stabilere Ion dasjenige mit einer direkten S-H-Bindung ist. Die bisher nur an den Estern der schwefligen Säure experimentell nachgewiesene Tautomerie wird hier auch für die sauren Salze direkt sichtbar gemacht. Die Versuche lassen mit Sicherheit erkennen, daß in Pyrosulfit-Lösungen folgende Gleichgewichte bestehen:



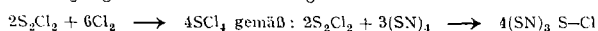
Aus den Untersuchungen der salzsauren Lösungen folgt, daß freie schweflige Säure sofort dehydratisiert und praktisch nur gelöstes SO_2 vorliegt. Die Neutralisation der Pyrosulfite durch Laugen verläuft langsam und betrifft zuerst nur das Ion O_2SOH^- , während sich HSO_3^- langsam in dieses umlagert.

Aussprache:

Aussprache: *H. H. Saenger*, Frankfurt a. M.-Höchst: Zur Herstellung von chemisch reiner H_3PO_4 kann man die bei Metallgefäßen auftretenden Verunreinigungen durch Verwendung von Graphit vermeiden. *Vortr.:* Für die Ramanspektren-Untersuchungen ist die in Graphit-Gefäßen hergestellte H_3PO_4 nicht genügend rein. *H. G. Grimm*, Gießen: Gilt nicht allgemein, daß man erst von Säuren sprechen darf, wenn die homöopolaren Molekeln wasserfreier Stoffe, wie H_2SO_4 , Eissig usw. mit Wassermolekeln zusammengebracht werden und HO^+ -Ionen gebildet werden. Oder ist diese Formulierung zu allgemein? *Vortr.:* Bei wasserfreien „Säuren“ liegen im allgem. Pseudoformen vor und die Aciformen sind Ausnahmen. *H. Remy*, Hamburg: Man kennt heute so zahlreiche Salze, denen, wie es bei den Pyrosulfiten der Fall ist, keine analog zusammengesetzten Säuren entsprechen, daß man von dem Gebrauch abgehen sollte, solche Salze von „hypothetischen Säuren“ abzuleiten. Salze und wasserfreie Säuren haben im allgem. ganz verschiedene Konstruktion. Es liegt gar kein Grund vor für die Annahme, daß jedem Salz eigentlich auch eine Säure entsprechen müßte. Man sollte nicht sagen: „Dieses Salz leitet sich von einer hypothetischen Säure ab“, sondern: „Eine diesem Salz entsprechende Säure existiert nicht“. *Vortr.:* Ich bestätige dies und erweitere es dahin, daß im festen Zustand (z. B. bei der HNO_3) Aciformen auftreten und möglich sind und bei den Säuren des Phosphors ja auch wasserfrei durch H-Brücken gewissermaßen Aciformen vorliegen.

A. MEUWSEN, Erlangen: *Hydrolysenprodukte des (3)-Thionitrososul/onium-chlorids* $(\text{SN})_3\text{SCL}$.

Die Ausgangssubstanz wird analog zu:



gewonnen. Es sind gelbe Krystalle, die bei Einwirkung starker Lauge vornehmlich Thiosulfat und Sulfid liefern. Führt man hingegen die Hydrolyse im schwachsauren Gebiet mit eiskalter Acetat-Lösung durch, so gelingt es ein rotstichig-schwarzes Pulver von einheitlichem Aussehen, dessen Zusammensetzung der Formel $(\text{SN})_4\text{S}\cdot\text{OH}$ entspricht, zu fassen. In den üblichen Solventien unlöslich, tritt auch im Hochvakuum verwahrt, schon nach 1-2 Tagen Zersetzung unter Abspaltung von $(\text{SN})_4$ ein.

Die hierbei entstehende Verbindung gewinnt man direkt, wenn man die Hydrolyse nicht unter starker Kühlung, sondern bei gewöhnlicher

Temperatur mit wäßriger Acetat-Lösung bewirkt. Hier bildet sich ein blauschwarzer, ebenso in den üblichen Medien unlöslicher, wahrscheinlich dimerer Körper, nämlich $[(\text{SN})_2\text{S}\cdot\text{OH}]_2$. Er ist beständiger als die um 1 SN reichere Verbindung und liefert beim Verseifen mit starkem Alkali Thiosulfit und Sulfid in einem Verhältnis, das ihn als SN-Derivat der in Form ihres Natriumsalzes bekannten Disulfinsäure $\text{HO}\cdot\text{OS}\cdot\text{SO}\cdot\text{OH}$ kennzeichnet.

A. KUTZELNIGG, Solingen: *Eine Farbreaktion zum Nachweis des Hydrogensulfid-Ions.*

Hydrosulfid-Ion enthaltende wässrige Lösungen (p_{H} -Wert 9–10) geben auf Zusatz einer Lösung von α -Nitroso- β -naphthol in Methanol oder Aceton, (z. B. hundertstelmolar), eine intensive Blaugrünfärbung, die für dieses Ion kennzeichnend ist und zu seinem Nachweis dienen kann. Als Grenzkonzentration wurden 4 mg HS/l festgestellt, so daß in 10 cm³ noch 20 γ nachweisbar sind. Die Färbung bleicht rasch aus und geht bei Luftzutritt nach einiger Zeit in Braun über.

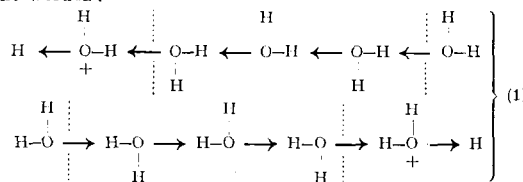
Unter Verwendung von α -Nitroso- β -naphthol als Indikator läßt sich Natriumsulfid mit verdünnter Schwefelsäure titrieren.

L. WOLF, Leipzig: 1899–1949, 50 Jahre Hydroxonium-Ion. (Einige Bemerkungen zur Theorie der Säuren).

Vortr. knüpft an die Untersuchung von *J. N. Collie* und *Th. Tickle*¹⁷⁾ über die Salze des Dimethylpyrons und die 4-Wertigkeit des Sauerstoffs an, in welcher 1899 die Auffassung eines dissoziierbaren Anteils des Wassers, in Analogie zum Ammoniumhydroxyd NH_4OH , als Hydroxoniumhydroxyd bzw. Oxoniumhydroxyd OH_3OH zum ersten Mal ausgesprochen wurde.

Die heutigen Vorstellungen über das Verhalten von Protonen in einem solch sauerstoff-reichen System, wie Wasser („Protonenwasser“) werden auf Grund der Resonanzbindung des Wasserstoffs sowie der Theorien von Bernard und Fowler¹⁸⁾ und Darmonis und Sutra¹⁹⁾ erörtert, wonach die Existenz konkreter, stabiler und selbständiger Wanderung fähiger OH_3^+ -Ionen nicht aufrecht erhalten werden kann. Die Existenzmöglichkeit von OH_3^+ im Sinne einer Lokalisierung im Gitter, im festen kristallisierten Zustand, wird diskutiert.

Die Verhältnisse im Wasser bzw. Protonenwasser können veranschaulicht werden:



womit die von Aktivierungsfaktoren abhängige, in gewissem Sinne vagabundierende Resonanz über eine „mittlere freie Weglänge“, d. h. über eine gewisse Anzahl von „Molekeln“ (entsprechend der fluktuierenden Nahordnung im cybotaktischen Verband) zum Ausdruck gebracht werden soll.

In (1) tritt $-H^+ \leftarrow [HO \leftarrow H-OH]$ zum Vorschein, wobei mit $-H^+ \leftarrow$ das in „Hydroxoniumresonanz“ befindliche Proton angedeutet ist. Die Schreibweise $H[HO \leftarrow H-OH]$ bzw. $H[HO \cdots H \cdots OH]$ vermittelt das Wasser als einfachste Hydroxo-Stammsäure; im Sinne von (1) ist sowohl $-H^+ \leftarrow$ als auch $[HO \leftarrow H-OH]^-$ zur Reaktion mit Metallen befähigt, ein Hinweis auf den Bildungsmechanismus der Hydroxosäuren wird gegeben.

Es ist für das Verständnis experimenteller Sachverhalte bei Reaktionen in saurem Milieu nützlich, eine experimentelle Tatsache im Lichte aller Säuretheorien zu diskutieren, besonders im Hinblick auf die Konstitutionsaufklärung scheinbar ungewöhnlicher Verbindungen bzw. hinsichtlich der Voraussage von Verbindungen. Jede der üblicherweise herangezogenen Theorien, die sog. Solvent-System-Theorie, welche, als „Säure-Solvens-Theorie“ verallgemeinert, einen weiten Gültigkeitsbereich besitzt, ferner die Protonen-Austausch-Theorie *Brönstedts* und die Elektronentheorie der Säuren, vermag gewissermaßen einen wesentlichen Charakterzug einer Verbindung zu enthüllen.

Der Brönstedtsche Ansatz: $S = B + H^+$ wird dahin verallgemeinert, daß die Säure S und die korrespondierende Base B (unabhängig von einer etwa möglichen Protonenabspaltung) durch ihren Ladungsunterschied definiert werden: $S + e = B$ bzw. $S + e_2 = B$, (e = Elektron, e_2 = Elektronenpaar).

Neben der unmittelbaren Äquivalenz von Säure-Basen-Systemen mit Redox-Systemen ergibt sich dann ein direkter Zugang zur Elektronentheorie der Säuren ohne neue Begriffsbestimmung. Desgleichen können danach auch in der Elektronentheorie der Säuren Säure und Base korrespondierend definiert werden. An Beispielen werden Verbindungen bzw. Ionen in ihrer Eigenschaft als virtuelle Säuren oder virtuelle Basen bzw. in ihrer amphoteren Natur aufgezeigt.

¹⁷⁾ J. Chem. Soc. [London], 75, 710 [1899].

18) Journ. Chem. Physics 1, 115 [1933].

¹⁰⁾ C. R. hebdom. Séances, Acad. Sci. 222, 1286 [1946].

W. HARRIES, München: *Hochvakuumverfahren in Wissenschaft und Technik*.

In der Zukunft wird neben der rotierenden Ölpumpe mit Gasballast-einrichtung, der Öl-Diff.- und -Dampfstrahl-Pumpe mit Silikonölen auch der Dampfstrahlsauger im begrenzten, aber für die chemische Technik wichtigen Bereich von 10 ... 1 Torr wegen seiner großen Saugleistung (trotz seines schlechteren Wirkungsgrades bei niedrigeren Dampfkosten) von Bedeutung werden. Einwandfrei dichte Vakuumventile, reichlich bemessene Vakuumleitungen²⁰ und registrierende oder regelnde Vakuummesser werden zur unentbehrlichen Voraussetzung der Vakuumanlagen gehören. Einwandfreie Dichtigkeit aller Bauelemente läßt sich durch Prüfung mit dem auf der Grundlage des Massenspektrographen arbeitenden Lecksueher gewährleisten²¹). In manchen Fällen ist neben der Diff.- oder Strahl-Pumpe mit geeigneter Vorpumpe eine gesonderte Grobpumpe erforderlich, in anderen die Hintereinanderschaltung zweier rotierender Pumpen mit dazwischen geschaltetem Abscheider.

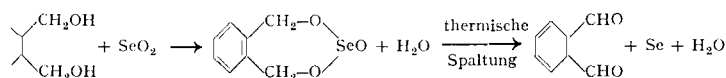
Bei den Hochvakuum-Destillations-Verfahren erscheint von besonderem Interesse eine neue rotierende Kolonne, die bei derartigen Verfahren bisher unerreichte Trennschärfe gewährleistet, freilich bei entsprechend vermindertem Durchsatz, und das Verfahren der Freiweg-Destillation, das bei höheren Drucken und demnach mit höheren Durchsätzen arbeitet als die Molekular-Destillation, aber ebenso wie diese gestattet, die verdampfenden Molekel restlos den Kondensationsflächen zuzuführen. Ebenso erscheinen die Fortschritte der Hochvakuumtechnik von größter Bedeutung für die Vakuumdestillation und Vakuum-eindampfung, für die Gefriertrocknung, für die Imprägniertechnik und für das Gebiet der Metallurgie, hier nicht nur für die Raffination (Vakuum-schmelzen), sondern auch für die Darstellung reiner Metalle (z. B. Reduktion von MgO zu Mg mit Hilfe von FeSi₃).

H. FÜRST, Magdeburg: *Picolinsäureester höherer Alkohole und ihre kationaktiven Derivate*.

Im Rahmen systematischer Versuche zur Gewinnung von fungiziden und bakteriziden organisch-chemischen Stoffen wurden in der Gruppe der kationaktiven quaternären Ammonverbindungen mit I. Jelezaroff zusammen die Picolinsäureester höherer Alkohole mit Kettenlängen C₆ bis C₁₆ dargestellt und untersucht. Die Gewinnung der Ester erfolgt am günstigsten durch Umsetzen des Silbersalzes der Säure mit n-Alkyljodid. Daneben ist noch die Englersche Methode mit Salzsäure als Katalysator bei 150 bis 190° für die direkte Veresterung brauchbar. Veresterung mit konzentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel schlug ebenso fehl wie die Umsetzung der Picolinsäure mit getrocknetem Silberoxyd und höherem Alkyljodid. Die Ester wurden mit Toluolsulfonsäure-methylester bzw. Dimethylsulfat in die quaternären Ammonverbindungen übergeführt. Die höheren N-Methyl-(pyridinium-2-carbonsäureester)-toluolsulfonate sind gut krystallisierende Substanzen gelblicher Farbe, die entsprechenden Methosulfate dickflüssige bis zähe rotbraune Massen. Ihre wäßrigen Lösungen reagieren leicht sauer, sie besitzen in den höheren Gliedern hohes Schaum- und Netzvermögen und sind gegen Mikroorganismen wirksam. Als Testobjekt diente *Staph. aureus* (Stamm Dr. Popp, Medizinaluntersuchungs-Amt Braunschweig). Es zeigte sich, daß die bakterizide Wirksamkeit der Lösungen der Toluolsulfonate und die Oberflächenaktivität gleichlaufend mit der Länge des hydrophoben Restes der Molekel zunehmen.

F. WEYGAND, Heidelberg: *Neue Synthesen von aromatischen o-Dialdehyden und Polyoxychinonen*.

Die früher aufgefunden Synthese von 2,3-Dioxy-naphthochinon-1,4 aus o-Phthalaldehyd und Glyoxal²²) konnte auch auf heterocyclische o-Dialdehyde²³) und substituierte o-Phthalaldehyde²⁴) ausgedehnt werden. Die schwierige Zugänglichkeit von aromatischen o-Dialdehyden schien jedoch derartigen Synthesen eine Grenze zu setzen. Durch folgendes Verfahren, erläutert an der Überführung von o-Xylylenglykol in o-Phthalaldehyd, sind jedoch neue Möglichkeiten gegeben.



Aus o-Xylylenglykol und SeO₂ bildet sich beim Zusammenschmelzen der cyclische Selenigsäureester, der krystallisiert erhalten wird und im Vacuum unzersetzt sublimiert. Bei 195° schmilzt er unter Zersetzung, wobei er in o-Phthalaldehyd, Se und H₂O gespalten wird. Bei der präparativ bei 200 bis 300 mm Druck durchgeführten thermischen Spaltung werden 60 bis 70% o-Phthalaldehyd direkt krystallin erhalten. Diese neue Synthese gewinnt besonders dadurch an Interesse, daß die erforderlichen Dialkohole aus den Dicarbonsäureestern, den Phthaliden oder den Anhydriden durch Reduktion mit LiAlH₄ in hervorragender Ausbeute

erhältlich sind. Auf die angegebene Weise wurden u. a. dargestellt: Das 2,3-Dioxyanthracenchinon-1-4 aus Naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid; das 2,3-Dioxy-6,7-dimethoxy-naphthochinon-1,4 aus 4,5-Dimethoxyphthalid; das 2,3-Dioxy-5,6,7-trimethoxy-naphthochinon-1,4 aus 3,4,5-Trimethoxy-phthalid; das 2,3-Dioxy-5,6,8-trimethoxy-7-methylnaphthochinon-1,4 aus 4-Methyl-3,5,6-trimethoxy-o-phthalalkohol.

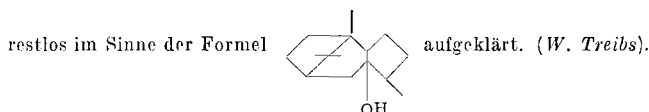
Aussprache:

K. Gählelein, München: Konnte an den Triazolbenzo(chinon)-aldehyden ein auffälliges physiologisches Verhalten, z. B. auf der Zunge oder Niesreiz, beobachtet werden? Vortr.: Nein. O. Großkinsky, Dortmund: Ist die katalytische Reduktion versucht worden, um die o-Dicarbonsäureester in die entspr. Alkohole überzuführen. Vortr.: Nein. Großkinsky: Die Reduktion gelingt bequem mit Katalysatoren mit H₂ unter Druck bei etwa 200°.

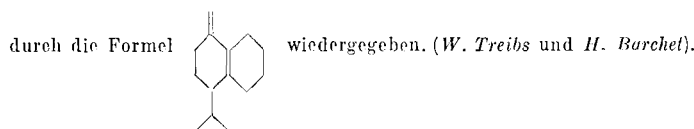
WILHELM TREIBS, Leipzig: *Über triacyclische Azulene und Azulen-Bildner*²⁵).

Der Vergleich der UV-Absorptionsspektren der beiden triacyclischen Azulene 1,2-Benzazulene und 1,8-Trimethylenazulene sowie ihrer Monocarbonsäure-ester zeigte, daß ein dem Azulen-System ankondensierter und damit in seine Mesomerie einbezogener Benzolring den optischen Charakter grundlegend ändert. (W. Treibs und H. Froitzheim).

Der natürliche, triacyclische Sesquiterpenalkohol Patchoulol C₁₅H₂₆O wurde als Guajazulen-Bildner festgestellt. Sein chemischer Bau wurde



Das natürliche Guajazulen-bildende Sesquiterpen Aromadendren konnte in 5 verschiedene Azulene übergeführt werden. Die zahlreichen Abwandlungen des Aromadendrens und die UV-Spektren der Azulene werden im Gegensatz zur bisherigen Konstitutionserklärung erschöpfend



Aussprache:

R. Pummerer, Erlangen: Mit welchen Dehydrierungsmitteln und bei welchen Temperaturen sind die Dehydrierungen durchgeführt worden, bei denen der Dreiring verschwindet? Vortr.: Bei 250–410°, meist mit Selen. M. Lipp, Aachen: In den drei aus Patchoulol erhältlichen „Azulenen“ widerspricht die Lage der Doppelbindungen in keinem Fall der Bredtschen Regel, da diese nur besagt, daß an den Brückenkohlenstoffatomen, also an den C-Atomen, an denen die Mesomethylen-Gruppen am Ring angeheftet ist, keine Doppelbindung auftreten kann.

R. TSCHESCHE und H. B. KOENIG, Hamburg: *Trennung pflanzlicher Herzgifte mit einer neuen Anordnung der Gegenstromverteilung* (vorgelegt von H. B. Koenig).

Für die Trennung pflanzlicher Herzgifte schien das von Craig entwickelte Verfahren der Gegenstromverteilung²⁶) aussichtsreich, wenn auch seine Apparatur für die Reindarstellung größerer Substanzmengen wenig geeignet ist. Dafür stand bisher nur die ältere Jantzensche Verteilungsbatterie (bzw. Walzentrennsäule) zur Verfügung. Sie ist jedoch für die Bewältigung von chloroform-haltigen Phasengemischen wegen der Gummischlauchverbindungen ungeeignet. Außerdem ist man durch das einmal gewählte Schenkellängenverhältnis bei den Jantzenschen U-Röhren an ein bestimmtes Volumenverhältnis schwerer zu leichter Phase gebunden. Die Verteilungsbatterie, wie sie von Koenig in Abwandlung der Jantzenschen Apparatur²⁷) entwickelt wurde, vermeidet diese Schwierigkeiten dadurch, daß sie aus einem geschlossenen Glasrohrsystem besteht und die Verteilungskammern nicht U-Röhre, sondern der Form nach Teile (ca. 1/3) eines Kreises sind. Gegenüber der Craigschen Verteilungsmaschine hat sie ein wesentlich größeres Kammervolumen und den Vorteil des Fehlens jeglicher Korrosionsmöglichkeit. Dafür bedarf sie bei der Bedienung einer etwas größeren Aufmerksamkeit und die Zahl der Kammern dürfte auf etwa 25–30 maximal beschränkt sein. Ferner stellt sich ihre Herstellung relativ billig und sie kann von jedem geschickteren Glasbläser leicht angefertigt werden.

Im wesentlichen besteht die Apparatur aus einer Glasrohrspirale, welche liegend und um die horizontale Achse drehbar angeordnet ist. Jede einzelne Windung dieser Spirale besteht zu ca. 1/3 aus weitem und zu etwa 2/3 aus Kapillarrohr. Der weite Teil ist dann jeweils Verteilungskammer und der enge Verbindungsstück. Die Kapillarrohrteile befinden sich alle auf derselben Seite der Spirale. Durch Drehung um die horizontale Achse gelingt es in derselben Weise wie in der Craigschen Anordnung durch Drehung des oberen Zylinders die leichte Phase in die jeweils nächste Kammer zu überführen. Am Beispiel eines Glykosidgemisches aus *Convallaria majalis* (Maiglöckchen) wird die Brauchbarkeit der neuen Apparatur gezeigt.

²⁰) Vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 139 [1949].

²¹) Vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 55 [1949].

²²) Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 625 [1942].

²³) Ebenda, 76, 818 [1943].

²⁴) Ebenda, 80, 391 [1947].

²⁵) Vgl. H. Arnold, „Die Azulene“, diese Ztschr. 56, 7 [1943].

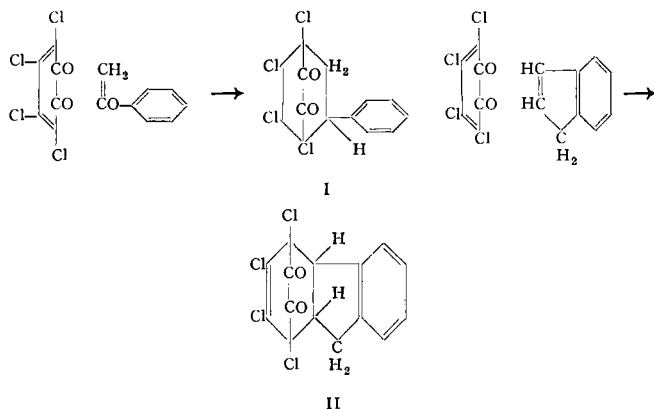
²⁶) Vgl. Chem.-Ing.-Technik. 21, 259 [1949].

²⁷) Vgl. Jantzen: Dechema-Monographie 28, Berlin 1932.

L. HORNER, Frankfurt a. M.: Modellreaktionen zur Bildung natürlicher Pigmente.

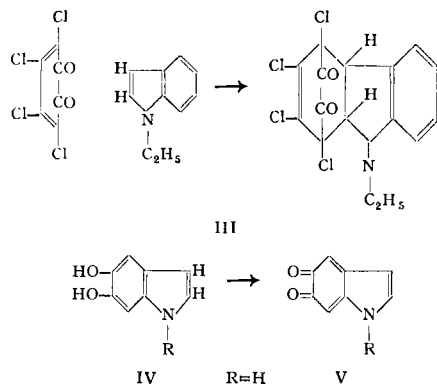
o-Chinone spielen in der Natur z. B. als Abbauprodukte des Tyrosins eine Rolle. Sie werden als Vorstufe der Melanin-Bildung aufgefaßt. Über die chemischen Umwandlungen der o-Chinone zu den Pigmenten ist so gut wie nichts bekannt.

Beim Studium stabiler o-Chinone wurde festgestellt, daß z. B. das Tetrachlor-o-Chinon mit Styrol und Inden definierte Umsetzungsprodukte (I. u. II) liefert, die durch Ablauf einer Diensynthese zustande gekommen sind:



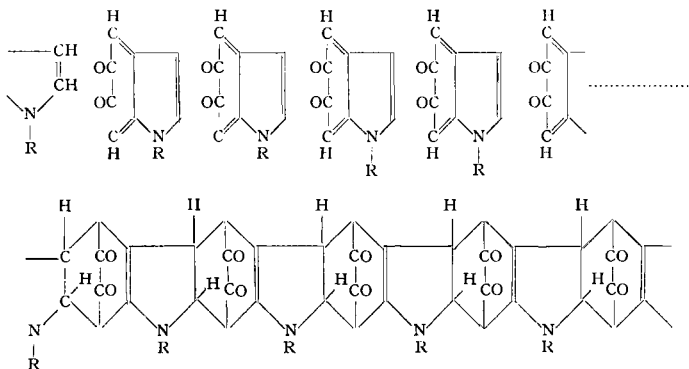
Dieser Reaktionsverlauf ist durch die Isolierung einer Reihe von Abbauprodukten eindeutig gesichert.

Auch N-äthylindol gibt mit Tetrachlor-o-Chinon ein stabiles Addukt, dem wir die Formel III zuerteilen.



Es ist die Annahme naheliegend, daß die Melaninbildung einem ähnlichen Reaktionsmechanismus gehorcht.

5,6-Dioxyindol IV wurde von Oxford und Raper als Zwischenglied des Tyrosin-Abbaus gesichert. IV dürfte unter Dehydrierung leicht in das o-Chinon V übergehen, das in seiner Molekel über zwei aktive Bereiche verfügt, die im Sinne einer Diensynthese zu höhermolekularen Produkten reagieren könnten.



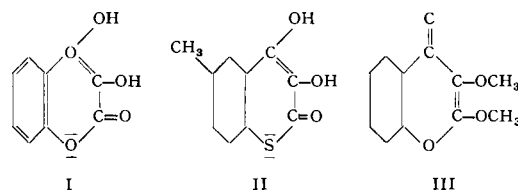
Die oxydativen Veränderungen von Adrenalin über die labile Stufe des Adrenochroms V ($\text{R} = \text{CH}_3$) könnte einen analogen Verlauf nehmen.

Aussprache:

R. Huisgen, Weilheim/Obb.: Die beschriebenen Umsetzungen sind als Diensynthese anomal. Das Dien o-Chinon addiert nicht typisch philodien, Partner wie Maleinsäureanhydrid, sondern Butadien, Styrol, Cyclopentadien, Indol. Von letzterem sind bislang nur Reaktionen nach dem Schema der substituierenden Addition bekannt geworden. Reagiert das o-Chinon mit Acetylenester? Würden sich die Umsetzungen auch deuten lassen, wenn man eine 1,2-Addition an das o-Chinon als dienophile Komponente annimmt? Vortr.: Das o-Chinon reagiert nicht mit Acetylendicarbonsäureester, wohl aber mit Phenylacetylen. Die Konstitution der Dienaddukte sind mit der Annahme einer 1,2-Addition von Styrol oder Inden an o-Chinon unvereinbar. Durch die schrittweise Umformung der Primärprodukte in Fluorenonderivate ist das Additionsprinzip eindeutig gesichert.

F. ARNDT, Istanbul: En-diole und Cumarin-chromon-Tautomerie. (Versuche Dr. Loewe, Ün, Ayce).

Cumarin-diol, d. h. 3,4-Dioxy-cumarin (I), am besten über reines 3-Amino-4-oxy-cumarin erhalten, ist ein typisches En-diol: Titration ist mit Jod wie bei Ascorbinsäure möglich, Titration mit Tillmans-Reagens nur in Alkohol, dann entsprechend wie bei Ascorbinsäure. Mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol entsteht eine tiefblaue Farbe, die nach 1–3 sek. infolge Redox-Reaktion verschwindet; bei Ascorbinsäure und Reduktion verschwindet die Farbe schon im Bruchteil einer sek., bei dem Thia-cumarindiol II (Arndt, Eistert 1928) bleibt sie viel länger bestehen. Dieser Unterschied wird durch den quasiaromatischen Zustand der Cumarin-Ringe erklärt. Dieser wird durch Oxydation zerstört, setzt daher der Oxydation einen Widerstand entgegen. Der quasi-aromatische Zustand ist bei Ringschwefel ausgesprochener als bei Ringsauerstoff.

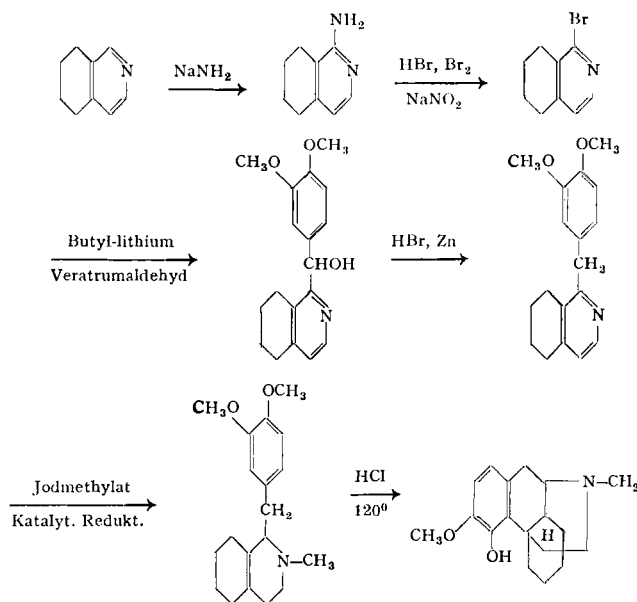


Während II mit Diazomethan sowohl als Thia-cumarindiol wie als Thia-chromondiol reagiert, wurden aus I nur Derivate des Chromondiole erhalten; schließlich III. Trotzdem wird an der Cumarin-Formel I für den festen Stoff festgehalten. Es soll untersucht werden, ob der Unterschied bei II am Ringschwefel oder an der Methyl-Gruppe des Benzolkernes liegt. Auch 4-Oxycumarin reagiert teilweise als 2-Oxy-chromon. Die Unterscheidung und Trennung der methoxylierten Chromone und Cumarine ist auf Grund der basischen Eigenschaften der ersteren möglich.

R. GREWE, Kiel: Totalsynthesen in der Morphin-Reihe²⁸).

Die vor 25 Jahren durch Robinson aufgestellte Morphin-Formel ist durch die Arbeiten von C. Schöpf weitgehend gesichert. Es fehlt aber immer noch der absolute Beweis durch Synthese eines charakteristischen Morphin-Derivates. Durch geeignete Anwendung der Morphin-Synthese²⁹) wird nunmehr diese Lücke geschlossen. Ein im aromatischen Ring entsprechend substituiertes 1-Benzyl-oktahydro-isochinolin-Derivat gibt bei der Cyclisierung 3-Methoxy-4-oxy-N-methylmorphinan, welches in die optischen Antipoden spaltbar ist. Die rechtsdrehende Form ist mit d-Tetrahydro-desoxycodein identisch, die linksdrehende Form stellt ein Reduktionsprodukt des Sinomenins dar.

In der folgenden Formelreihe sind die einzelnen Schritte der Synthese wiedergegeben:



Die freiwillig sowohl strukturell wie auch sterisch im richtigen Sinne verlaufende Synthese spricht dafür, daß der Morphinan-Ringschluß auch bei der Entstehung des Morphin-Gerüsts in der Pflanze eine wesentliche Rolle spielt.

Aussprache:

W. Treibs, Miltitz-Leipzig: Wie wurde die partielle Entmethylierung mit Ringschluß durch HCl vorgenommen? Vortr.: Durch Lösen in konzentrierter wäßriger Salzsäure und mehrstündiges Erhitzen der Lösung auf 120° unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs.

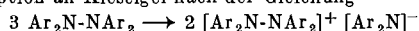
²⁸) Erscheint ausführlich in Liebigs Ann. Chem.

²⁹) R. Grewe u. A. Mondon, Chem. Ber. 81, 279 [1948].

Vgl. auch diese Ztschr. 69, 194 [1947].

E. WEITZ, Gießen: Über den anionischen Charakter der Amino-Gruppe. (Nach Versuchen von Hselotte Braun).

Verbindungen, die eine (alkyl- oder aryl-substituierte) Amino-Gruppe enthalten, die mit einem zum Übergang in den kationischen Zustand fähigen Atom oder Radikal verbunden ist, werden heteropolar bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen, sowie bei der Bindung an AlCl_3 (durch Entstehung des komplexen Anions $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NR}_2$). Beispiele: Die Triarylmethylamine bzw. Triarylmethyl-diarylamide $\text{Ar}_3\text{C} \cdot \text{NR}_2$, die mit der Farbe des Triarylmethyl-Kations adsorbiert oder an AlCl_3 gebunden werden. In Einzelfällen sind solche heteropolare Amido-Verbindungen überhaupt nur im adsorbierten Zustand bzw. als Komplexverbindungen mit AlCl_3 existenzfähig, z. B. das aus Tetraarylhydrazin bei der Adsorption an Kieselgel nach der Gleichung

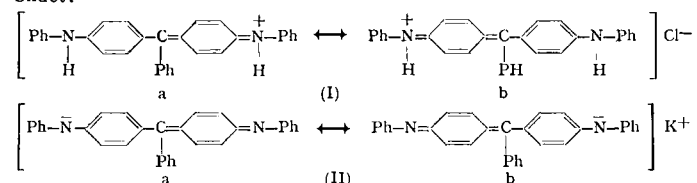


entstehende Tetraarylhydrazinium-amid oder das mit AlCl_3 sich bildende komplexe Amid $[\text{Ar}_2\text{N} \cdot \text{NR}_2]^+ [\text{AlCl}_3 \cdot \text{Ar}_2\text{N}]^-$, sowie die Triarylammonium-amide $[\text{Ar}_3\text{N}]^+ [\text{Ar}_2\text{N}]^-$ bzw. $[\text{Ar}_3\text{N}]^+ [\text{AlCl}_3 \cdot \text{Ar}_2\text{N}]^-$, die unter den gleichen Bedingungen aus Gemischen von Triarylaminen und Tetraarylhydrazinen entstehen.

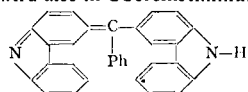
Verbindungen, die eine Arylimido- und eine Arylamido-Gruppe, getrennt durch eine ungerade Anzahl von Methin-Gruppen (oder N-Atomen) enthalten, z. B. die Verbindung $\text{ArN}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{NAr}$, geben in ionisierend wirkenden, hydroxyl-freien Medien, z. B. Pyridin, mit NaNH_2 unter Ersatz von H gegen Na Farbsalze mit anionischen Amido-Gruppen; Diimide mit gerader Anzahl von Methin-Gruppen zwischen den beiden Imid-Resten, z. B. das p-Benzochinon-dianil, geben unter Addition von 1 At. Na tiefgefärbte merichinoide (der Zusammensetzung nach radikal-artige) Salze. In den beiden Fällen tragen 2 Amido-Reste eine (oszillierende) negative Ladung, hier ist daher das Anion der farbige Bestandteil der Salze.

Aussprache:

B. Eisterl, Ludwigshafen: Tolbert und Branch³⁰⁾ haben einige Fälle von „vinlylen-homologen Amidinen“ untersucht, die sogar in acetonischer bzw. alkoholischer Lösung mit Alkalihydroxyd intensiv-farbige, mesomere „Amidinate“ bilden. Hierzu gehört u. a. das Viridingrün (I) das mit alkoholischer Kalilauge ein ebenfalls grünes „Amidinat“ (II) ($\lambda_{\text{max}} = 704 \text{ m}\mu$) bildet:



Ein weiteres Beispiel ist das Di-carbazyl-phenylmethan-Derivat (III), das als freie Base bei 496 $\text{m}\mu$ absorbiert und rot ist, in saurer Lösung bei 601 $\text{m}\mu$ (blaugrün) und in acetonischer Alkalilauge bei 727 $\text{m}\mu$ (gelbgrün). Die längstwellige Bande wird also in Übereinstimmung mit den Erfahrungen



des Vortr. im „Amidinat“ weiter nach rot verschoben als im „Amidonium-Salz“. Daß das „Amidinat“ hier nur gelbgrün erscheint, liegt am Auftreten einer zweiten Bande bei 430 $\text{m}\mu$. Auf jeden Fall absorbieren sowohl „Amidonium-Salz“ wie auch „Amidinat“ bei längeren Wellen als das freie „Amidin“ (III). Es sei auch auf die Versuche von G. Schwarzenbach³¹⁾ über die Änderung der Absorption farbiger Systeme beim Durchlaufen der pH -Skala hingewiesen. W. Treibs, Miltitz-Leipzig: Wandern die farbigen Ionen in Lösung mit dem elektrischen Strom? Vortr.: Das ist bestimmt zu erwarten; untersucht ist es aber noch nicht. F. Suckfüll, Leverkusen: Amino-azo-körper, insbes. Amino-poly-azokörper zeigen, auf Substraten mit Papier oder Baumwolle, häufiger tiefere Farbe als in wässriger Lösung. Dieser Effekt ist wohl auch auf eine Polarisation unter dem Einfluß der geladenen Oberfläche zurückzuführen, insbes. dann, wenn ein längeres konjugiertes System die Ausbildung polarer Formen begünstigt. Vortr.: Ja, es handelt sich hier offenbar um dieselbe Erscheinung, wie sie sich in viel ausgesprochenerem Maße bei der Adsorption an scharf getrockneten anorganischen Sorbentien zeigt und über die ich vor einigen Jahren zusammen mit Fr. Schmidt und J. Singer³²⁾ berichtet habe.

H. FERNHOLZ, Heidelberg: Zur Konstitution des Colchicins³³⁾.

Durch Untersuchungen von J. W. Cook ist möglicherweise der Ring B des Colchicins ein Siebenring. Um festzustellen, ob die von Windaus angenommene C-Methyl-Gruppe nachweisbar ist, haben wir C-Methyl-Bestimmungen herangezogen. Im Colchicin und einer Reihe seiner Derivate läßt sich mit Hilfe der Kuhn-Rothschen-Bestimmungsmethode kein C-Methyl nachweisen.

Colchicin wird unter dem katalytischen Einfluß von Natriummethylat quantitativ in einen isomeren Carbonsäuremethylester umgelagert, wobei der Ring C in den aromatischen Bindungszustand übergeht. Die freie Säure wurde zum Amin abgebaut und dieses in das Phenol verwandelt. Dieses Abbauprodukt erwies sich als identisch mit dem N-Acetylcolchicinol von Windaus. Dieses Ergebnis schließt die Windaus'sche Formulierung des Ringes C aus, da man nach ihr zu einem isomeren Produkt hätte kommen müssen. Durch eine Modifizierung der von Dewar vorgeschlagenen Formel lassen sich diese Ergebnisse deuten³⁴⁾.

³⁰⁾ J. Amer. Chem. Soc. 68, 315 [1946].

³¹⁾ Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 47, 40 [1941].

³²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 2099 [1939]; Z. Elektrochem. 47, 65 [1941].

³³⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 218 [1947].

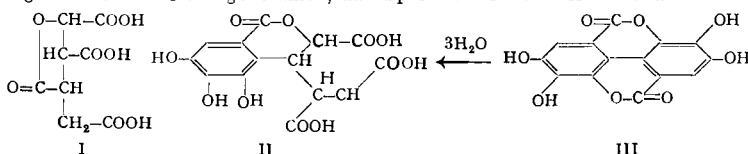
³⁴⁾ Demnächst ausführlich an anderer Stelle.

Aussprache:

R. Tschesche, Hamburg: Es wird darauf hingewiesen, daß in der Stipitinsäure aus *Penicillium stipitatum* und in den Thujaplicinen α, β, γ aus dem Kernholz von Fichten Stoffe vorliegen, die in der Konstitution weitgehend dem Ring C des Colchicins entsprechen. Diese Stoffe wirken als Antibiotika und die Thujaplicine sind die Ursache der Fäulnisbeständigkeit dieser Hölzer.

O. TH. SCHMIDT, Heidelberg: Über die Gerbstoffe der Myrobalanen.

Unter den Gerbstoffen der Myrobalanen ist die kristallisierte Chebulinsäure lange bekannt. Sie besteht aus 1 Mol Glucose, 3 Molen Gallussäure und aus 1 Mol einer sauerstoff-reichen „Spaltsäure“ $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{11}$ (frühere Autoren: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$). Einzelheiten über die Konstitution der Chebulinsäure fehlen. — Es wurde ein zweiter kristallisierte Gerbstoff in den Myrobalanen gefunden. Er besteht aus 1 Mol Glucose, 1 Mol Gallussäure, 1 Mol Ellagsäure und ebenfalls 1 Mol der „Spaltsäure“. Es ist der erste, kristallisiert erhaltene, definierte Ellagen-gerbstoff. — Der Spaltsäure kommt als neuartigem Baustein dieser Naturstoffklasse erhöhtes Interesse zu; ihre Aufklärung ist die Voraussetzung zur weiteren Bearbeitung der beiden kristallisierten Gerbstoffe. Bisher hat sich ergeben, daß sie das Monolacton einer Tetraoxy-tetracarbonsäure ist. Sie enthält einen Gallussäure-Rest, der bei der Oxidation mit Permanganat abgebaut wird und das Lacton einer Butanol-tetracarbonsäure ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8$) hinterläßt. Für dieses Lacton wird die Formel I und damit für die Spaltsäure die Formel II wahrscheinlich gemacht. Es wird angenommen, daß Spaltsäure in der Pflanze dadurch



entsteht, daß Ellagsäure ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8$, Formel III) zwischen zwei Hydroxyl-Gruppen eines Kernes aufgespalten und daß anschließend ein Lacton-Ring geöffnet wird.

Donnerstag Nachmittag

R. SCHRADER, Dresden: Studien an ferromagnetischen Eisenoxiden als Tonträger des Magnetophonbandes.

Magnetophonbänder bestehen aus Acetylcellulose, auf die in 15 μ Dicke γ -Eisenoxyd bzw. Magnetit als Träger des Tones aufgegossen wird.

Die beiden wichtigsten Kenngrößen der Magnetophonbänder sind die Dynamik und der Kopiereffekt. Unter der Dynamik versteht man den maximalen Lautstärkeumfang. Der Kopiereffekt ist die Erscheinung, daß ein auf dem aufgewickelten Band aufgezeichneter Ton die darunter und darüber liegenden Bandstücke kopiert, was sich beim Abhören als Vor- und Nachecho auswirkt.

Die Herstellung der Oxyde erfolgte bisher rein empirisch.

Die chemische Analyse von etwa 15 γ -Eisenoxiden ergab, daß die Summe des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 -Gehaltes brauchbarer Oxyde über 98% liegt und der Wassergehalt durchschnittlich 0,2% beträgt. Der Anteil des Fe_3O_4 kann in weiten Grenzen schwanken. — Die γ -Eisenoxye wurden auf ihre Primärteilchengröße auf Grund der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen berechnet. Es liegen Primärteilchengrößen zwischen 57 und 300 \AA vor. — Als Charakteristikum der Gitterstörung wurde die Aufrauung der Netzebenen quantitativ bestimmt. Sie schwankt bei den einzelnen Oxyden bis 0,29 \AA .

Trägt man die gefundene Teilchengröße gegen die Dynamik oder die Kopierwerte auf, so ist keine Abhängigkeit zu finden. Wählt man aber γ -Eisenoxye mit konstantem Fremdgehalt an Fe_3O_4 , so erkennt man, daß mit zunehmender Teilchengröße die Dynamik ansteigt. Aufrauung der Netzebenen wirkt, Oxyde mit gleicher Teilchengröße vorausgesetzt, ebenfalls dynamikerhöhend.

Diskutiert man bei den γ -Eisenoxiden den geringen Gehalt an Fe_3O_4 , so ergibt sich, daß mit steigendem Fe_3O_4 -Gehalt die Dynamik ebenfalls ansteigt.

Für den Kopiereffekt liegen die Ergebnisse leider gleichartig. Zunehmende Teilchengröße, Zunahme der Aufrauung der Netzebenen und Erhöhung des Gehaltes an Fe_3O_4 bedingen erhöhte Kopierwirkung.

Die weitere Arbeit soll quantitative Aussagen über Steilheit der Kurven und damit den Anteil der einzelnen Faktoren an den beiden Wirkungen ermöglichen mit dem Ziele, optimale Oxyde herzustellen. Unsere bisherigen Erfahrungen lassen den Schluß zu, daß Oxyde mit großen Primärteilchen und hohem Ordnungszustand des Gitters eine optimal hohe Dynamik neben einem minimalen Kopiereffekt ergeben.

K. E. STUMPF, Husum: Über die autokatalytische und photochemische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl-Dampf mit Sauerstoff und die Eigenschaften der dabei entstehenden Eisenoxye. (Untersuchungen z. T. gemeinsam mit Dr. Antje Schmidt).

Die Untersuchung des Reaktionsverlaufes der Oxydation von Eisenpentacarbonyl mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur und niederen Drucken zeigte, daß die Gesamtreaktion in zwei Hauptphasen verläuft. In der ersten Phase wird durch Aktivierung infolge Oberflächenadsorption

(Dunkelreaktion) die Zersetzung an den Gefäßwänden oder infolge Belichtung in der Gasphase selbst eingeleitet. In der zweiten Phase läuft die Zersetzung dann autokatalytisch an den in der ersten Phase gebildeten Eisenoxyd-Keimen weiter. Die Teilchenzahl ist dabei von dem Verlauf der ersten, ihre Struktur vom Ablauf der zweiten Reaktionsphase abhängig. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen können Präparate von röntgenamorphem bis zu gut kristallisiertem, stark ferromagnetischem γ -Eisenoxyd erhalten werden.

Die katalytische Wirksamkeit der dargestellten Eisenoxyside wurde an Hand ihres Einflusses auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd untersucht. Die katalytische Wirksamkeit ist am größten bei Präparaten, für die ein besonders geringer Gitterordnungsgrad wahrscheinlich ist. Gut kristallisiertes γ -Eisenoxyd (Teilchendurchmesser ca. 10^{-5} cm) war katalytisch kaum wirksam. Vergleichende Untersuchungen ließen keine besondere katalytische Aktivität der erhaltenen γ -Eisenoxyside gegenüber α -Eisenoxyd-Präparaten erkennen.

Nach Zugabe von Nickelpentacarbonyl zum Eisenpentacarbonyl entstehen bei der Oxydation Eisenoxyside mit verschiedenem Nickeloxyd-Gehalt, wobei Aussehen und Ferromagnetismus des γ -Eisenoxys noch bis zum Gehalt von etwa 50% Nickeloxyd erhalten bleiben können. Die röntgenographische und katalytische Untersuchung dieser Präparate konnte 1945 nicht mehr durchgeführt werden.

Aussprache:

A. Simon, Dresden: Ist untersucht, ob bei der Zersetzung der Carbonyl-Eisencarbonate entstehen? Dies ist wichtig für die Prüfung der katalytischen Wirksamkeit der resultierenden Oxyde. Geringe Mengen solcher Carbonate würden beim Hydroperoxyd einen sog. Primärstoß (Wieland) ausüben, der die Prüfwerte erheblich fälschen kann, allerdings darf der p_{H_2} -Wert nach oben 6 und nach unten hin 2 nicht über- bzw. unterschreiten. Vortr.: Die Eisencarbonatbildung wurde nicht geprüft und wird für unwahrscheinlich gehalten. Zersetzung des Hydroperoxyds verlief praktisch monomolekular.

H. BEHRENS, München: Beitrag zur Chemie der Metallcarbonyle im flüssigen Ammoniak.

Nach einer Übersicht über bekannte Darstellungsmethoden von salz- und nichtsalzartigen Metall-Derivaten von Kobalt- und Eisencarbonyl-wasserstoff in wäßriger Lösung oder ohne Solventien durch Hochdrucksynthese wurde zunächst das System der Carbonyl-wasserstoffe in flüssigem Ammoniak diskutiert und die Bildung der anomalen Ammoniumsalze besonders hervorgehoben. Dann wurde gezeigt, daß man weitere Metall-Derivate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalisalze der Carbonyl-wasserstoffe im Ammono-System erhalten kann: 1) Durch Umsetzungen der Ammoniumverbindungen der Carbonylwasserstoffe mit den Ammoniak-Lösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle (Säurewiring). 2) Durch Umsetzungen der Ammoniumverbindungen mit Amidinen (Neutralisation). Das Verfahren ist besonders zur Darstellung der Kaliumsalze geeignet. 3) Durch doppelte Umsetzungen. Hier erwies sich das leicht zugängliche und in flüssigem NH_3 gut lösliche $Cd[Co(CO)_4]_2$ als besonders brauchbar. Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen wurden kurz beschrieben.

Aussprache:

G. Rieckner, Rostock: Welche Gründe bestehen für die Annahme, daß die Ammonium-Verbindung des Kobaltcarbonylwasserstoffs als salzartig angenommen wird, die entsprechende Verbindung des Eisens dagegen nicht? Zu flüssigem Ammoniak zumindest müßten beide Säuren sein. Sind diese Verbindungen in Ammoniak Elektrolyt? Ist ihre Leitfähigkeit gemessen? Leitet $[Co(CO)_4]_2Cd$ in flüssigem NH_3 ? Sind Elektrolysen vorgenommen und die Anodenprodukte bekannt? Vortr.: Ein Hinweis auf die unterschiedliche Struktur der beiden NH_3 -Verbdgg. ist gegeben durch den niedrigen Fp von $[Fe(CO)_4](NH_4)_2$ (+3°C) gegenüber der entspr. Verbdg. des Co, die bei 80° sublimiert. Leitfähigkeitsversuche und Elektrolyse sind geplant. W. Klemm, Kiel: Wie hat man sich den Aufbau von Stoffen wie $Fe(CO)_5$, Zn vorzustellen, die ja Nichtelektrolyte sind? Hieber, München: Als „mehrkernige Nichtelektrolyte“, mit den betr. Metallen-Fe bzw. Co und andererseits Zn, Cd, Hg-als Zentren und CO-Brücken dazwischen? O. Roelen, Oberhausen: Bei der Aldehydsynthese nach Roelen (Oxo-Synthese) kann die Doppelbindung wandern, sie muß es aber nicht. Sie wandert, wenn die Reaktionsbedingungen die Wanderung und nicht die Aldehydbildung begünstigen. Bei optimalen Bedingungen erhält man aus rein endständige Olefine nahezu quantitativ die beiden theoretisch zu erwartenden Isomeren. — Es ist wenig wahrscheinlich, daß Carbonyl-wasserstoffe als solche katalytische Zwischenverbindungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese bilden. W. Reppe, Ludwigshafen: Beim „Oxo-Verfahren“ spielt der Kobaltcarbonylwasserstoff, der unserem Befund nach eine sehr starke Säure von der Acidität der Chlorwasserstoffsäure ist, eine ausschlaggebende Rolle. U. a. ist auf seine unter den Reaktionsbedingungen erfolgende Bildung auch die beobachtete Wanderung der endständigen Doppelbindung eines Olefins nach der Mitte der Molekel zurückzuführen. Sie kommt dadurch zustande, daß sich Kobaltcarbonylwasserstoff, ähnlich wie Schwefelsäure, an die Doppelbindung anlagert und sich immer wieder in anderem Sinn unter Verschiebung der Doppelbindung in Richtung der Molekelmitte abspaltet. Da nun während dieser Wanderung jeweils „Oxierung“ eintritt, ist es verständlich, daß trotz Verwendung einheitlicher Olefine mit endständiger Doppelbindung stets eine Vielzahl an Aldehyden bzw. Alkoholen entsteht. Die unerwünschte Wanderung der Doppelbindung tritt bei Verwendung von Nickelcarbonyl als Katalysator selbst bei hohen Temperaturen nicht auf, wohl deshalb, weil Nickelcarbonylwasserstoff nicht existiert. Eisencarbonyl und Eisen-carbonylwasserstoffe wirken nur in äußerst geringem Umfang isomerisierend.

F. SEEL, München: Zur Chemie des Nitrosyl-Ions.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit sowie die elektrolytische Zersetzung ergaben, daß die Additionsprodukte von $NOCl$ an $SbCl_5$ und $AlCl_3$ in Lösungsmitteln, wie flüssigem SO_2 , $NOCl$, N_2O_4 in dem Sinne $NOCl \cdot SbCl_5 \rightarrow NO^+ + SbCl_6^-$ in Ionen gespalten sind. Mit den auf solche Weise zu erhaltenden Lösungen von „Nitrosylsalzen“ kann

³⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 55, 7, 24 [1942].

man Ionenreaktionen durchführen, wie sie für die Chemie in wäßrigen Lösungen so außerordentlich typisch sind. So verdrängt z. B. Na-Metall das NO^+ -Ion aus einer Lösung von NO_2SbCl_6 in flüssigem SO_2 nach $Na + NO_2SbCl_6 \rightarrow NO + NaSbCl_6$ wie Zn das Cu^{2+} -Ion aus einer $CuSO_4$ -Lösung. $N(CH_3)_4ClO_4$ fällt aus NO_2SbCl_6 -Lösung in SO_2 oder $NOCl \cdot NOClO_4$ wie im wäßrigen System $NaClO_4$ aus KCl -Lösung $KClO_4$. Als Reaktionspartner für doppelte Umsetzungen mit Nitrosylsalzen eignen sich insbesondere Tetramethyl-ammonium-Salze, welche in den für erstere möglichen Solventien ebenfalls löslich sind. Von den durchgeführten Reaktionen seien insbesondere solche von NO_2SbCl_6 mit den Salzen der folgenden Säuren erwähnt:

$H[Fe]$ (1)	$H[SCN]$ (1)	$H[HSO_4]$ (2)	$H[NO_2]$ (1)	$H[C_2H_5O_2]$ (1)
$H[Cl]$ (1)	$H[ClO_3]$ (3)	$H_2[SO_4]$ (4)	$H[NO_2]$ (1)	$H_2[(NO)_2Fe(CN)_2]$ (2)
$H[Br]$ (1)	$H[BrO_3]$ (3)	$H_2[S_2O_3]$ (4)	$H[BF_3]$ (2)	$H[Cr(NH_3)_2NCS]$ (1)
$H[J]$ (1)	$H[JO_3]$ (3)	$H_2[S_2O_3]$ (4)	$H_2[SiF_6]$ (2,4)	$H[MnO_4]$ (3)
$H[CN]$ (1,4)	$H[ClO_2]$ (2)	$H[N_3]$ (1)	$H[PF_6]$ (2)	H

Die beobachteten Reaktionen lassen sich in folgende Gruppen einteilen: a) Bildung von flüchtigen Nitrosyl-Verbindungen oder Nichtelektrolyten (1), b) Ausfällung von schwerlöslichen Nitrosylsalzen (2), c) Reduktion bzw. Oxydation des NO^+ -Ions durch das Anion (3), d) sonstige Umwandlungen der primären Nitrosyl-Verbindungen (4). Eine Anzahl dieser Umsetzungen eignet sich gut zum Nachweis von NO^+ -Ionen, so die Perchlorat-Fällung $NO^+ + ClO_4^- \rightarrow NOClO_4$ für die hohen NO^+ -Konzentrationen in Lösungen von Nitrosylsalzen, die „Azid-“ und die „Jodid-Reaktion“, $NO^+ + N_3^- \rightarrow N_2O + N_2$, $NO^+ + J^- \rightarrow NO + \frac{1}{2} J_2$ für die geringen NO^+ -Konzentrationen in Lösungen der flüchtigen Nitrosyl-Verbindungen. Diese Nachweisreaktionen können mit Vorteil zur Ermittlung der Konstitution von Nitrosyl-Verbindungen dienen (z. B. im Falle $Cr(NH_3)_2(NCS)_4NO$). Die letzten beiden Reaktionen (nicht die erste) werden auch von N_2O_4 gegeben, was mit Rücksicht auf die Nitrat-Bildung am besten verständlich ist, wenn man annimmt, daß N_2O_4 als „Nitrosylnitrat“ $NO \cdot NO_3$ reagiert.

Aussprache:

Reiff, Mannheim-Waldhof: Wenn Distickstoff-tetroxyd als „Nitrosylnitrat“ reagieren kann, dann muß es eine geringe elektrische Eigenleitfähigkeit besitzen. Liegen entspr. Untersuchungen vor? Vortr.: Ja. R. Huisgen, Weilheim/Obb.: Ist Nitrosylacetat nur in SO_2 oder auch in anderen Lösungsmitteln, wie Eisessig, als Salz nachweisbar? Vortr.: Acetyl-hyponitrit liegt in allen Lösungsmitteln kovalent vor.

G. RUESS und U. HOFMANN, Regensburg: Wasserbestimmung an Halloysit mit Dioxan (Vorgetr. von U. Hofmann).

Die wasserreiche Form des Halloysits, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$, geht bereits bei etwa 50° irreversibel in die wasserarme Form, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, über. Die Silicateschichten der wasserarmen Form haben die Struktur der Kaolinitgruppe, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$. Die leicht austreibbaren 2 H_2O in der wasserreichen Form sind nach dem spezifischen Gewicht im Gitter gebunden, aber wie?

Mehmel nahm an, daß Hydrargillit-Schichten, $Al_2(OH)_6$, mit Kieselsäureschichten, $Si_2O_5(OH)_2$, abwechseln; Hendricks, daß zwischen Schichten der Kaolinitstruktur, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, Schichten aus H_2O -Molekeln von der Dicke einer Molekel eingeschoben sind. Nach der Methode von L. Ebert versuchten wir, ob sich die 2 H_2O aus der wasserreichen Form mit Dioxan ausziehen lassen³⁶⁾. Dabei läßt sich die Wasseraufnahme im Dioxan leicht und genau durch Messung der Dielektrizitätskonstante bestimmen. Zum Vergleich ließen sich aus Hydrargillit mit Dioxan nur Spuren Wasser ausziehen, während sich bekanntlich $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ entwässern läßt. — Die wasserreiche Form des Halloysits gab aber rasch und quantitativ alles Wasser, das nicht mehr in der wasserarmen Form enthalten ist, an Dioxan ab. Dies gibt eine gute Bestätigung für die Struktur nach Hendricks. Daß die Wasserabgabe irreversibel verläuft, liegt vielleicht daran, daß die Kaolinitschicht keine negative Ladung durch isomorphen Einbau oder Gitterfehler besitzt, so daß keine austauschfähigen Kationen zwischen den Schichten gebunden sind. Einen ähnlichen Fall bietet der Vermiculit, aber mit höherer Temperatur der Entwässerung. — Für die wasserarme Form sind gegenüber dem Kaolinit eine Gitterstörung und die Leistengestalt der Kristalle charakteristisch. Zwischen beiden Besonderheiten besteht wohl ein Zusammenhang, worauf die Parallele bei Antigorit-Chrysotil hinweist (vgl. Vortrag Noll, S. 449). — Das Dioxan-Verfahren verdient Anwendung und Prüfung bei Hydraten, Hydroxyden und Hydroxo-Verbindungen.

Aussprache:

Schmidt, Frankfurt: Nach französischen Arbeiten (Frantex) soll Halloysit ein Füllstoff mit sehr hohem Adsorptionsverhalten zu Kautschuk sein, d. h. ein aktiver Füllstoff. Es wäre daher das Adsorptionsverhalten des partiell entwässerten Halloysits interessant. Vortr.: Bei den erhöhten Temperaturen, bei denen die Füllstoffe in den Kautschuk eingearbeitet werden, liegt im Kautschuk wohl nur die wasserarme Form vor.

H. LUX, München: Zur Chemie des 5-wertigen Mangans.

Das Auftreten des 5-wertigen, durch rein himmelblaue Färbung ausgezeichneten Mangans ist bei schmelzflüssigen Systemen sehr häufig und auch bei hohen Temperaturen zu beobachten. Vorbedingung dazu ist eine ausreichende Alkalität der Schmelze und ein geeignetes Oxydationspotential. So zeigt sich die 5-wertige Stufe nicht nur in $NaNO_2$ -Schmelzen, sondern z. B. auch in alkalischen Fluorid-Schmelzen bei wesentlich

³⁶⁾ G. Ruess, Mh. Chemie 76, 168 [1946].

höheren Temperaturen, namentlich wenn u. a. MgO , BeO , TiO_2 oder SnO_2 zugegen ist. Zahlreiche Verbindungen des Mangans mit BaO und dgl., die in älteren Handbüchern als blau beschrieben sind, dürften sich bei näherer Untersuchung als Verbindungen des 5-wertigen Mangans erweisen, das in wässriger Lösung mit Hilfe einer ganzen Reihe von Reduktionsmitteln sehr leicht erhalten werden kann. Die verhältnismäßig große Stabilität der 5-wertigen Stufe bringt es mit sich, daß auch die 6-wertige Stufe ihrerseits unter gewissen Bedingungen in die 5- und 7-wertige Stufe zu disproportionieren vermag. Schließlich werden die Verhältnisse beim 4-wertigen Chrom besprochen, das die gleiche Elektronenzahl wie das 5-wertige Mangan aufweist. Das 4-wertige Chrom zeigt ausgesprochen amphoteren Charakter und gibt tiefbraune wässrige Lösungen, die sich unter O_2 -Entwicklung langsam zersetzen.

Aussprache:

R. Scholder, Karlsruhe: Vortr. hat gezeigt, daß bei der Reduktion von KMnO_4 in alkal. Lösung mit $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die 6., 5. und 4. Wertigkeitsstufe erkennbar durchlaufen werden. Wie wir gefunden haben, bilden sich bei der Einwirkung von viel H_2O_2 auf alkalische Permanganat- oder Manganat(VI)-Lösungen unter besonderen Bedingungen Alkali-peroxy-manganate (IV), die kristallin abgeschieden werden konnten. Man erhält solche Peroxymanganate (IV) auch aus stark alkalischer Lösung $+\text{H}_2\text{O}_2$ mit MnSO_4 bei tiefer Temperatur. W. Klemm, Kiel: Als weitere Verbindung von 4-wertigem Chrom ist K_2CrF_6 zu nennen, das durch Fluorieren von KCl/CrCl_3 -Gemischen leicht darzustellen ist. Ein entsprechendes Komplexsalz von Cr^{V} konnte nicht erhalten werden. H. Remy, Hamburg: Kristalle, die sich nicht durch Auswaschen reinigen lassen, können oft ohne weiteres durch kräftiges Abschleudern der Mutterlauge analyserein erhalten werden.

O. ERBACHER, Schwäbisch-Gmünd: Über die Aktivstellen an Metallen.

Die „Aktivstellen“ an Metalloberflächen zeigen eine besondere Adsorptionskraft, die durch Deformierung von Wasserstoff u. a. Molekeln zur Zersetzung (Katalyse) führt. Aus verschiedenen Arbeiten wird über die Natur der Metallaktivstellen der Schluß gezogen, daß es sich bei ihnen um eine Überlagerung von Atomwirkungssphären handelt, die bei benachbarten einfachen Störstellen infolge besonderer geometrischer Lage zueinander auftritt. Diese „Störflecken“ genannten Aktivstellen sind durch mehr oder weniger exponierte und dadurch lockerer gebundene Oberflächenatome ausgezeichnet. Wenn diese Atome durch Erhitzen des Metalls (auf etwa $\frac{2}{3}$ Fp.) beweglich oder in einem Lösungsmittel abgelöst werden, müßte es zum „Ausheilen“ bzw. Verschwinden der „Störflecken“ kommen. Diese Arbeitshypothese wurde an einigen Beispielen geprüft. Daß die Metalle bis zum Fp. = 1200°K (Ag) keine Aktivstellen zeigen, ist demnach zu erwarten, wenn beim Walzpolieren, Schmirgeln usw. an der äußersten Atomschicht eine Temperatur von $\frac{2}{3} \cdot 1200^\circ \text{K}$ = rund 500°C auftritt, was wahrscheinlich ist. Andererseits würde dieselbe Vorbehandlung eine Abnahme in der Beweglichkeit exponierter Oberflächenatome mit steigendem Fp. und damit eine Zunahme der Aktivflächengröße bedingen. Dies trifft bei den bisher untersuchten Metallen mit Fp. über 1300°K tatsächlich zu. Bei Gold Fp. 1336°K wird eine schwache und bei Gold-Platin-Legierungen (höherer Fp.) eine etwas stärkere Aktivität gefunden, beide verschwinden durch Glühen. Kupfer Fp. 1357°K ist nach Erhitzen auf 1070°K (über $\frac{2}{3}$ Fp.) praktisch inaktiv, Kupfer-Platin-Legierungen zeigen nach Erhitzen auf 1070°K bei Parawasserstoff-Umwandlung (Rienäcker) eine prozentual gleiche Abnahme von Aktivität und Platingehalt bis 16 Atom % Pt (Fp. 1500°K), weil darunter die Erhitzungstemperatur 1070°K $\frac{2}{3}$ Fp. überschreitet und die Aktivstellen ausheilt. Bei Kupfer-Palladium-Legierungen geschieht dies wegen des niedrigeren Fp. bereits bei höherem Palladium-Gehalt. Gegenüber Platin zeigt geschmirgeltes Palladium (niedrigerer Fp.) kleinere Aktivfläche. Adsorptionsversuche an Nickel aus HCl -Lösungen lassen Aktivstellen vermissen, das mit dem Metall reagierende Lösungsmittel hat die locker gebundenen Oberflächenatome abgelöst. Ätzmittel dagegen können quasi das Metallgitter aufreißen und so „Störflecken“ schaffen. Die bisherigen Ergebnisse dürften zu einer weiteren Prüfung der Arbeitshypothese ermutigen.

Aussprache:

I. N. Stranski, Berlin-Dahlem: Diese Arbeitshypothese steht in Einklang mit den entwickelten Vorstellungen über die Vorgänge beim Wachstum und Auflösen der Kristalle. Bei der Messung der Aktivität ist jedoch das schwierigste Problem die Sauberkeit der Oberfläche, um übersichtliche Verhältnisse zu bekommen. In der Hinsicht bringen die Untersuchungen an W und Mo von Dr. E. Müller (die demnächst in Z. f. Physik erscheinen) grundlegend neue experimentelle Möglichkeiten, auf die ich hinweisen möchte. G. Rienäcker, Rostock: Die Arbeitshypothese des Vortr. vermag folgende Versuchsergebnisse nicht zu erklären: 1) Bei Cu-Ni-Legierungen besteht ein sehr scharfer und großer Sprung der katalytischen Aktivität bei 20% Ni, der Sprung liegt unterhalb eines Konzentrationsbereiches weniger Prozente (18,5–20% Ni). Dies ist durch die Änderung der ohnehin sehr ähnlichen Schmelzpunkte nicht zu erklären. 2) Metallisches Wismut (Fp. 271°K) katalysiert z. B. die HCOOH -Dampf-Spaltung bei rund 200°K recht gut, obwohl diese Temperatur weit über $\frac{2}{3}$ Fp liegt. Die Frage der Katalyse am Schmelzpunkt oder in der Nähe des Schmelzpunktes soll demnächst neu aufgegriffen werden. 3) Bei der Temperatur bestimmter Platin-Kupfer-Legierungen können sowohl Aktivitätszunahmen als auch Aktivitätsabnahmen, beobachtet werden, und zwar reversibel, und am gleichen Metallstück nacheinander reproduzierbar, je nach Temperaturbehandlung. Dies hängt eindeutig mit dem Ordnungszustand („Überstrukturen“) bzw. Bindungszustand der Atome in den betr. Legierungen zusammen, jedoch sind Beziehungen zu der vorgetr. Arbeitshypothese nicht erkennbar. Vortr. zu 1) Für Ni ist mit einer Beweglichkeit der Oberflächenatome zu rechnen bei etwa $\frac{2}{3}$ des Fp = 1453° , aber auch schon bei $\sim 200^\circ$, wo sich auf dem kubischen Ni eine hexagonale Oberflächenschicht bildet (Eucken). Die Auswirkung dieses Vorganges bei Ni-Legierungen ist unbekannt. Zu 2) Zu einem Vergleich der Metalle wäre ihre Aktivitätsprüfung an

Hand einer Reaktion erwünscht. Zu 3) Nähere Versuche wären notwendig. Es könnte an das mit Strukturänderung einhergehende Verschwinden bzw. Auftreten von Nestern von Pt-Atomen gedacht werden.

J. D'ANS, Berlin: Aus wissenschaftlichen Untersuchungen über Nebenprodukte der Kalisalzlagertstätten.

Bei der wässrigen Verarbeitung von Salzgemischen dienen als theoretischer Leitfaden die von der Phasenlehre beherrschten Löslichkeitsgleichgewichte. Man kann aber auch durch Ausnutzung der zum Teil sehr verschiedenen Lösungs- und Bildungsgeschwindigkeiten der Salze technisch brauchbare Ergebnisse erzielen. Nutzt man die geringe Lösungsgeschwindigkeit des Anhydrites aus, so kann man wesentlich reinere Steinsalzlösungen gewinnen. Die Trennung von Steinsalz und Kieserit ist bekannt. Versuche über die Lösungsgeschwindigkeit des Kieserites bestätigen die Annahme, daß das Inlöslichgehen eines metastabilen wasserärmeren Hydrates als solches erfolgt und nicht erst nach einer vorangehenden Hydratisierung. Die Beachtung der Bildungsgeschwindigkeit von Schönit und Leonit aus den an Magnesiumsulfat übersättigten Lösungen der Technik ist sowohl für die Verarbeitung des Hartsalzes, wie auch für die Herstellung von Kaliumsulfat und von Kalimagnesia von Bedeutung.

Nach dem theoretisch ausgearbeiteten Verfahren zur Gewinnung von Rubidium aus dem Carnallit wurden größere Mengen mit Erfolg hergestellt, und die Reingewinnung von Rubidiumcarbonat über das Tetraoxalat eingeführt.

P. HARTECK, Hamburg: Chemie und Photochemie der Erdatmosphäre*).

Die Zusammensetzung der Erdatmosphäre gestattet einerseits Rückschlüsse auf ihre Entstehung, andererseits kann man an Hand chemischer und photochemischer Überlegungen diskutieren, welche Bestandteile der Luft sich in einem stationären Zustand befinden, der bestimmt ist durch Verbrauch und Nachlieferung der entsprechenden Bestandteile, und bei welchen Bestandteilen es sich um eine über geologische Zeitalter konstante Menge handelt. So ist z. B. der Sauerstoff-Gehalt der Atmosphäre bedingt durch die photochemische Spaltung des Wasserdampfes, wobei der Wasserstoff das Schwerfeld der Erde verlassen kann und der Sauerstoff zurückbleibt. Der Sauerstoff seinerseits wird wieder zum Aufoxydieren niederer Oxydationsformen der Gesteine verbraucht. Die Sauerstoff-Menge auf der Erde befindet sich in einem stationären Zustand. Der biologische Kreislauf des Sauerstoffes spielt dagegen über große Zeiträume gesehen eine untergeordnete Rolle. Der derzeitige Edelgas-Gehalt³⁷⁾ in der Atmosphäre ist durch sehr verschiedenartigen Ursachen bedingt. Verglichen mit der Häufigkeit der Nachbarlemente sind die Edelgase um Zehnerpotenzen zu selten. Die schweren Edelgase etwa um 6 Zehnerpotenzen, und die leichten um mehr als zehn Zehnerpotenzen. Für Krypton, Xenon und Neon gibt es keine nennenswerten Nachlieferungsmöglichkeiten während der geologischen Zeitalter. Das Argon ist relativ häufig infolge der Nachlieferung aus dem Kalium-Zerfall, wobei bekanntlich neben Calcium auch etwas Argon gebildet wird. ⁴He wird durch radioaktive Zerfallsprozesse nachgeliefert. ³He entsteht bei einigen speziellen Kernreaktionen und bei der Spaltung schwerer Kerne durch Höhenstrahlung. Das Ausmaß in welchem Helium der Masse 3 und 4 das Schwerfeld der Erde verlassen kann, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Die Untersuchungen über das Ozon und insbesondere die chemische Kinetik in Höhen von über 100 km sind für das Verständnis des Verhältnisses der Atmosphäre sehr wichtig. Bekanntlich sind in Höhen von über 100 km die Molekeln von Stickstoff und Sauerstoff großenteils in Atome gespalten. Durch die Messungen mit V2-Raketen wurde in den USA Temperatur und Druck der Atmosphäre bis 110 km Höhe direkt gemessen. Luftproben welche in 70 km Höhe gewonnen wurden, ergaben praktisch die gleiche Zusammensetzung wie an der Erdoberfläche. Die neuen technischen Möglichkeiten haben eine große Anzahl von Problemen den experimentellen Messungen zugänglich gemacht, und die Untersuchungen werden intensiv fortgesetzt.

K. KRAFT, Heidelberg: Über einige neue bakteriostatisch wirksame Stoffe.

Bei einem Vergleich aller in der Therapie verwendeten Chemotherapeutika fällt auf, daß die Mehrzahl von ihnen aus mindestens zwei entweder miteinander kondensierten oder über eine Brücke verbundenen Ringen besteht. Es sei dabei erinnert an Chinin, Salvarsan, Germanin, Azofarbstoffe, Chinolin- und Acridin-Verbindungen, die meisten praktisch verwendeten Sulfonamide, Sulfone, Gesarol, Penicillin und viele andere. Von der Arbeitshypothese ausgehend, daß eine Anordnung von 2 Ringen, die direkt oder über wenige Molekelgruppen miteinander verbunden sind, vielleicht auf Grund ihrer Raumerfüllung besondere Voraussetzungen für das Zustandekommen chemotherapeutischer Wirkungen in sich tragen, wurden einige solcher Ringsysteme nach systematisch abgewandelter Substitution chemotherapeutisch untersucht. Dabei wurde als Test die bakteriostatische Prüfung gegenüber *Staph. aur.* und *Coli-Bakterien* in Verdünnungsreihen herangezogen.

Es konnte so zunächst in mehreren Fällen gezeigt werden, daß sich die Wirkung von Molekeln mit einem Ring und geeigneter Substitution

³⁷⁾ Vgl. dazu auch diese Ztschr. 61, 326 [1949].

*) Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

wesentlich verstärkte, wenn ein zweiter Ring angeschlossen wurde. Beispielsweise steigt die bakteriostatische Wirkung von o-Kresol gegenüber *Staph. aur.* auf ein Vielfaches durch Verdoppelung der Molekel. Aber es bedarf gar nicht einer eigentlichen „Verdoppelung“ — ein Prinzip, auf das in letzter Zeit auch von anderen Seiten hingewiesen wurde —, sondern die Anfügung eines weiteren anders oder gar nicht substituierten Ringes bewirkt im allgemeinen schon eine bedeutende Wirkungssteigerung.

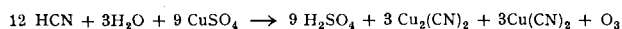
Bei den hauptsächlich zur vergleichenden Prüfung herangezogenen Ringsystemen handelt es sich u. a. um Diphenyle, Diphenylmethane, Benzile, Naphthole und Phenazine. Dabei ergaben sich durch systematische Abwandlung der Substituenten zwar einige Gesetzmäßigkeiten, die aber im allgem. nur immer innerhalb eines engeren Rahmens Gültigkeit besitzen. Bezeichnenderweise ließ sich die durch Anfügung eines zweiten Ringes hervorgerufene Wirkungssteigerung auch durch eine längere Seitenkette bewerkstelligen. Zum Teil wurde durch die im Laufe dieser Untersuchungen hergestellten Verbindungen die Entwicklung von Staphylokokken noch in Verdünnungen von 10^{-7} gehemmt.

Aussprache:

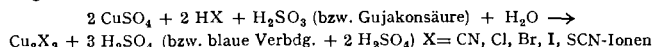
L. Birkhofer, Heidelberg: Nicht bei allen Verbindungen wird die bakteriostatische Wirkung durch Eintritt einer Carboxyl-Gruppe vermindert. Wir konnten in bereits veröffentlichten Arbeiten zeigen, daß z. B. die bakteriostatische Wirkung von Phenazin- α -carbonsäure, geprüft an *Mycobacterium tuberculosis*, typ. *gallinaceus*, größer ist als die von α -Oxyphenazin. R. Tschesche, Hamburg-Blankenese: Es wird bezweifelt, daß die der Arbeit zu Grunde liegende Arbeitshypothese eine innere Ursache hat, da der biochem. Wirkungsmechanismus der genannten Chemotherapeutika und Antiseptika zu verschieden ist, um in so einfache Beziehung gebracht zu werden. Die hergestellten Verbindungen sind meist Phenole und es sollte geprüft werden, ob die bakteriostatische Wirkung mit der Oberflächenaktivität parallel geht. Vortr.: Die vorgetragenen Ergebnisse waren nicht auf Phenole beschränkt, sondern wurden auch an entsprechenden Ringsystemen mit anderen Substituenten ($-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ u. a.) ohne phenolische OH-Gruppe gemacht. Erweiterung der Versuche durch vergleichende Untersuchung der Oberflächenaktivität ist vorgesehen.

K. BRAND, Marburg/L.: Über die Schönbein-Pagenstechersche Guajak-Reaktion zum Nachweis von Blausäure. (Versuche gemeinsam mit C. Stähler).

Die auch noch heute, wenn auch nur als Vorprobe, zum Nachweis von Cyan-Ionen angewandte Schönbein-Pagenstechersche Guajakharz-Kupfersulfat-Reaktion, die auch auf Halogen- und Rhodan-Ionen anspricht, soll auf der Oxydation von Guajakonsäure zu einer blauen Verbindung durch Ozon beruhen, das beim Übergang von Kupfer(II)- in Kupfer(I)-Ionen gebildet werden soll:



Das niedrige Oxydationspotential von Cu(II)-Ionen und das hohe Oxydationspotential des Ozons schließen diese Deutung und Formulierung der Guajak-Reaktion aus. Die Bildung der blauen Verbindung aus Guajakharz unter dem Einfluß von Kupfersulfat und Cyan-, Halogen- oder Rhodan-Ionen verläuft vielmehr grundsätzlich ebenso wie z. B. die Dehydrierung von schwelliger Säure durch Kupfersulfat und Cyan-, Halogen- oder Rhodan-Ionen:



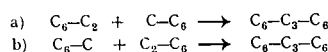
Bei der Schönbein-Pagenstecherschen Reaktion tritt an Stelle der schwelligen Säure Guajakonsäure, die zu einer blauen Verbindung dehydriert wird. Diese Auffassung wurde durch z. T. quantitativ durchgeführte Modellversuche mit im Gegensatz zur Guajakonsäure einfachen und wohlbekannten, durch Dehydrierung in farbige Verbindungen übergehenden Verbindungen bewiesen: Es wurden durch Kupfersulfat und Cyan-, Halogen- und Rhodan-Ionen Hydrochinon zu Chinhydron, Pyrogallol-1,3-dimethyläther zu Hydrocoerulignon und Coerulignon und Hydrocoerulignon zu Coerulignon dehydriert. Die Empfindlichkeit der Schönbein-Pagenstecherschen Reaktion für Cyan-, Halogen- und Rhodan-Ionen wurde ermittelt.

Aussprache:

W. Franke, Karlburg: Die zunehmenden Farbstoff- bzw. Chinon-Ausbeuten in der Reihe Kupfer-chlorid, -bromid, -cyanid, -jodid sind wahrscheinlich durch das zunehmende Redoxpotential bedingt. Offenbar kommt es zu Gleichgewichten $\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I$ und Chinon/Phenol.

L. REICHEL, Berlin: Zur Biogenese der Benzopyronfarbstoffe.

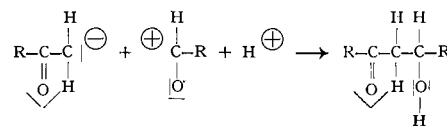
Die Frage nach der Entstehung der Chalkone, Flavanone, Flavonole, Flavone, Anthocyanidine und Catechine veranlaßte die Prüfung, wie diese wichtigen Naturstoffe aus einfachen Bausteinen unter pflanzenphysiologischen Bedingungen aufgebaut werden können. Allen liegt das Gerüst des α, γ -Diphenylpropane zugrunde. Aufbau-Schema:



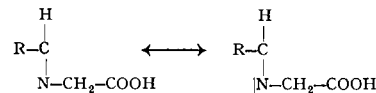
Bausteine sind. Oxy-acetophenone, Oxy- ω -oxy-acetophenone und Oxy-benzaldehyde, als zelleigene bzw. zellmögliche Verbindungen.

Für die Bildung a) Chalkone, Flavanone, Flavonole, Flavone dienen als erste Komponente o-Oxy-acetophenone, o-Oxy- ω -oxy-acetophenone, als zweite Komponente Oxy-benzaldehyde. Für b) Anthocyanidine und Catechine als erste Komponente, o-Oxy-benzaldehyde als zweite Komponente Oxy-acetophenone und Oxy- ω -oxy-acetophenone.

Die Polyoxy-Verbindungen bilden sich nur, wenn die Bausteine als Glycoside und Methoxy-Derivate zur Kondensation benutzt werden. Für den positiven Kondensationsverlauf ist die p_{H} -Abhängigkeit und die Stellung der Zucker- und Methoxy-Reste an den Hydroxyl-Gruppen der Benzolkerne ausschlaggebend. Die Gesetzmäßigkeiten müssen im einzelnen noch erforscht werden. Der Aufbau erfolgt nach dem Aldol-Reaktionstypus:

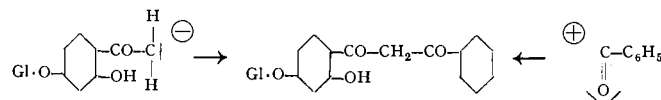


Die Polarisierung der Aldehydkomponente wird durch Aminosäuren unter Bildung der mesomeriefähigen substituierten Iminosäuren (Schiff'sche Verbindungen)



begünstigt, so daß diese als Reaktionsvermittler die Kondensationsvorgänge wesentlich beschleunigen. Nach Reaktionsabschluß werden durch Hydrolyse die Aminosäuren zurückgebildet. Da derartige Kondensationsvorgänge bei Gegenwart von Katalysatoren auch im pflanzenphysiologischen Geschehen eine große Rolle spielen dürften, sollen weitere Versuche gemacht werden.

Die Kondensation von Resacetophenonglucosid mit Di-benzoyl-protocatechu-aldehyd liefert Dibenzoylmethan-glucosid bei Gegenwart von Alkali:

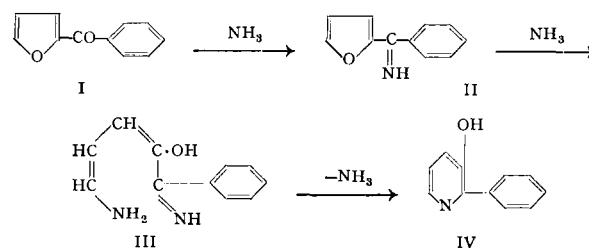


Es tritt kryptoionische Wanderung des Benzoyl-Kations vom O des Protocatechualdehyds an das Carbeniat-C-Atom der Methylen-Komponente des Resacetophenonglucosids ein. Damit ist ein neuer Fall intramolekularer Acyl-Wanderung gefunden. Vergleichende Untersuchungen werden an weiteren derartigen Reaktionssystemen angestellt.

H. LEDITSCHKE, Frankfurt-Höchst: 2-Phenyl-3-oxy-pyridine.

Versuche, aus den leicht zugänglichen 2-Phenyl-3-oxy-N-phenylpyridinium-hydroxyden²⁶⁾ Phenol abzuspalten, um zu den 2-Phenyl-3-oxy-pyridinen zu gelangen, schlugen fehl. Es wurde nur Anilin erhalten. Doch ist es möglich, von den leicht durch Friedel-Crafts-Reaktion erhältlichen Furyl- α -phenyl-ketonen ohne Isolierung von Zwischenprodukten zu den 2-Phenyl-3-oxy-pyridinen [D.R.P. 752691] zu gelangen:

Erhitzt man Furyl- α -phenyl-ketone mit Ammoniak und Ammoniumchlorid oder mit Ammoniumacetat auf 250° unter Druck, so erhält man in 50–60% Ausbeute 2-Phenyl-3-oxy-pyridine. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Es werden folgende Ketone zu den 2-Phenyl-3-oxy-pyridinen umgesetzt:

α -Benzoyl-furan, 2(4'-Methyl-benzoyl)-furan, 2(4'-Methoxy-benzoyl)-furan, 2(4'-Chlorbenzoyl)-furan und 2(3'4'-Dichlorbenzoyl)-furan ergaben jeweils 2-Phenyl-3-oxy-pyridin, 2(4'-Methyl-phenyl)-3-oxy-pyridin, 2(4'-Methoxy-phenyl)-3-oxy-pyridin, 2(4'-Chlorphenyl)-3-oxy-pyridin, 2(3'4'-Dichlorphenyl)-3-oxy-pyridin.

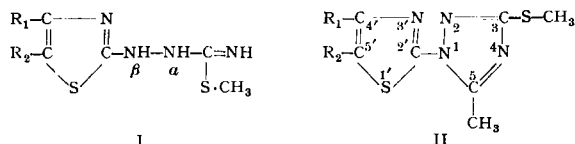
Mit Methansulfochlorid wurde aus 2-Phenyl-3-oxy-pyridin (IV) das 2-Phenyl-3-mesyl-oxy-pyridin (V) erhalten, das nitriert zum 2(4'-Nitrophenyl)-3-mesyl-oxy-pyridin (VI) und mit Nickel zum 2(4'-Aminophenyl)-3-mesyl-oxy-pyridin reduziert wurde. Durch Verseifung von VI entstand das 2(4'-Nitrophenyl)-3-oxy-pyridin (VII), das auch durch direkte Nitrierung von 2-Phenyl-3-oxy-pyridin erhalten werden kann. Hydrierung mit Nickel ergab aus (VII) das 2(4'-Amino-phenyl)-3-oxy-pyridin.

Die Stellung der Nitrogruppe in (VII) wurde dadurch bewiesen, daß bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure p-Nitrobenzoesäure entsteht.

²⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 962 [1938].

H. BEYER, Greifswald: Über die Synthese von N¹-[Thiazolyl-(2')]-1,2,4-triazolen.

In der Chemotherapie der Tuberkulose haben die neueren Forschungsergebnisse von G. Domagk und Mitarbeitern zu einem neuen Wirkungsprinzip, den Thiosemicarbazonen, geführt. Offenbar kommt der Thiosemicarbazid-Molekel eine besondere bakterizide Eigenschaft zu. Im Rahmen von Untersuchungen des Vortr. über die neue Stoffklasse der Hydrazothiazole, die durch Kondensation von Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureamid mit α -halogenierten Keto-Verbindungen gebildet werden, führten die Umsetzungen mit Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureamid-S-monomethyläther zu einer Reihe von Derivaten des neuartigen S-Methyl- β -N-[thiazolyl-(2)]isothiosemicarbazids (I), die als wasserlösliche Dihydrochloride gut kristallisierten.



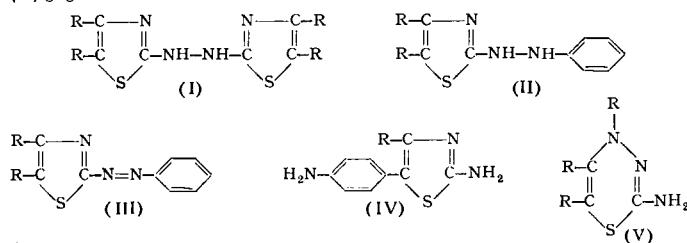
Bei dem Versuch, diese Verbindungskategorie mit Acetanhydrid zu acetylieren wird zunächst nur die Imino-Gruppe angegriffen und anschließend erfolgt sofort unter Wasserabspaltung Ringschluß zu den N¹-[Thiazolyl-(2')]-1,2,4-triazolen (II). Die bisher dargestellten Abkömmlinge dieser erstmalig aufgefundenen Ringverkettung zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen und große Beständigkeit gegen Oxydationsmittel aus. Beide Verbindungstypen werden z. Zt. auf ihre tuberkulostatische Wirksamkeit geprüft.

G. HENSEKE, Greifswald: Über Phenylhydrazino-thiazole.

Durch Kondensation des Hydrazin-N,N'-bis-thiocarbonsäureamids mit α -halogenierten Aldehyden, Ketonen oder Ketosäureestern entstehen die symmetrischen Hydrazothiazole (I). Verwendet man dagegen an Stelle des ersteren das 1-Phenyl-thiosemicarbazid, so gelangt man zu Abkömmlingen der 2-Phenylhydrazino-thiazole (II), die mit konz. Schwefelsäure charakteristische Farbreaktionen geben. Durch Oxydation der 2-Phenylhydrazino-thiazole mit rauchender Salpetersäure erhält man gut kristallisierende, farbige Azoverbindungen (III).

Bei diesen Reaktionen muß man jedoch unterscheiden zwischen solchen 2-Phenylhydrazino-thiazolen, die in 5-Stellung des Thiazolrings substituiert sind, und denen, die nur ein H-Atom tragen. Bei den ersteren überwiegt die Neigung zum Übergang in die entsprechenden Azoverbindungen, während die anderen unter dem Einfluß von Säuren außerordentlich leicht im Sinne einer Benzidin-Umlagerung verändert werden. Es entstehen dann zweiseitige Basen von Typ IV, die mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktionen geben.

Führt man die obige Kondensation in stark saurer Lösung durch, so sind die Bedingungen für die Bildung von 1,3,4-Thiadiazin-Derivaten (V) gegeben.



Aussprache:

G. Peukert, Schöningen: Sind Mikro-Schmelzpunktmessungen nach Kofler gemacht worden? Hierbei wären (morpholog.) Umlagerungen scharf zu beobachten. Vortr.: Nein, die Möglichkeiten hierzu fehlten.

W. SCHLENK jr., Mannheim: Über aliphatische Harnstoff-Addukte, eine neue Kategorie von Additionsverbindungen³⁹⁾.

Harnstoff bildet mit Paraffinkohlenwasserstoffen kristallisierte Additionsverbindungen (M. F. Bengen). Addukte der gleichen Art konnten mit Olefinen, Alkoholen, Thioalkoholen, Äthern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern, Halogeniden, Aminen und Nitrilen dargestellt werden. Die Produkte sind echte Verbindungen, da für ihre Zusammensetzung das Gesetz der konstanten Proportionen gilt. Die gebundene Harnstoff-Menge ist proportional zur Kettenlänge der addierten Molekeln. Das Molverhältnis in den Additionsverbindungen ist im allgemeinen nicht-ganzzahlig. Vorzugsweise sind geradkettige, aliphatische Verbindungen zur Addition an Harnstoff geeignet; eine gewisse Mindestlänge der Molekelkette ist Voraussetzung. Verzweigte aliphatische Verbindungen lagern sich an Harnstoff an, wenn die Molekeln verhältnismäßig lang und die Verzweigungsstellen nicht eng benachbart sind. Aromaten bilden nur dann Harnstoff-Addukte, wenn sie eine längere aliphatische Seitenkette tragen. Kondensierte Ringsysteme sind zur Addition unfähig. Für Verbindungen mit untereinander ungefähr gleich

cher Gestalt gilt, daß die Affinität zum Harnstoff bis zu einem gewissen, aber nicht allzu hohen Grad von ihrer chemischen Natur abhängt: Ketone werden von Harnstoff z. B. leichter addiert als Paraffine gleicher Kettenlänge. Innerhalb homologer Reihen steigt die Additionsneigung mit der Länge der Molekeln. Auf diese Unterschiede im Verhalten gegenüber Harnstoff lassen sich Verfahren zur Trennung von Gemischen gründen.

Die meisten der neuen Verbindungen besitzen gleiche Kristallstruktur: sie weisen ein hexagonales Harnstoffgitter auf, in dessen Hohlräumen die organischen Molekeln eingelagert sind (Strukturanalyse C. Hermann). Gegenüberstellung des berechneten verfügbaren Hohlraumes und der analytisch gefundenen Mengen der gebundenen organischen Komponenten ergibt, daß die organischen Molekeln angenähert gestreckt in den Kanälen liegen; der freie Zwischenraum zwischen den Molekelenden beträgt etwa 2½ Å. Dichtebestimmungen bestätigten die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen.

Messungen der Wärmetönung der Adduktbildung homologer Paraffine, Alkohole, Ketone und Carbonsäuren ermöglichten gesonderte Berechnung der Gitterumwandlungsenergie des Harnstoffs sowie der Anlagerungswärme zwischen Harnstoff und den Gruppen CH₂, OH, CO, COOH. Der Übergang von Harnstoff tetragonal in Harnstoff hexagonal (ohne Addition nicht realisierbar!) verbraucht etwa 1000 cal pro Mol. Die Addition der genannten Gruppen an Harnstoff liefert etwa 2800; 4300; 8000 und 13600 cal, bezogen auf 1 Grammäquivalent der betreffenden Gruppe.

Es zeigte sich, daß Harnstoff außer den Additionsverbindungen des geschilderten hexagonalen Typs noch andersartige Einlagerungsverbindungen zu bilden vermag; zu ihnen gehören z. B. die Addukte von 1,4-Dichlorbutan, 1,6-Dichlorhexan, 1,6-Dibromhexan, Hexamethylen-diamin, Adipinsäuredinitril, Korksäuredinitril. Die Strukturanalyse dieser Additionsverbindungen steht noch aus.

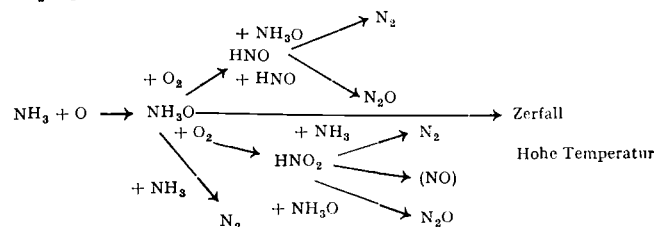
Aussprache:

R. Huisgen, Weilheim/Obb.: Die Stärke scheint auch die Fähigkeit zur Einlagerung von Fremdstoffen ins Gitter zu besitzen. Die aus Butanol erhaltenen Amylosekristalle enthalten noch Lösungsmittel gebunden. In England wurden im vorigen Jahre Molekelverbindungen beschrieben, bei denen SO₂, Halogenwasserstoffe, Cyanide, Alkohole in das Kristallgitter des Hydrochinons eingebaut sind im stöchiometrischen Verhältnis. Wie weit geht die Analogie mit den vom Vortr. untersuchten Molekelverbindungen? Vortr.: Bei den von Palin und Powell beschriebenen „clathrate-compounds“⁴⁰⁾ handelt es sich um Additionsverbindungen des Hydrochinons. Die durch Wasserstoff-Brücken miteinander verbundenen Hydrochinonmolekeln bilden ein Grundgitter mit Hohlräumen. Diese enthalten je 1 Molekel der Verbindungskomponente. Jedem Hohlraum sind 3 Hydrochinonmolekeln zugeordnet, daraus resultiert ein festes molekular-stöchiometrisches Komponentenverhältnis 3:1. Beobachtete höhere Werte für den Quotienten werden von den englischen Forschern auf Leerbleiben eines Teiles der Hohlräume zurückgeführt. Bei den clathrate-compounds sind die Hohlräume allseitig begrenzt (Käfige), bei den Harnstoff-additionsverbindungen zweidimensional begrenzt (Kanäle).

Freitag Vormittag

W. KRAUSS, Gillersheim/Northeim: Zur Kinetik der katalytischen Ammoniakoxydation⁴¹⁾.

Ausgehend von dem von Bodenstein und Mitarbeitern bei kleinen Drucken gefundenen Primärprodukt NH₃O der katalytischen Ammoniakoxydation wird dessen Verteilung auf Reaktionen mit O-Atomen und O₂ besprochen. Für die O-Atomreaktionen werden Untersuchungen an Oxydkontakten wie MnO, NiO, CoO herangezogen, die bei niedrigen Temperaturen (200–400° C) überwiegend N₂O liefern, dessen Ausbeute proportional der Gesamtkonzentration des Kontaktes an O-Atomen ist, die jeweils bestimmt wurde. Gleichzeitig wird gezeigt, daß die NO-Bildung nur über NH₃O + O₂ = HNO₂ + H₂O gehen kann, wozu wegen der größeren Aktivierungswärme höhere Temperaturen notwendig sind (> 500° C). Zusammen mit den von R. Wendland geforderten Reaktionen NH₃O + HNO₂ = N₂O + 2 H₂O und NH₃O + NH₃ = N₂ + H₂O + 2 H₂ ergibt sich als Reaktionsfolge



Die Abgrenzung der beiden N₂O-liefernden Reaktionen ist im wesentlichen durch die O-Atomkonzentration des Kontaktes gegeben.

Die allgemeine Kinetik der Primärreaktion ist gegeben durch den Stoß von NH₃ gegen adsorbierte O-Atome am Kontakt. Die Stoßausbeute erfordert eine (Aktivierungswärme von ~ 3 kcal. Die mittlere Lebensdauer des Hydroxylamins am Kontakt und damit die Geschwindigkeit der Verbrennung läßt sich aus Versuchen bei kleinen Drucken

³⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 259 [1948].

⁴¹⁾ Vgl. dazu auch R. Wendlandt, diese Ztschr. 61, 388 [1949].

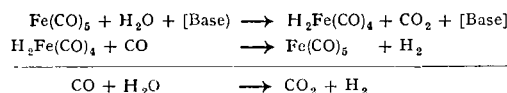
zu $\tau' \sim 2 \cdot 10^{-11} \exp(5000/RT)$ sec. abschätzen. Für die Adsorptionswärme des NH_3O kann in Näherung ~ 20 kcal. angenommen werden. Die relat. NO-Ausbeute in Gasen mit $\text{O}_2/\text{NH}_3 > 1$ unter Vernachlässigung der hierbei nur in geringem Maße ablaufenden Reaktion $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3$ ergibt sich $\sim \text{O}_2/\text{NH}_3$. Die Temperaturabhängigkeit der NO-Bildung ist kinetisch zu deuten.

H. KÖLBEL und F. ENGELHARDT, Homburg/Ndrh.: *Anschaunngen über den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese.*

Nach einem kurzen Überblick über die empirische Entwicklung der Synthese wird die Carbid-Zwischenstofftheorie von Fischer eingehend diskutiert. Die Zusammensetzung der Kontakte im Betriebszustand sowie der Aufbau der höheren Kohlenwasserstoffe wird an Hand fremder und eigener Arbeiten sowie neuerer Vorstellungen besprochen. Es wird gezeigt, daß die Carbid-Theorie einer experimentellen Prüfung nicht mehr standhält. Die aktivierende Adsorption wird als Grundlage einer neuen Arbeitshypothese zur Diskussion gestellt, und die Möglichkeit einer einheitlichen Betrachtungsweise sämtlicher Verfahren der CO-Hydrierung erörtert.

Aussprache:

W. Reppe, Ludwigshafen/Rh.: Neuere Untersuchungen von Dr. Peters im Ammoniak-Laboratorium der BASF ergaben, daß die bei der Fischer-Tropsch-Synthese beobachtete Carbid-Bildung nur insofern bei der Katalyse von Bedeutung ist, als dadurch die Metalloberfläche gewissermaßen gesprengt und vergrößert und somit eine gewisse „Aktivierung“ erzielt wird. Die Carbid-Bildung ist ein Vorgang sekundärer Natur und hat mit der Katalyse selbst nichts zu tun, was daraus hervorgeht, daß diese sofort in vollem Umfang einsetzt, auch wenn noch keine Carbid-Bildung nachweisbar ist. — Bei der Klärung des Verlaufs der Katalyse beim Fischer-Tropsch-Verfahren — bekanntlich wird im allgem. der Sauerstoff bei Verwendung von Co-Kontakten vorzugsweise als H_2O und bei Verwendung von Fe-Kontakten vorzugsweise als CO_2 entbunden — ist zu berücksichtigen, daß u. U. auch der Eisencarbonylwasserstoff hierbei katalytisch wirksam sein kann. Es wurde gelegentlich von Untersuchungen mit Eisencarbonylwasserstoffen beobachtet, daß der nach der Hieberchen Basen-Reaktion entstehende Eisencarbonylwasserstoff mit CO unter Druck in Eisencarbonyl und Wasserstoff verwandelt wird. Hierdurch ist bei Verwendung der meist alkalischen Eisenkontakte eine Konvertierung des CO mit H_2O zu CO_2 und H_2 unter verhältnismäßig gelinden Bedingungen möglich:



Vortr.: Die Bildung von Kohlensäure am Eisenkontakt ist die Folge einer sekundär verlaufenden Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenoxyd. Der Mechanismus ist an Kobalt und Eisen primär völlig gleichartig. Wir konnten zeigen⁴²⁾, daß es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, einen Eisenkontakt über Wasser und einen Kobaltkontakt über Kohlensäure arbeiten zu lassen. Die Erklärung der Kohlensäure-Bildung am Eisenkontakt für die Sekundärreaktion macht m. E. die doch immer etwas komplizierte Mitwirkung von Kobaltcarbonylwasserstoff überflüssig. Zweifellos bestehen zwischen der ausgeprägten Eigenschaft der für die Fischer-Tropsch-Synthese geeigneten Metalle zur Wasserstoff-Adsorption und der Aktivität dieser Katalysatoren, insbes. hinsichtlich der Art der Reaktionsprodukte, interessante Beziehungen. Da die Erörterung zuviel Zeit in Anspruch nimmt, wird persönliche Aussprache vorgeschlagen.

O. ROELEN, Oberhausen-Holten: *Kobalt- und Nickel-Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung*⁴³⁾.

Im Jahre 1938 war der Kobalt-Umlauf durch die drei Katalysatorfabriken für die deutschen Fischer-Tropsch-Synthesen mit rund 3000 jato nahezu ebenso groß wie die gesamte Kobalt-Erzeugung aller Länder. Die Entwicklung dieses neuen Zweiges der anorganischen Großindustrie hat zu zahlreichen neuen Erkenntnissen auf dem Gebiete der Katalysatorchemie geführt. Carbonatfällung aus siedender Nitratlösung auf Kieselgur ist die beste Methode zur Herstellung höchst aktiver Kontakte geblieben. Den besten Träger stellen neuartige Röstguren aus feinteiligen Rohguren mit minimalen Verunreinigungen dar. Die Teilchengröße des Trägers beeinflusst Siedelage der Produkte und Paraffin-Beladung des Kontaktes. Die drei besten Aktivatoren für Kobalt sind Thorium, Magnesium und Mangan. Thorium und Mangan fördern die Bildung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe und die Paraffin-Beladung des Kontaktes, während Magnesium umgekehrt wirkt. Weitere spezifische Wirkungen wurden ermittelt. Der technisch beste Katalysator enthält Thorium und Magnesium gleichzeitig. Die höchste Aktivität, an der Temperatur gemessen, ergab Mangan mit vollem Umsatz bereits bei 160°. Kobaltoxyd kann unter optimalen Bedingungen unterhalb von 250° reduziert werden; bei 400° gelang vollständige Reduktion schon in einer Minute. Der Mechanismus der Schädigung durch Verunreinigungen konnte aufgeklärt werden. Die Schädigung erfolgt nur in der Nacherhitzungsperiode der Reduktion, weder vorher noch nachher. Die Kobalt-Lösung muß frei sein von Kupfer, Eisen, Aluminium und Calcium. Diese Metalle werden bei der nassen Regeneration entfernt. Die vorübergehende Erhlammung infolge Paraffin-Beladung kann durch hydrierenden Abbau oder Extraktion behoben werden. Als Ursache der bleibenden Erhlammung wurde Rekristallisation oder dergleichen ausgeschlossen und Kohlenstoffabscheidung erkannt. Trockene Regeneration durch Austragen des abgeschiedenen Kohlenstoffs mittels Wasserstoffs bei 400°

ergab völlige Reaktivierung. Mehrfache trockene Regeneration brachte Laufzeiten von über 2 Jahren ohne Erschöpfung. Hoheaktive Kobalt-Katalysatoren spalten Kohlenoxyd bereits bei 30°. Magnesium vermag auch Nickel besonders zu aktivieren. Mit einem Nickel-Magnesium-Kieselgur-Kontakt wurde die erste technische Methanisierung verwirklicht.

Aussprache:

G. Riedacker, Rostock: Vortr. hat mitgeteilt, daß eine Beziehung zwischen Reduzierbarkeit des Kobalts im Kobaltkontakt und Aktivität besteht. Man sollte analog zu Arbeiten von R. Schenck das Gleichgewicht $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ über aktiven Kobalt-Katalysatoren quantitativ messen und würde so nicht nur wissenschaftlich interessante Aufschlüsse über die „Überschußenergie“ der aktiven Kobalt-Atome gegenüber der Grundmasse des Kobaltmetalls erhalten, sondern möglicherweise auch brauchbare Kennzahlen für die technische Brauchbarkeit der Kontakte. Vortr.: Kurzbestimmungen der Aktivität von Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese sind erfolgreich wegen der außerordentlichen Komplexität dieser Reaktion. Unter dem Zwang der technischen Entwicklung ist das Beibringen neuer Beobachtungen auf diesem Gebiet bisher der theoretischen Deutung immer weit vorausgeeilt. In der Frage der Bildung von CO_2 oder Wasser stimmen alle Beobachtungen damit überein, daß primär Wasser und CO_2 stets sekundär entsteht. U. a. kann man das CO_2 - H_2O -Verhältnis auch während der Synthese willkürlich einstellen durch Umsäuern von aufgeschlämmten Kontakten, ohne daß dadurch die Kohlenwasserstoff-Bildung gestört wird. H. Koch, Mülheim: Ein gefällter Kobalt-Kontakt (Co, 18% ThO_2 , Kieselgur läßt sich auch bei Synthesetemperatur reduzieren, wenn man zunächst längere Zeit Synthesegas und anschließend einige Stunden Wasserstoff überleitet (Wechselbetrieb). Während der Behandlung mit dem CO/H_2 -Gemisch tritt bei tagelanger Versuchsdauer praktisch keine Umsetzung ein, dagegen genügt das anschließende kurze H_2 -Überleiten, um den Katalysator sofort auf volle Aktivität zu bringen. Wir hoffen so, die Reduktion der Kobalt-Fällungskontakte mit Wasserstoff bei hoher Temperatur (350–400°) umgehen zu können. Es stellte sich jedoch heraus, daß das Verfahren auch bei Katalysatoren derselben Zusammensetzung aber verschiedener Herstellung aus nicht näher aufgeklärten Gründen manchmal versagte.

F. KLUTKE, Lübeck: *Elektrodenlose Leitfähigkeitsmessung für die chemische Praxis (Defimeter⁴⁴⁾)*.

Bringt man in das Innere einer von hochfrequentem Wechselstrom durchflossenen Spule elektrisch leitfähige Materie, so verändert sich der Verlustwiderstand und die Eigenkapazität. Aus diesen Änderungen kann man auf die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Substanz schließen. Bei dieser Methode sind also keine Elektroden notwendig. Die zu messende Substanz kommt vielmehr nur mit Glas oder einem anderen geeigneten Isolierstoff in Berührung und kann sich z. B. auch in zugeschmolzenen Ampullen (Fabrikationskontrolle!) befinden.

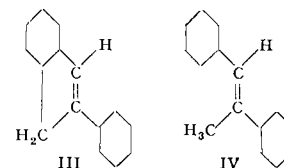
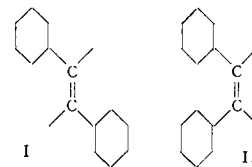
Statt der Eigenkapazität der Spule kann man auch andere Anordnungen verwenden, bei denen der kapazitive Verschiebungsstrom im konstanten Dielektrikum (Glas), der Leitungsstrom aber in der zu messenden Materie verläuft.

Mit einem nach diesem Prinzip arbeitenden technischen Gerät mit direkter Anzeige (Dräger-Defimeter nach Dr. Klutke) wurden im Anschluß an den Vortrag einige Demonstrationsversuche durchgeführt.

CHR. WIEGAND und E. MERKEL, Wuppertal-Elberfeld: *Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Ultraviolettabsorption* (vorgetr. von Chr. Wiegand).

An zahlreichen organischen Verbindungen der Typen I und II wurde festgestellt, daß ein charakteristischer Zusammenhang zwischen diesen Molekelbestandteilen und ihrer UV-Absorption besteht. Konfiguration I (trans-Konfiguration) bedingt nicht nur einen hohen und steilen Anstieg des Absorptionsmaximums im nahen UV, sondern auch eine mehr oder weniger ausgesprochene Aufspaltung dieses Maximums in Einzelmaxima (Feinstruktur). Das Auftreten der Feinstruktur wird bekanntlich vom Dipolmoment des Lösemittels beeinflusst und läßt sich am besten in dipolfreien Lösemitteln beobachten. Beim Typ II (cis-Konfiguration) findet sich zwar auch ein Maximum, das jedoch flach, ohne Feinstruktur und nach kürzeren Wellenlängen verschoben erscheint. Dasselbe Verhalten zeigen Verbindungen, die an Stelle der Äthylen-Brücke eine Azomethin-Brücke ($-\text{N}=\text{C}<$) enthalten. Die einwandfreie trans-Konfiguration beim Stilben wurde durch die Übereinstimmung seines Absorptionsspektrums mit dem des 2-Phenyl-indens erwiesen. Ebenso verhalten sich cis-Stilben und 4,5-Diphenyl-imidazol⁴⁵⁾.

Das unterschiedliche Verhalten von 2-Phenyl-inden (III) und α -Methylstilben (IV) konnte auf räumliche Unterschiede der Molekeln zurückgeführt werden. Während III eben gebaut ist und optisch einen hohen und steilen Anstieg mit Feinstruktur zeigt, drängt die Methyl-Gruppe in IV die mit ihr an der gleichen Seite der Doppelbindung befindliche Phenylgruppe aus der Ebene heraus, was sich optisch darin äußert, daß bei IV der steile hohe Anstieg mit Feinstruktur verschwindet und statt dessen ein flaches, nichtstrukturiertes Maximum auftritt. Man erkennt also aus dem Absorptionsspektrum,



⁴²⁾ Erdöl und Kohle 2, 52/59 [1949].

⁴³⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 211 [1948].

⁴⁴⁾ Erscheint ausführlich in Chem.-Ing.-Technik.

⁴⁵⁾ Chr. Wiegand u. E. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 557, 242 [1947].

ob eine Molekel eben gebaut ist. Auch die Ebnung der Molekel durch Ausbildung einer Protonen-Brücke konnte optisch festgestellt werden an Derivaten des 2-Phenyl-benzimidazols.

Daß nicht nur intramolekulare Kräfte wie in diesen Fällen, sondern auch intermolekulare eine Ebnung der Molekel erzwingen können, wurde am Diphenyl in seinen drei Aggregatzuständen gefunden: Das Diphenyl zeigt kristallisiert die für die ebene Anordnung charakteristische Feinstruktur, nicht dagegen in Lösung und Dampfform. Die Ebnung der Diphenyl-Konfiguration durch intramolekulare Kräfte wird optisch evident beim Eintritt von Ringbildungen wie im Fluoren und Phenanthren. Sind die neu auftretenden Ringe nicht eben, wie im Dibenzo-cycloheptadien, so verschwindet die Feinstruktur⁴⁶).

Die Untersuchung von weiteren zahlreichen Verbindungen berechtigt zu der Annahme, daß der ebene Bau einer Molekel sich in charakteristischer Weise durch einen hohen, steilen Anstieg und Feinstruktur des ersten UV-Absorptionsmaximums zu erkennen gibt.

W. NOLL, Leverkusen: *Synthesen im System MgO/SiO₂/H₂O*.

Die Umsetzung von MgO und SiO₂ wurde mit verschiedenen Ausgangsmaterialien und unter verschiedenen Bedingungen hydrothermal im Temperaturbereich von etwa 300–400° studiert. Sowohl beim Atomverhältnis 3 Mg/2 Si (Serpentin-Zusammensetzung) wie 3 Mg/4 Si (Talk-Zusammensetzung) lassen sich röntgenographisch Entwicklungsreihen feststellen, in denen aus zunächst einzelnen Silicateschichten Präparate hervorgehen, die eindeutig Chrysotil- (nicht Antigorit-!) bzw. Talk-Struktur besitzen. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt, daß trotz gleichartiger Entwicklung der Röntgendiagramme in beiden Reihen – von hk-Diagrammen zu den Diagrammen des Chrysotiles bzw. Talkes – die morphologische Entwicklung ganz verschieden verläuft. Bei Talk führt sie zu ausgesprochenen Blättchen, bei Chrysotil zu Nadeln oder Fasern, die denen des natürlichen Chrysotilasbestes bis in Einzelheiten hinein gleichen. Ihre Durchmesser liegen wie diejenigen der feinsten Fibrillen des natürlichen Chrysotil-Asbestes (vgl. auch die Messungen mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung durch Mark, Fankuchen und Schneider) bei etwa 200 Å. Der auffällige Befund, daß ein Silicat mit schichtenförmigen Atomkonfigurationen sich nadelig oder faserig entwickelt, steht in Parallele zu den Erscheinungen am Metahalloysit bzw. Halloysit, der ebenfalls trotz Si₂O₅-Blattstruktur leisten- bis nadel-förmige Kristalle bildet (s. auch Vortrag von U. Hofmann, S. 444).

Die Entwässerungskurve eines gut durchkristallisierten synthetischen Chrysotilpräparates zeigt weitestgehende Übereinstimmung mit derjenigen von natürlichem Chrysotilasbest. Beide weisen eine ausgesprochene Diskontinuität der Wasserabgabe bei etwa 550° auf.

Die größte Reaktions- und Kristallisationsgeschwindigkeit wurde beobachtet, wenn die Ausgangskomponenten in Form von gemeinsamen Gelfällungen aus Magnesiumchlorid und Wasserglas-Lösungen eingesetzt wurden. Die Teilchengrößen erreichten aber bei allen diesen Versuchen nur etwa 10⁻⁵ bis 10⁻⁴ cm. Eine weitere Steigerung der Teilchengrößen wurde durch ein hydrothermales Diffusionsverfahren erreicht, das eine langsame Vereinigung der ionendispersen Reaktionspartner unter hydrothermalen Bedingungen gestattet. Nach diesem Verfahren wurden erstmalig lichtmikroskopisch sichtbare Fäserchen von synthetischem Chrysotil erhalten. Sie sind häufig parallelfaserig aggregiert zu Faserblöcken, die an die Erscheinungsweise des Chrysotiles in der Natur erinnern. Die Art der Keimbildung und des Kristallwachstums bei dem Diffusionsprozeß dürfte die Ausbildung solcher parallelfaserigen Kristallaggregate begünstigt haben.

Aussprache:

E. Kordes, Jena: Ich erinnere an entsprechende Versuche von Dr. Lüdke (Leipzig) zur Synthese langfaserigen Hornblendasbestes. Er hat m. W. keine längeren Fasern als etwa 3–4 mm erhalten können, diesen Asbest allerdings in technischen Mengen. Welche Faserlängen wurden maximal vom Vortr. beim Serpentinbest erhalten? Vortr.: Die größte von uns vereinzelt erreichte Faserlänge war 0,2–0,3 mm. Der Lüdkesche fluorhaltige Amphibol-asbest ist nach einem grundsätzlich anderen Verfahren hergestellt worden. G. M. Schwab, Athen: Es ist sehr merkwürdig, daß eine analoge Erscheinung bei der Umklappungsumwandlung der Korksäure auftritt. In der Tieftemperatur-Modifikation (90°) treten alle Interferenzen hkl und ool auf, in der Hochtemperatur-Modifikation aber nur hko. Man wird sich auch hier vorstellen, daß Doppelschichten von Molekeln sich beim Umklappen ordnen oder umgekehrt gegeneinander ordnen und verschieben.

F. BISCHOFF, Graz: *Die Kinetik der thermischen Dissoziation von Magnesiumcarbonat und deren Beeinflussung durch Fremdgase*.

Einleitend werden die markantesten in der Literatur über den thermischen Magnesitzerfall vorhandenen Arbeiten mit ihren oft sehr widersprechenden Ergebnissen besprochen.

Eigene Versuche wurden an einem Zillerthaler Magnesit der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A.-G. durchgeführt.

Innerhalb verschiedener Zeitabschnitte und Temperaturen wurde der Verlauf der thermischen Zersetzung bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit von jew. Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Ammoniak, feuchter Luft (H₂O-Dampf ge-

⁴⁶) E. Merkel u. Chr. Wiegand, Z. Naturforsch. 3b, 93 [1948].

sättigt bei 25° bzw. 80°) und Wasserdampf messend verfolgt. Nach einem Vergleich des Einflusses der einzelnen Fremdgase auf die Magnesitzerzeugung bei 500° innerhalb einer Stunde und einer Gasströmungsgeschwindigkeit von 4 l/h wird für die Zersetzungsverläufe bei mehreren Temperaturen zwischen 400 und 600° die Reaktionsordnung des Zerfallsvorganges rechnerisch ermittelt. Die nach der resultierten ²/₃ Ordnung berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, bzw. ihre natürlichen Logarithmen, werden hierauf gegen die entsprechenden reziproken Temperaturen zur Ermittlung der einzelnen Temperaturinkremente in ein Diagramm eingezeichnet.

Es zeigt sich, daß die größte Herabsetzung der Aktivierungswärme durch den Wasserdampf erfolgt; diesem folgt der Wasserstoff und in großem Abstand die übrigen Gase, deren Einfluß sich von der Luftreaktion kaum unterscheidet.

Außer der Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Gasen auf den thermischen Magnesitzerfall verfolgt diese Arbeit erstmalig quantitativ den Einfluß von Wasserdampf mit steigender Tension.

Aussprache:

W. Noll, Leverkusen: Ist die Kinetik der thermischen Dissoziation von Dolomit untersucht? Dieser läßt sich partiell in ein Gemisch von MgO und CaCO₃ zerlegen, in dem wir die MgO-Würfelchen elektronenmikroskopisch nachweisen konnten. Die Dissoziation des MgCO₃-Anteiles in Dolomit erfordert höhere Temperaturen als die des reinen MgCO₃. Das dürfte mit der Kristallstruktur des Dolomits in Beziehung zu bringen sein, in der Mg- und Ca-Lagen miteinander abwechseln. Das Abheben einer Mg-Lage erfordert eine höhere Energie als im MgCO₃, weil zugleich stets auch eine Ca-Lage mit abgehoben werden muß. Vortr.: Wir haben vor kurzem Untersuchungen mit Dolomit beendet und gefunden, daß erst bei relativ höheren Temperaturen die Zersetzung des MgCO₃ beginnt und die Zersetzung des gesamten CaCO₃ bei relativ niedrigeren Temperaturen beendet ist als bei reinem CaCO₃. Linhard, Clausthal-Zellerfeld: Die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von MgCO₃ von der Strömungsgeschwindigkeit und der Schichtdicke der Präparate deuten darauf hin, daß die Diffusion des CO₂ aus dem porösen, teilweise zersetzten Präparate eine wesentliche Rolle spielt. Wird nicht ein wesentlicher Anteil der Beschleunigung durch HN₃, H₂O und H₂ auf einen Spüffekt durch diese Gase mit besonders kleinem Molekulargewicht beruhen? Vortr.: Ja, doch liegen hier noch spezielle Wirkungen vor. — Man findet in der Literatur für Magnesit Zersetzungstemperaturen von 400 bis 700°. Sind auch Gleichgewichtsmessungen durchgeführt worden? Vortr.: Wir erhielten bei verschiedenen Materialien ganz verschiedene Ergebnisse. Dem Vorstellungskreis Hüttigs entsprechend sprechen wir davon, daß die Mannigfaltigkeit in der anorganischen Chemie jener der organischen Chemie nicht nachsteht. Wenn auch die stöchiometrische Formel übereinstimmt, kennen wir doch so viele Stoffe verschiedener Art als es Darstellungsweisen gibt.

R. KLEMENT, München: *Neue Beispiele für die Anwendung von Wofatiten*.

Einleitend wird auf die Anwendung des Kationenaustauschers Wofatit KS zur Abtrennung der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang⁴⁷) hingewiesen. Die dabei gemachten guten Erfahrungen veranlaßten Versuche zur präparativen Darstellung freier Säuren und ihrer Salze. Als Beispiele werden angeführt: Rhodanwasserstoffsäure und Kobaltrhodanid (aus Kalium- oder Ammoniumrhodanid und mit Wasserstoff-Ionen beladenem Wofatit KS und Kobaltcarbonat), unterphosphorige Säure (aus Natriumhypophosphit), Monoamidophosphorsäure (aus Kaliumhydrogen-amidophosphat) und Triphosphorsäure (aus handelsüblichem Pentanatriumtriphosphat) und deren Salze Na(NH₄)₄P₃O₁₀·aq und Na₃(NH₄)₂P₃O₁₀·aq. Das neue Verfahren⁴⁸) arbeitet sehr schnell, mit großer Reinheit und geringem Reagenzienverbrauch und kann bestens für präparative Zwecke empfohlen werden.

Aussprache:

R. Springer, Leipzig: Welche Menge Wofatit ist zur Herstellung von 1 Äquivalent Säure notwendig? Vortr.: Etwa 250 g. Springer: In welcher Form wird Wofatit geliefert? Vortr.: Körnig. H. Fürst, Magdeburg: Ist Veresterung in der organischen Chemie mit Wofatit möglich? H. Kroepelein, Braunschweig: Man kann jeden Kationenaustauscher, der mit Säure behandelt ist, für H⁺-Katalysen benutzen. Wir haben die Kinetik der Veresterung untersucht und dabei die gleiche Aktivierungswärme gefunden, die bei der Veresterung mit H⁺ gefunden wurde. In amerikanischen Arbeiten wurde bei der Esterspaltung eine von der H⁺-Katalyse abweichende Aktivierungswärme gefunden. Die permutoide Struktur der Austauschbrücke bringt eine Reihe von Besonderheiten für die Kinetik mit sich.

R. PÜTTER, Leverkusen: *Beiträge zur Kenntnis der Azo-Kupplung*.

Es wurde versucht, den Mechanismus der Pyridin-Einwirkung auf die Azokupplung aufzuklären.

Colorimetrische Messungen der Kupplungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen p_H-Werten ergaben eine Proportionalität zum dissoziierten Anteil des eingesetzten Naphthols. Das Naphtholat-Ion und nicht das Naphthol ist der Kupplungspartner.

Die Kupplung von Anilinsulfosäuren mit Naphtholsulfosäuren wird durch 1% Pyridin auf das 10–15fache beschleunigt im Falle der 1-Naphthol-3-sulfosäure, 1-Naphthol-5-sulfosäure und der 2-Naphthol-8-sulfosäure. Ohne Pyridin kuppeln die beiden ersten Naphthole überwiegend in 2-Stellung, mit Pyridin in 4-Stellung. Die Kupplung mit den übrigen Naphtholmonosulfosäuren wird durch Pyridin kaum beeinflusst.

Mit besonders reaktionsträgen Diazoverbindungen ergaben sich andere Verhältnisse: Diazotierte 4-Aminophenol-2-sulfosäure kuppelt in Gegenwart von 1% Pyridin mit 1-Naphthol-2-sulfosäure 30mal schneller als ohne Pyridin. Die Kupplung mit der 1-Naphthol-5-sulfosäure dagegen wird nicht beschleunigt, der Anteil an p-Kupplung nicht erhöht.

⁴⁷) R. Klement, Z. analyt. Chem. 127, 2 [1944].

⁴⁸) Erscheint ausführlich in Z. anorg. Chem.

Die Feststellung, daß ein Pyridin-Einfluß sich nicht auf die eine oder andere Diazo- oder Kupplungs-Komponente erstreckt, sondern abhängig ist von der Kombination beider, läßt für die Azo-Kupplung die reversible Bildung einer Zwischenstufe vermuten, die durch Addition der Reaktionspartner sich bildet. Die Abspaltung des am Kupplungsort befindlichen Wasserstoffs steht in Konkurrenz zu der Rückbildung der Komponenten. Erschwert wird die Herauslösung des Protons durch eine ortho- oder peri-ständige Sulfo- oder Carboxyl-Gruppe (Wasserstoff-Brücke) und durch geringe Elektronenaffinität des Diazonium-Restes; begünstigt durch ortho-Stellung des Auxochroms und durch Pyridin oder OH-Ionen. Der auf Grund der Elektronenverteilung bevorzugte Ort der ersten Anlagerung ist das C-Atom in p-Stellung. Der reversible Verlauf ist ohne die erwähnten Behinderungen der Proton-abspaltung geringfügig, daher p-Oxyazofarbstoff. Diazotierte o-Aminophenole kuppeln (in alkalischem Medium) in ortho-Stellung, die Protonabspaltung erfolgt erst unter dem Einfluß des benachbarten Auxochroms.

Aussprache:

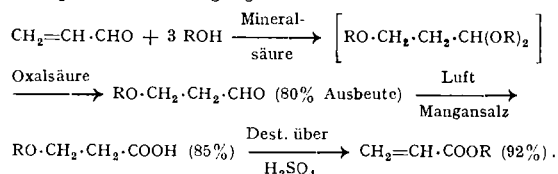
R. Huisgen, Weilheim/Obb.: Der Versuch, den Mechanismus der Azo-kupplung kinetisch zu klären, ist ebenso elegant wie gefährlich. Schließlich war es ja die gleiche Methode, mit der Goldschmidt, Conant und Hodgson die entgegengesetzte Auffassung stützten, daß Phenol und Diazohydroxyd die kuppelnden Komponenten sind. Sicherlich ist diese letztere Anschauung nicht zu verwerfen, da nach eigenen Versuchen Benzoldiazoacetat mit β -Naphthol auch in Benzol und Petroläther unmeßbar rasch kuppelt; die Beteiligung freier Ionen scheidet dabei natürlich aus. Es gewinnt fast den Anschein, als ob ein uniformes Schema für den Kupplungsvorgang sich nicht aufstellen läßt.

H. SCHULZ, Konstanz: *Acrolein. Synthese und Umwandlungsprodukte*.*).

Acrolein wird heute industriell hergestellt, nachdem 1936 die Herstellung aus Formaldehyd und Acetaldehyd an Dehydratisierungskatalysatoren in der Gasphase gefunden wurde. An alkalisiertem Silicagel werden bei 300° Umsätze von 60% HCHO und 50% CH₃CHO erzielt; die Ausbeuten betragen 70% und 85% d. Th., bezogen auf HCHO bzw. CH₃CHO. Die nicht umgesetzten Aldehyd-Mengen werden in einem 3-Kolonnen-Rektifikationssystem aufkonzentriert und dem Kontakt-Prozeß im Kreislauf zugeführt. Analog lassen sich aus Propionaldehyd und Butyraldehyd α -Methyl- und α -Äthylacrolein gewinnen.

Die von billigen Rohstoffen ausgehende, in technischem Ausmaß betriebene Darstellungsmethode erlaubt den Einsatz des Acroleins zu einer Reihe interessanter Synthesen. Als Beispiel hierfür wird berichtet über: Acrylsäure, Allylalkohol, 1,3-Propylenglykol, dimeres Acrolein als Ausgangsmaterial für Hexanderivate, Acroleinpolymerisate, Acrolein-Acetalharze.

Acrylsäure läßt sich entgegen verschiedenen Angaben der Patentliteratur nicht durch Oxydation von Acrolein mit molekularem Sauerstoff gewinnen. Dagegen sind die Ester über die Alkohol-Anlagerungsprodukte folgendermaßen zugänglich:

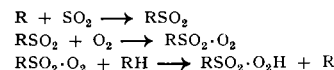


Allylalkohol. Normalerweise entsteht bei der katalytischen Hydrierung von Acrolein nur Propionaldehyd und Propylalkohol. Durch Hydrierung an Kupfer-Cadmium bei 280° und 250 atm. läßt sich die Carbonyl-Gruppe jedoch selektiv reduzieren. Es werden 40% d. Th. in Allylalkohol übergeführt. 1,3-Propylenglykol wird aus Acrolein durch Hydratisieren in saurer Lösung und Hydrieren erhalten. Ausbeute 40%. Als Nebenprodukt entsteht in Analogie zur Dialdan-Bildung durch Ringeschluß 3-Methylol-4-Oxy-tetrahydropyran mit etwa 30% Ausbeute. Beide Glykole sind wertvolle Komponenten zur Weichmacherherstellung. Dimeres Acrolein = 2-Formyl-2,3-dihydropyran läßt sich zu Hexan-Derivaten aufspalten. Durch Hydrogenolyse entsteht 1,6-Hexandiol, durch Hydratisieren in Gegenwart katalytischer Mengen Säure 2-Oxyadipinaldehyd bzw. dessen cyclisches Halbacetal, welches durch Hydrieren 1,2,6-Hexantriol liefert. Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak gibt 2-Oxy-hexamethyldiamin-1,6 neben 2-Oxymethyl-piperidin. Die alkalisch induzierte Polymerisation von Acrolein führt zu unlöslichen spröden Kunstharzen. Durch Verwendung von Polymerisationsverzögerern – Salze aliphatischer Carbonsäuren, insbes. Natriumacrylat – gelingt es, die Blockpolymerisation zu beherrschen und den Polymerisationsverlauf analytisch zu verfolgen. Daraus ergibt sich, daß die Carbonyl-Gruppe stets mitbeteiligt ist und der Polymerisationsvorgang als fortlaufender Wechsel von α -C-Kondensation und Addition der dabei gebildeten OH-Gruppe an die Doppelbindung erscheint. Acetal-Harze. Wertvolle Kunstharze erhält man durch saure Kondensation von Acrolein mit Pentaerythrit. Primär werden dabei monocyclische und bicyclische Acetale gebildet, die sich durch OH-Gruppen-Addition an die reaktionsfähige Doppelbindung des Acrolein-acetals zu Makromolekeln vernetzen. Unter den mechanischen Eigenschaften ist die hohe Schlagbiegefestigkeit besonders eindrucksvoll.

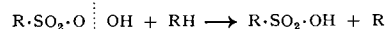
*) Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

L. ORTHNER, Frankfurt-Höchst: *Ein neues Verfahren zur Einführung der Sulfo-Gruppe in Aliphaten**).

Durch die Einwirkung von SO₂ und O₂ auf aliphatische Kohlenwasserstoffe (Sulfoxydation) erhält man bei 20–30° aliphatische Sulfosäuren. Notwendig zum Ingangbringen der Reaktion sind Bestrahlung (3660 Å) bzw. die Gegenwart von Ozon oder aliphatischen Persäuren. Bei einer Reihe von Kohlenwasserstoffen verläuft die im Gang befindliche Reaktion auch im Dunkeln weiter. Faßbares Zwischenprodukt ist bei Cyclohexan Cyclohexanpersulfosäure, deren Bildung nach einem Radikalkettenmechanismus erfolgt

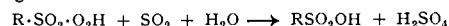


Die Startradikale werden durch die Maßnahmen zum Ingangbringen der Sulfoxydation aus dem Kohlenwasserstoff gebildet. Auch die entstandene Persulfosäure kann ihrerseits wieder Radikale bilden.

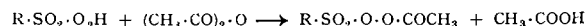


Die Persulfosäure zersetzt sich sekundär weiter in komplizierter Weise und bildet u. a. Sulfosäure.

Bei Gegenwart von Wasser bzw. von Essigsäureanhydrid verläuft die Umsetzung der Persulfosäure nach



bzw.



In Gegenwart von Wasser muß bei der Reaktion dauernd bestrahlt werden zur Neubildung von R. Bei der Sulfoxydation in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, die im Dunkeln abläuft, bildet das gemischte Anhydrid aus Persulfosäure und Essigsäure wieder R nach, z. B.:



die wieder den oben geschilderten Cyclus auslösen. Höhermolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe können technisch nur sulfoxydiert werden, wenn die gebildete Sulfosäure fortlaufend mit Wasser extrahiert wird. Sowohl das Licht-Wasser-Verfahren als auch das Anhydridverfahren wurden kontinuierlich gestaltet und in Versuchsanlagen gefahren. (An Schemen erläutert).

Die überraschend leicht verlaufende Sulfoxydation gehört zu einer Reihe von Umsetzungen der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (z. B. Nitrierung, Sulfochlorierung, Oxydation usw.), welche die große Reaktionsfähigkeit der „Paraffine“ zeigen.

Aussprache:

R. Huisgen, Weilheim: Daß nicht alle Radikalgeneratoren zur Zündung der Sulfoxydation geeignet sind, ist zweifellos eine gewisse Schwäche des diskutierten Mechanismus. Eine Beziehung zur Reaktionstemperatur erscheint aber möglich. Die Zersetzung des Benzoylperoxyds geht erst oberhalb 60°, die der Zieglerischen Azokörper erst bei noch höherer Temperatur genügend schnell vor sich. In welchem Temperaturbereich liegt das Optimum für die Sulfoxydation? Vortr.: Da die Sulfoxydation im Dunkeln spontan bei Temperaturen über 60° einsetzt, was vermutlich durch die Bildung von Startradikalen durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf den Kohlenwasserstoff bedingt ist, kann man bei Radikalbildnern, die erst über dieser Temperatur wirksam werden, keine klare Entscheidung treffen, woher das Startradikal R stammt. Benzoylsuperoxyd eignet sich als Radikalbildner nicht, da hier wegen des aromatischen Kerns starke Dunkel-färbung eintritt, ohne daß die Reaktion in Gang kommt. Da die Radikalbildner meist über eine oder mehrere Zwischenstufen das Radikal R bilden, muß auch daran gedacht werden, daß Zwischenstufen mit SO₂ oder Sauerstoff anderweitig in Reaktion treten, womit eine Bildung von R nicht eintritt. Es muß sich daher nicht jeder Radikalbildner zum Kettenstart eignen. Das Temperaturoptimum für die Sulfoxydation liegt bei ca. 60°. W. Treibs, Leipzig-Miltitz: Bestehen bei mehrfacher Sulfonierung von Cyclohexan Substitutionsregeln? Vortr.: Bei der Sulfoxydation des Cyclohexans tritt, da die gebildete Sulfosäure zusammen mit den anderen Reaktionsprodukten sich ausscheidet, Disulfoxydation nur in ganz geringem Ausmaß ein. Eine Disulfosäure wurde isoliert, ihre Konstitution ist nicht bekannt. W. Mäding, Braunschweig: Ist versucht, den photochemischen Start der Reaktion mit Cyclohexan durch einen Start mit aktiviertem Sauerstoff allein ohne Gegenwart von Licht zu ermöglichen? Vortr.: Den Kettenstart kann man durch Verwendung von ozonisiertem Sauerstoff erzielen, er eignet sich auch, die Reaktion bei Gegenwart von Wasser an Stelle der Dauerbelichtung im Gang zu halten. H. Fürst, Magdeburg: Welche Art von Licht wurde zur Aktivierung benutzt? Vortr.: Mit Hanauer Quarzlampen, Maximum bei 3660 Å verläuft die Reaktion am glattesten. J. Harms, Marl: Wie verhalten sich aromatisch substituierte Aliphaten gegenüber SO₂ + O₂? Vortr.: Die Anwesenheit von Aromaten stört die Reaktion sehr stark (Dunkelfärbung). Bei langen aliphatischen Resten tritt wohl Sulfoxydation der Seitenkette ein, aber auch hier werden Verfärbungen auftreten. W. Eckardt, Bad Segeberg: Tritt in merkbarer Maße Disulfonierung ein? Vortr.: Neben der Monosulfoxydation, wo die Verteilung der Sulfo-Gruppen bei höhermolekularen Kohlenwasserstoffen statistisch über die Kette erfolgt, tritt abhängig von der Zeitdauer auch Disulfoxydation ein, wenn die Sulfosäure im Reaktionsmedium gelöst bleibt, was vor allem bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Bei den technisch ausgebildeten Verfahren erhält man infolge der fortlaufenden Entfernung der gebildeten Monosulfosäuren praktisch keine Disulfoxydation.

W. HUNSMANN, Marl: *Nachweis und Synthese des Triacetylen*s.

Bei der Erzeugung von Acetylen aus Methan im elektrischen Flamm-bogen entstehen eine Reihe von Acetylen-Homologen: Methylacetylen, Äthylacetylen, Vinylacetylen, Diacetylen, Methyläthylacetylen, Äthyläthylacetylen und Phenylacetylen⁴⁹⁾. Diese Begleiter werden durch fraktionierte Kondensation vom Acetylen abgetrennt. Die Fraktion, welche die Hauptmenge der C₆- und C₈-Acetylene enthält, wurde, da man darin

⁴⁹⁾ F. Zobel, Angew. Chem. B 20, 260 [1948].

*) Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

bisher nicht identifizierte Stoffe vermutete, mit Äthylmagnesiumbromid und Aceton umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich eine Verbindung abtrennen, die nach Hochvakuumsublimation bei 120° einen Fp von 154° hatte. Analyse $C_{12}H_{14}O_2$ (I). Nach Abzug von 2 Mol Aceton bleibt C_6H_2 (II). Die Verbindung (I) nahm bei der quantitativen Hydrierung 6 Mol H_2 auf und ging in $C_{12}H_{26}O_2$ (III) über. Danach sollte dem Kohlenwasserstoff (II) die Formel $H-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-H$ zukommen. Beweis: Setzt man die Grignard-Verbindung mit Formaldehyd statt Aceton um und hydriert, so ergibt sich 1,8-Octandiol. Synthese: Hexadiindiol $CH_2OH-C\equiv C-C\equiv C-CH_2OH$ wird mit Thionylechlorid in 1,6-Dichlorhexadiin $CH_2Cl-C\equiv C-C\equiv C-CH_2Cl$ übergeführt, fl. Kp. 67°/0,2 mm Hg. Dieses wurde in alkalisch-ammoniakalischer Lösung mit 4 Mol Ag_2O umgesetzt. Dabei entstand Ag_2C_6 (Ag:C gef. 1:2,91). Letzteres wurde mit H_2S in den gesuchten Kohlenwasserstoff C_6H_2 (II) übergeführt und mit überschüssigem Schwefelwasserstoff aus der Lösung ausgetrieben und bei -60° kondensiert. Nach Reinigung durch Vakuumsublimation bei tiefer Temperatur ergaben sich farblose Kristalle: Triacetylen, Fp. -20°, Dampfdruck -20°: 11 mm Hg, -10°: 19,4 mm Hg. Die Substanz polymerisierte bei -20° im Verlaufe einiger Stunden, bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten. Das Polymerisat explodierte bei Berührung mit einem Glasstab unter Rußbildung. Das Triacetylen hat im Ultraviolett ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches aus 4 nahezu äquidistanten Doppelbanden besteht, deren langwelligste bei 2930 Å liegt. Es gibt mit ammoniakalischer Cu(I)-Salzlösung einen hellroten, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen orange gefärbten Niederschlag.

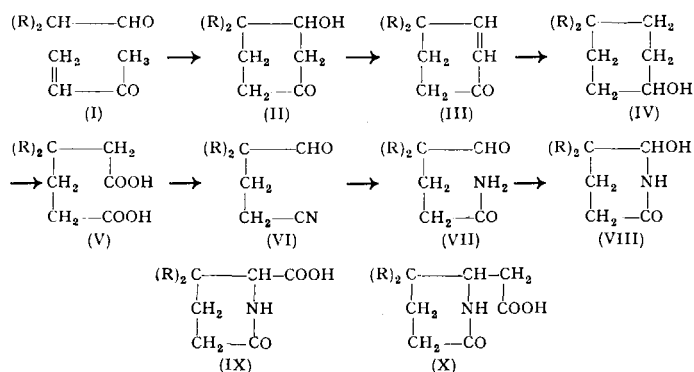
Aussprache:

W. Treibs, Leipzig-Miltitz: Ist das UV-Spektrum der Verbindung aus Triacetylen + Grignard-Reagens in Aceton untersucht? Vortr.: Nein, es wurde nur das UV-Spektrum des dampfförmigen Triacetylens aufgenommen. W. Franke, Hül: Die Wasseranlagerung analog der CH_2-CHO -Synthese gelingt bei Diacetylen nicht, da Reduktion des Hg-Salzes eintritt; sie ist auch nicht beim Triacetylen zu erwarten.

W. FRANKE, Hül: Über Ringschlüsse bei der Reaktion von Isoaldehyden mit Acrylnitril sowie Butenon.

α -Verzweigte Aldehyde (z. B. Isobutyraldehyd, Diäthylacetaldehyd und Äthylbutylacetaldehyd) reagieren mit Vinylmethylketon (I) sofort zum Oxy-cyclohexanon (II), das bei der Destillation unter Wasserabspaltung in das Cyclohexanon (III) übergeht. Durch Hydrierung erhält man daraus das 4,4-Dialkylcyclohexenol-1 (IV), das bei der Oxydation β,β -Dialkyladipinsäure ergibt. Deren Ester stellen gute Weichmacher dar.

Die Umsetzung von Isoaldehyden mit Acrylnitril zu Dialkylecyanbutyraldehyd (VI) ist bereits beschrieben⁵⁰. Durch Einwirkung von starker Kalilauge entsteht aus (VI), vermutlich über (VII), das Oxyperidon (VIII). Macht man aus dem Cyanbutyraldehyd (VI) das Cyanhydrin, so ergibt dieses nach Einwirkung von starker Salzsäure Piperidonylcarbonsäure (IX). Kondensiert man (VI) mit Malonsäure mit Eisessig-Zinkchlorid, so erhält man die Piperidonylessigsäure (X). (Experimentell mitbearbeitet von Dr. J. Bueren und Dr. W. Retter).



W. KLAUDITZ, Braunschweig: Über die biologisch-chemisch-mechanische Wirkung des Lignins in Laubhölzern.

Die „chemische Physik“ des Holzes, d. h. die verbindende Kennzeichnung der chemischen Eigenart der Konstituenten der Holz Zellwand mit ihrer biologisch-mechanischen Wirkung wird dazu angetan sein, unsere Kenntnisse über die Chemie und Physik und Morphologie des Holzes zu erweitern. Beim Stammholz der Laubhölzer z. B. der Rotbuche lassen sich vier chemisch unterschiedliche Stoffgruppen nachweisen: 1) Cellulose (ca. 42%), 2) Hemicellulose (ca. 30%), 3) Polyuronide und Pektin (ca. 6%), 4) Lignin (ca. 22%). Eigenart und Menge dieser Komponenten bilden einen Ausdruck für ihre biologisch-mechanische Bedeutung als Zellwandbaustoffe.

Durch Versuche wird u. a. nachgewiesen, daß die Einlagerungsstoffe (Lignin und Hemicellulose) wie zu erwarten war, an der Ausbildung der Zugfestigkeit des Holzes unbeteiligt sind, da präparativ hergestelltes Lignin-freies und Hemicellulose-armes „Holz“ eine wesentlich höhere

Zugfestigkeit besitzt als normales Holz. Buchenholz, aus dem lediglich das Lignin präparativ unter Erhaltung des Zellverbandes des Holzes herausgelöst wird, läßt durch seine mechanischen Eigenschaften erkennen, daß der entwicklungsgeschichtlich jüngste Baustoff der Zellwand, das Lignin, im wesentlichen Stützbaustoff ist und darüber die besondere biologische Aufgabe erfüllt, dem Holz die erforderliche Naßfestigkeit mitzuteilen.

H. TRENNE, Hehlen/Weser: Vom Polystyrol zum Neobernstein.

Das von Stobbe gefundene „unlösliche Metastyrol“ wurde als Paraformaldehyd erkannt. Styrol-Blockpolymerisat enthält gasförmigen und polymeren Formaldehyd, ferner entsteht Benzaldehyd. Die Aldehyd-Zusätze verursachen eine Induktionsperiode; unter Sauerstoff verläuft die Reaktion anders als unter Stickstoff. Erst Ameisen- und Benzoesäure lassen die Polymerisation anspringen, die demnach an Sauerstoff gebunden ist. Gleichzeitig werden die Eigenschaften des Produktes beeinflusst, da Benzoesäure Hemikolloide und Ameisensäure Eukolloide liefert. Über Aldehyde und Säuren lassen sich Fremdaldehyde einbauen. Es entsteht durch die sich bildenden Reaktionsteilnehmer ein kompliziertes Redoxsystem, das bezüglich seiner Polymerisationsgeschwindigkeit meist durch ein Minimum gekennzeichnet ist. Die Induktionsperiode ist der Zeitraum bis zur Einstellung des versuchsmäßig festgelegten Redoxsystems. Oxydationsmittel lösen Polymerisationen aus. Auch Chinon ist ein Oxydationsmittel, das sich bei der Oxydation bildende Hydrochinon ein Stabilisator. Es wird vor Beginn der Polymerisation zu Chinon oxydiert, das mit Ameisensäure zu einem tiefgefärbten Produkt reagiert. Hierauf sind die vom Vortr. entdeckten „Extinktionssprünge“ zurückzuführen. Die Stabilisierungsreaktion von Chinon und Hydrochinon ist also gleichartig. Durch Chinon verursachte Induktionsperioden sind denen anderer Oxydationsmittel vergleichbar.

Die Erkenntnisse führten zu einer Reihe neuartiger Kunstharze, unter denen der auf Styrol-Basis entwickelte „Neobernstein“ besonders hervorzuheben ist, da hier erstmalig die Grenzen zwischen synthetischem und natürlichem Harzprodukt gefallen sind.

Aussprache:

L. Horner, Frankfurt-M.: Es wird auf die eingehenden Arbeiten von Kern über die Auslösung der Polymerisation durch Sauerstoff hingewiesen, der im Gegensatz zu den Anschauungen des Vortr. eine in sich geschlossene und mit anderen Systemen in Übereinstimmung stehende Theorie vertritt. Es wird darauf hingewiesen, daß es sich zweifellos bei den besprochenen Systemen um Redoxpolymerisationen handelt. Diese Ansicht wurde auch an Hand der angeführten Beispiele begründet. Vortr.: Daß der Sauerstoff tatsächlich ausschließlich die Polymerisation auszulösen vermag, kann besonders deutlich mit Hilfe der stabilisierenden Wirkung von Ammoniak gezeigt werden: Auch hierbei erfolgt bereits ein stofflicher Umsatz, der aber nicht bis zur Polymerisation, sondern nur zu den gut kristallisierenden Ammoniakverbindungen der aus der monomeren Substanz entstehenden Bruchstücke führt. In Gegenwart von reichlicher Menge Sauerstoff und eines Überschusses an Ammoniak fallen derartige Verbindungen in größeren Mengen an. Außerdem sei auf die älteren Milasschen Arbeiten hingewiesen, in denen gezeigt wurde, daß eine Sauerstoffaufnahme von etwa 0,4 Mol/Mol Styrol bei einem Umsatz von 60% gemessen wurde. Außerdem fand Milas etwa 3% Ameisensäure in dem Ansatz.

Freitag Nachmittag

J. UNTERZAUCHER, Leverkusen: Über eine neue automatische Mikromethode zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes auf der Grundlage der Mikro-Sauerstoffbestimmung⁵¹.

Das neue Verfahren beruht auf der Mikro-Sauerstoffbestimmung⁵², die aus dem Verfahren von Schütze⁵³ 1938–1939 in Leverkusen entwickelt wurde.

Die Substanz wird im Luftstrom über Kupferoxyd verbrannt. Der mit den gebildeten Verbrennungsprodukten mitgeführte überschüssige Sauerstoff wird durch erhitztes Kupfer bei etwa 500° quantitativ aus dem Gasstrom entfernt, der Gasstrom dann über entwässertes Bariumchlorid geleitet, wobei das Wasser absorbiert und festgehalten wird, während das Kohlendioxyd nach dem Prinzip der Sauerstoff-Bestimmung über dem Kohlekontakt bei 1120° in Kohlenoxyd übergeführt, mit Jodpentoxyd in Reaktion gebracht und über das entstehende Jod bestimmt wird. Unmittelbar darauf wird das im Bariumchlorid inzwischen festgehaltene Wasser durch Erhitzen ausgetrieben und nach dem Prinzip der Sauerstoff-Bestimmung über dem Kohlekontakt zu Kohlenoxyd umgesetzt, mit Jodpentoxyd oxydiert und über Jod durch Titration bestimmt. Es ergeben sich unter Anwendung der Jod-Bestimmung nach Leipert⁵⁴, wodurch eine Versechsfachung der ursprünglichen Jodmenge bewirkt wird, außergewöhnlich große Übersetzungsverhältnisse.

Während bei der Mikro-Sauerstoffbestimmung für

1 mg O = 7.50 cm³ 0.02 n - Na₂S₂O₃ erforderlich sind, braucht 1 mg C = 20.00 cm³ 0.02 n - Na₂S₂O₃, und 1 mg H = 59.54 cm³ 0.02 n - Na₂S₂O₃ zur Titration.

So läßt sich mit dem blindwertfreien Ablauf der beteiligten Reaktionen eine erheblich größere Genauigkeit erzielen als bisher erreicht

⁵¹) Erscheint demnächst ausführlich in Chem.-Ing.-Technik.

⁵²) J. Unterzaucher, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 391 [1940].

⁵³) M. Schütze, Z. analyt. Chem. 118, 245 [1939].

⁵⁴) Th. Leipert, Mikrochem. Pregl-Festschrift 266 [1929].

⁵⁰) Vgl. diese Ztschr. 61, 237 [1949].

wurde. Die erhaltenen Werte weichen nur wenige Hundertstelprozente von den berechneten ab. Sogar mit Einwaagen von 0,1–0,3 mg Testsubstanz können noch brauchbare Analysenzahlen erhalten werden (Titration mit 0,01 n-Na₂S₂O₃).

Die Apparatur ist mit einer Umkehrspülvorrichtung ausgestattet und stellt eine Kombination einer automatischen Verbrennungsapparatur mit der Mikro-Sauerstoffapparatur dar. Zwischen beiden befindet sich gleichsam als Bindeglied die Bariumchlorid-Schicht.

Die Methode vermeidet mit der jodometrischen Endbestimmung der Verbrennungsprodukte eine Reihe von Mängeln, die dem gravimetrischen Verfahren anhaften. Die Analysendauer beträgt etwa 50 min.

J. UNTERZAUCHER, Leverkusen: *Über eine neue automatische Ausführungsform der Mikro-Stickstoffbestimmung nach Dumas, die auch für schwer verbrennliche Substanzen geeignet ist*⁵¹).

Die in einem Platin-Schiffchen befindliche Substanz wird zum Unterschied von der bisherigen Praxis in einem feuchten Kohlendioxyd-Sauerstoff-Strom verbrannt, der dann am Ende des Verbrennungsrohres über auf ca. 500° erhitztes Kupfer geleitet wird. Hierbei wird überschüssiger Sauerstoff quantitativ aus dem Gasstrom entfernt. Der entbundene Stickstoff wird wie üblich aufgefangen und aus dem Volumen bestimmt.

In jedem Augenblick ist für die Verbrennung schwerverbrennbarer, stickstoffhaltiger Substanzreste somit freier Sauerstoff zur Verfügung, der die restlose Verbrennung der Substanz zu Wasser und Kohlendioxyd ermöglicht. Das vom Kohlendioxyd-Sauerstoff-Strom mitgeführte Wasser wirkt im Sinne der Reaktionen des Wassergasgleichgewichtes begünstigend auf die Verbrennung u. U. gebildeter Stickstoffkohle ein. Auch die sonst nach jeder Analyse nötige Entleerung und Neufüllung des Verbrennungsrohres fällt weg und alle Apparateile, einschließlich Azotometer, können dauernd verbunden bleiben.

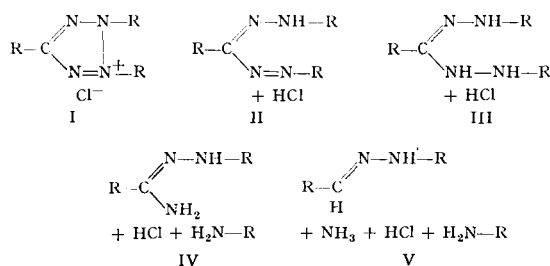
Zur Erzeugung des Kohlendioxyd-Sauerstoffstromes wird Kohlendioxyd, am besten aus Trockeneis, durch eine Flasche mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd geleitet, dem zur Beschleunigung des Zerfalls Platin-Stückchen beigegeben sind. Hierbei belädt sich das Kohlendioxyd mit der jeweils entwickelten Sauerstoff-Menge, die zur Substanzverbrennung und Regenerierung des dabei reduzierten Kupferoxydes dient. Das Eindringen von Luft in das Verbrennungsrohr während der Substanzzuführung wird dadurch vermieden, daß man den reinen Kohlendioxyd-Strom mit Hilfe der Umkehrspülvorrichtung entgegengesetzt durch das Verbrennungsrohr leitet. Die Kupfergrüßschicht zur Entfernung des Sauerstoffes am Rohrende ragt zur Erzeugung eines Temperaturgefälles ein Stück aus dem Ofen hervor.

Die Genauigkeit beträgt ± 0,2% relat.-U-Fehler, die Dauer etwa 25 min.

Die Methode hat sich seit zwei Jahren auch bei schwerverbrennlichen Körpern gut bewährt, sie ist auch als Makromethode geeignet.

D. JERCHEL, Heidelberg: *Stufenweise Hydrierung von Tetrazoliumsalsen*.

Bei der biochemischen Hydrierung von Tetrazoliumsalsen (I) ist an verschiedenen biologischen Objekten der Übergang des sich zunächst bildenden roten Formazans in farblose Produkte zu beobachten. Durch Behandlung mit Wasserstoff und Edelmetallkatalysator sowie mit anderen Reduktionsmitteln gelang eine stufenweise Hydrierung. Folgende Hydrierungsprodukte ließen sich unter bestimmten Bedingungen gewinnen: Formazan (II) → Hydrazoverbindung (III) → Amidrazon (IV) → Hydrazon (V).



Aussprache:

W. Ried, Frankfurt a. M.: Wir haben bei der Aufarbeitung der Reduktionslösungen von Triphenyltetrazoliumchlorid je nach den Aufarbeitungsbedingungen verschiedene Produkte erhalten. Wird die farblose Reduktionslösung (die 3 Mol H₂ aufgenommen hat) an der Luft filtriert, so tritt in einer Minute Verfärbung der alkoholischen Lsg. über grau nach rot ein, was wohl auf das Vorhandensein des sehr leicht veränderlichen ω-Phenylamidrazons hinweist. Wird aber in Wasserstoffatmosphäre filtriert und unter Wasserstoff schonend eingengt, dann werden nacheinander 2 farblose, wohlkristallisierte Substanzen erhalten, die in isoliertem Zustand luftbeständig sind. An der Aufklärung der Konstitution wird noch gearbeitet. *Vortr.*: ω-Phenyl-benzamidrazon ist als Chlorhydrat sehr beständig auch gegen Luftsauerstoff. Das freie Amidrazon jedoch verfärbt sich langsam an der Luft. Eine sofortige Rotfärbung des Hydrierungsproduktes zeigt an, daß noch Hydrazoverbindung anwesend ist, die außerordentlich leicht zu Triphenylformazan dehydriert wird. **F. Reindel**, Weihenstephan: Welche Giftwirkung hat das Hydrierungsprodukt Formazan auf die höhere Pflanzenzelle? *Vortr.*: Sowohl Triphenyltetrazoliumchlorid als auch Tri-

phenylformazan sind gegenüber der pflanzlichen Zelle sehr ungiftig. So können sich z. B. Kressepflänzchen in Tetrazoliumsalzlösungen weiter entwickeln. Das abgeschiedene rote Formazan überdeckt schließlich das grüne Chlorophyll der Blättchen. **H. Leditschke**, Höchst: Die Giftigkeit der Tetrazoliumsalze ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß sie als quaternäre Ammoniumverbindungen, wie eine große Anzahl bekannter quaternäre Ammoniumverbindungen Curare-Wirkung (Atemlähmung) zeigen müßten. Es wäre bei Tierversuchen auf Atemlähmung zu achten. *Vortr.*: Die Erklärung der Giftigkeit von Tetrazoliumsalzen wurde von uns nicht bearbeitet. Über die pharmakologischen Wirkungen quaternärer Ammoniumverbindungen besteht umfangreiche Literatur. **H.-J. Bielig**, Heidelberg: Der raschen toxischen Wirkung von Tetrazoliumsalzen bei Säugetieren gegenüber ist die relative Unempfindlichkeit pflanzlicher Objekte und gewisser Bakterien auffallend. Wirbellose Meerestiere nehmen, wie in Gemeinschaft mit dem Zoologen **H. Querner**, Heidelberg, an der Biologischen Anstalt in List auf Sylt und an der Zoologischen Station in Neapel gefunden wurde, eine Zwischenstellung ein. Schädigungen bei Meeresschnecken, Seeigeln, Polypen und anderen Objekten lassen sich bei vergleichbaren Konzentrationen der Tri- und Tetrazoliumsalze (0,1–0,01 Proz.) erst nach etwa 6–20 h erkennen. Der toxische Effekt fällt hier meist mit dem Beginn der Farbstoffbildung zusammen. Die Eindringgeschwindigkeit in die Zellen ist nicht der limitierende Faktor. Unter anaeroben Bedingungen färben sich nämlich z. B. Seeigeln und -Keime im Laufe einer Stunde so stark an wie unter aeroben Bedingungen in 12–24 h. Bei den kurzen Einwirkungszeiten spielen die toxischen Reaktionen dann kaum mehr eine Rolle und man erhält gute Vitalreduktionen. Aus diesen Beobachtungen kann weiter geschlossen werden, daß bei den niederen Organismen der Mechanismus der Toxizitätsreaktion (Angriffspunkt, Art der Abbau- und Umbauprodukte der Tetrazoliumsalze) ein anderer ist als bei den Säugetieren.

TH. WIELAND, Mainz: *Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes*.

Der grüne Knollenblätterpilz (*Amanita phalloides*) enthält nach Arbeiten des Münchner chemischen Staatslabors zwei giftige, kristallisierbare Komponenten, das mit 50 γ pro Maus tödlich wirkende Phalloidin und das 10 mal giftigere Amanitin. In diesem konnte nun durch Ionophorese auf Filterpapier eine neutrale und eine saure Komponente nachgewiesen werden. Beide wurden durch systematische fraktionierte Ausschüttelung getrennt, chromatographisch gereinigt und kristallisiert erhalten. α-Amanitin, die neutrale wirkt mit 2,5 γ pro Maus, β-Amanitin, die saure mit 5–10 γ pro Maus tödlich.

Die Pilzgifte sind wahrscheinlich cyclische Oligopeptide. Außer den in München bereits ermittelten Hydrolyseprodukten des Phalloidins: Cystin, Alanin, Allo-oxyprolin und α-Oxytryptophan konnte durch Papierchromatographie Threonin nachgewiesen werden. Seine Konfiguration wurde noch nicht untersucht. Die Bindung der schwefelhaltigen Komponente im Peptid scheint eine spezifische zu sein. Phalloidin enthält keine mit Nitroprussid-Na nachweisbare SH-Gruppe, bei der Hydrolyse werden jedoch SH-Gruppen frei. Weiterhin gibt das Peptid mit konz. Schwefelsäure, der eine Spur Fe^{III}-salz zugesetzt ist eine kornblumenblaue Farbe (Indol-Gruppierung), die man am Hydrolysat vermißt. Deshalb könnte im giftigen Peptid Cystein-Schwefel am Indol-Ring gebunden vorliegen.

α- und β-Amanitin geben bei saurer Hydrolyse Aminosäure-Gemische, in denen eine saure Komponente enthalten ist. Die retentiometrische Auswertung eines Papier-ionophorogramms zeigte, daß pro Mol saurer Aminosäure 5 Mol neutrale Aminosäuren bei der Hydrolyse entstanden sind. Durch 2-dimensionale Papierchromatographie erwiesen sich beide Amanitine gleichartig zusammengesetzt aus: Asparaginsäure, Cyst(e)in, Glycin, (Allo)-Oxyprolin und zwei unbekannten Aminosäuren, von denen eine wohl einen Indol-Ring enthält. Das Hydrolysat des α-Amanitins enthält überdies Ammoniak, so daß der Unterschied zwischen beiden Amanitinen darin bestehen dürfte, daß das neutrale Gift das Amid des sauren darstellt.

Aussprache:

E. Werte, München: Gibt es Peptidasen, die die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes zu spalten vermögen? Könnte die Giftproduktion des Pilzes durch seine Züchtung unter Verwendung einer Nährung, welche die das Gift aufbauenden Aminosäuren enthält gesteigert werden? *Vortr.*: Man muß annehmen, daß diejenigen Tierarten, die den Giftpilz unbeschadet fressen können (Schwein, Kaninchen) in ihrem Verdauungssystem über solche Peptidasen verfügen. Spaltungsversuche mit Kaninchenmagenschleimhaut, die zu gewissen Erfolgen geführt haben, sind vor einigen Jahren im Münchener Staatslabor ausgeführt worden. – Bisher hat man den Knollenblätterpilz nicht zu kultivieren versucht, da die Prognose für dieses Vorhaben nicht günstig ist. **K. Bernhauer**, Lorsch/Hessen: Es wird darauf hingewiesen, daß auch höhere Pilze in der Substratkultur gezüchtet werden können. Es wäre interessant festzustellen, ob dies auch mit Knollenblätterpilz möglich ist, unter evtl. Bildung der Giftstoffe. **F. Reindel**, Weihenstephan: Man könnte versuchen, mit Auszügen aus dem Pilz die bei der Hydrolyse entstandenen Aminosäuren enzymatisch zum Giftstoff zu vereinigen. *Vortr.*: Eine enzymatische Peptidsynthese mit pflanzlichem Gewebe ist m. W. bisher noch nicht gelungen.

H. SCHOLLER, München-Solln: *Über den heutigen Stand der Holzverzuckerungs-Industrie*.

Von den aus der Literatur bekannten, etwa 200 Holzverzuckerungsmethoden sind nur 2 Verfahren zur Dauerfabrikation benutzt: das **Bergius**-Verfahren, das bekanntlich mit konzentrierter Säure in der Kälte in Mannheim-Rheinau arbeitet und das Perkolationsverfahren des *Vortr.*, das bekanntlich mit verdünnter Säure in der Hitze arbeitet und in mehreren Anlagen im In- und Ausland angewendet wird. An Lichtbildern werden Verbesserungen des Perkolationsverfahrens, die während der letzten 10 Jahre eingeführt wurden, erläutert. Ausbeute und Ertrag wurden erheblich gesteigert. An Stelle des Oberflächenwärmehaustausches ist Stufentemperatur nach System **Seidel** getreten. Die Steuerung des gesamten Perkolationsprozesses wurde nach System **Eickemeyer** auf eine Zentrale zusammengezogen.

Eng verbunden mit der Holzverzuckerung ist die Weiterverarbeitung des Holzzuckers, die sich ebenfalls fortentwickelt hat.

Seit 1943 kann auf der Basis des Perkulationsverfahrens nach dem kontinuierlichen Rektifiziersystem *Seidel* Feinsprit gewonnen werden.

Auch die Hefeherstellung aus Holzzucker hat wesentliche Fortschritte gemacht. 1937 wurde in einer Versuchsanlage des Vortr. ein vollkontinuierliches Verfahren entwickelt, 1938 gelang dort die Verhefung der Pentosen, die schon 1939 vollkontinuierlich aus den Abwässern der Holzspiritusfabrikation betrieben werden konnte. Besser als *Torula utilis* erwiesen sich hierfür *Candida*-Arten, die *S. Windisch* biologisch identifizierte und züchtete. Infolge der hohen Nahrungsmittelimporte hat die Hefe nach der Währungsreform trotz ihrer hervorragenden Eigenschaften den größten Teil ihres Marktes verloren. Die Werke in Tornesch und Holzminden konnten sich noch rechtzeitig auf Spritzerzeugung umstellen. Das durch den Krieg zerstörte Werk in Dessau, das zum Zwecke der Alkoholherstellung auf Befehl der russischen Militärregierung wieder aufgebaut worden war, wurde von der Krisis nicht betroffen; das *Bergius*-Werk in Regensburg kam zum Erliegen.

Zu den beiden Weiterverarbeitungsprodukten des Rohzuckers Alkohol und Hefe ist der reine kristallisierte Traubenzucker getreten. Sowohl in Mannheim-Rheinau wie in Tornesch wurden großtechnische Kristallisations-Verfahren entwickelt. Für den Erfolg ist die Anwendung einer fraktionierten Hydrolyse ausschlaggebend.

Aussprache:

F. Reindel, Weißenstephan: Mit welchem Gestehtungspreis pro kg Traubenzucker hat man bei dem modernen Verfahren zu rechnen? *Vortr.*: Man hat vor dem Kriege für eine 12 Perkulatoranlage das kg red. Zucker in Lösung mit 13 Pfg. berechnet. Die Herstellungskosten werden heute etwa doppelt so hoch sein. *W. Pohl*, Frankfurt/M.: Fragt nach der Essigsäurebildung bei der Holzverzuckerung und dem Gehalt an Essigsäure in der Zuckerwürze. *Vortr.*: Es entstehen, bezogen auf das eingesetzte Holz, einige Prozente Essigsäure, die von der Hefe zum Aufbau ihrer Körpersubstanz verwertet werden. *L. Reichel*, Berlin: Aus Essigsäure wird mit Hefe hauptsächlich Fett aufgebaut. *W. Klauditz*, Braunschweig: Im Rotbuchenholz sind etwa 4,5% abspaltbares Acetyl enthalten, im Nadelholz etwa 2–2,5% Acetyl. *K. Bernhauer*, Lorsch/Hessen: Ist über das *Madison*-Verfahren der Holzverzuckerung Näheres bekannt geworden? *Vortr.*: Es geht aus der Literatur nicht klar hervor, worin sich das *Madison*-Verfahren von dem Perkulationsverfahren unterscheidet. Die erhebliche Abkürzung der Prozeßdauer, die für das *Madison*-Verfahren charakteristisch sein soll, ist nach Ansicht des Vortr. bei Verarbeitung von Sägespänen in großtechnischen Perkulatoren nicht möglich.

GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“ 21. 9. 1949

W. BEIL, Frankfurt/M.: Die Fachgruppe Gewerblicher Rechtsschutz seit 1908.

Die am 12. 6. 1908 gegründete Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz hat unter ihren Vorsitzenden Prof. *Kloppel*, *Fertig*, *Mintz* und *Spieß* viel dazu beigetragen, die Stimme des Chemikers bei der Erörterung gesetzgeberischer Fragen und solchen der Gesetzesanwendung zu Gehör zu bringen. Neben allgem. Fragen, wie denen der Mitwirkung technischer Richter in Patentprozessen oder des Angestelltenerechts, wurden insbesondere solche Themen behandelt, die sich auf chemische Erfindungen und ihre Patentierung beziehen (Analogieverfahren, Zwischenprodukte, Stoffschutz, Arzneimittel, Formulierung der Patentansprüche usw.). Gerade hier erscheint es erwünscht, erneut eine Plattform zu schaffen, von der aus die speziellen Interessen des Chemikers, nach Erörterung und Abklärung im Kreise von Fachgenossen, den auf breiterer Basis mit der Entwicklung des gewerblichen Rechtsschutzes befaßten Stellen und Kreisen nahegebracht werden können.

FR. FROWEIN, Wiesbaden: Forschung und Gewerblicher Rechtsschutz.

W. LÜDECKE, Frankfurt/Main: Schutzfähigkeit der Raumform von Medikamenten?⁵⁵⁾

Vortr. ging davon aus, daß Medikamenten (im weitesten Sinne des chemischen und pharmazeutischen Handels – der z. B. auch empfängnisverhütende vaginalmittel unter „Medikamenten“ führe –, also nicht auf „eigentliche“ Arzneimittel beschränkt) meist bewußt eine bestimmte Raumform (Kugel, Tablette, Zäpfchen usw.) gegeben wird, und stellte die Frage, ob eine solche, an sich bekannte Raumform schutzfähig ist, wenn durch sie die therapeutische Wirksamkeit, die Anwendungstechnik, die Verpackungsmöglichkeiten und der Fabrikationsprozeß des (an sich ebenfalls bekannten) Medikaments gefördert werden. Patentschutz sei abzulehnen, Geschmacksmusterschutz in der Regel ebenfalls, Ausstattungsschutz nach § 25 WZG dürfte kaum eintreten. Ein Warenzeichen könne das Medikament, gleich in welcher Form, als solches nicht sein. Gebrauchsmusterschutz sei dagegen, mit Ausnahme der eigentlichen Arzneimittel, möglich. Hierzu werde vielfach angenommen, das Kammergericht habe in einer Entscheidung (Löschung des DRGM „Viehfutter in granulierter Form“) den Satz aufgestellt, daß die Raumform eines Stoffs schlechthin dem Gebrauchsmusterschutz entzogen sei, weil ein solcher Schutz im Grunde stets einen Schutz des Stoffes selbst, also etwas nach

dem Gebrauchsmustergesetz Unzulässiges zur Folge hätte. Ein solcher Satz finde sich jedoch in jener Entscheidung nicht, vielmehr habe das Gericht lediglich beanstandet, daß die vorgelegten Proben keine gleichmäßige, bestimmte Form, sondern in Größe und Gestalt unregelmäßige Krümel usw. aufwiesen. Der Satz, daß auf eine bestimmte und gleichmäßige Gestalt, die einem Stoff gegeben werde, ein Gebrauchsmuster nicht erteilt werden könne, sei somit ein Vorurteil, gegen das man angehen müsse. Die Gebrauchsmusterfähigkeit der einem bestimmten Medikament verliehenen bestimmten Raumform sei daher zu bejahen, sofern die sonstigen Voraussetzungen des GebrMGes. vorlägen (abgesehen von den „eigentlichen“ Arzneimitteln), und zwar selbst bei chemisch hergestellten Medikamenten, da der aus dem Patentgesetz abzuleitende Grund für die Versagung des Stoffschutzes in den im Vortrag behandelten Fällen fehle.

J. REITSTÖTTER, Berlin: Behalten die zwischen dem 13. 3. 38 und 8. 5. 45 in Wien erteilten Patente über den 30. 6. 50 hinaus ihre Gültigkeit?

Die seinerzeit vom ÖPA. in Wien und vom RPA., Zweigstelle Österreich, erteilten Patente, die durch die VO. vom 27. 7. 40 auf das Geltungsgebiet des deutschen PG. erstreckt worden sind, werden in dem Ersten Gesetz zur Änderung und Überleitung von Vorschriften auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes im Vereinigten Wirtschaftsgebiet nicht ausdrücklich behandelt. Österreich hat im Patentschutz-Überleitungsgesetz vom 9. 5. 47 über die Wiederherstellung des österreichischen Patentrechts die genannte Verordnung aufgehoben und verfügt, daß in das vom ÖPA. anzulegende neue Patentregister auf Antrag mit ihrem bisherigen Rang einzutragen sind Patente, die vom ÖPA., von der Zweigstelle Österreich des RPA., vom RPA. bis zum 27. 4. 45 auf Grund von Anmeldungen, die noch beim ÖPA. erfolgen und endlich vom RPA. bis zum 27. 4. 45 auf Grund von Anmeldungen, die beim RPA. nach dem 12. 3. 37 erfolgen, erteilt worden sind.

Es wird erörtert, welche Möglichkeiten gegeben sind, die Lücke im Ersten Überleitungsgesetz durch die Rechtssprechung auszufüllen und dazu die Forderung erhoben, daß in die neu anzulegende Patentrolle des Patentamtes in München mit ihrem bisherigen Rang auch einzutragen sind Patente, die vom ÖPA. vom 13. 4. 38 bis 18. 6. 38 auf Grund von Anmeldungen, die beim ÖPA. erfolgt sind, von der Zweigstelle Österreich des RPA., und endlich von anderen Dienststellen des RPA. bis zum 8. 5. 45 auf Grund von Anmeldungen beim ÖPA. erteilt und in das österreichische Patentregister eingetragen sind.

Der Umstand, daß deutsche Staatsangehörige bisher zur Antragstellung in Österreich nicht aufgerufen sind, kann einer solchen Rechtssprechung nicht entgegenstehen, weil mangels eines Friedensvertrages der Begriff „deutscher Staatsangehöriger“ zur Zeit noch nicht genügend geklärt erscheint und ebenso unklar noch der Begriff „deutsche Vermögenswerte in Österreich“ ist, über welche bekanntlich gemäß den Potsdamer Beschlüssen vorweg verfügt worden ist. Derzeit besteht in Österreich wohl der Schutz nach § 10 des Patent-ÜG., doch ist es zweifelhaft, ob dieser Schutz von deutschen Patentinhabern geltend gemacht werden kann (eine gerichtliche Entscheidung fehlt).

Aussprache:

Mediger, München: Ist der österreichische Teil der früher in Deutschland und Österreich geltenden DRP's auf österreichischem Gebiet als noch in Kraft befindlich anzusehen, obwohl sie vom deutschen Inhaber bisher in Wien nicht nachangemeldet werden können? *Vortr.*: Derzeit besteht wohl der Schutz nach § 10 des österreichischen Patent-ÜG., doch ist zweifelhaft, ob dieser Schutz von deutschen Patentinhabern geltend gemacht werden kann. Es darf angenommen werden, daß nur solche deutschen Patente diesen Schutz genießen, für welche die Voraussetzungen nach den Bestimmungen des Patent-ÜG. (§ 8) vorliegen, d. h. die auf Anmeldungen bis zum 13. 3. 1937 zurückgehen.

GDCh-Fachgruppe „Freiberufliche Chemiker“ am 22. 9. 1949

W. FRESSENIUS, Wiesbaden: Analytische Bestimmungen mit Hilfe mikrobiologischer und biologischer Methoden.

Neben der Einführung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden in die analytische Chemie ist im Gegensatz zu anderen Ländern die bereits vor Jahrzehnten in Deutschland begonnene Ausarbeitung mikrobiologischer und biochemischer Verfahren etwas zurückgetreten. Mikrobiologische Verfahren haben aber nicht nur zur Bestimmung von Vitaminen, Aminosäuren, Zuckern eine wesentliche praktische Bedeutung erlangt, sondern sind auch zur Bestimmung von Magnesium, Kupfer und Zink geeignet. Die Bestimmung der Düngedürftigkeit von Böden für Kalk, Kali und Phosphorsäure durch Mikroorganismen wird bereits seit mehreren Jahrzehnten praktisch angewandt. Der Gehalt des Untersuchungsmaterials an dem zu bestimmenden Stoff (Vitamin, Aminosäure, Kation) ergibt sich z. B. auf Grund des Wachstums eines geeigneten Mikroorganismus in einem sonst ausreichenden Nährboden, der aber völlig frei von der zu bestimmenden Komponente ist und die daher den begrenzenden Wachstumsfaktor darstellt. Die Auswertung der Bestimmung erfolgt durch Gewichtsbestimmung der gebildeten Mikroorganismen, Trübungsmessung, Titration der gebildeten Säure usw.

⁵⁵⁾ Erscheint ausführlich in Ztschr. Chemische Industrie.

Enzyme dienen nicht nur zum spezifischen quantitativen Nachweis von Vitaminen, der Aufspaltung biologischer Komplexe, sondern auch zur Bestimmung von einfachen Ionen, wie z. B. Fluor.

Die Ergebnisse dieser Methoden sind speziell bei Spurenstoffen recht genau. Die Verfahren erfordern meist keinen großen Aufwand und ihre weitere Anwendung und Einführung dürfte daher die Lösung mancher analytischer Probleme erleichtern.

J. MILCZEWSKY, Stuttgart: *Probleme der rechtlichen Stellung des freiberuflich tätigen Chemikers.*

Die Einführung der Gewerbefreiheit in der amerikanischen Zone und die Änderung der Gewerbezulassungsvorschriften in den Ländern der britischen Zone haben eine uneinheitliche Rechtslage bezüglich der Lizenzierung der freiberuflichen Chemiker geschaffen. Der des sozialen Gemeinschaftsempfindens entbehrende und zum Teil sogar auch ungesetzliche Wettbewerb der öffentlichen Hand und der Gewerbelaboratorien auf dem Gebiet der chemischen Untersuchungen stellt einen existenzbedrohenden Eingriff in die Interessensphäre der Handelschemiker dar und muß abgestellt werden.

Bei der Neugestaltung des Rechts der Angestelltenverdingung sind die besonderen Verhältnisse der Laboratorien und Forschungsanstalten zu berücksichtigen. Engstes Zusammengehen mit dem „Bundesverband der freien geistigen Berufe“, besonders in den Fragen der Steuerreform, ist geboten.

Aussprache:

H. Blittersdorf, Coburg: Ein generelles Verbot der Werbung halte ich nicht für tragbar, weil gerade die preisunterbietenden Laboratorien eine erhebliche Werbung treiben und die Mitglieder der Fachgruppe sich durch Verzicht auf die Werbung der Möglichkeit begeben, in Fachzeitschriften auf ihre Laboratorien aufmerksam zu machen. Dadurch würde im Laufe der Zeit in Verbraucherkreisen der Eindruck erweckt werden, daß die nicht werbenden Laboratorien ihren Betrieb eingestellt haben. Außerdem sind Fachlaboratorien, die ihren Kundenkreis auf ganz Deutschland und z. T. das Ausland verteilt haben, darauf angewiesen, durch gelegentliches Anzeigen ihre Tätigkeit den alten Kunden in Erinnerung zu bringen und neugegründeten Firmen dadurch ihre Anschrift zur Kenntnis zu bringen.

B. WAESER, Kollmar/Holstein: *Neuere Entwicklungen der Schwefelsäure-Industrie.*

Im Rahmen eines allgem. Überblicks wird ein Auszug aus der Wirtschaftsstatistik hinsichtlich Produktion und Rohstoffversorgung gegeben. Die verschiedenen Verfahren der Schwefeldioxyd-Herstellung werden erörtert, wobei die Stauberzröstung als Vorläufer der *fluid catalyst*-Systeme gewürdigt wird. Es wird gezeigt, daß die Kontaktmethoden die Stickoxydverfahren überflügelt haben, deren Anteil im Weltdurchschnitt nur noch um 35 % betragen dürfte. Neubauten reiner Bleikammersysteme gibt es schon seit Jahren nicht mehr, dagegen haben sich Turm- und Kombinationssysteme weiter durchaus bewährt. Die Konzentrationsverfahren büßen durch den Aufschwung der katalytischen Prozesse erheblich an Bedeutung ein und sind gleich den Spaltmethoden in der Hauptsache nur noch für Aufarbeitung von Abfallschwefelsäure interessant. Die Vanadin-Kontakte herrschen völlig vor, nachdem sie in Deutschland ab 1915 und in USA seit 1927 technisch eingeführt wurden. Die Kapazität der Einheiten steigt und erreicht bei modernsten Kontaktanlagen der USA für Zwecke der Superphosphatfabrikation 500 Tagedonnen, Monohydrat. Die Verbesserungsmöglichkeiten hinsichtlich Stauberzröstung, Steigerung des Sauerstoff-Gehalts der Röstluft, Erhöhung des Arbeitsdruckes oder Einfluß der Oberflächenaktivität der Füllkörper beim Stickoxyd-Verfahren sowie Verbesserung der Wärmewirtschaft bei den Kontaktsystemen werden besonders berücksichtigt.

Aussprache:

H. Werth, Leverkusen: Die ehemaligen I.G.-Werke verfügen nicht über Kontakteinheiten für 500 tato H_2SO_4 , wie behauptet wurde. Zur Angabe des Vortr., daß die 25 tato Drehrohrröstöfen die Etagenöfen nicht zu verdrängen vermochten, wird bemerkt, daß man heute im allgem. in Deutschland Drehrohrröstöfen mit 80–100 tato Kiesdurchsatz baut, und daß diese dann sehr wohl in größeren Fabriken die Etagenöfen in den Hintergrund drängen können, wohingegen in kleineren Anlagen die Etagenöfen nach wie vor das Feld beherrschen werden. **P. Rehbein**, Krefeld-Uerdingen: Die 99proz. Umsetzung wird in 2 Stufen über Vanadin-Kontakte mit einem Ausgangsgemisch von 25 % SO_2 + 30 % O_2 bei etwa 630° durchgeführt. Wie groß ist die Umsetzung in der ersten Stufe? Welche Gaskonzentrationen sind in der zweiten Stufe? **Vortr.:** Genaueres ist noch unbekannt. Aus anderen Daten läßt sich für die 1. Stufe ein etwa 75proz. Umsatz vermuten, die Gaskonzentration vor der 2. Stufe dürfte um 6 % SO_2 betragen. – Die Diskussion über Turmschaltungen, Festlegung der Begriffe „Reaktionsraum“ und andere Punkte dauert brieflich noch an. Der Vortr. stellt eine alle diese Dinge berücksichtigende spätere Veröffentlichung in Aussicht.

H. FINCKE, Köln: *Freiberufliche Chemiker und Lebensmittelchemie.*

Für den freiberuflichen Chemiker sind nicht nur die stofflichen Eigenschaften der Lebensmittel von Bedeutung, sondern insbes. auch rechtliche und gesundheitliche Fragen. Ähnliches gilt für die in der amtlichen Lebensmittelüberwachung tätigen Lebensmittelchemiker und die Chemiker, die teils in der Lebensmittelindustrie selbst, teils in solchen Industrien arbeiten, die Roh-, Hilfs- und Zusatzstoffe für Lebensmittel herstellen. Die Hauptgesichtspunkte bei diesen Betätigungen sind ungleich: Mitarbeit an der Herstellung von Lebensmitteln aus natürlichen Rohstoffen, Nachbildung von Naturstoffen, Vertretung wirtschaftlicher Belange, Schutz der Verbraucher usw. Bei allen genannten Gruppen ist

gegenüber anderen Berufen eine stärker auf das Volkswohl gerichtete Berufsauffassung nötig. Es muß auf möglichst gute Ernährung und auf bestmöglichen Ausgleich zwischen den Belangen der Verbraucherschaft und der Lebensmittelwirtschaft geachtet werden. In den Berufsvereinigungen für Lebensmittelchemie, die früher abseits der übrigen Chemiker standen, seit den letzten Kriegsjahren aber erfreulicherweise der Gesamtchemikersehaft eingegliedert sind, überwiegt der Einfluß der amtlichen Chemiker gegenüber demjenigen der freiberuflichen und industriellen Chemiker. Vortr. trat für eine bessere Zusammenarbeit aller Gruppen und stärkere Mitarbeit der freiberuflichen Chemiker in der GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie“ ein. Beschaffenheit mancher Lebensmittel, Chemikermithilfe in Lebensmittelbetrieben und Wirksamkeit der amtlichen Lebensmittelüberwachung lassen zu wünschen übrig. Die von anderer Seite vorgeschlagene und in das Lebensmittelgesetz einzufügende Auferlegung einer Selbstverantwortlichkeit der Lebensmittelwirtschaft hinsichtlich einwandfreier Beschaffenheit ihrer Erzeugnisse würde sich demgegenüber günstig auswirken und auch dem freiberuflichen Chemiker erweiterte Aufgaben stellen.

GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie“ am 23. 9. 1949

E. BAMANN, München: *Katalytische Vorgänge als induzierte Reaktionen.*

H. FINK, Köln: *Das Schicksal der wichtigsten Stoffgruppen im Werdegang des Bieres.*

Die wichtigsten Inhaltsstoffe der Braugerste Kohlenhydrate, Eiweiße, Lipide, Vitamine, Salze usw. verteilen sich beim Vermälzen und Verbrauen nicht etwa in den gleichen Mengenverhältnissen wie sie in der Gerste vorkommen auf das Endprodukt Bier einerseits und die futterwirtschaftlich wichtigen Nebenprodukte Malzkeime, Biertreber, Trub, Hefe, Geläger andererseits. Es treten vielmehr interessante Disproportionierungen auf derart, daß z. B. die Kohlenhydrate hauptsächlich in die Bierwürze bzw. in das Bier (dort als Dextrine, Alkohol und Kohlensäure), die Eiweißstoffe etwa zu $\frac{1}{5}$ in die Futtermittel, Biertreber und Malzkeime usw., die Gerstenlipide vorwiegend in die Treber gelangen. Bei den Vitaminen der Gerste wie Aneurin, Riboflavin, Nicotinsäure, Pantothenensäure, Vitamin B_6 , Biotin wurde verschiedentlich versucht, die mengenmäßige Verteilung und die evtl. Neubildung oder Zerstörung zu studieren. Eingehende Bilanzversuche beim Aneurin ergaben, daß von dem Vitamin- B_1 -Vorrat der Braugerste etwa 15 % in die Malzkeime, ganz wenig in die Treber, dagegen etwa 55 % in die Bierhefe + das Hefe-Geläger gelangen. Da auf 100 kg Gerste in der Brauerei nur etwa 1 kg Hefe entsteht, kommt dies einem Konzentrationseffekt auf das rund 50-fache in der Bierhefe (Gerste ca. 5 γ, Bier-Hefe ca. 250 γ⁵⁶) je g Trockensubstanz) gleich, denn die Eigensynthese der Bierhefe an Vitamin B_1 ist ganz unbedeutend.

Der physiologische Sinn des Vitaminentzuges aus gärenden Flüssigkeiten durch die Hefe wird diskutiert. Die Bedeutung dieser Disproportionierung der Inhaltsstoffe der Braugerste für die Brauerei in der Ernährungs- und Futterwirtschaft und für die landwirtschaftlich-gewerbliche Veredelung wird besprochen.

B. WURZSCHMITT, Ludwigshafen/Rh.: *Lebensmittelfärbung, ein Problem der Lebensmittelindustrie.*

Künstliche Lebensmittelfärbung, sei es mit natürlichen oder synthetischen Farbstoffen, ist in gewissem Umfange für die Lebensmittelindustrie unbedingt notwendig und deshalb in allen Kulturstaaten auch gesetzlich erlaubt. Abzulehnen ist jede künstliche Färbung zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr, also zur Nachmachung oder zur Verfälschung. Zu fordern ist Unbedenklichkeit der Färbung in gesundheitlicher Hinsicht und Kenntlichmachung jeder künstlichen Färbung, damit der Käufer die Möglichkeit hat, ungefärbte Lebensmittel zu erwerben. Zu verbieten ist die künstliche Färbung bei allen Lebensmitteln, bei denen hierfür kein unbedingtes volkswirtschaftliches und technisches Bedürfnis besteht.

Das Farbensgesetz von 1887 ist veraltet und unzulänglich und muß möglichst bald durch ein modernes Gesetz abgelöst werden. Hierfür werden Vorschläge gemacht.

A. F. LINDNER, München: *Lebensmittelchemie und Lebensmittelhygiene.*

Die heutigen Aufgaben der Lebensmittelchemie können nach 4 Richtungen gegliedert werden: 1. Wissenschaft und Forschung, 2. Gesundheitswesen, 3. Technologie und Wirtschaft, 4. Staatsverwaltung und Rechtspflege.

Damit nimmt die Lebensmittelchemie eine Mittlerstellung bei der Durchführung der staatlichen Aufgaben auf dem Lebensmittelgebiete ein.

Die Stellung der Lebensmittelchemiker im öffentlichen Leben entspricht bisher nicht dem Umfang und der Bedeutung ihrer Aufgaben. Namentlich von amtlichen Vertretern der Medizin – mehr der Human-

⁵⁶) Hefe aus Vollbier mit ca. 12 % Stammwürze.

als der Veterinär-Medizin — wurde versucht, die Lebensmittelchemie als eine Hilfswissenschaft ihrer Fachgebiete zu betrachten. Da das Gesundheitswesen nur zu einem kleineren Teil in den Aufgabenkreis der Lebensmittelchemie hineinreicht, ist diese Auffassung nicht berechtigt. Gesundheitliche Fragen werden überdies bei zahlreichen öffentlichen Aufgaben (z. B. Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung, Wohnungsbau, Gewerbeaufsicht usw.) mit berührt, ohne daß deshalb ihre Unterstellung unter ärztliche Leitung in Erwägung gezogen wurde. Nur dort, wo die ärztlichen Fragen die technischen und Verwaltungsfragen überwiegen, erscheint dies gerechtfertigt.

Es ist daher mit Recht zu verlangen, daß den Lebensmittelchemikern, — ebenso wie den beiden anderen an der Lebensmittelüberwachung und -versorgung beteiligten Sachverständigen, den Amtsärzten und Amtstierärzten —, überall die selbständige Bearbeitung ihrer Aufgaben eingeräumt wird. Dies gilt namentlich für die höheren Verwaltungsbehörden.

A. W. FORST, München: Giftigkeit der Glykole.

Es ist unzulässig, von der Giftigkeit „der Glykole“ allgemein zu sprechen. Die Glykole müssen im Einzelnen beurteilt und von ihren Derivaten genau unterschieden werden. Das 1,2-Propylenglykol ist sehr wenig toxisch, das 1,3-Isomere zeigt im Tierversuch doppelte Toxizität. Beim Äthylenglykol fällt auf, daß dieser harmlose Stoff, der — früher in vielen Ländern in größtem Umfange am Menschen verwandt — niemals irgendwelche Vergiftungen oder gar Todesfälle verursacht hat, in der letzten Zeit in Mißkredit geraten ist. Dies erklärt sich aus der kritiklosen Identifizierung von Glysantin-Vergiftung mit Äthylenglykol-Vergiftung, wobei die Verunreinigungen des nur technisch reinen Glykols in den Frostschutzmitteln, insbes. aber auch der Gehalt an hochtoxischen Korrosionsschutzmitteln stets übersehen wird. Tabellarische Übersicht der Literatur zeigt, daß sämtliche sog. Äthylenglykol-Vergiftungen durch Genuß unreiner Mischungen aus Kesseln-, Kübeln-, Kanistern usw. (Frostschutzmittel, Torpedoöl, Brennspritus-Ersatz, Glycerinersatz usw.) bedingt sind. Nicht ein einziger Vergiftungsfall liegt auf dem pharmazeutischen, therapeutischen, kosmetischen oder Lebensmittel-Sektor, mit reinem Äthylenglykol vor. Vortr. konnte die Verträglichkeit des reinen Äthylenglykols, wie sie aus den Ergebnissen zahlreicher Autoren an Versuchspersonen hervorgeht, im Selbstversuch bestätigen (Monatelang 5 g tgl. per os; wochenlang 2 cm³ tgl. subc.; Einzelversuche bis zu 30 cm³ rektal). Einzige Forderung ist reinstes Produkt (Kp. 195,5–197°). Äußerliche Anwendung ist auch bei etwaiger Resorptionsmöglichkeit unbedenklich. Die Theorie der Oxalsäure-Vergiftung nach Glykolaufnahme ist heute überholt, da bei Äthylenglykol die physiologisch vorkommenden Oxalsäuremaxima mit Abstand nicht erreicht werden. Das Äthylenglykol besitzt vor dem Glycerin bei gleicher Toxizität den Vorteil geringerer örtlicher Reizwirkung. Von den Butylenglykolen besitzt das 1,4-Derivat hohe Toxizität, das weniger bekannte 2,3-Derivat nur geringe, und das erst letzthin sehr genau geprüfte 1,3-Derivat minimale Toxizität, die etwa der des 1,2-Propylenglykols gleichkommt. Vortr. betont die ausschlaggebende Bedeutung der Dosierung bei jeder pharmakologischen Aussage. Er lehnt die praktisch unbegründeten prophylaktischen Verbote des Äthylenglykols durch die Zentralbehörden einzelner Länder schärfstens ab, fordert dagegen einwandfreie Deklaration aller glycerin-artiger Substanzen. Die Glykoläther, wie Diäthylenglykol werden nur kurz gestreift und an die häufige Verwechslung von Diäthylenglykol mit Äthylenglykol erinnert.

Aussprache:

B. Wurtschmidt, Ludwigshafen: Hinweis auf die Genfer Nomenklatur, die die Bezeichnung „Glykol“ für Verbindungen mit OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen vorbehält, die auch ganz besondere analytische Reaktionen geben und gegen Oxydationsmittel verschieden reagieren. Auch die Giftwirkung und die Entgiftung im Körper sind sicher verschieden. Die pharmazeutische Verwendung der Polyol-Verbindungen muß dem Mediziner vorbehalten werden, der technische Gebrauch ist unbedenklich, für Bedarfsgegenstände im allgem. auch. Die Benutzung von Äthylenglykol bei der Herstellung von Lebensmitteln ist nicht zu rechtfertigen. A. F. Lindner, München: Angabe des Verwendungszweckes ist kein sicherer Schutz vor tödlichen Vergiftungen. Ich selber kann aus eigener Erfahrung der letzten Jahre bestätigen, daß selbst Angaben wie „Kochspiritus“ oder „Brennspritus-Ersatz“ vom Genuß nicht abschreckt. Daher schlage ich für unverarbeitetes Glykol auffällige Färbung vor. Es ist nicht nur der bestimmungsmäßige sondern auch der vorauszusehende Gebrauch (§ 3 Lebensmittelgesetz) zu beachten. Auch die Giftverordnung verlangt trotz Bekanntgabe des Bestimmungszweckes den Erlaubnisschein. H. P. Kaufmann, Münster: weist auf die Widersprüche der medizinischen Sachverständigen hin. Fordert genauere Deklaration und reinste Beschaffenheit, sofern Anwendung in Sonderfällen zugelassen werden soll. Quadbeck, Heidelberg: In eigenen Versuchen mit reinem Äthylenglykol konnte mit Sicherheit eine percutane Nierenschädigung nur durch Einreiben desselben in die durch UV-Licht gereizte Haut sichergestellt werden. Eine kosmetische oder pharmazeutische Anwendung wird daher abgelehnt. Vortr.: Die von Kaufmann erwähnte Gleitschienen-Wirkung im Sinne von Moncorps gilt in gleichem Maße für Glycerin ebenso wie für Äthylenglykol. Glycerin ist teurer. Es fehlt jeder experimentelle Beweis für eine geringere Toxizität des Glycerins im Vergleich zum reinen Äthylenglykol. Zu den Versuchsergebnissen von Quadbeck: die Dosierung ist zu berücksichtigen. Die Befunde stehen in vollem Gegensatz zu der Riesenzahl der bisherigen experimentellen und praktischen Ergebnisse. Zu Lindner: Die Zentralbehörden haben weder die Aufgabe noch die Möglichkeit Vergiftungen durch vollkommen abwegige Verwendung von chemischen Stoffen, wie z. B. Verwendung von Frostschutzmitteln, Brennspritusersatz usw. als Genußmittel zu verhindern.

S. W. SOUCI, München: Wesen und Bedeutung der Quellungsvorgänge in der Lebensmittelwissenschaft.

Das durch Quellungsvorgänge im Inneren von Gelen gebundene „Quellungswasser“ besitzt besondere Bedeutung. Besonders ist die Änderung des Quellungszustandes bei der Lagerung und Zubereitung vieler Nahrungsmittel wichtig. Größte Bedeutung kommt auch den Vorgängen der Quellung und Entquellung bei der Trocknung verderblicher Güter in der Vorratspflege zu. Hier ist eine reversible Entquellung pflanzlichen und tierischen Materials unter Bildung sog. „Xerogele“ anzustreben, die zur Zeit des Verbrauches möglichst rasch und vollständig wieder in den ursprünglichen Quellungszustand, der dem Quellungsmaximum oft naheliegt, übergeführt werden können.

Mit der Quellung sind verschiedene Erscheinungen verbunden, die meßbar ablaufen und Rückschlüsse auf die Quellung selbst gestatten. Kennzeichnend sind die Volumen- und Gewichtserhöhung und der meist hohe Quellungsdruck, der dem zur Verhinderung weiterer Gewichtszunahme erforderlichen Gegendruck entspricht. Flüssigkeit + quellender Körper zeigen bei der Quellung — ähnlich wie bei Lösungsvorgängen — eine starke Volumkontraktion. Hiermit steht der exotherme Charakter des Vorganges in Verbindung. Über die Festigkeit der Flüssigkeitsbindung gibt auch der Dampfdruck des gequollenen Systems und die zur Entmischung notwendige Temperaturniedrigung Aufschluß.

In Versuchen mit E. Garn wurden die zur Bestimmung des Quellungsvermögens einzuhaltenden Arbeitsbedingungen festgelegt. Abgesehen von der Quellungsbeeinflussung durch gelöste Ionen im Sinne der bekannten lyotropen Ionenreihen ist die Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes, die möglichst weitgehende Entfernung des „Fremdwassers“ sowie die Berücksichtigung, von die Quellung bisweilen überlagernden Sorptionsvorgängen erforderlich. Der Gehalt an löslichen und an sog. „unbeschränkt quellbaren“ Bestandteilen ist zu berücksichtigen. Es wird vorgeschlagen, das Quellungsvermögen von Nahrungsmitteln auszudrücken durch die Wassermenge, die von 1 g der unter den angewandten Bedingungen wasserunlöslichen, absolut trockenen gedachten Anteile des Untersuchungsmaterials im Zustand maximaler Quellung gebunden wird bzw. durch den Prozent-Gehalt der abgepreßten, maximal gequollenen, wasserunlöslichen Masse an Wasser.

MOHR, Kiel: Gefüge und Konsistenz der Butter.

Es werden die Begriffe Gefüge und Konsistenz der Butter, die nicht identisch miteinander sind, definiert. An elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Fettkügelchen (von Schwarz, Kiel), wird die Art der Hülle, die um die Fettkügelchen im Rahm und Milch angereichert ist, demonstriert und erklärt, wobei diese Hülle nach den jetzigen Ansichten aus einer Phosphatid-Eiweiß-Schicht besteht. Es wird erklärt, wie man auch technisch ohne Zusätze oder Entzug von chemischen Stoffen aus einem Gemisch von 80 % Fett ca. 2 % nicht fetter Trockenmaßbestandteile und 18 % Wasser die verschiedenen Emulsionstypen: Rahm (Fett in Wasseremulsion), Butter (Wasser in Fettsuspension) und die Doppelemulsion von Rahm und Butter erhalten kann. Die Struktur des Butterfettes, wie sie bei verschieden technischer Behandlung, insbes. durch die Art der Kühlung, erhalten wird, wird näher erläutert, speziell auf die Gallertbildung des Butterfeldes und die damit verbundene Tyxotropie- und Synerase hingewiesen. Die Eigenschaften der Butterfettgallerte sind von entscheidender Bedeutung für die plastischen und elastischen Eigenschaften der Butter.

Die Butter selbst ist keine Idealemulsion von Wasser in Fett, sondern eine Emulsion von Wasser in Fett, in der auch noch Fettkügelchen (aus dem Rahm stammend) enthalten sind. Das Gefüge der Butter (ob reine Emulsion Wasser in Fett, wie es bei einer Herstellung nach dem Margarineverfahren aus Butterfett und Magermilch erhalten wird, normale Butter, Emulsion von Wasser in Fett mit Fettkügelchen und Luftbläschen, festgewordene Sahne, durch langsames Herunterkühlen der Sahne) beeinflußt weitgehend den Geschmack, die Haltbarkeit, die Festigkeit und Streichfähigkeit, sowie die Farbe der Butter.

W. WACHS, Berlin: Kennzeichnung anti- und proozygener Eigenschaften natürlicher Fettbegleitstoffe mit Hilfe redoxelektrometrischer Messungen

Hydroxylhaltige Fettantioxydantien lassen sich redoxelektrometrisch kennzeichnen, weil sie Donatoren für Wasserstoff sind und während ihrer Schutzwirkung selbst oxydiert werden.

Die Molekulardestillation bietet einen bequemen Weg, diese Stoffe aus natürlichen Fetten zu isolieren. Die Messungen wurden sowohl an dergestalt isolierten als auch an synthetischen Tocopherolen durchgeführt. Die bisherigen Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die antioxygene Wirkung an eine gewisse Potentialspanne gebunden ist, und daß sie symbat dem oxydativen Abbau der Molekel verläuft. Die Konstitutionsabhängigkeit des Normalpotentials konnte bestätigt werden.

Als Modellschubstanz für prooxygene photosensible Stoffe wurde als leicht zugängliches Lipochrom β -Carotin herangezogen. Die Messungen ergaben einen Verlauf der Potentialkurve, die bei Lichtabschluß eine

Stufenoxydation kennzeichnet, während bei Tageslicht eine unkontrollierbare Oxydation stattfindet, was in Übereinstimmung mit Meßresultaten steht, welche durch Bestimmung der Lichtabsorption bei der Oxydation von Triolein in Gegenwart von β -Carotin gewonnen wurden.

P. PELSHENKE, Detmold: *Lebensmittelrechtliche Fragen bei Brot und Gebäck*.

In der Lebensmittelkontrolle spielt die Feststellung des Mischungsverhältnisses von Roggen und Weizen im Brot insofern eine große Rolle, als häufig festzustellen ist, ob die Mischbrote den vorgeschriebenen Weizenmehlanteil enthalten oder nicht. Neben der mikroskopischen Untersuchung hat sich die Trifruktosan-Bestimmung nach *Tilmanns* und *Strohecker* sowie die Thymolmethode von *Seidel* als sehr geeignet erwiesen. Es ist ratsam, bei diesen Untersuchungen mehrere Methoden nebeneinander anzuwenden.

Der Wassergehalt des Brotes ist unter den deutschen Verhältnissen schwer zu normieren infolge der vielen Brotsorten, die bei uns auf dem Markt sind. Die verschiedenartige Backfähigkeit der Mehle verlangt im Interesse einer guten Ausbildung der Brotkrume einen verschiedenen hohen Wassergehalt im Brot.

Für die Bestimmung des Ausmahlungsgrades der verarbeiteten Mahlerzeugnisse im Brot eignet sich die Rohfaserbestimmung besser als die Aschezahl. Bei der Zuckeruntersuchung in Gebäcken müssen unbedingt sämtliche Zuckerarten nebeneinander festgestellt werden. Recht gut hat sich die Untersuchungsmethode von *Sichert* und *Bleyer* in der Arbeitsvorschrift von *Rolsch* erwiesen.

Es werden weiterhin lebensmittelrechtliche Fragen beim Fadenziehen des Brotes sowie bei Knäcke- und Waffelbrot besprochen.

Die Mehlbleichung mit Agene, also mit Stickstofftrichlorid, ist hinsichtlich ihrer gesundheitlichen Unbedenklichkeit in England und Amerika eingehend untersucht. Anlaß gab die Feststellung, daß überdosierte Behandlungen mit Agene bei Hunden Hundchysterie hervorrufen. Schädigungen bei Menschen konnten trotz eingehender Untersuchungen und starken Überbehandlungen nicht festgestellt werden. Stickstofftrichlorid geht offenbar mit den Getreideproteinen Verbindungen ein, die bei Hunden toxisch wirken.

H. THALER, München: *Gerbstoffe in Lebensmitteln*.

Gerbstoffe sind häufige Bestandteile pflanzlicher Lebensmittel, in denen sie gelegentlich störend empfunden werden. Andererseits kennt man aber auch ausgesprochene „Gerbstoff-Lebensmittel“, bei denen der Gehalt an diesen Substanzen bezeichnend ist und dem Erzeugnis überhaupt erst seine geschmackliche Eigenart verleiht. Bekannte und geschätzte Vertreter dieser Gruppe sind z. B. Tee, Kakao und Rotwein.

Die Gerbstoffe liegen hier allerdings nicht mehr in dem Zustand vor, in dem sie in der reifen Kakaobohne, im Teeblatt usw. vorhanden waren. Sie haben Veränderungen erfahren, die oft durch eine sog. „Fermentation“ hervorgerufen werden. Auch bei der Weiterverarbeitung spielen Gerbstoff-Umwandlungen eine Rolle, wie bei der Schokoladen-Fabrikation.

Es ist bis jetzt nicht näher bekannt, welcher Art diese Veränderungen sind, zumal mit den üblichen Bestimmungsmethoden in der Regel nur gewisse Anteile der Gerbstoffe erfaßt werden. Bei Untersuchungen an Kakaobohnen wurde versucht, eine Gruppen-Einteilung zu erreichen, was sich in gewisser Hinsicht durch eine Kombination der Verfahren der Cinchonin-Fällung und der Trübungsmessung nach *W. Graßmann* mit der Anthocyanrot-Reaktion der Catechine von *H. Fincke* erreichen ließ. Letztere wurde zu einer quantitativen Methode ausgestaltet. Es konnten so Aussagen über den Zustand der Gerbstoff-Fractionen im Rohkakao und in Kakao-Erzeugnissen gemacht werden. Ferner war es möglich festzustellen, welche Rolle das bei der Schokoladen-Fabrikation notwendige Conchieren spielt, bei welchem nicht nur die Entwicklung des Aromas, sondern auch eine Umwandlung des zuerst herben, bitteren Geschmacks der Kakao-Masse erfolgt. Es konnte gezeigt werden, daß es sich um eine Umwandlung bestimmter Gerbstoff-Anteile in höher kondensierte Produkte handelt, wobei Sauerstoff eine ausschlaggebende Rolle spielt.

K. E. SCHULTE und **W. WEISSKOPF**, München: *Bestimmung von Haarschädigungen als Beurteilungsgrundlage von Dauerwellenpräparaten* (vorgetr. v. *K. E. Schulte*).

Bei der Dauerwellenbehandlung werden in dem Keratin des Haares zwei Reaktionsfolgen ausgelöst. Unter Einwirkung schwach alkalischer Lösungen von Reduktionsmitteln spalten nicht nur die Disulfid-Bindungen des Cystins, die als Brückenbindungen die Polypeptidketten verbinden, auf, sondern auch die salzartigen Bindungen zwischen den sauren und basischen Gruppen der Aminosäureseitenketten, die gleichfalls die Hauptvalenzketten brückenartig verknüpfen, werden gelöst. Die dann mögliche Verformung des Haares kann anschließend durch Behandlung mit schwachen Oxydationsmitteln und organischen Säuren bei Zimmertemperatur oder in der Wärme durch Ausbildung neuer Brückenbindungen zwischen den Hauptvalenzketten fixiert werden.

Erst bei wesentlich längeren Einwirkungszeiten als üblich, wird die Zerreißfestigkeit des Haares meßbar vermindert. Dagegen lassen sich mit Hilfe chemischer Methoden schon vorher Schädigungen erkennen. Die bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln im Keratin entstehenden reaktiven Gruppen reagieren schon bei Zimmertemperatur mit einer Diazoniumverbindung (p-Nitranilin, 5-Nitro-2-anisidin) deren Verbrauch durch Rücktitration mit der Lösung einer geeigneten Kupplungskomponente von bekanntem Gehalt (β -Naphthol, Dimethylanilin) bestimmt werden kann. Die Differenz des Verbrauchs an Diazoniumsalzlösung vor und nach Behandlung des Haares mit Reduktionsmitteln oder Alkalien ergibt ein Maß für die eingetretene Schädigung. Allerdings lassen sich die so gewonnenen Werte nur bei gleichen chemischen Einflüssen in Beziehung zueinander setzen. Da der Schwefel des Haarkeratins fast ausschließlich als Cystin vorliegt und bei der Einwirkung von Alkalien, Reduktions- und Oxydationsmitteln nicht abgespalten, sondern in eine andere Bindungsform überführt wird, ändert sich der Gesamtschwefelgehalt des Haares bei der Dauerwellenbehandlung nicht, während der Cystin-Gehalt wechselt. Wird der Gesamtschwefel des Haares zum Cystinschwefel in Beziehung gesetzt, so kann die Änderung dieses Verhältnisses als Maß für die Haarschädigung gewertet werden. Die Änderung des Verhältnisses des Gesamtstickstoffs zum Aminostickstoff gibt Einblick in die Reaktionen an den Polypeptidbindungen.

H. FINCKE, Köln: *Über Berufsauffassung und Berufsausübung des Lebensmittelchemikers*.

Die Grundeinstellung aller Lebensmittelchemiker im weitesten Sinne muß vom Geist des Lebensmittelgesetzes beherrscht sein. Eine der Beurteilungsgrundlagen ist die Ernährungswissenschaft, deren jeweilig neuester Stand nicht überschätzt werden sollte. Eine in den letzten Jahren und vermutlich auch in Zukunft nicht stets zutreffende Voraussetzung der lebensmittelrechtlichen Vorschriften war eine den Ernährungsbedürfnissen gerechte Versorgungslage. Es bleibt das Bemühen nach voll brauchbaren Ersatzerzeugnissen für nicht lebensnotwendige Lebensmittel berechtigt, wenn ausländische Rohstoffe die Kaufkraft übersteigen.

Eine besondere Aufgabe des Lebensmittelchemikers besteht darin, Lebensmittelgewerbe und -handel so zu beeinflussen, daß diese die berechtigten Erwartungen der Verbraucher aus eigener Einstellung erfüllen. Dies setzt innerhalb der entsprechenden Chemikerkreise Einheitlichkeit der Auffassungen voraus, wobei die Wahrung einer genügend natürlichen Beschaffenheit unserer Nahrung mit dem Bemühen in Einklang zu bringen ist, Naturstoffe künstlich nachzuahmen. Die Lebensmittelchemikertätigkeit in weitester Bedeutung erreicht in Deutschland nicht das wünschenswerte Maß; die Lebensmittelüberwachung ist nicht wirksam genug und die wissenschaftliche Arbeit auf manchen Lebensmittelgebieten unzureichend. Bessere Zusammenfassung aller auf dem Lebensmittelgebiet tätigen Chemiker in der Fachgruppe „Lebensmittelchemie“ der GDCh scheint erforderlich. Auch die industriellen Chemiker müssen sich an der Fachgruppenarbeit mehr als bisher beteiligen. Für selbständige Berufsvertretung der Lebensmittelchemiker in der neuen Regierung, Neuregelung der lebensmittelchemischen Weiterbildung und Selbstverantwortlichkeit der Lebensmittelbetriebe hinsichtlich einwandfreier Beschaffenheit ihrer Erzeugnisse setzte sich der Vortr. lebhaft ein.

Gemeinsame Fachtagung der GDCh-Fachgruppen „Körperfarben und Anstrichstoffe“ und „Kunststoffe und Kautschuk“, am 23. 9. 1949

W. SCHEELE, Hannover: *Über das Fließverhalten hochpolymerer Stoffe*.

1) Als Verformungsleistung wird das Integral über $\tau \cdot dv$ in den Grenzen $v = 0 \rightarrow v$ definiert (τ = Schubspannung, v = Fließgeschwindigkeit). Für $v = 1$ erhält man die spezifische Verformungsleistung. Die Verformungsleistung wird durch die Fläche gegeben, die die Fließkurve mit der Ordinate bis zu einer bestimmten Fließgeschwindigkeit einschließt. Diese Begriffe erweisen sich zweckmäßig bei der Betrachtung „Nicht-Newtonscher Körper“. 2) Der reziproke Wert der Verformungsleistung wird als Verformbarkeit bezeichnet (für $v = 1$ spez. Verformbarkeit) in Analogie zu dem Begriff der Fluidität bei „Newtonschen Systemen“. 3) Die Verformungsleistung „Nicht-Newtonscher Körper“ kann mit Hilfe zweier Konstanten, die sich aus den Fließkurven ableiten lassen, für jede Fließgeschwindigkeit, d. h. jede obere Grenze des Integrals, berechnet werden. 4) Innerhalb nicht zu breiter Temperaturbereiche ist die Temperaturabhängigkeit der Verformungsleistung – ähnlich wie die der Viscosität – ein Exponentialgesetz. 5) Die Richtungskonstante der Temperaturfunktion der Verformungsleistung entspricht einer Aktivierungsenergie und ist ihrerseits eine Funktion der Fließgeschwindigkeit. Hierfür wird eine Deutung gegeben. 6) Innerhalb einer polymerhomologen Reihe besteht ein Zusammenhang zwischen der Richtungskonstanten der Temperaturfunktion der Verformungsleistung und der Grundviscosität $[\eta]$. Dabei ergibt sich eine ähnliche Gesetzmäßigkeit wie zwischen Polymerisationsgrad und Viscosität bei Kettenpolymerisation in Lösung.

Aussprache:

E. Jenckel, Aachen: Die Änderung der Viscosität mit der Temperatur läßt sich in hochviscosen Schmelzen, z. B. Polystyrol oder auch Silicatgläsern (über einen größeren Temperaturbereich) nicht durch die einfache

Formel $e^{-\frac{A}{RT}}$ wiedergeben. Vielmehr erhält man bei Anwendung dieser Formel bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Aktivierungswärmen. A. R. Köhler, Düsseldorf: Die „Verformungsleistung“ ist nach Votr. definiert als die Energie, die pro Zeiteinheit und Volumeneinheit notwendig ist, um einen mit einer bestimmten Fließgeschwindigkeit verlaufenden Fließvorgang aufrecht zu erhalten. Scheint diese Größe nicht sehr engem Zusammenhang mit der uns als Anstrichtechniker stark interessierende Streichfähigkeit der Anstrichfarbe zu stehen? Wenn ein Maler in einer bestimmten Zeit eine gewisse Menge Farbe auf einer bestimmten Fläche zu verstreichen hat, dann muß er sich je nach der Streichfähigkeit der Farbe in verschiedenem Grade anstrengen. Es ist anzunehmen, daß die Verformungsleistung ein Maß für diese Anstrengung liefert. H. Kittel, Stuttgart: Lassen sich die geschilderten Berichtspunkte u. U. auch auf Thixotropie-Erscheinungen ausdehnen? Votr.: Die Thixotropie-Erscheinungen sind außerordentlich verwickelt. Zweifellos werden sich auch hier gewisse neue Einblicke ergeben. Ansatzpunkte hierfür fehlen noch.

J. D'ANS, Berlin: Über die Leinölfilmbildung.

Die Bildung des Leinölfilmes ist eine Oxydation des Leinöls begleitet von einer Verknüpfung der Molekeln der Leinölsäuren, die zu der Verfestigung wesentlich beiträgt. Der ganze Prozeß ist zweifellos von physikalischen Faktoren abhängig, in die über die Wirkung der Siccative und der Inhibitoren einzudringen versucht worden ist. Die Verknüpfung über die Doppelbindungen verlangt eine Ordnung der Molekeln. Es wird gezeigt, daß die relative Oxydationsgeschwindigkeit der freien Leinölsäuren, der Äthylester, des Leinöls selbst, sowie die der siccativierten Produkte mit diesen Annahmen im Einklang stehen. Auch die Wirkung der Inhibitoren kann von den gleichen Gesichtspunkten aus betrachtet werden, und ergibt durch Zurückführen auf polare Kräfte eine einheitliche Anschauung auch für die der Oxydationsgeschwindigkeit des Öls und für die Wirkung der Siccative. Diese Annahme wird durch eine Reihe von verschiedenartigen Versuchen zu stützen versucht. Sie sind ein erster Anfang um von dieser Seite aus in das verwickelte Problem einen neuen Einblick zu gewinnen.

Aussprache:

H. Albers, Hamburg: Die physikalische Bedeutung der Peroxyde bei der Orientierung der filmbildenden Molekeln läßt sich bei der Bildung des Crotyliden-aceton-peroxydes, eines Achtringsystems mit je 2 Sauerstoffatomen in Brückenbindung, durch Messung der Viscositätszunahmen zeigen. Es bilden sich hochviscose Linear-Assoziate. In ähnlicher Weise dürften auch die Peroxyde bei der Leinölfilmbildung orientierend wirken. K. Wolf, Heidelberg: Flüssige ungesättigte lineare Polyester polymerisieren bei bestimmter Konstitution bei erhöhter Temperatur zu linnoxin-ähnlichen gummielastischen Körpern. Es sind durch die Polymerisation Vernetzungen zwischen benachbarten Ketten aufgetreten. In Gegenwart von Peroxyden erfolgt diese Polymerisation bei wesentlich niedrigerer Temperatur. Die Polymerisation erfolgt homogen in der ganzen Substanz. Sind jedoch in der Kette Sauerstoffatome (in Äther-Bindung) enthalten (indem man z. B. durch Äthylendioxyd-Anlagerung hergestellte Glykole (Diglykol, Triglykol) zur Polyesterbildung verwendet) so erhält man „trocknende“, d. h. von der Oberfläche her polymerisierende Substanzen. Die Wirkung ist bei höherer O-Atomzahl in der Kette stärker als bei geringerer. B. Cyriax, Ludwigshafen: Calcium-Trockner werden in USA zur Zeit als Naphtenat sehr empfohlen. J. D. v. Mikusch, Hamburg-Harburg: Keine der vorgeschlagenen Theorien zur Filmbildung berücksichtigt die neueren experimentellen Ergebnisse von Farmer usw., die an ältere Erkenntnisse von Rieche anknüpfen. Hiernach ist der erste Schritt bei der Autoxydation eine Hydroperoxyd-Bildung ohne Absättigung der Doppelbindungen, dagegen mit einer Verschiebung der Doppelbindungen. Im Falle von Linol- und Linolensäure tritt gleichzeitig Konjugation der Doppelbindungen über einen freien Radikal-Mechanismus ein. O. Jordan, München: Die in USA und England in den letzten Jahren erarbeiteten gesicherten wissenschaftlichen Erkenntnisse über Öltrocknung durch Polymerisation und Oxydation und über Einfluß der Trockner sollten in einer Fachgruppentagung referiert und diskutiert werden. H. O. Kaufmann, Münster: Erörtert den Chemismus der Filmbildung, insbes. die Autoxydation. Empfiehlt die Verwendung von Reinglyceriden. F. Pallau, Hamburg: „Sikkativ-Elemente“ sind alle Metalle, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können, sie haben auch alle gefärbte Ionen (nicht in allen Wertigkeitsstufen). Die unerwünschte Wirkung der Trockenstoffe im fertig getrockneten Film könnte durch Verwendung künstlicher, verhältnismäßig kurzlebiger Isotopen von Mn, Co und Pb behoben werden.

J. D. v. MIKUSCH, Hamburg-Harburg: Die Alkali-Isomerisation zur Herstellung von konjugiert-ungesättigten Verbindungen und schnell-trocknenden Ölen⁵⁷.

Das Interesse an der Herstellung von konjugiert-ungesättigten Ölen (Holzöltyp) aus linol- und linolensäure-reichen Ölen (Leinöltyp) erfährt einen neuen Aufschwung mit der Erkenntnis, daß das Rizinenöl entgegen älteren Ansichten nur teilweise konjugiert ist.

Nachdem frühere Versuche zur Konjugierung von isoliert-ungesättigten Ölen durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Halogen- bzw. Hydroxyl-Gruppen keinen praktischen Erfolg gebracht hatten, führten biochemische Untersuchungen unerwartet zur Entdeckung der alkalischen Isomerisation im alkoholischen Medium. An Stelle des teuren Arbeitens mit alkoholischen Lösungsmitteln gelang es dann, die Isomerisation in wäßriger Lösung unter Druck durchzuführen.

Die Verschiebung der Doppelbindungen in die konjugierte Position vollzieht sich unter dem Einfluß der nach völliger Verseifung verbleibenden überschüssigen Lauge. Leinöl läßt sich im Autoklaven bei 175° (ca. 8 atü) innerhalb 12 h konjugieren. Bei 300° und darüber ist der Vorgang in wenigen min beendet, und man kann kontinuierlich im geschlossenen Röhrensystem isomerisieren.

⁵⁷ Die beschriebenen Arbeiten wurden bei der Woburn Chemical Corp. (vorm. Woburn Degreasing Co.) in New Jersey, USA, ausgeführt und werden hier mit der freundlichen Erlaubnis von Präsident A. G. H. Reimold erstmalig veröffentlicht.

Während andere den Vorgang spektrometrisch verfolgten, bediente man sich bei den angeführten Versuchsreihen einer jodometrischen Kontrolle. Die Woburn-Jodzahl, welche die Gesamtheit der Doppelbindungen erfaßt, bleibt bei der Isomerisation konstant, solange keine Nebenreaktionen auftreten, wogegen die Partialjodzahl, die mit Hilfe einer modifizierten Wijs-Methode gemessen wird, mit steigender Konjugierung abfällt.

Die aus den isomerisierten Fettsäuren hergestellten Triglyceride sind den Ausgangsölen in der Trockenfähigkeit und besonders in der Polymerisationsgeschwindigkeit überlegen. Verbessert ist auch die Wasserbeständigkeit der Anstrichfilme, nicht aber die Filmhärte. Letztere wird erst durch Veresterung mit Pentaerythrit und anderen polybasischen Alkoholen erhöht. Die so gewonnenen Produkte sind unter der Bezeichnung Conjulin und Conjusoy bekannt geworden. Die konjugierten Fettsäuren selber finden zur Herstellung heller und hochviscöser Kunstharze vom Alkydtyp Verwendung.

Da der Aufwand an Lauge und die Wiederveresterung der Fettsäuren relativ hohe Kosten bedingen, bleibt eine wirksame direkte Konjugierung am Öl ohne Verseifen nach wie vor das Ziel zahlreicher Untersuchungen. Abgesehen von der praktischen Anwendung zur Herstellung von hochwertigen Bindemitteln bietet die alkalische Isomerisation dem Fettehemiker ein vielversprechendes Neuland.

H. MECKBACH, Leverkusen: Aus der Anwendungstechnik der Xylol-Formaldehydharze.

Einleitend wird ein kurzer Überblick über den Chemismus der aus Xylol und Formaldehyd entstehenden Harze gegeben⁵⁸). Bemerkenswert ist der Gehalt dieser Harze an Sauerstoff, der nur durch Bildung von Äther- und Acetal-Verknüpfungen aromatischer Kerne erklärt werden kann. Die Reaktivität dieser Harzklasse bei höheren Temperaturen ist im wesentlichen auf Spaltstücke zerfallender Acetale, ferner auf noch vorhandene freie Kondensationsstellen in den Kernen zurückzuführen.

In der anwendungstechnischen Besprechung wird die Kombinierbarkeit der reinen XF-Harze, ferner der Mischkondensate mit Ketonen und Sulfonamiden mit Filmbildnern wie Nitrocellulose, Benzylcellulose, Chlorkautschuk und Vinylpolymerisaten erläutert.

Durch Weiterkondensation der XF-Harze mit sich selbst entstehen Hartharze, die geeignet sind, den Olefinölen verbesserte Trocknungseigenschaften zu verleihen. Diese Harze, sowie die Kolophoniumester der XF-Harze sind in weitem Rahmen als Hartharze für die Kombination mit fetten Ölen einsetzbar. Schließlich entstehen durch Kondensation mit substituierten Phenolen hochschmelzende Harze, die die Eisblumenbildung bei Holzöl verhindern, die aber auch mit Leinöl und Standöl zu hochwertigen Lacken verarbeitet werden können.

K. WOLF, Ludwigshafen: Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischem Verhalten von Polyestern.

Es wird der physikalische Zustand von Polyestern in Abhängigkeit von Temperatur und Konstitution untersucht. Insbes. der Einfluß von Molekulargewicht, ferner von kettenständigem Sauerstoff, Schwefel, Phenyl-Gruppen, von Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, von Seitengruppen, wie Methyl- und Phenyl-Gruppen gegenüber normalen paraffinartigen Ketten. Vor allem wird der Einfluß dieser Faktoren auf die Krystallisierfähigkeit und gegebenenfalls den zeitlichen Verlauf der Krystallisation bei linearen Polyestern behandelt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden dann kurz auf vernetzte Polyester übertragen und analoge Gesetzmäßigkeiten für den flüssigen und gummielastischen, für den wachs- und hornartigen sowie für den glas- und harzartigen Zustand festgestellt.

Aussprache:

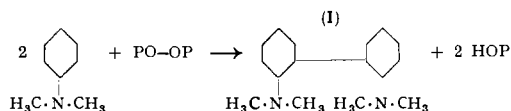
A. Nichterlein, Berlin-Lichtenrade: Kohlenwasserstoffgemische aus der Fischer-Synthese mit höheren Fp machten bei der Verarbeitung in der Technik Schwierigkeiten, die erst beseitigt wurden, als erkannt war, daß ein Gemisch geradkettiger, krystallisierender mit verzweigt-kettigen, amorphen Kohlenwasserstoffen vorlag. Die Trennung gelingt durch Behandlung mit Lösungsmitteln z. B. aromatenfreiem Benzin, in dem die Iso-Paraffine kolloidal ausflocken, die geradkettigen sich lösen. Die geradkettigen Paraffine lassen sich in verzweigt-kettige ohne besonderen technischen Aufwand umlagern und ergeben damit wertvollere Produkte. Auch bei nicht als Hochpolymeren anzusprechenden, einfach gebauten Kohlenwasserstoffen von etwa 25–50 C-Atomen treten bereits sich stark auswirkende Unterschiede hinsichtlich des physikalischen Verhaltens zwischen solchen mit gerader Kette und solchen mit einer oder gar mehreren seitenständigen Methyl-Gruppen auf. Schlack, Bobingen: Schwefel in der Kette linearer Polyester führt nicht immer zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes. Bei Versuchen, die im letzten Kriegsjahr im Laboratorium der IG Berlin-Lichtenberg über lineare Polyester der Terephthalsäure im Hinblick auf deren Verwertung zur Herstellung von Kunstfasern angestellt wurden, hat man die Ester der Glykole und der entsprechenden Dimercaptane verglichen; dabei zeigt sich wie theoretisch erwartet, daß die S-Analogen wesentlich höhere Schmelzpunkte zeigten, als die Glykolester. Nach meiner Erinnerung schmolz das Hexandiolester bei ca. 130°, Hexandithiolester zwischen 280 und 290°. Die Differenz wird auf die Verstärkung des Dipols der Ester-Gruppen durch den Ersatz von O durch S zurückgeführt. R. Gäh, Ludwigshafen/Rh.: Wird S in den Paraffin-Teil der Polyester eingeführt, so erniedrigt sich der Fp., wird es in der Estergruppe eingeführt, so steigt der Fp.

⁵⁸ Vgl. R. Wegler „Kondensation aromat. Verbindg. mit Formaldehyd“. Diese Ztschr. 60, 88 [1948].

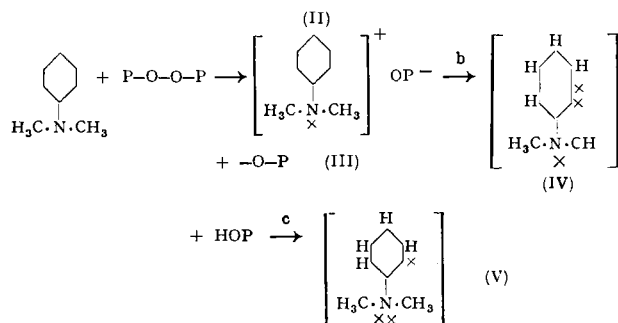
Aus dem vorangehenden Vortrag von K. Wolf geht hervor, daß lineare Hochpolymere rein amorph oder gemischt amorph-krystallin vorkommen. Der verhältnismäßig scharfe Schmelzpunkt der krystallinen Bereiche ist dabei eine charakteristische Zahl, die einen deutlichen Zusammenhang mit dem konstitutionellen Aufbau der Fadenmolekeln zeigt. Auch für die amorphen Bereiche läßt sich nach Jenckel und Überreiter eine Temperatur angeben, die ebenfalls interessante Zusammenhänge mit dem konstitutionellen Aufbau der Fadenmolekeln ergibt und die nach neueren Untersuchungen charakteristisch ist für das Einsetzen von Rotationsbewegungen von Kettensegmenten. Bei polaren linearen Hochpolymeren läßt sich diese Rotationsbewegung auch dielektrisch verfolgen. Sie macht sich durch eine Orientierungspolarisation (anomale DK-Dispersion) bemerkbar. Der Zusammenhang von chemischer Konstitution mit diesen dielektrischen Erscheinungen wird an einigen Beispielen erläutert.

L. HORNER, Frankfurt/M.: *Zur Auslösung der Polymerisation durch Peroxyde unter dem Einfluß von Aminen*⁵⁹⁾.

Das System: Tertiäres Amin-Peroxyd diente vor der Einführung der Redoxkatalyse häufig zur Auslösung von Polymerisationen. Eine eingehende Untersuchung gab Einblick in den Mechanismus dieser Umsetzung: 1) Dimethylanilin und Dibenzoylperoxyd (PO-OP) setzen sich zu o,o'-Dimethyl-amino-diphenyl (I) um.



2) Dabei wird lebhaft Sauerstoff absorbiert, ein Nachweis für das Auftreten von Kohlenstoff-Radikalen als Zwischenprodukte. 3) In Übereinstimmung mit der Annahme von Radikalen wird Styrol polymerisiert. 4) Durch Anwendung von halogenierten tertiären Aminen konnte nachgewiesen werden, daß sowohl das Amin wie auch Benzoyl (PO) in das Polystyrol eingebaut werden. 5) Primäre und sekundäre Amine wirken als Inhibitoren, primäre stärker als sekundäre. 6) Folgender Reaktionsmechanismus scheint geeignet, diese Befunde zu deuten:



(III) und (V) sind für die Auslösung der Polymerisation verantwortlich, V für die Aufnahme von Sauerstoff und Bildung des Diphenyl-Derivates I. 7) Durch Zusatz von Cl⁻ zum System Dimethylanilin-Peroxyd in Chloroform kann das Aminiumsalz (II) an seiner violetten Farbe vorübergehend stabilisiert und sichtbar gemacht werden.

Aussprache:

S. Nitzsche, Burghausen/Obb.: Die ausgezeichnete Methode der Redoxpolymerisation wird oftmals als unverständlich hingestellt. In diesem Zusammenhänge sei erwähnt, daß doch offensichtlich die Auslösung der Polymerisation durch die früher mit „aktiven Zwischenstufen“ bezeichneten Radikale hohen Potentials der schon seit Jahrzehnten bekannten und dazumal in großer Zahl untersuchten induzierten Oxydations- und Reduktions-Reaktionen usw. wie z. B. die Wickesche Reaktion oder die durch Persulfat induzierte Sauerstoff-Reduktion mit Sulfid und viele andere, erfolgt. — Für die Reaktion könnten also sowohl die positiven Aminiumradikale wie auch die oben aufgezeichneten elektronengleichen „ortho“-Radikale in Frage kommen. Lösen nun Aminiumsalze in Substanz bereits die Polymerisation aus bzw. zeigen Tritoluyll- bzw. Trianisylamin, die die Weitzschen Aminiumsalze besonders leicht liefern, gleiche Effekte oder hängt u. U. die Wirkung von der Natur der Radikale ab? Vortr.: Die stabilen Aminiumsalze, die von Weitz dargestellt wurden, können die Polymerisation nicht auslösen, wie Bartlett und Nozaki gezeigt haben. Voraussetzung hierzu ist die Abspaltung eines Protons und Übergang in ein C-Radikal. Es ist wahrscheinlich, daß die Auslösung der Polymerisation um so leichter erfolgt, je labiler die primären Aminiumradikalsalze sind. Kern, Mainz: Die Auffassung der Peroxyd-Amin-Polymerisation entspricht den Vorstellungen über die Redox-Polymerisation, wie sie auf Grund der Untersuchungen in Höchst und Leverkusen von mir und wohl etwas später, aber unabhängig, auch in England entwickelt worden sind. Der Einbau desamins in das Polymerisat ist bemerkenswert; bei anderen Reduktionsmitteln wurde er bisher nicht beobachtet. Die Dimerisierung des aus dem Reduktionsmittel entstandenen Radikals wurde auch bei Mercaptanen (z. B. Dinaphthyldisulfid aus β-Thionaphthol) aufgefunden. Primäre und sekundäre aliphatische Amine zeigen im Gegensatz zu den aromatischen eine deutliche Beschleunigung der peroxydischen Polymerisation, wenn diese auch nicht an die Wirkung der tertiären Amine heran-

kommt. — Die Vorstellung von Gaeth, daß das Reduktionsmittel molekularen Sauerstoff bindet und dadurch die Reaktion enthemmt, wird durch viele Beobachtungen widerlegt, z. B. durch das Ausmaß der erzielbaren Beschleunigung, ferner durch die Polymerisation mit kleinen Mengen molekularen Sauerstoffs als Oxydationsmittel eines Redoxsystems. Dagegen stimmt die Ansicht von Nitzsche mit meinen Anschauungen überein.

GDCh-Fachgruppe „Wasserchemie“ am 23. 9. 1949

A. SPLITTGERBER, Berlin-Steglitz: *Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Turbinenschaufeln.*

Etwa seit 1940 sind in Kraftwerken an Turbinenschaufeln aus nickelhaltigem Stahl gehäuft Querrisse ohne Beziehung zu irgendeiner Anordnung nach höchster Beanspruchung und dergl. aufgetreten, die auf Zusammenwirken eines Korrosionsangriffes mit Spannungen zurückzuführen sind.

Fast stets vorhergegangene Turbinenversalzungen durch mitgerissenes alkalisches Kesselwasser haben zunächst die zu Rate gezogenen Werkstofflaboratorien zu der Annahme geleitet, daß es sich um interkristalline Brüchigkeit infolge NaOH-Einwirkung handeln müsse. Dagegen spricht aber das stets einwandfrei festgestellte regellose Durcheinander von interkristallinen und intrakristallinen Rissen, welche letztere sogar als Kennzeichen von Spannungsrissen oder Dauerermüdungsschäden aufgefaßt zu werden pflegten.

Vortr. beweist durch theoretische Überlegungen und praktische Versuche die Korrosionswirkung von H₂S, der sich aus Sulfiten (Zusatzchemikal zur Fortnahme der letzten Sauerstoff-Reste aus Kesselspeisewasser) oder Sulfaten (natürlicher Bestandteil von aufbereitetem Kesselspeisewasser) durch Mitwirkung von „Korrosionswasserstoff“ oder durch thermische Zersetzung von Sulfiten bei Temperaturen über 275° abspaltet, auf nickelhaltige Stähle jeder Art.

Der Zusammenhang der von 1940 an häufig beobachteten Korrosionen mit der Sulfitentgasung ist dadurch gegeben, daß die Sulfitentgasung etwa von 1938 ab bei Hochdruckkesseln in größerem Umfang eingeführt worden ist.

H. LÜNEBURG, Bremerhaven-G.: *Kesselkorrosion und Wasserpflege in Fischdampferkesseln.*

Seit Jahren leidet ein großer Teil der deutschen Fischdampfer unter oft stärksten Korrosionen der Kesselanlage, besonders an den Flammen- und Siederohren, weniger an der Kesselwandung. Das Metall der Siederohre usw. war einwandfrei. Man wollte die besonders in Bremerhaven angeblich zu starke Chlorung des Leitungswassers verantwortlich machen. Dies schien unwahrscheinlich, da einige Hafenstädte, z. B. Hamburg, seit langem ihr Leitungswasser chlorieren, ohne daß nennenswerte Schäden auftraten. Unser Institut untersuchte etwa 1/2 Jahr das Leitungswasser sowie das Fischdampferkesselwasser in den Fischereihäfen von Bremerhaven, Cuxhaven und Hamburg. Es wurden insgesamt etwa 50 Kesselproben druckfrei und gekühlt gezogen und auf Gesamtsalz, Härte, Reaktion, Calcium- und Magnesium-Gehalt, Sauerstoffgas, freie Kohlensäure, Kieselsäure und gelöstes Eisen untersucht. Außerdem wurde die gesamte Kesselanlage auf Salzwassereintrich durch Kondensator-Leckage überholt sowie auf richtige Vorwärmung und Entlüftung des Speisewassers.

Das Leitungswasser erwies sich überall als unschädlich. Auffallend war jedoch in allen Fällen stärkerer Korrosion, daß der p_H-Wert im Kesselwasser häufig zwischen 5 und 7 lag, was bei 15 Atü im Kessel einem tatsächlichen p_H-Wert von nur 4 bis 6 entspricht. Alkalität war überhaupt nicht vorhanden, dafür aber ein hoher Gehalt an freier Kohlensäure und Sauerstoff. Es konnte daher zur Ausbildung starker oxydativer Korrosionsnester von mehreren mm Tiefe kommen. Die Korrosionsmasse bestand aus schwarzem, pulvrigem Fe₃O₄. Sowohl der saure Charakter als auch die hohen Kohlensäure-Werte wurden stets dann beobachtet, wenn durch Kondensator-Leckage oder sonstige Unvorsichtigkeit und mangelhafte Pflege des Kesselwassers Seewasser eingedrungen war, was natürlich vermieden werden muß. (Häufig betrug der Seesalzgehalt 5 bis 7%. Ständige Kontrolle des p_H-Wertes, der bei 9 bis 10, und der Alkalitätszahl, die bei 200 bis 400 liegen soll). Als Enthärtungsmittel werden neben Soda verschiedene Phosphate empfohlen und vor allem Zusatz einer geringen Menge Ätznatron, um tatsächlich die korrosionsverhindernde Alkalität hinreichend hoch zu bekommen. Die p_H-Kontrolle soll mit Merckschem Indikatorpapier erfolgen, während für eine laufende schnelle und zuverlässige Alkalitätsmessung eine neue für Fischdampfer besonders geeignete Methode in Zusammenarbeit mit Dr. Laves (Bremen) ausgearbeitet wurde, die gezeigt wird.

Aussprache:

F. Steinbrunn, Mainz: Trinatriumphosphat verursacht und begünstigt keine Korrosionen; Ursache ist mangelnde Entgasung, die notwendig ist. Gegen gelegentlichen Gaseinbruch schützt dann das überschüssige Trinatriumphosphat im Kesselwasser. A. Splittgerber, Berlin-Steglitz: Die beschriebenen Schäden waren in der Kriegsmarine vor 30 Jahren auch vorhanden; sie hörten nach der Einführung der alkalischen Wasserbehandlung und Entgasung auf. Wesentlich waren Salzsäurekorrosionen durch hydrolytische Spaltung von MgCl₂ mit p_H-Werten des Kesselwassers bis herunter zu 3, die durch die alkalische Behandlung und Enthärtung ermöglicht wurden.

⁵⁹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 61, 411 [1949].

H. REICHEL, Celle: *Neue Aufbereitungsverfahren für Kesselspeisewasser**.

Es wurde nachgewiesen, daß Anionen-Austauscher im Gegensatz zu vielen Literaturangaben keine Neutralsalze aufspalten können. Die Herausnahme der Anionen durch die Anionen-Austauscher ist an eine ausreichende Menge Wasserstoff-Ionen gebunden. Es wurde nachgewiesen, daß die Anionen auch ohne vorherigen Ersatz der Kationen durch Wasserstoff aus dem Wasser vollständig herausgenommen werden können, wenn das Wasser mit einer ausreichenden Menge Kohlensäure versetzt wurde. Die Austauscher nehmen die Kohlensäure nicht auf.

Daraus ergeben sich zwei neue Wege für Wasseraufbereitungen zu Kesselspeisewecken.

In Gegenwart von Kohlensäure werden in einem Anionenaustauscher alle Anionen aus dem Wasser herausgenommen und die Kationen in die entsprechenden Bicarbonate verwandelt. In einer nachgeschalteten Fällenthärtung werden die gesamten jetzt als Carbonathärte vorliegenden Härtebildner durch Kalk gefällt. Wird an Stelle von Kalk vollständig gebranntes Dolomit als Fällmittel verwendet, wird gleichzeitig die Kieselsäure herausgeschafft. Die geringe, im aufbereiteten Wasser vorhandene Resthärte wird an einem nachgeschalteten normalen Wofatit-Enthärter aus dem Wasser herausgenommen. Man erhält ein Wasser mit einem Restsalzgehalt von 20–40 mg/l, je nach der Menge der im Wasser vorhandenen Natriumsalze.

Bei einem anderen Verfahren werden alle Kationen in einem Neutralaustauscher gegen Ammoniumionen ausgetauscht. Jetzt wird dem Wasser eine bestimmte Menge Kohlensäure zugemischt und über einen Anionenaustauscher geleitet, der alle Anionen herausnimmt. Im aufbereiteten Wasser sind nur noch Ammoniak und Kohlensäure vorhanden, die in einer nachgeschalteten Entgasungsanlage weitgehend ausgetrieben werden. Die geringen im Wasser verbleibenden Reste von Ammoniumcarbonat werden in dem Kessel mit dem Dampf abgeführt, so daß man unter allen Umständen ein salzfreies Wasser im Kessel erhält. Das Verfahren gestattet andererseits, den Kationenaustauscher mit dem Ablauf der Regeneration des Anionenaustauschers zu regenerieren, wobei u. U. eine Neutralisation des freien Ammoniaks vorgenommen werden muß. Aus den Abläufen der Regeneration des Kationen-Austauschers wird durch Kalkbehandlung das Ammoniak ausgetrieben und erneut zur Regeneration des Anionen-Austauschers verwendet. Dem gleichen Verwendungszweck werden alle im Entgaser aufgetretenen Ammoniak-Mengen zugeführt.

Anlagekosten und Betriebskosten einer derartigen Anlage sind verhältnismäßig klein.

J. LEICK, Düsseldorf: *Regeneration von Basenaustauschern mit Kochsalz.*

Die Menge des bei der Regeneration von Basenaustauschern anzuwendenden Kochsalzes ist abhängig von der Art des Austauschers und der Höhe des Rohwasser-Salzgehaltes. Das Regenerationssalz soll über 97% NaCl enthalten, leicht löslich sein, einen geringen Gehalt an Härtebildnern, Sulfat und Unlöslichem (Ton, Anhydrit), aber kein Eisen und Erdalkali aufweisen. Außer diesen natürlichen Verunreinigungen kann ein ungeeignetes Vergällungsmittel im Salz enthalten sein. Soda und Sulfat und ganz besonders Eisensalze sind als Vergällungsmittel zu verwerfen. Das übliche Vergällungsmittel ist Krystallponceau.

In Versuchsreihen wird die günstigste Salzkonzentration für die Austauscher verschiedener Natur und Leistungsfähigkeit gezeigt. Im allgem. ist die günstigste Salzkonzentration zahlenmäßig gleich der Höhe des Austausches in g CaO/l.

Die Durchführung der Regeneration geschieht im allgem. mittels eines Salztropfes, dessen mögliche Schaltungen mit ihren Vor- und Nachteilen geschildert werden. Wird Rohsole bzw. Grubensole verwandt, so ist meist eine Reinigung unnötig (Enthärtung, Entbarytisierung). Abschließend wird die günstigste Regenerationsweise behandelt.

Aussprache:

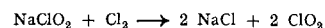
E. Husmann, Essen-Stadtwald: Im Ruhrgebiet gibt es zahlreiche Solen der verschiedensten Konzentration von Härtebildnern und von Kochsalz und zwar meistens im Verhältnis 1:5 bis 1:10. Die Solen enthalten vielfach Bariumsalze, die bei entsprechenden Anteilen an Kochsalz nicht vom Basenaustauscher aufgenommen werden. Der Gegeneffekt von Bariumsalzen ist stärker als die der Calcium- und Magnesiumsalze. Sind Bariumsalze von der Austauschmasse aufgenommen, so lassen sie sich zwar durch Kochsalz austreiben, jedoch ist hierzu eine stärkere Konzentration an Na-Ionen als bei Aufbereitung üblicher Art notwendig. Die Aufbereitung von bariumsalzhaltigen Solen ist zwar durch Zusatz von Natriumsulfat möglich, wurde jedoch aufgegeben, da dieses Verfahren nicht wirtschaftlich ist. Außerdem treten Schwierigkeiten beim Nachspülen der Austauschmasse mit sulfat-haltigem Rohwasser auf. Das dabei gebildete Bariumsulfat setzt sich in der Masse fest und läßt sich nur schwierig ausspülen. Ablaufendes Wasser ist längere Zeit noch leicht getrübt. Die Leistungsfähigkeit eines Basenaustauschers wird durch Behandlung von Solen mit Härtebildnern – nicht allein durch das Verhältnis von Härtebildnern zu Kochsalz – sondern mehr noch durch die Konzentration der Salzlösung beeinflusst. Salzlösungen mit weniger als 5% Kochsalz werden deshalb trotz günstigerer Verhältnisse der Härtebildner zu Kochsalz nicht verwendet. Ausgenommen sind solche Fälle, in denen man bewußt eine geringere Leistung der Austauschmassen in Kauf zu nehmen bereit ist.

*) Erscheint ausführlich in Chem.-Ing.-Technik.

R. KROKE, Grötzingen/Baden: *Chlorung und Chlordioxyd-Verfahren.*

Der verstärkte Gebrauch der seit 40 Jahren bekannten Chlorung nach dem „Indirekten Chlorgas-Verfahren“ G. Ornstein führte zu neuen Apparaten, die einen Injektor benutzen. Vortr. wies auf diesen Injektor bereits 1937 hin. Bei der Chlorung ist ausschlaggebend die Mischung des Chlors, gleichgültig, ob es als Chlorwasser oder Unterchlorigsäure benutzt wird. Amerikanische Untersuchungen haben eine Definition von freiem verfügbarem Chlor-Überschuß und von gebundenem verfügbarem Chlor-Überschuß ergeben. Freier verfügbarer Chlor-Überschuß ist der Chlor-Überschuß¹ von elementarem Chlor, Unterchlorigsäure, Hypochlorit. Gebundener verfügbarer Chlor-Überschuß ist Chlor, gebunden an Ammoniak oder an stickstoff-haltige organische Verbindungen im Wasser. Der frei verfügbare Chlor-Überschuß hat eine momentane Wirkung. Bei pH 7 genügt 1 min Einwirkungszeit bei einem Überschuß von 0,04. Der gebundene Chlor-Überschuß bedarf bei pH 7 ca. 60 min und 1,5 g Chlor. Der frei verfügbare Chlor-Überschuß hat bei 4–22° die gleiche bakteriologische Wirkung.

Die Brechpunkt-Methode, vielfach in amerikanischen Wasserwerken benutzt, geht von der Voraussetzung aus, daß Ammoniak im Wasser vorhanden ist. Chlor-Zusatz gibt dann einen gebundenen Chlor-Überschuß so lange, wie das Ammoniak nicht von dem Chlor oxydiert ist. Verschiedene Überprüfungen ergaben, daß der 10-fache Chlor-Wert gegenüber dem Ammoniak-Wert benötigt wird, um den Brechpunkt zu erreichen, von welchem dann der freie verfügbare Chlor-Überschuß die momentane Wirkung auf die Bakterien ergibt. Diese, für die Geschmacksbeseitigung, wie Phenol und von Algen herrührende Produkte, herangezogene Methode hat nicht immer voll befriedigt. Neuerdings wird in Amerika Chlordioxyd für die Beseitigung von Phenol- und Algen-Geschmack erfolgreich herangezogen. Das Chlordioxyd wird nach der Formel hergestellt:



Es ist eine Reaktionskammer für die Einwirkung von Natriumchlorit-Lösung und Chlor notwendig. Jeder Phenol-Geschmack wird einwandfrei beseitigt. In den Rohrleitungen bleibt bis zu den Rohrendsträngen ein Überschuß. Das Verfahren wird angewandt für stark verschmutzte Wässer, die im Koagulationsverfahren und Vorchlorung behandelt sind und die nach Filtration mit Chlordioxyd (0,5 g/m³) versetzt werden. Für kleinere Wasserwerke geht man nicht von Chlorgas-Apparaturen, die Chlor-Lösung herstellen, aus, sondern benutzt 3 Dosierungs-Apparaturen, die einerseits aus Natriumhypochlorit und Schwefelsäure Chlor-Lösung herstellen, die in einer Mischkammer mit der von der Dosierungsapparatur für Natriumchlorit abfließenden Lösung im bestimmten Verhältnis gemischt wird. Auch dieses Verfahren hat sich gut bewährt.

L. SCHEURING, München: *Versuche über die Wirkung von Natriumsulfat auf Wasserorganismen.*

Im Hinblick auf die großen, bei der Zellwolle-Herstellung anfallenden Na₂SO₄-Mengen, die nur z. T. zurückgewonnen werden können, wurden in Aquarien Versuche gemacht, um die Wirkung auf Wasserorganismen kennen zu lernen. Es wurden verwendet: Leitungswasser mit 16 DHG, Na₂SO₄ DAB und das „technische Na₂SO₄“ der Zellwolle-Industrie, das noch freie H₂SO₄ und geringe Mengen von ZnSO₄ enthält; erstere wurde mit CaSO₄ neutralisiert (Konzentrationen in Gewichtsprozent).

Protozoen nach 28 Tagen in 1,5–2,0% noch lebend. Hydren in 0,1% nach 7 Tagen tot, Strudelwürmer nach 3 Tagen. Verschiedene Wasserschnecken in 0,5% nach 7–28 Tagen tot, Schneckenlaich entwickelte sich verzögert, die ausgeschlüpften Tiere starben. Köcherfliegenlarven tot in 0,5% nach 15–20 Tagen. Copepoden starben in 0,5% in 6–30 h. – Fische: Forellensetzlinge in 0,5% tot in 1–6 Tagen, Forellen in 2,0% tot in 1–2 Tagen, Forelleneier schlüpften noch in 1,0% zu 64%, Brut starb in 10 Tagen bis zu 20%. Barsche tot in 0,75% in 24 Tagen, Karausche tot in 1,5% in 24 Tagen, Schneider in 0,5% in 6–16 Tagen, Rotfeder in 1,5% in 7 Tagen. Mit Kaulquappen – verschiedener Art und Herkunft – bis zu 0,5% unschädlich, in 0,9% verwandelten noch 40% zu Fröschen, wenn auch die individuelle Widerstandskraft stark schwankte. Die Wirkung von Zusätzen von CaSO₄, ZnSO₄ und K₂SO₄ war unterschiedlich; in gewissen Konzentrationen und Verhältnissen summierte sich die schädliche Wirkung, in anderen zeigte sich ein deutlicher Antagonismus. Eine Gewöhnung an steigende Konzentrationen wurde nicht erzielt. Von Pflanzen erwies sich *Potamogeton* als sehr empfindlich und wurde schon durch 0,1% geschädigt. *Ceratophyllum*, *Myriophyllum*, *Elodea*, *Lemna*, *Chara* und *Fontinalis* wurden durch 0,5–1,0% – wenigstens vorübergehend – im Wachstum angeregt, in höheren Konzentrationen geschädigt. Die Resultate schwankten je nach Kulturbedingungen – Pflanzen in Boden gepflanzt oder nicht. Grün- und Blaualgen wuchsen noch in 1,5% – mit und ohne Zusatz von Nährlösungen – üppig, zeigten aber bei höheren Konzentrationen morphologische Veränderungen und Involutionsercheinungen.

H. LIEBMANN, München: *Mikrobiologische Untersuchungen des Teich- und Seebodens (mit besonderer Berücksichtigung der Schlammablagerungen in Flußtauen)*.

Der Untersuchung der Gewässerböden muß erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Besonders die dort befindlichen Mikroorganismen, oft in nur 1 mm dicken Platten geschichtet, sind für den Chemismus der Gewässer wichtig. Es wurde deshalb ein Apparat konstruiert, der es ermöglicht, die natürliche Wasser-Schlammssäule aus jeder beliebigen Tiefe zu heben. Die meisten Mikroorganismen werden in der Kontaktzone zwischen Wasser und ganz lockerem Schwimmschlamm gefunden, hauptsächlich Bakterien, Algen und Urtierechen. Je stärker der Unterschied im Chemismus zwischen Wasser und Schlamm ist, und je unterschiedlicher der Gehalt des Wassers und Schlamms an Sauerstoff ist, um so schärfer sind die Organismen geschichtet.

Ist Sauerstoff im Wasser vorhanden, so wird die Schlammssäule nach unten durch eine nur wenige mm dicke Platte mit gehäuftem Vorkommen von weißen Schwefelbakterien (*Beggiatoen*) abgeschlossen, die zur Erhaltung ihres Stoffwechsels sowohl Sauerstoff als auch Schwefelwasserstoff brauchen. Fehlt Sauerstoff im Wasser, so ist die Schichtung der Mikroorganismen über- und unterhalb der Kontaktzone Wasser-Schlamm nicht so scharf ausgeprägt.

Eine der in der Praxis am häufigsten vorkommenden Ursache von lockerer Schlammabfuhr in Flußtauen entsteht durch absterbende Zotten der Abwasserbakterie *Sphaerotilus natans* (Abwasserpilz), die in der fließenden Welle bei Vorhandensein von fäulnisfähigen organischen Substanzen – besonders im Winter – üppig gedeihen, im Stau aber absterben und zu Boden sinken.

Unterhalb der Kontaktzone Wasser-Schlamm und der *Beggiatoa*-Platte folgt eine mehr oder weniger breite Schwefelwasserstoff-Schlammsschicht, in der sich sehr zahlreich anaerobe Schwefelbakterien und Faulschlammciliaten finden, die mit den Schwefelbakterien in Symbiose leben (Liebmann 1938). Unterhalb dieser Zone folgt die Methan-Schlammsschicht, in der zu gunsten der Methan-Bakterien alle anderen Mikroorganismen an Art und Zahl auffallend stark zurückgehen. Methan-Bakterien meiden im Teich- und Seeboden ein Medium mit höherem Schwefelwasserstoff-Gehalt. Eigene Untersuchungen haben ergeben, daß die Methan-Bakterien eine so starke biologische Ausschließlichkeit besitzen, daß sich z. B. pathogene Keime neben ihnen nicht zu halten vermögen (Liebmann 1949). Aus den mitgeteilten Schichtungen der Mikroorganismen kann man z. B. bereits im Winter wichtige Schlußfolgerungen über den zu erwartenden Chemismus eines Staues oder Sees in den Sommermonaten ziehen.

Aussprache:

A. Kaess, Düsseldorf: Faulversuche an Abwasserschlammmüll, die in Düsseldorf durchgeführt wurden, haben ergeben, daß die Flora des Mülls die des Abwasserschlamms in glücklicher Weise ergänzt. Da im Müll nur sehr wenig Stickstoff enthalten ist, muß darauf geachtet werden, daß der Abwasserschlammschlamm-Anteil vorherrscht und die Mischung Abwasserschlammschlamm-Müll dünnflüssig bleibt.

W. FRESSENIUS, Wiesbaden: Zur Nomenklatur der Heilwässer.

Frühzeitig wurden die Mineralquellen nach ihrer chemischen Zusammensetzung eingeteilt (z. B. Martinus Rulandus 1569–1611). Später wurden Ionen-Tabellen auf Grund der chemischen Analyse aufgestellt, aber noch immer werden die auf Salzen begründeten Begriffe „muratisch“, „salinisch“ usw. angewandt.

Welche Gesichtspunkte waren nun bei der neuen Nomenklatur, die auf Grund älterer Vorarbeiten von Zörkendörfer aufgestellt wurde, zu beachten?

1) Sind mehr als 1 g/kg gelöster fester Bestandteile vorhanden, so sind die hauptsächlich vorliegenden Kationen und Anionen (als Grenze vorgesehen 20 mval %) mit ihrer Ionenbezeichnung aufzuführen.

2) Naturwarme Quellen sind als Thermen zu bezeichnen (hypotherme, homöotherme, hypertherme).

3) Quellen mit 1000 mg/kg freies Kohlendioxyd sind als „Säuerlinge“ zu bezeichnen.

4) Sonstige charakteristische und pharmakologisch bedeutsame Elemente sind anzuführen, z. B. bei Eisen entweder als „eisenhaltiges Wasser“ oder aber nach Aufführung der hauptsächlich vorhandenen Ionen als „Eisenwasser“.

Die Frage, welche Elemente bei der Gruppe 4 aufgeführt werden sollen, wird einer erneuten Überprüfung unterzogen. Die sogenannten Nauheimer Beschlüsse beruhen auf statistische Unterlagen. Die neuen Festsetzungen sollen aber vor allem die pharmakologischen Gesichtspunkte berücksichtigen. Das wird voraussichtlich zur Streichung von Strontium, Barium, Brom und Borsäure führen. Die Elemente Lithium, Fluor und Jod sind einer besonderen Überprüfung zu unterziehen, während auch heute noch die Bedeutung der Elemente Eisen, Hydroarsenat-Ion und des titrierbaren Gesamtschwefels anerkannt wird. Vielleicht sind hier nur die geforderten Mengen zu revidieren. Die pharmakologische Betrachtungsweise wird die Beziehungen zwischen Fermentaktivität und Spurenelementen weiter verfolgen und gegebenenfalls die letzteren dann auch bei der Nomenklatur berücksichtigen. Hinzuweisen ist auf die Arbeit von H. Ballezo, Wien, der in seiner Kurzformdarstellung der Analysenergebnisse ähnliche Gesichtspunkte berücksichtigt hat.

Aussprache:

M. Werner, Leverkusen: schlägt vor, die Nomenklatur durch den Normenausschuß durchzuführen. J. Müller, München: Auch eine gewisse Normung der Wirksamkeit der Heilwässer wäre zu begrüßen. G. Gorbach, Graz: Mikrobiologische Methoden benötigen eine große Zahl Mikroorganismen, deren Eigenschaften sich in der künstlichen Kultur nach meinen Erfahrungen stark ändern. Für die Zuckerbestimmungen sind in meinen Laboratorien auch chemische Mikromethoden entwickelt. A. Baurle, Karlsruhe: Ist bei einzelnen mikrobiologischen Untersuchungen auch eine Arbeitersparnis gegenüber den übrigen Methoden möglich? G. Widmann, Wuppertal-Elberfeld: Können Fermente zur Bestimmung von Substanzen durch enzymatische Hydrolyse als haltbare Reagenzien vorrätig gehalten werden? Vortr.: Literatur zum Thema findet sich z. B. in den zusammenfassenden Berichten von W. J. Cuthbertson⁶⁰), B. L. Oser⁶¹), T. H. Wieland⁶²). Über neuere experimentelle Arbeiten wurde auch beim Internationalen Kongreß für analytische Chemie, Utrecht⁶³) berichtet. Es sei für die Fluor-Bestimmung auf H. Stetter⁶⁴) und für die Vitamin-B₁-Bestimmung auf A. Jones und S. Morris⁶⁵) und andere hingewiesen. Mutationen der Mikroorganismen werden wohl beobachtet, aber Kulturen, die durch Gefriertrocknung erhalten worden sind, bleiben sehr lange Zeit unverändert haltbar und ermöglichen ein gleichmäßiges Arbeiten. Auch Enzympräparate können nach entsprechender Trocknung längere Zeit verwendet werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Stämme des gleichen Organismus für verschiedenartigste Bestimmungen oft verwendbar sind, z. B. werden *Clostridium perfringens*, *Leuconostoc mesenteroides* P. 60, *Streptococcus faecalis*, *Lactobacillus arabisus*, *Lactobacillus fermentum* P. 36 und *Aspergillus niger* verwendet. Die Dauer der Untersuchung ist abhängig von dem angewandten Organismus und der Art der Auswertungsmethode und liegt meist zwischen 1 und 3 Tagen. Die Methoden sind in erster Linie als Serienbestimmungen geeignet. In manchen Fällen, z. B. bei Differenzierung verschiedener Zucker mit Hefen, können sich auch Einzelbestimmungen. F. Pax, Bremerhaven: In Thermen treten spez. Formen erst bei über 30° auf, weswegen man den Begriff Thermen auf Quellen mit Durchschnittstemperaturen über 30° beschränken sollte. Die Radiumquellen von St. Joachimsthal, Brambach und Oberschlema enthalten keine für sie bezeichnenden Tierformen.

⁶⁰) Anal. Chim. Acta 2, 761 [1948].

⁶¹) Anal. Chemistry 21, 218, 221 [1949].

⁶²) Fortschr. chem. Forsch. 7, 211 [1949].

⁶³) Anal. Chim. Acta 2, 782, 793, 801, 505, 813 [1948].

⁶⁴) Chem. Ber. 81, 532 [1948].

⁶⁵) Analyst 74, 333 [1949].

Gesellschaften

Gesellschaften Deutscher Chemiker

Auszug aus dem Protokoll der gemeinsamen Vorstandssitzung

In der gemeinsamen Sitzung des Vorstandsrates am 19. 9. 1949 in München anläßlich der Hauptversammlung der *Gesellschaft Deutscher Chemiker in der Britischen Zone* und der *Gesellschaft deutscher Chemiker in Hessen* wurden folgende Beschlüsse gefaßt:

1. Die von den Vorständen beschlossene Umfangvermehrung der Zeitschriften „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ ab Jahrgang 1950 wurde gebilligt, ebenso der Vorstandsbeschuß, daß die Nachrichten aus der GDCh-Arbeit künftig auf den beiden letzten Textseiten der „Angewandten Chemie“ in verstärktem Umfang gebracht werden und diese beiden Textseiten als Sonderdruck denjenigen GDCh-Mitgliedern zugehen, die noch nicht wieder Bezieher der „Angewandten Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ geworden sind.

2. Der vorgelegte Haushaltsplan für 1950 wurde genehmigt. In Anbetracht des erweiterten Aufgabengebietes und der zahlreichen Beitragsnachlässe für stellenlose ordentliche Mitglieder wurden folgende Mitgliedsbeiträge für 1950 beschlossen:

ordentliche Mitglieder	DM 20.–
stellenlose ordentliche und studentische Mitglieder	DM 5.–
fördernde Mitglieder zahlen ihren bisherigen Jahresbeitrag,	
mindestens aber	DM 50.–
Institute, Bibliotheken usw.	DM 30.–

3. Die GDCh-Hauptversammlung 1950 soll vom 9.–16. Juli in Frankfurt/M. gleichzeitig mit der ACHEMA IX, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, durchgeführt werden.

4. Bezüglich der Förderung der Forschung und des Hochschulunterrichtes wurde folgende Resolution gefaßt:

„Die Gesellschaft Deutscher Chemiker als Vertretung von 4500 Chemikern der Universitäten, Technischen Hochschulen und der Wirtschaft erblickt in der heutigen mangelhaften Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses, bedingt durch ungenügende Ausstattung der Universitäts- und Hochschul-Institute, sowohl eine kulturelle Gefahr als auch eine Gefährdung der Wirtschaftsentwicklung. Sie wünscht daher nicht nur die Kultusverwaltung, sondern auch die Wirtschaftsverwaltung auf diese Gefahr aufmerksam zu machen und diese zu bitten, auch von sich aus Mittel einzusetzen für

1) Erhöhung des Sachetats der naturwissenschaftlichen Institute der Universitäten und Technischen Hochschulen,

2) Wiederaufbau der zerstörten naturwissenschaftlichen Institute an den Universitäten und Technischen Hochschulen,

3) Erhöhung des Etats der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften,

4) Bewilligung von Zuschüssen für Forschungsarbeiten nach für die Wirtschaftsverwaltung maßgeblichen Grundsätzen.