

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 4 · Seite 85–104 · 21. Februar 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE.“

## Wissenschaftliche Tagung der Ostdeutschen Chemiedozenten in Halle/S. vom 29.9. – 1.10.1949

Die Jahrestagung der Ostdeutschen Chemiedozenten fand 1949 in Halle statt. Sie hatte einen überaus zahlreichen Besuch aus allen Besatzungszonen. Die Teilnehmerzahl betrug etwa 800. Es wurde beschlossen, die nächstjährige Tagung in Dresden abzuhalten.

### Donnerstag Vormittag:

**G. RIENÄCKER**, Rostock: *Probleme und Ergebnisse auf dem Gebiete der Katalysatoren und Mischkatalysatoren\**.

Es wird in eigenen Versuchen und von verschiedenen anderen Seiten erarbeitetes Material zusammengestellt. Allgem. gültige Gesichtspunkte oder Gesetzmäßigkeiten sind vorerst nur selten zu erkennen.

Es wurden behandelt:

Beziehung der katalytischen Wirkung zur Stellung im Periodischen System der Elemente, zu Atomabständen bzw. Atom- oder Ionenradien, Gitterkonstanten usw. Der Einfluß der Vorbehandlung und der Dispersität auf die Aktivität und insbes. auch auf die Aktivierungsenergie im Lichte der Theorie der aktiven Zentren. Aktive Zentren und Mechanismus der Verstärkung durch Trägerwirkung. Die Zusammenhänge zwischen Bindungszustand und Aktivierungsenergie (magnetokatalytischer Effekt *Hedvalle*), Einfluß des Bindungszustandes in geordneten Legierungsphasen. Ferner die Frage des Mechanismus der Verstärkung bei Mischkatalysatoren und der Beziehungen zwischen Zusammensetzung bzw. Eigenschaften von Stoffmischungen und ihrer katalytischen Wirksamkeit; insbes. katalytische Eigenschaften metallischer Mischkristalle, Beziehungen zur Zusammensetzung, ferner zur Elektronenkonzentration, Härte usw. (*Schwab*). Neuere Ergebnisse an oxydischen Mischkatalysatoren, insbes. im Zusammenhang mit deren aktiven Zwischenzuständen (*Hüttig* u. a.), mit deren Sauerstofftension (*R. Schenck*) oder mit deren optischen Eigenschaften (Stoffpaar  $\text{CeO}_2\text{-ThO}_2$ ) wurden behandelt.

Aussprache:

**Franck**, Berlin: Hinweis darauf, daß zwei Gebiete der heterogenen Katalyse sich zu unterscheiden beginnen, nämlich definierte geordnete Phasen (z. B. gemischte Oxydphasen) und andererseits ungeordnete Phasen. *Sauerwald*, Halle/Saale: fragt den Vortr. wie er über die Bedeutung der  $\frac{1}{2}$  abs. Schmelztemperatur denkt. Besteht bei der Konzentrationsabhängigkeit der Wirksamkeit von Mischkatalysatoren eine Parallele zu dem, was an Feststellungen über Resistenzgrenzen noch bestehen geblieben ist. Vortr.: Es liegt nahe, anzunehmen, daß bei etwa  $\frac{1}{2}$  der absol. Schmelztemperatur die sog. „aktiven Zentren“ verschwinden, wie es *Erbacher* in München<sup>1)</sup> als Hypothese vortrug. Dem widersprechen eine Reihe eigener Beobachtungen, z. B. dürfte Wismut-Pulver bei 200–220° C überhaupt dann nicht mehr katalysieren, das ist aber der Fall. Wir hoffen, die Katalyse in der Nähe des Fp und am Fp selbst experimentell klären zu können. Das Auftreten der Wirksamkeitssprünge bei metallischen Mischkristallen ist kaum in Beziehung zu bringen zu den modellmäßigen Vorstellungen, die *Tammann* entwickelte. In Anbetracht zahlreicher anderweitiger Untersuchungen, die die ursprünglichen *Tammann*schen Arbeiten und Vorstellungen nicht bestätigen, kann ich auch in den katalytischen Eigenschaften keine Stütze dieser Vorstellungen sehen. Abgesehen davon, daß der Sprung gelegentlich substratabhängig ist, sind sicher die Ursachen für die Wirksamkeitssprünge andere als *Tammann* sie für die vermeintlichen Resistenzgrenzen annahm. *Hauffe*, Greifswald: Da die Fehlordnungstheorie fester Stoffe neue Anregungen gibt, erscheint es zweckmäßig, das Arbeitsgebiet der heterogenen Katalyse in Gemeinschaft mit Physikern und Chemikern, die sich mit den Fehlordnungserscheinungen an Festkörpern beschäftigen, zu bearbeiten. Die Schaffung eines Akademie-Institutes für heterogene Katalyse wäre sehr zu begrüßen. Vortr.: Stimmt zu.

**W. LANGENBECK**, Rostock: *Fortschritte in der Chemie der organischen Katalysatoren.*

Mit organischen Hauptvalenzkatalysatoren lassen sich fast alle Wirkungen der Desmolasen nachahmen. Aktivität und Spezifität sind die wichtigsten Probleme bei Entwicklung organischer Katalysatoren. Für die systematische Aktivierung mit Hilfe aktivierender Gruppen wurden 5 Regeln abgeleitet und an Beispielen bestätigt. Nach Theorie des Vortr. ist sehr wahrscheinlich, daß aktivierende Gruppen auch bei den natürlichen Fermenten ausschlaggebend sind. Es sind diejenigen Gruppen, die in den Apofermenten am Alanyl-Rest der Aminosäuren-Bausteine stehen. Ihre geeignete Anordnung in der Apoferment-Molekel bedingt die spezifische Wirkung, die durch die Proteinmolekel hindurch auf die aktive Gruppe übertragen wird. Letztere kann im Protein fest gebunden sein oder dem Coferment angehören. Aktivität und Spezifität stehen im engsten Zusammenhang. An der katalytischen Wirkung von o-Chinonen läßt sich zeigen, daß die aktivsten Katalysatoren im allgem. auch die ausgeprägteste Spezifität besitzen. Stereochemische Spezifität ist bisher am eingehendsten an basischen Katalysatoren untersucht, nur wenig an Hauptvalenzkatalysatoren. Deshalb ist hierfür ein neu gefundenes Beispiel von Bedeutung. Voraussetzung ist die Gewinnung von optisch aktiven Katalysatoren. Es wurden die beiden atropisomeren Antipoden

eines Dimethyl-diisatyls dargestellt und gegenüber optisch aktiven Aminosäuren als Dehydrase-Modelle erprobt. Es wurde deutliche stereochemische Spezifität gefunden.

Aussprache:

**Lütringhaus**, Halle/S.: Die geringe stereochemische Spezifität der atropisomeren Diisatyle läßt sich vielleicht so deuten, daß im Reaktionsgeschehen das Substrat (Alanin) sich so am opt. aktiven Katalysator orientiert, daß das entfernt liegende „Asymmetriezentrum“ des Katalysators räumlich zu wenig Einfluß hat. Günstiger wäre vielleicht ein opt. aktives Modell, dessen wirksame Gruppe näher am Asymmetriezentrum, also z. B. an einem asymmetrischen C-Atom läge. Ist Ascorbinsäure auch als Redox-Katalysator wirksam? Vortr.: Die Darstellung aromatischer Katalysatoren mit asymmetrischem Kohlenstoffatom macht Schwierigkeiten. Wir wollen versuchen, ob sich die Spezifität durch Erhöhung der katalytischen Aktivität steigern läßt. — Bei der Dehydrierung der Aminosäuren ist Ascorbinsäure nicht verwendbar. *Beyer*, Greifswald: Sind p-Aminobenzoesäuren oder p-Aminosallylsäure untersucht? Interessant müssen die Untersuchungen der Aminothiazole sein. Vortr.: Aromatische Amine sind durchweg nur schwach wirksam. Aminothiazole wurden nicht geprüft.

### Donnerstag Nachmittag:

**F. MICHEEL**, Münster/W.: *Zur Struktur der Eiweißstoffe\**.

Die Peptidbindung als Grundprinzip des Aufbaus der Proteine aus Aminosäuren gibt deren chemische, biochemische und physikalische Eigenschaften in ihren Grundzügen wieder. Die Denaturierung, der reversible Zerfall von Eiweißmolekeln in kleinere Einheiten bei bestimmten  $\text{pH}$ -Werten und gewisse andere Eigenschaften deuten jedoch auf weitere strukturelle Besonderheiten hin. Einen chemischen Beweis dafür bringt der Umsatz mit l-Amino-Zuckern, über die schon<sup>2)</sup> z. T. berichtet wurde. Die Verknüpfung von Proteinen mit primären und sek. l-Amino-Zuckern erfolgt in echter chemischer Bindung. Am Beispiel der l-Anilidoglucose läßt sich zeigen, daß der Anilido-Rest bei der Reaktion nicht abgespalten wird. Bei den meisten der untersuchten Eiweißstoffe (Clupein reagiert nicht) tritt ein Amino-Zucker-Rest auf einen Proteinrest von 16000, 30000 oder 60000. Höhere Äquivalente würden sich analytisch nicht mehr erfassen lassen. Denaturierte Albumine (Hühner-, Pferdeserum) verhalten sich genau wie nicht denaturierte. Mol.-Gewichtsbestimmungen der Umsetzungsprodukte in der Ultrazentrifuge konnten noch nicht durchgeführt werden. Ältere Beobachtungen von *Svedberg*, *Pedersen* u. a., daß einige Proteine bei Gegenwart anderer oder Aminosäuren in kleinere Einheiten zerfallen, dürfte auf die gleiche Reaktion, wie sie mit den Amino-Zuckern eintritt, zurückzuführen sein.

**O. DANN**, Erlangen: *Über wachstumshemmende Nitroverbindungen\**

Aussprache:

**Awe**, Braunschweig: Ester der p-Nitrobenzoesäure mit Wachsalkoholen sind durch die Bayer-Werke auf Tbc-Wirksamkeit geprüft und zeigten einen gewissen Erfolg. Sind die Ester der hier verwendeten heterocyclischen Säuren entspr. geprüft? Vortr.: Auf einigen Nährböden haben heterocyclische Nitro-Verbindungen eine gewisse Hemmwirkung auf das Wachstum von Tuberkelbazillen erkennen lassen. In Mäuseversuchen, bei welchen die Medikamente verfüttert wurden, beobachtete *G. P. Youman* nur mit p-Aminosallylsäure, nicht aber mit Nitro-Verbindungen, einen günstigen Einfluß auf die experimentelle Infektion mit Tuberkelbazillen.

**F. JUST**, Berlin: *Submerse Massenzüchtung von kohlensäurestoffzehrenden Mikroorganismen.* (Nach Arbeiten mit *W. Schnabel* und *S. Ullmann*).

Unter Benutzung mykologischer Grunderfahrungen wurde erstmalig eine Methode zur Massenzüchtung von Mikroorganismen, insbesondere von Hefen und Bakterien, auf der Basis von Kohlenwasserstoffen (Paraffine, Kogasine) entwickelt, die folgende wichtigen Bedingungen erfüllt: submerses Wachstum, große Zellkonzentration, hohe Vermehrungs- bzw. Umsatzgeschwindigkeit, Konstanz der biosynthetischen Leistung, also Züchtung in Dauerführungen, Infektionsfestigkeit gegenüber störenden Erregern, auch unter nicht sterilen Bedingungen, anorganische Nährlösung (kein Zwang zum Zusatz von Ergänzungstoffen, insbes. von „organischem Stickstoff“), einfache apparative Voraussetzungen („Belüft-Bottich“-Verfahren oder Züchtung in der „Waldhof“-Bütte), gute Reproduzierbarkeit der Züchtungsergebnisse, Ausführbarkeit in verschieden großem Maßstab (bisherige Züchtungen im Bereich von 5 cm<sup>3</sup>-Ansätzen bis zu Züchtungen in der 50 l-Bütte). Die bisherigen Wuchsleistungen sind bei einfacherer Durchführung der Züchtung hinsichtlich „Raum-Zeit-Ausbeuten“ denjenigen vergleichbar, wie sie bei der Fabrikation von Backhefe üblich sind. Die Substanz-Ausbeuten bei der Kogasin-Verpflanzung durch Hefen und Bakterien sind 50 bis 100% höher als bei Verfeuerung von Zucker. Die Zellsubstanz der „Kogasin-Hefen“ hat nach Beseitigung des mitunter erstaunlich hohen intrazellulären Kogasin-Gehaltes (20 bis 40% der

\* S. a. diese Ztschr. 61, 490 [1949].

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 445 [1949].

\* S. a. diese Ztschr. 61, 325 [1949].

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 61, 325 [1949].

<sup>3)</sup> Vgl. Chem. Ber. 76, 419 [1943]; 80, 21 u. 23 [1947]; 82, 76 [1949].

Tr.-Subst.) einen etwa gleich großen Gehalt an Rohprotein, Reineiweiß, Fett-Fettsäuren, Aschen wie die auf Zuckerbasis (Hydrolysate) hergestellten Nähr- und Futterhefen. Die Verseifungszahlen des stark kogasinhaltigen „Rohfettes“ können durch modifizierte Züchtungsbedingungen beträchtlich gesteigert werden. Um zu gesicherten Aussagen über die Zusammensetzung der Zellschubstanz zu gelangen, müssen nach den bisherigen analytischen Erfahrungen die einzelnen Komponenten isoliert und identifiziert werden. — Unabhängig von der speziellen Anwendung bzw. praktischen Brauchbarkeit des Züchtungsverfahrens zur Erzeugung von Zellschubstanz, beanspruchen die Ergebnisse insofern allgem. Interesse, als nun wichtige methodische Voraussetzungen realisiert sind, solche nicht-kohlenhydratartige, bisher als unphysiologisch geltende Substrate der Biokatalyse und deren näheren Erforschung zugänglich zu machen.

Aussprache:

Michael, Münster: Besteht ein Unterschied in der Bewertung von geradkettigen und verzweigten Kohlenstoffen (wie sie sich im Gatsch finden)? Vortr.: Die Züchtungen können so geführt werden, daß die synthetischen Kohlenwasserstoffgemische vollständig aufgezehrt werden. Ob ein Unterschied in der Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen n- und i-Kohlenwasserstoffen besteht, ist noch nicht eindeutig geklärt.

K. GUHL, Greifswald: Wertbestimmung von Drogen. (Vorgetr. v. Prof. Valentini).

Zur pharmakologischen Wertbestimmung von Hasenklees (*Trifolium arvense*) wurden pathogene Enteritiskkeime Typ Breslau verwendet. Als Maß für die Wirksamkeit der Pflanzenfraktionen (zu Blindversuchen dienende physiol. NaCl-Lösung) diente die Abnahme der Keimzellen bei Sofortaussaat, sowie nach einstündiger Einwirkung im Brutschrank. Infuse waren unwirksam, Dekokte gut wirksam. Die Wirksamkeit der Droge nahm beim Lagern auf ein Drittel ab; einzelne Fraktionen wirkten besser als der Gesamtdkokt, was besagt, daß entgegengesetzt wirkende Stoffe anwesend sind, die sich übrigens extrahieren lassen. Die jetzt gegebene Standardisierungsmöglichkeit macht die Droge zu einem definierten Arzneimittel.

Aussprache:

Hermann, Halle: Für eine allgem. Gerbstoffbestimmung an Drogen steht noch keine chemische Methode zur Verfügung, die völlig befriedigt, da die Chemie vieler sog. Gerbstoffe noch sehr unklar ist. Vortr.: Wir wollten keine Bestimmungsmethode für Gerbstoffe ausarbeiten. Awe, Braunschweig: Die chemische Bestimmung wird für Inhaltsstoffe von Drogen immer erstrebenswerter sein als die teure und nie so exakte biologische, aber die biologische muß angewendet werden, solange eine chemische Methode nicht bekannt ist. Sie gibt dann u. U. sehr wichtige Hinweise, in welcher Richtung die chemische Methode auszuarbeiten ist. Die Auffindung einer einheimischen neuen Heilpflanze ist bemerkenswert. Vortr.: Der Sinn der Arbeit liegt zur Hauptsache in der methodischen Erfassung der Pflanzenwelt, um sie möglichst schnell in exakterer Weise als bisher der Therapie zugänglich zu machen. G. Urban, Jena: Wegen der Unsicherheitsfaktoren biologischer Wertbestimmungsmethoden muß es das Ziel sein, zur Reindarstellung der Wirkstoffe bzw. im Anschluß an die Konstitutionsermittlung zur Synthese zu gelangen. Als Hauptwirkstoff der vom Vieh in großen Mengen genossenen Kleercart kommt der Gerbstoff in Frage. Die Wirkung der Gerbstoffe spielt sich nach pharmakologischen Erkenntnissen in vivo an der entzündeten Schleimhaut des Verdauungstraktes ab. Infolge der adstringierenden Wirkung kommt es zur Abschwellung der Schleimhaut. Dadurch wird indirekt den Darmbakterien der für ihre Entwicklung günstige Boden entzogen. Zur Wertbestimmung von Gerbstoffen Bakterien zu verwenden, erscheint bedenklich. U. U. kommt das Agglutinationsverfahren nach Kobert in Betracht. Elektronenoptische Untersuchungen bewiesen aber, daß Blutkörperchen sich gegen Gerbstoff anders verhalten als Bakterien. In der Therapie kommt dem Ackerklee keine Bedeutung zu. Vortr.: Wir haben einen der Enteritiskkeime als Test verwandt, weil wir hierin einen therapeutischen Test erblickten. Er sollte im kausalen Zusammenhang mit der Krankheitsursache stehen. Die Keime werden als Eiweißkörper, die von dem Gerbstoff und den Harzsäuren angegriffen werden, in ihrer Lebenskraft geschwächt. Die Einwirkung auf die Darmschleimhaut mag zusätzlich sein. Die Bedeutung dieser Aufarbeitung der Pflanzen liegt darin, ohne großen chemischen Arbeitsaufwand die wirksamen Fraktionen zu erkennen und den Wirkungsmechanismus klarzustellen. Es soll durch die dadurch mögliche Standardisierung der Pflanzen ein Antagonismus und Synergismus aufgedeckt werden.

L. REICHEL, Berlin: Zur Biogenese der Blütenfarbstoffe.

Flavonole z. B. Quercetin, Quercitrin lassen sich durch phytochemische Reduktion mit gärender Hefe nicht in Anthocyanidine überführen<sup>4)</sup>. D. W. Engelkemeir, T. H. Geissman, W. B. Crowell und S. L. Friess<sup>5)</sup> erkennen in der Bildung einer H-Brücke zwischen den Stellungen 4 und 5 im Quercetin und Quercitrin die Ursache für die schwierige Reduzierbarkeit. Wenn das tatsächlich so ist, so müßte durch Verhinderung der Chelatringbildung z. B. durch Glucosidifizierung der Stellung 5 die Überführung in das Anthocyan möglich sein. Da andererseits die Anthocyanine in der Natur überwiegend als 3,5-Diglucoside auftreten, ist es wahrscheinlich, daß auch noch die Stellung 3 im Flavonol glucosidifiziert sein muß, damit der Heteroring reduziert werden kann. Entsprechende Versuche sollen unternommen werden.

Nach R. Kuhn<sup>6)</sup> wird das Anthocyan Päonin in den männlichen Gameten von *Chlamydomonas* aus dem Flavonol Isorhamnetin gebildet, wobei die Fermente des Gens *pae+* den Reduktionsvorgang steuern. Der Reaktionsmechanismus dürfte auch hier so sein, daß das Isorhamnetin vor der Reduktion zunächst in das 3,5-Diglucosid übergeführt wird. Wenn sich dieses Diglucosid durch die Fermente des Gens *pae+* zum Anthocyan reduzieren läßt, ist der einwandfreie Beweis der Umwandlung eines Flavonols in ein Anthocyan erbracht. Die wichtigen Naturstoffe würden so sekundär hervorgehen. Ein weiterer Entstehungsweg ist die primäre Bildung aus einfachen Bausteinen z. B. Oxy-acetophenonen, Oxy- $\omega$ -oxy-acetophenonen und Oxy-benzaldehyden bzw. deren Glykosiden und Methoxy-Derivaten, als zelleigene bzw. zellmögliche Verbindungen<sup>7)</sup>. Dieser Bildungszyklus läßt sich ebenfalls mit Hilfe der biochemischen Genetik studieren und sicherstellen.

Aussprache:

Awe, Braunschweig: Das Alkaloid Berberin ist ebenfalls mit gärender Hefe nicht reduzierbar, obwohl die Reduktion mit chemischen Agenzien in vitro leicht durchführbar ist und in der Berberinwurzel u. a. Pflanzenteilen Berberin und Hydroberberin nebeneinander auftreten. Vortr.: Daß Berberin mit gärender Hefe nicht reduziert wird, könnte u. a. am Verteilungsgrad liegen.

E. THILO und R. RÄTZ, Berlin: Die Konstitution der Tetrametaphosphate und der Tetraphosphorsäure. (Vorgetr. von R. Rätz.<sup>8)</sup>)

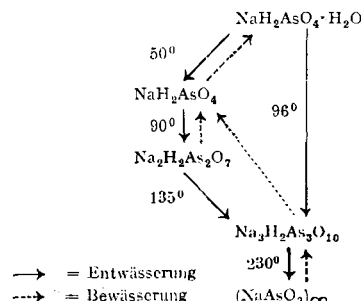
Aussprache:

Menzel, Dresden: Kann Natriumtetraphosphat u. U. zur technischen Wasserenthärtung herangezogen werden? Vortr.: Es besitzt ein beträchtliches Kalkbindungsvermögen. Technischer Verwendung steht jedoch wahrscheinlich seine große Unbeständigkeit entgegen. Schott, Leipzig: Es wurde angeführt, daß auf jedes P-Atom ein stark dissozierendes H-Ion entfällt. Besteht innerhalb der vier starken Säuregruppen des kettenförmigen Tetraphosphates ein Unterschied in der Säurestärke zwischen den endständigen und mittelständigen Phosphatgruppen, bzw. ist dieser Unterschied nachweisbar? Thilo: Unterschiede bestehen sicher, sind aber bisher nicht gemessen worden.

E. THILO und I. PLAETSCHKE, Berlin: Natriumsalze kondensierter Arsensäuren.

Aus Triarsensäure  $H_3As_3O_{10}$  wurde mit trockenem gasförmigem Ammoniak das Triammoniumsalz  $(NH_4)_3H_2As_3O_{10}$  erhalten.

Der Entwässerungsverlauf von  $NaH_2As_3O_7 \cdot H_2O$  wurde näher untersucht; er läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:



$Na_2H_2As_2O_7$  konnte nur gefaßt werden, wenn als Ausgangsprodukt bei der Entwässerung die kristallwasserfreie Verbindung verwendet wurde; als Zwischenprodukt der Bewässerung konnte es nicht gefaßt werden. Es ergeben sich für die einzelnen Verbindungen folgende Beständigkeitsbereiche:  $NaH_2AsO_4$  (50–90°C),  $Na_2H_2As_2O_7$  –  $NaAsO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (90–135°C, nur bei  $NaH_2AsO_4$  als Ausgangsprodukt faßbar),  $Na_3H_2AsO_{10}$  =  $NaAsO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (135–230°C) und  $NaAsO_3$  (> 230°C). Sämtliche Entwässerungsprodukte werden von Wasser momentan zum Orthoarsenat hydrolysiert und gehen auch beim Stehen an der Luft wieder in das Monohydrat der Orthoverbindung über.  $NaAsO_3$  wurde durch 24-stündiges Tempern der geschmolzenen Verbindung bei 470° erstmalig kristallisiert in Form feiner Nadeln erhalten.  $Na_3As_3O_{10}$  wurde durch gemeinsames Schmelzen und Tempern von  $Na_4As_3O_7$  und  $NaAsO_3$  dargestellt. Die Beziehungen zwischen den Polyarsenaten und den analogen Phosphorverbindungen und die Gründe für die leichte Hydrolysierbarkeit der Polyarsenate werden diskutiert.

Aussprache:

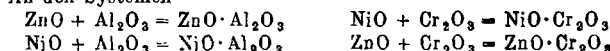
Kohlhaas, Leuna: Zur Feststellung der kettenförmigen Struktur von Na-Metaarsenat wird vorgeschlagen, die Brechungsindizes in verschiedenen Richtungen zu bestimmen. Nach Bragg kann man dann Schlüsse über die Kettenstruktur ziehen ohne auf Vergleiche mit Phosphaten angewiesen zu sein. Hein, Jena: Wie stellt man sich auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse die Struktur des Arsensäurehalhydrates vor? Vortr.: Wir stellen uns vor, daß in der festen kristallisierten Phase der Zusammensetzung  $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  neben 2 Molekeln  $H_2AsO_4$  je 1 Anion  $As(OH)_6^-$  und 1 Kation  $As(OH)_6^+$  enthalten sind. K. F. Jahr, Berlin: Ich erinnere mich einer angelsächsischen Publikation, die eine Verbindung  $H_3PO_4 \cdot HClO_4$  beschreibt und als  $[P(OH)_4]^+ [ClO_4]^-$  formuliert.

E. THILO, Berlin: Die Konstitution des Maddrellschen Salzes ( $NaPO_3$ ) $_{\infty}$ . (Nach Versuchen von E. Thilo und I. Plaetschke<sup>9)</sup>).

G. RIENÄCKER und M. BIRCKENSTÄEDT, Rostock: Die Eigenschaften von Ceroxyd-Thoraxyd-Mischkatalysatoren. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Wirkungsweise des Auerglühstrumpfes) (vgl. diese Ztschr. 61, 490 [1949]).

K. HAUFFE und K. PSCHERA, Greifswald: Zum Mechanismus der Spinellbildung bei hohen Temperaturen. (Vorgetr. von K. Pschera).

An den Systemen



wird der Mechanismus der Spinellbildung zwischen 1100 und 1200° untersucht. Hierbei ist die Verdampfbarkeit von Oxyden von außerordentlicher Bedeutung für den Bildungsmechanismus und die Geschwindigkeit. Von ZnO, NiO,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  wurden die Verdampfungsgeschwindigkeiten gemessen. Besonders am System NiO +  $Cr_2O_3$  bildet sich die Spinellphase nicht auf dem Mutterspinell, sondern auf der NiO-Phase, was dadurch erklärt wird, daß sich zwischen den beiden Oxydkomponenten infolge der erhöhten Verdampfungsgeschwindigkeit des

<sup>4)</sup> L. Reichel u. W. Burkart Liebigs Ann. Chem. 536, 164 [1938].

<sup>5)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 69, 155 [1947].

<sup>6)</sup> Diese Ztschr. 61, 1 [1949].

<sup>7)</sup> L. Reichel, ebenda 61, 446 [1949].

<sup>8)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 439 [1949].

<sup>9)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 439 [1949].

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber dem NiO ein Konzentrationsgefälle ausbildet. Beim System ZnO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hier wird der neue Spinell auf dem Mutterspinell in Form sichtbarer Krystalle ausgebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit Aluminiumoxyd als Komponente liegt um 1–2 Zehnerpotenzen tiefer als bei Chromoxyd.

Nach den bisherigen Ergebnissen scheint sich das Reaktionsmodell nach C. Wagner insofern zu bestätigen, als die Ionen zwar gegeneinander diffundieren, jedoch das leichter verdampfbare Oxyd hierbei die Konzentrationsverhältnisse zu verschieben vermag.

Aussprache:

Otto, Leuna: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treten in verschiedenen Modifikationen auf, die sehr verschieden reagieren und aktiv sind. Vortr.: Wir sind von hochglühendem α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgegangen, wird kaum besonders aktiv sein. H. H. Frank, Berlin: fragt, ob man in den Porenräumen der Preßlinge nicht ebenfalls Verdampfungserscheinungen annehmen kann. Läßt sich Diffusion und Verdampfung nicht geschwindigkeitsmäßig trennen? Unterscheiden sich Diffusions- und Verdampfungskristalle? Vortr.: Auch in den Porenräumen dürften Verdampfungserscheinungen stattfinden, Diffusion und Verdampfungsgeschwindigkeit lassen sich sehr gut trennen. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist bei den besprochenen Systemen bedeutend größer. Welche Unterschiede zwischen Diffusions- und Verdampfungskristallen bestehen, wurde bisher nicht untersucht.

E. RÖTTIG, Jena: Neue Substanzen mit Spinellstruktur.

Die Existenz von CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, das dem LiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bzw. LiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, analog ist, wobei im Spinelltyp 2 zweiwertige Metalle durch ein- und dreiwertige ersetzt sind, wird durch Bestimmung des Curie-Punktes an Mischungen nachgewiesen. Dazu dienen zylinderförmige Prüfkörper von ~ 5 g, die als Kern einer Silberspule dienen; das plötzliche Absinken der Induktivität ergibt die Curie-Temperatur (T<sub>c</sub>). Das bei 1200° hergestellte CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hat T<sub>c</sub> 390° und nach röntgenographischen Pulveraufnahmen Spinellstruktur mit  $a = 8,389 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ; das bei 600° präparierte CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hat T<sub>c</sub> = 490° und ist tetragonal oder pseudotetragonal mit  $a = 8,4 \text{ \AA}$  und  $c/a = 0,975$ . Mischkristalle aus CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> +  $\frac{2}{3} \text{Cu} + \frac{1}{3} \text{Fe}$  Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> haben T<sub>c</sub> = 440° und Spinellstruktur mit  $a = 8,377 \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

Darstellung der analogen Al- und Cr-Doppeloxyde ergab, daß CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nicht ganz kubisch und CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entgegen Literaturangaben wie das CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nicht kubisch sind. Spinelle aus Li<sup>+</sup> bzw. Cu<sup>+</sup> und Ti<sup>4+</sup> waren nicht zu erhalten. Das neue LiFeTiO<sub>4</sub> und LiCrTiO<sub>4</sub> haben Spinellstruktur, während LiAlTiO<sub>4</sub> nicht kubisch ist. LiFeTiO<sub>4</sub> ist ferromagnetisch mit T<sub>c</sub> ~ 130° und wohl das Gegenstück zum paramagnetischen ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Aussprache:

Otto, Leuna: Gut auswertbare Röntgendiagramme mit Cu und Co-Strahlung sind zu erhalten, wenn Al-Folien vor dem Röntgenfilm gelegt werden. Kordes, Jena: Es war für uns eine Überraschung, daß Cu<sup>2+</sup> mitunter das Li<sup>+</sup> in Spinellgittern zu ersetzen vermag, da sein Ionenradius höchstwahrscheinlich erheblich größer als der von Li<sup>+</sup> ist. Offenbar wird der Einbau von Cu<sup>2+</sup> in gewisse Spinellgitter durch seinen edelgasähnlichen Charakter, also durch seine Polarisationsfähigkeiten gefördert. Es ist uns gelungen, auch Spinelle zu erhalten, bei denen sämtliche drei Kationen verschieden sind.

#### Freitag Vormittag:

F. JUST, Berlin: Wirkung von Vitamin H' auf Atmung, Gärung und Wachstum von einzelligen und experimentellen Tumoren.

An neueren Befunden<sup>10)</sup> ergab sich u. a.: Die p-Aminobenzoesäure (Vitamin H') wirkt auch atmungshemmend (mit H. Stroh und F. Kubowitz). Durch Auswaschen der Hefezelle ist die Atmungshemmung rückgängig zu machen. Die ausgesprochen oxybiontische *Torula utilis* verhält sich im Vergleich zu obergäriger Hefe (Masse M) und untergäriger Hefe (Masse U) unterschiedlich, als ihre Atmung im Bereich 0.5 bis 1.2 mg H'/cm<sup>3</sup> nicht gehemmt, sondern aktiviert wird. Bei 3 mg H'/cm<sup>3</sup> ist jedoch bei allen drei Hefen die Atmungshemmung vollständig. — Zur Prüfung der Konstitutionsspezifität der H'-Hemmung auf Stoffwechsel und Wachstum wurden bisher etwa 30 Verbindungen, die zum H' in engeren konstitutionellen Beziehungen stehen, untersucht. Die isomeren o- und m-Aminobenzoesäuren wirken dreimal stärker wachstumshemmend aber nur halb so stark gärungshemmend wie H'. Von den verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs wirkten die p-Hydroxylaminobenzoesäure, die p,p'-Azoxydicarbonsäure und die p-Nitrobenzoesäure sehr stark wachstumshemmend; während die Hydroxylamino-Verbindung im Gärtest gleich stark wie H' hemmte, waren die anderen Derivate nur sehr schwach wirksam. Die p,p'-Azodicarbonsäure ist fast unwirksam. Im Gegensatz zum Acetyl-H', das nahezu unwirksam ist, hemmen die Mono- und Di-alkylierten p-Aminobenzoesäuren sowohl das Wachstum als auch die Gärung sehr viel stärker als H'. — In Versuchen (mit E. und I. Bürgel, B. Jahn und B. Keil) am Ehrlich-Ascites-Tumor der Maus erwiesen sich die bisher geprüften N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Diäthyl-p-Aminobenzoesäuren sowie die p-Hydroxylaminobenzoesäure und die p,p'-Azoxydicarbonsäure als wirksam: die Zahl der Ascites-Tumorzellen fällt bei gleichzeitiger Abnahme des Ascites-Volumens auf die Hälfte bis ein Viertel der Kontrollen (Dosierung 15 mg, subcutan, an vom Tumorort entfernter Körperzelle). Dieser gesicherte in-vivo-Effekt wurde durch in-vitro-Kontrollversuche (Konz. 0.5 mg/cm<sup>3</sup>) bestätigt. Auch H' wirkt in dieser Weise, aber schwächer als die Alkyl-Verbindungen.

<sup>10)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 61, 306 [1949].

Aussprache:

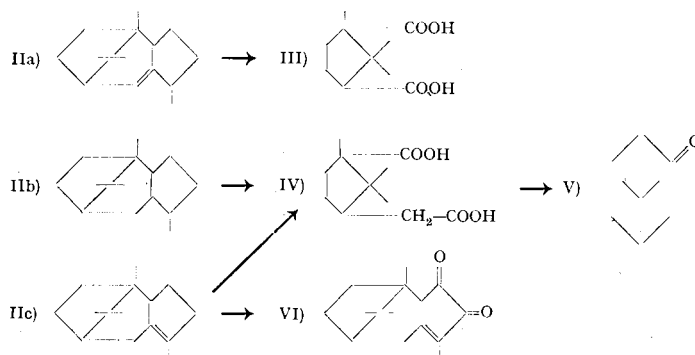
Hanson, Halle: Es wird darauf hingewiesen, daß zur Deutung der vorgetr. verschiedenartigen Wirkung der p-Aminobenzoesäure auch Beziehungen zur Pantothensäure eine Rolle spielen könnten. Vortr.: Diese Fragestellung wurde noch nicht untersucht. Lohmann, Berlin: H' ist ein gewebesgebundenes Vitamin, das nach den üblichen Verfahren erst nach Säurehydrolyse bestimmt wird. Nach Vortr. wird injizierte p-Aminobenzoesäure aber weitgehend bei der Hydrolyse zerstört. Vortr.: Die durch bisher übliche Säurehydrolyse ermittelten H'-Werte im Gewebsmaterial sind wegen der nachgewiesenen Verluste bei der Freilegung sämtlich zu niedrig, zumindest zweifelhaft. W. Treibs, Leipzig: Gehen Verminderung des Zuwachses und Verminderung der Atmung parallel? Vortr.: Bei den höheren H'-Konzentrationen gehen bei allen drei Hefen die Hemmung von Atmung und Wachstum parallel; *Torula utilis* macht eine Ausnahme insofern, als bis zu 0.8 mg/cm<sup>3</sup> H' die Atmung, aber nicht das Wachstum aktiviert wird.

H. BEYER, Greifswald: Über die Synthese von N'-Thiazolyl(2)-1-, 2-, 4-thiazolen<sup>11)</sup>.

G. HENSEKE, Greifswald: Über Phenylhydrazino-thiazole<sup>11)</sup>.

W. TREIBS, Leipzig: Das Patchoulool, ein tricyclischer Azulenbildner.

Der gesättigte, tertiäre, kristallisierte Patchouli-Alkohol (I) C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O aus Patchouliöl wurde zu einem Gemisch von 3 Sesquiterpenen (den Patchoulenen II a-c) dehydratisiert, die durch starken oxydativen Abbau zu d-Camphersäure III und Homocamphersäure IV abgebaut wurden. Die Homocamphersäure wurde in synthetischen d-Campher V übergeführt. Durch Chromsäure-Oxydation wurde aus einem der Patchoulene ein gelbes Diketon VI vom Chinon-Typus gewonnen. Für den Patchoulialkohol und seine Abwandlungen wurden folgende Formeln bewiesen:

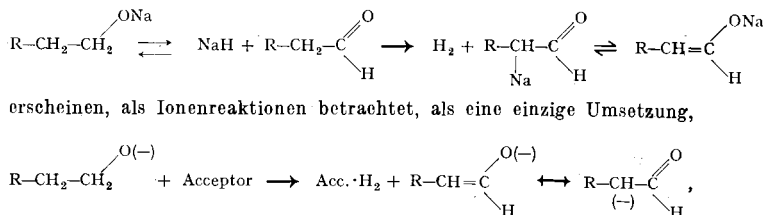


Aussprache:

Kraft, Leuna: Wurde das o-Diketo-patchoulen einer Kondensation mit einem o-Diamin unterworfen? Es wäre interessant, das entstehende Diazin einer Reduktion zu unterwerfen und das entstehende Patchoulen-o-diamin zu charakterisieren. Vortr.: Das Diketon läßt sich mit α-Phenylen-diamin kondensieren. Das Reaktionsprodukt wurde noch nicht näher untersucht.

A. LÜTTRINGHAUS, Halle/S.: Über den Chemismus der Guerbet-schen Reaktion und der Isobutylöl-Synthese. (Nach Versuchen von A. Schäffler, Leuna).

Arbeitshypothese: Die bei der Methanol-Synthese an alkal. Kontakten mitgebildeten höheren Alkohole, wie n-Propanol und Isobutanol, entstehen nach dem Prinzip der Guerbet-schen Reaktion, und diese wiederum verläuft über Aldole unter vorgeschalteter Dehydrierung und nachfolgender Wasserabspaltung und Hydrierung. Belege: Leitreaktion war der 1944<sup>12)</sup> gefundene leichte Übergang von o-Na-(oder -Li)-Diphenylsulfid in NaH bzw. LiH und Diphenylsulfid. Bei der therm. Zersetzung reiner Alkoholate im N<sub>2</sub>-Strom waren Alkalihydrid und Aldehyde bzw. Ketone nachweisbar, z. B. Formaldehyd aus Methylat, Isobutyraldehyd aus Isobutylat, Aceton aus Isopropylat. Bei der Guerbet-Synthese tritt natürlich kein NaH auf, sondern bildet entweder neues Alkoholat oder führt den Aldehyd in das kondensationsfähige mesomere Anion über, wobei die ungesättigten Kondensationsprodukte als H-Acceptor dienen. Da als Nebenprodukte carbonsaure Salze entstehen, ist die H-Bilanz mehr als ausreichend. Die — formal — hintereinandergeschalteten Reaktionen



der sogleich die Aldolkondensation folgt.

Methanol, das mit sich selbst + Na nicht kondensiert, vermag bei 240° andere Alkohole glatt zu α-methylieren, z. B. Äthanol zu n-Propanol, dieses zu Isobutanol, n-Butanol zu 2-Methylbutanol, Butanol-2 zu 3-Methylbutanol-2 usw. Die Bildung aller bisher im technischen „Isobutylöl“ gefundenen Verbindungen läßt sich analog deuten, z. B. des zu 1/800 % nachgewiesenen n-Butanols aus Äthanol + Äthanol. Von

<sup>11)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 447 [1949].

<sup>12)</sup> A. Lüttringhaus, G. Wagner v. Sääf, E. Sucker u. G. Borth, Liebigs Ann. Chem. 557, 53 [1945].

allen früheren Hypothesen über den Chemismus obiger Reaktionen ist die 1931 von W. Hückel<sup>13)</sup> geäußerte die zutreffendste. Die bekannte, auch technisch vielfach angewandte „dehydrierende Wirkung“ von Alkali ist analog zu deuten.

Die experimentellen Untersuchungen wurden in den Leunawerken von A. Schöffler ausgeführt, unter beratender Mitwirkung von O. Klopfer. Aussprache:

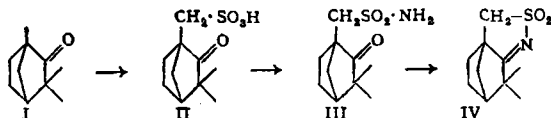
Langenbeck, Rostock: Halten Sie es für möglich, daß der erste Schritt der Isobutyrolsynthese eine Formaldehydkondensation ist, die unter dem Einfluß des Zinkoxyds eintreten könnte? Vortr.: Dies ist ebenso möglich wie der Weg über Dimethyläther, dessen „Metallierung“ zu  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{Na}$  und intramolekulare Umlagerung zu Äthylat führt. Der erstere Weg würde gehen über Glykolaldehyd  $\rightarrow$  Glykol  $\rightarrow$  Vinylalkohol (= Acetaldehyd)  $\rightarrow$  Äthanol. Jedenfalls ist im Isobutyrol Äthanol nachgewiesen. Das von uns zu 1/100% aufgefunden n-Butanol entsteht aus diesem durch Guerbet-Reaktion. Runge, Halle/S.: Wenn man einen Methanol-Ofen mit Dimethyläther und Wasserstoff beschickt, kommt die Isobutyrol-Synthese nicht in Gang wie man gehofft hatte. Das liegt nur offenbar daran, daß sich zwar Dimethyläther in Spuren Äthanol umlagert, es aber nun an Methanol fehlt, daß die Reaktion weitergeht. Wienhaus, Tharandt: Guerbet hat durch die Kalischmelze des Borneols Campholsäure erhalten. Aus eigenen Versuchen ging 1909 hervor, daß Borneol und Fenchol beim Erhitzen mit Kali im Autoklaven zunächst in Gasform Wasserstoff abspalten ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OH} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}_2$ ) und die Ketone dann Ringspaltung zu den Salzen der Camphol- und Fencholsäure erleiden ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + \text{KOH} = \text{C}_9\text{H}_{11}\cdot\text{COOK}$ ). Die in den Siedegrenzen der Terpenalkohole liegenden Nebenerzeugnisse der Methanol-Synthese sind durchaus nicht nur primäre und sekundäre Alkohole, sondern enthalten auch reichlich ketonartige u. a. Verbindungen – eine Folge der mit der Hydrierung verbundenen Dehydrierung im Reaktionsgemisch. Klopfer, Leuna: Es ist nachzutragen, daß die nach der Theorie sich bildenden Alkoholate sich auch aus Alkalilösung und Alkohol bilden können, nicht nur aus Alkalimetall und Alkohol. Das ist von Bedeutung, da auf dem Kontakt Alkalioxyde vorhanden sind. – Im Isobutyrol sind Ketone vorhanden, vor allem Di-Isopropyl-Keton. Vortr.: Alle diese Reaktionen lassen sich mit unserem Chemismus gut deuten. Die Bildung der Ketone geht wohl über Carbon-säuren und erklärt auch die Anwesenheit sekundärer Alkohole. Voß, Wolfen: Wie weit ist das entwickelte Reaktionsschema auf Reaktionen der Alkohole in Gegenwart wäßrigen Alkalis nach Art der Stassen Reaktionen anwendbar? Vortr.: Es ist ebenso anwendbar, da es sich um Gleichgewichte handelt; auch wenn diese ungünstig liegen, erfolgt, besonders bei hoher Temperatur, Umsetzung, falls irreversible Folgereaktionen eingeschaltet sind. Das gleiche ist bei alkalisch katalysierten Kondensationen, sowie bei Olefin-Isomerisationen der Fall. Was alkaliorgan. Verbindungen bei Zimmertemperatur vermögen, bewirkt Alkoholat bei 160°. Alkali bei 250°. W. Poethke, Leipzig: Es wird auf den beschleunigenden Einfluß von Alkali bei der katalytischen Oxydation von Alkoholen und Aldehyden hingewiesen. E. Müller, Stuttgart: In welcher Ausbeute läßt sich NaH nachweisen? Vortr.: Bei Methylat (nach der durch Hydrolyse entwickelten, gasanalytisch ermittelten  $\text{H}_2$ -Menge) zu 11%, beim Isobutylat zu etwa 5%; die Ausbeute läßt sich in einer zweckmäßigeren Apparatur mit  $\text{N}_2$ -Spülung im Querstrom zweifellos erheblich steigern.

E. RUNGE, Halle/S.: Über die kontinuierliche Darstellung von Enol-äthern.

Wofatite sind hochporöse Polykondensate aus Phenolen und Formaldehyd, die freie Sulfosäure- oder Amino-Gruppen tragen. Sie können pulvrig oder staubförmig als Katalysatoren für organische Reaktionen verwendet werden, z. B. bei Veresterungen, Hydrolysen, Acetalbildung usw. Erhitzt man Acetale auf ca. 140°, so spalten sie einen Alkohol wieder ab und es entstehen Enoläther, die man in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur auch direkt aus 1 Mol Alkohol und 1 Mol Aldehyd herstellen kann.

W. TREIBS und IRMGARD LORENZ, Leipzig: Über die d-Fenchon-sulfonsäure.

Die Darstellung der Fenchon-sulfonsäure II gelang durch Einwirkung gasförmigen Schwefeltrioxyds auf Fenchon I. Die kristallisierte Säure wurde durch verschiedene Derivate charakterisiert und zum festen Thiol reduziert. Ihr Chlorid gab mit Ammoniak neben dem erwarteten Amid III ein Anhydramid IV. Sie verhält sich völlig analog der Reichlerschen Camphersulfonsäure, so daß auf einen entsprechenden chemischen Bau II geschlossen wird.



Aussprache:

Müller, Stuttgart: Ist versucht, durch Umsetzung des Fenchons mit metallorganischen Verbindungen (entweder nach Ziegler oder mit Ketylen) zu Fenchon-Metallverbindungen mit der Gruppe  $-\text{CH}_2\text{Me}$  und von dort aus zur Sulfonsäure zu gelangen? Vortr.: Bisher nicht. A. Wienhaus, Tharandt: Es ist zu überlegen, ob nicht die Sulfonsäure-Gruppe statt in eine Methyl- in eine Methylen-Gruppe des Ringes eingetreten ist. Bekanntlich findet ein solcher Angriff nach Versuchen von J. Bredt bei der Behandlung des Fenchons mit Chromsäure statt, die zum Ketofenchon führt. Gegen Salpetersäure ist Fenchon so beständig, daß man es durch Kochen der Mischung von Begleitstoffen befreien kann. – Fenchon  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  reagiert mit Natrium schwer, nimmt es aber nach eigenen Versuchen in siedendem Toluol langsam auf; bei der Zerlegung der Natriumverbindung erhält man ein kristallisiertes Pinakon ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OH}$ )<sub>2</sub>. Wiechert, Greifswald: Für schwer sulfonierbare Verbindungen bewährte sich die Sulfonierung in wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff, in dem Alkalisulfat gelöst ist. Die Reaktion erfolgt dann zu Sulfonsäuren ohne Oxydation, Veresterung, Entwicklung von  $\text{SO}_2$  oder Eintritt von F. Bei aromatischen Verbindungen besteht bei höheren Temperaturen die Möglichkeit einer Bildung von Sulfonen. Entsprechend kann eine Nitrierung org. Verbindungen bequem und ohne Nebenreaktion in Fluorwasserstoff mit  $\text{KNO}_3$  erfolgen.

R. HOLST, Rostock: Untersuchungen zur Bromwasserstoff-Katalyse am Borstickstoff und am Coronen-(1,2)-bromid.

<sup>13)</sup> W. Hückel u. H. Naab, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2137 [1931].

G. JANDER, Greifswald: „Beiträge zur Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln“<sup>14)</sup>

P. HÖLEMANN, Piesteritz: Lösungen von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in konzentrierter Salpetersäure.

L. WOLF und H. HOLZAPFEL, Leipzig: Über die Reaktion zwischen Hydroxylamin und salpetriger Säure in Gegenwart von Jod.

Zwecks Aufklärung der Rolle der untersalpitrigen Säure  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  bzw. ihrer Vorstufe NOH bei der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure, wurde versucht, für die Reaktion zwischen Hydroxylamin und salpetriger Säure durch Zusatz geringer Jod-Mengen eine Endpunktsanzeige zu gewinnen. Vor der Mischung von Hydroxylaminchlorid mit Natriumnitrit-Lösungen wurden zur Nitrit-Lösung einige Tropfen Jod-Jodkaliumlösung und zur Hydroxylamin-Lösung einige Tropfen Stärkelösung dosiert. Beobachtet wurde: Die infolge der Gegenwart von Jod beim Mischen auftretende Blaufärbung verschwindet nach kurzer Zeit und tritt nach einiger Zeit erneut auf. Verwendet man an Stelle des Zusatzes von Jod-Jodkaliumlösung lediglich Jodkaliumlösung und etwas Salzsäure (zur Hydroxylaminlösung), so blaut sich die anfänglich farblose Mischung von Hydroxylamin und Nitrit nach einiger Zeit plötzlich (in der Erscheinung ähnlich der Landoltischen Reaktion). Die Reaktionszeit bis zur Bläuung kann durch Variierung der Temperatur und der Konzentrationen der beteiligten Stoffe bequem auf die Größenordnung einiger Sekunden bis zu mehreren Stunden erstreckt und sehr gut reproduzierbar gemessen werden.

Die Bläuung tritt sowohl bei Nitrit-Überschuß als auch bei Hydroxylamin-Überschuß auf. Die bisher festgestellten Merkmale der Reaktion sind folgende: Der Zusatz von Jod katalysiert die Reaktion außerordentlich; diese Wirkung konnte als Wasserstoffionen-Katalyse erklärt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst stark mit steigender Hydroxylamin-Konzentration (mit guter Näherung quadratisch), schwach mit wachsender Jodid-Konzentration und fällt mit steigender Nitrit-Konzentration stark ab. Puffert man bei Hydroxylamin-Überschuß mit Standardacetat, so bleibt die Bläuung aus; verfährt man analog bei Nitrit-Überschuß, so tritt die Bläuung ein.

Erblickt man das Wesentliche dieser Reaktion in der Konkurrenz eines bildenden Vorgangs ( $\text{NO}_2 + 2\text{H} + \text{J}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2/2$ ) und jodverbrauchender Vorgänge (z. B.  $2\text{H}_2\text{NOH} + 2\text{J}_2 \rightarrow 4\text{H} + 4\text{J}^- + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $2\text{H}_2\text{NOH} + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{H} + 2\text{J}^- + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), welche von der H-Ionenkonzentration entscheidend abhängen, so läßt sich eine vorläufige Deutung des Verlaufs etwa dahin geben, daß durch das Natriumnitrit zu Anfang der Reaktion eine natürliche Pufferung des Systems gegeben ist, welche durch den Verbrauch des Nitrits unter zunächst langsamem, dann sehr raschem Anstieg der H-Konzentration entfällt, wodurch die jodverbrauchenden Vorgänge nach entsprechender Zeit praktisch zum Stillstand kommen, so daß freies Jod auch bei Hydroxylamin-Überschuß auftritt. Eine Endpunktsanzeige für die Reaktion zwischen Hydroxylamin und Nitrit unter Jod- bzw. Jodidzusatz ist daher nur bei Nitrit-Überschuß möglich.

O. NEUNHOEFFER und K. HAUFFE, Greifswald: Entarsenierung von Schwefelkiesen bei höheren Temperaturen.

Frühere Beobachtungen, daß As-haltige Schwefelkiese bei 580° alles As als ein zwischen  $\text{As}_2\text{S}_3$  und  $\text{As}_2\text{S}$  liegendes Sulfid abgeben, werden quantitativ und kinetisch verfolgt im elektrischen Ofen an Blöckchen des As-haltigen Materials, aufgehängt an einer empfindlichen Quarzspirale im Vakuum; im unteren Teil befindet sich S im Überschuß, durch einen zweiten elektrischen Ofen auf gewünschten Dampfdruck gebracht. An natürlichem  $\text{FeAs}_2$  erfolgten zwei Reaktionen: Entarsenierung unter  $\text{FeS}$ -Bildung und S-Einbau zu  $\text{FeS}_2$ . Erstere Reaktion rückte vor bei 580° und 1 at S-Dampfdruck mit 0,625 mm/h, die zweite mit 0,125 mm. Da die Geschwindigkeit fast unabhängig von der Dauer ist, liegt Permeation vor. Bei Behandlung von Fe-Blech mit S- bzw. As-Dampf ist die Geschwindigkeit umgekehrt proportional dem Quadrat der Dauer; mit S entsteht fast nur  $\text{FeS}$  bei allen Temperaturen, während sich  $\text{FeS}_2$  um 2–3 Zehnerpotenzen langsamer bildet. Zuvor mit As behandelte Fe-Bleche lieferten mit S dagegen rasch  $\text{FeS}_2$ .

Aussprache:

Striebel, Leuna: Hönigschmid und Sachtleben haben 1931/32 Silbersulfid synthetisiert. Es wurden Ag-Reguli von 0,8–1 g im Schwefelstrom behandelt. Die Reaktion ging sehr schnell vollkommen zu Ende. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde allerdings nicht messend verfolgt. Rienacker, Rostock: Fragt nach der Belastbarkeit der Quarzspirale. Vortr.: Quarzspiralewaagen können in jeder beliebigen Empfindlichkeit hergestellt werden. Ist beispielsweise eine Ablesbarkeit von 1 mg notwendig, so muß dies bei der üblichen Fernrohrbeobachtung eine Dehnung von 0,1 mm bedeuten. – Die hohe Geschwindigkeit der Sulfidierung des Silbers beruht auf der besonders hohen Beweglichkeit des Silber-Ions im Silbersulfid. Die Beweglichkeit des Eisens ist zweifellos viel geringer. Brauer, Freiburg: Vortr. gründet seine Deutung der Versuchsergebnisse wesentlich auf die Vorstellung von „Porenräumen“ in den  $\text{FeS}$ -Schichten. Man sollte auch die Möglichkeit ins Auge fassen, daß es sich nicht um makroskopische Poren, sondern um stark lückenhaft gebaute Gitter handelt und sollte zur Klärung dieser Frage röntgenographische und Dichtemessungen heranziehen. Vortr.: Es besteht im wesentlichen Übereinstimmung zwischen unseren Auffassungen und denen von Brauer; jedoch möchten wir uns im Augenblick noch auf keine ganz feste Definition des Leervolumens festlegen.

W. JAENICKE, Göttingen: Zur Kinetik des photographischen Fixiervorganges.

Die als Modelle für photographische Schichten durch anodische Polarisation erzeugten Deckschichten von Silberhalogenid auf Silber werden in verschiedenen komplexbildenden Lösungsmitteln gelöst und die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Wenn man annimmt, daß an der

<sup>14)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 433 [1949].



Grenzfläche Deckschicht-Lösung Gleichgewicht zwischen Komplex und Halogenid vorliegt, läßt sich ein großer Teil der Experimente quantitativ deuten. Die Auflösungsgeschwindigkeit steigt dann je nach der Konstitution des entstehenden Komplexes in verschiedener Ordnung mit der Konzentration an Lösungsreagens. Mit Hilfe dieser Vorstellung werden aus den Meßwerten und ihrer Temperaturabhängigkeit die Komplexformeln, Näherungswerte noch unbekannter Gleichgewichtskonstanten und die Reaktionswärmen gewonnen.

Transparenzmessungen an photographischen Filmen ergeben, daß der Fixiervorgang mit Thiosulfat so vor sich geht, daß die Diffusion des Lösungsreagens in der Schicht schnell gegenüber der Auflösung der Einzelkörner erfolgt, während bei Cyanid beide Vorgänge etwa gleich schnell verlaufen.

Aussprache:

Stade, Leipzig: Gegen die Entstehung nur eines einzigen Komplexes spricht, daß beim Ausfixieren von AgBr-Gelatine-Schichten die Schicht zunächst klar wird, aber noch nicht auswaschbar ist; erst nach längerer Fixierdauer, bei der eine erkennbare Veränderung nicht mehr stattfindet, entsteht der lösliche, leicht auswaschbare Komplex. — Je nach Korngröße, Zusammensetzung des Kornes (Gehalt an AgJ) kann man beim Fixieren Abnahme der Kornzahl oder der Korngröße erreichen, also entweder Abnahme der Dichte bei gleichbleibender Dicke der AgBr-Schicht oder Abnahme der Dichte mit der Schichtdicke. Vortr.: Bei der Auflösung von Silberchlorid und -bromid durch Thiosulfat ist die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit so hoch, daß sie nur durch ganz überwiegende Bildung von  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$  an der Krystallgrenze erklärt werden kann. Die Annahme höherer Komplexe würde nämlich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten liefern. Dagegen müssen sich im Innern der Lösung stärker thiosulfathaltige Komplexe bilden. Diese spielen aber für die Kinetik gelatinefreier Schichten keine Rolle. — Es wurden nahezu gleiche Kurven des Fixierverlaufs bei 2 sehr verschiedenartigen Filmen gefunden. Der Jodid-Gehalt der Schicht beeinflusst im wesentlichen nur das Verschwinden der letzten Trübungen. Die Natur des Lösungsmittels scheint jedenfalls von größerem Einfluß zu sein als die Verschiedenheiten der Schicht.

Freitag Nachmittag:

J. VALENTIN, Greifswald: Neue Anwendungsgebiete der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der Pharmazie.

Kurze Schilderung über Entwicklung und Anwendung der Chromatographie in der pharmazeutischen Chemie seit 1938. Unterscheidung zwischen Additions- und Austauschadsorption; Deutung des Wesens der Fluoreszenz-Chromatographie, Testmöglichkeiten für Adsorptionsmittel und Veränderungsvorschläge für die Methode. Alkaloid-Bestimmung und Trennungen, Verwendung bei Antipyretica, Anthrachinonen, Phenolen, Tanninen. Bei Einführung in ein neues Arzneibuch sind genormte Adsorptionsmittel zu fordern. Eigene Versuche zur Isolierung organischer Säuren, zur Trennung von Barbitursäure-Derivaten und Sulfonamiden mittels Chromatographie ergaben bereits Erfolge.

Aussprache:

Awe, Braunschweig: Wichtig sind für eine überall unter gleichen Bedingungen durchführbare Arzneimitteleanalyse vor allem standardisierte und stabilisierte Adsorbentien, die z. B. für Alkaloid-Untersuchungen absolut alkalifrei sein müssen. — Es gelingt, um die Brauchbarkeit der Methode zu charakterisieren, z. B. 0,0005 g Atropin von 0,1 g Pyramidon abzutrennen und im Filtrat kolorimetrisch zu bestimmen. Mischeel, Münster: Hinweis auf neuere, sehr wirksame Adsorptionsmittel (Magnesol, Silen u. a.), die dem Aluminiumoxyd in vielen Fällen wesentlich überlegen sind. Hinweis auf die chromatographische Verteilungsanalyse.

K. THINIUS, Rodleben: Über die Stabilität von Polyvinylchlorid.

Die Technik ist interessiert festzustellen, inwieweit die Polyvinylchlorid-Makromolekel bei 160–180° zur Salzsäure-Abspaltung neigt. Aus der laufenden Untersuchung einer sehr großen Zahl Chargen technischen PCU ergab sich, daß unabhängig von den äußeren Faktoren, die die Stabilität beeinflussen (Temperatur, Zeit, Soda- und Emulgatorgehalt, Polymerisationsgrad und Polymereinheitlichkeit) die Eigenstabilität der Makromolekel sehr wechselnd ist. Bei gut stabilen Chargen zerfällt bei der 1/2-stündigen Erhitzung auf 180° etwa 1 Mol  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  auf 50 Mol. Die HCl-Abspaltung folgt etwa einer Reaktionsgleichung erster Ordnung. Bei schlecht stabilen Chargen kann dieser Betrag an zerfallendem PCU bis auf 1 Mol  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  auf 5 Mol bei den niedrigst viscosen Marken und auf 1,1 Mol  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  auf 10 Mol Vinylchlorid bei den höchstmolekularen Typen ansteigen.

Zweckmäßig erwies sich, eine neue Methode zur Stabilitätsbestimmung, bei der 1 g PCU eine festgelegte Zeit bei  $180 \pm 1^\circ$  erwärmt und sodann die abgespaltene HCl im Pulver und Gasraum acidimetrisch und argentometrisch bestimmt wird. Die an sich naheliegende Maßnahme, zur Erhöhung der PCU-Stabilität Substanzen mit Bindevermögen für HCl zu verwenden, ist nur ein Teil der Wirksamkeit der Stabilisatoren. Ihre wichtigste Funktion wird darin gesehen, die Atomanordnung in der Makromolekel in eine solche Lage zu bringen, daß die Tendenz zur HCl-Abspaltung auf ein Minimum reduziert wird. Die Erprobung zahlreicher organischer Stoffe als Stabilisatoren für PCU ergab, daß bisher noch nicht eine gleichzeitig als Wärme- und Licht-Stabilisator wirksame Substanz vorhanden ist. 2-Phenol-indol bewirkt zusammen mit Soda eine Herabsetzung der Zerfallskonstante von  $2-3 \cdot 10^{-6}$  auf  $0,3-1,0 \cdot 10^{-6}$ . Ohne Sodazusatz ist zu Anfang der Einlagerung bei 180° die Zerfallsgeschwindigkeit auch etwas gehemmt. Sie steigt jedoch im Laufe der Zeit an und übertrifft am Ende (120 min) die anfängliche Geschwindigkeit um ein Vielfaches. Wir betrachten den Zerfall als autokatalytisch und schreiben der Soda nur die Rolle eines Abfängers für HCl zu, die geeignet ist, gelegentliche schlechte eigene Stabilitäten des PCU abzuschwächen. Als Maßstab für die Stabilität können auch Löslichkeitsänderungen und Viscositätsanstiege des erwärmten PCU angesehen werden.

Aussprache:

Wiechert, Greifswald: Auf der Suche nach einem gegen wasserfreien Fluorwasserstoff beständigen Kunststoff untersuchten wir Polystyrole verschiedenen Molekulargewichtes und stellten fest, daß die Beständigkeit gegen HF mit dem Molekulargewicht zunimmt. Vielleicht ist die Zunahme der Stabilität mit steigender Molgröße eine stärker allgemein gültige Tatsache als bisher angenommen. Vortr.: Unsere Erfahrungen an den verschiedenartigsten Polymeren sprechen für die Zunahme einer Stabilität der Makromolekel mit wachsender Kettenlänge bis zu einem bestimmten Polymerisationsgrad. Die größere Beständigkeit eines höhermolekularen Polystyrols gegen wasserfreien Fluorwasserstoff reiht sich der Erfahrung an, daß die Korrosionsfestigkeit von Kunststoffen im allgem. ebenfalls mit dem Polymerisationsgrad wächst. Runge, Halle/S.: Die HCl-Abspaltung beim PVC entspricht der vom Chloropren, wo durch Erwärmung (Vulkanisation) auch HCl abgespalten wird und dadurch größere Vernetzung eintritt. Vortr.: Das ist richtig. Auch wir fassen das Unlöslichwerden eines Polyvinylchlorids bei der Stabilitätsprüfung als eine Vernetzung zwischen Hauptvalenzketten auf. E. Haschalek, Wölfen: Beeinflussen Neutralsalze ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) die Stabilität? Vortr.: Nein.

H. GROSSE-RUYKEN, Göttingen: Über Fluorsiloxane.

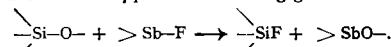
Die Darstellung der Fluorsiloxane wurde wie folgt versucht:

- 1) Hydrolyse von  $\text{SiF}_4$  mit einem Überschuß von Wasserdampf in der Gasphase.
- 2) Hydrolyse von  $\text{SiF}_4$  durch Wasser in ätherischer Lösung (Wasser teilweise in *statu nascendi*).
- 3) Umsetzung von  $\text{SiF}_4$  bei Rotglut mit verschiedenen sauerstoff-haltigen Substanzen.

Nur bei 3) gelang die Isolierung der niederen Glieder dieser Reihe:  $\text{Si}_2\text{OF}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{F}_8$ , obwohl auch bei 1) Siloxan-Bildung beobachtet wurde, und bei 2) angenommen werden mußte. Daß in den beiden ersten Fällen die niederen Glieder der Reihe  $\text{Si}_x\text{O}_{x-1}\text{F}_{2x-2}$  nicht isoliert werden konnten, sondern nur hochpolymere Fluorsiloxane, ist darin begründet, daß Spuren von Wasser bzw. Flußsäure die Fluorsiloxane aufspalten in  $\text{SiF}_4$  und hochpolymere Produkte. Diese bei den entsprechenden Chlor-siloxanen nicht beobachtete Aufspaltungsreaktion ist mit der höheren Koordinationszahl des Si gegenüber Fluor und den Unterschieden in den Protonenaffinitäten von Cl, O und F zu erklären.

Aussprache:

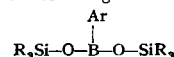
Runge, Halle/S.: Ist eine Alkoholyse von  $\text{SiF}_4$  probiert? Vortr.: Vollständige Alkoholyse von  $\text{SiF}_4$  ergab eine Löslichkeit von 1  $\text{SiF}_4$  in 4 ROH. In der Lösung liegen noch nicht näher untersuchte Gleichgewichte zwischen  $\text{Si}(\text{OR})_4$  und HF vor; bei Destillation wird  $\text{SiF}_4$  zum Teil zurückgebildet. Partielle Alkoholyse von  $\text{SiF}_4$  wurde noch nicht versucht, wird aber wegen des dabei entstehenden HF bestimmt nicht zu Fluorsiloxanen führen. Wiechert, Greifswald: Die schlechte Ausbeute, die Booth bei der Darstellung von Hexafluordisiloxan erhielt, kann auf nicht völliger Wasserfreiheit des verwendeten  $\text{SiF}_4$  beruhen. — Ob Hexafluordisiloxan durch wasserfreien Fluorwasserstoff gespalten wird, scheint mir noch nicht endgültig geklärt. Gleiches wurde wiederholt in der Kohlenstoffchemie in Bezug auf gewisse Ester und Äther behauptet. Nachprüfungen ergaben dann meist, daß die betr. Verbindungen gegen völlig wasserfreien HF beständig sind, jedoch bei Anwesenheit schon sehr kleiner Mengen Wasser gespalten werden. Vortr.: Die schlechte Siloxan-Ausbeute von Booth kann 2 Ursachen haben, entweder Wasserspuren oder doppelte Umsetzung gemäß



Da ein durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Spuren einmal eingeleiteter Zerfall zu  $\text{SiF}_4$  und  $\text{SiO}_2$  nicht mehr aufzuhalten ist, Booth das Hexafluordisiloxan aber ohne Schwierigkeit isolieren konnte, nehme ich doppelte Umsetzung an. — Die Spaltung des Hexafluordisiloxan mit wasserfreiem HF halte ich für möglich, weil Silicium im Gegensatz zu Kohlenstoff die Koordinationszahl 6 haben kann.

A. LISSNER und H.-G. SCHÄFER, Freiberg/Sa.: Versuche zum Einbau von Fremdatomen in Siloxane. (Vorgetr. von H.-G. Schäfer).

Rochow beobachtete bei der Kondensation zu Siliconen, daß sich bei der Verwendung von Äthylborat feste Produkte bildeten, während bei der Verwendung anderer Katalysatoren gelatinisierte entstanden. Außerdem wurde vor kurzem auch bei Kondensationsvorgängen als Zwischenprodukt die Verbindung  $\text{B}(\text{OSiR}_2)_3$  isoliert. Ohne daß Verf. zunächst die beiden letzten Arbeiten kannten, griffen sie Herbst 1948 das Problem auf und versuchten, einen neuen Typus von Verbindungen, die Boro-Siloxane oder Boro-Silicone herzustellen, bei denen mindestens ein organisches Radikal am Bor sitzt, während es sich bei der früher dargestellten Verbindung um einen Borsäureester handelte. Aus Phenylbor-säure und Triäthyl-siliciumbromid in Petroläther bildete sich bei 140° in geringer Menge ein Öl, das nach vorläufigen Untersuchungen und auf Grund seiner Synthese als Verbindung von der Formel



anzusehen ist.

Der Ersatz von Si und O durch andere Elemente bietet neben einer experimentellen Bereicherung noch Aussicht zur weiteren Deutung des Aufbaues der Gläser, der Vulkanisation des Kautschuks und des Mechanismus der Friedel-Craftschen Reaktion.

Aussprache:

M. Marchand, Radebeul-Dresden: Rochow wurde 1940 ein Phenylbor-säureester als Kondensationskatalysator bei der Herstellung von Silicon-lacken geschützt. Da er größere Mengen anwandte und diese „Dehydrierer“ „homogen im Silicon gelöst“ blieben, fand zweifellos Einbau statt. Da die Lacke aber hochpolymer, bietet der Phenylborsäure-Einbau wenig Aussichten, bestimmte Verbindungen zu erhalten. Die Aussicht, Phenylborsäure in die aus difunktionalen Einheiten aufgebauten Silicone einzubauen, ist besser. Es können aber Schwierigkeiten auftreten, wie bei den reinen cyclischen Siliconeölen. Der halbionogene Charakter der Siloxan-Bindung leistet einer Winkelverschiebung nur wenig Widerstand. Spannungsfreie Ringe können bis zu 8  $[\text{R}_2\text{SiO}]$ -Einheiten enthalten. Entstehende ringförmige Siloxane haben gleiche analyt. Zusammensetzung, verschiedene Kp- und Mol.-Gew., was zu prüfen ist. (Brechungsindex!). Um festzustellen, ob und inwieweit bei Phenylborsäure-Einbau in Cyclosiloxane die ringförmig verketteten Verbb. existenzfähig bleiben, müssen aus dem Umsetzungsgemisch definierte Verbindungen isoliert werden. Größere Ansätze? Vortr.: Rochow – sein Patent wurde uns erst später bekannt –

kam es auf geeigneten Katalysator, nicht auf Einbau von Bor an. Unsere bisherige Arbeit festigt die Annahme eines Einbaues. Um hochmolekulare Silicone zu vermeiden, gingen wir vom Bromtriäthylsilan aus (eine funktionelle Gruppe). Wir kommen zu Substanzen vom Mol.-Gew. höchstens 250. Hier kann außer durch andere Kriterien schon durch Elementaranalyse und Kp auf den Aufbau geschlossen werden.

K. F. JAHR, Berlin: Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in technischen Kraftstoffen.

Der Kraftstoff wird von störenden Basen, Mercaptanen usw. durch KOH und nicht zu konz.  $H_2SO_4$ , von Alkohol durch Fällung mit Chloral, von Wasser durch äther.  $Mg(ClO_4)_2$ -Lösung befreit, das Tetraäthylblei durch JCl (in Tetrachloräthan gelöst) bei 20° quantitativ nach



in Diäthylbleichlorid verwandelt, das in trockenem Kraftstoff unlöslich ist und farblose Nadeln bildet. Filtrieren, mit Heptan und Äther waschen, in Methanol lösen, worin es schwacher Elektrolyt ist, dessen  $Cl^-$  mittels  $Hg(ClO_4)_2$  oder  $Hg(NO_3)_2$ -Lösung merkurimetrisch bestimmt werden, wobei sich undiss.  $HgCl_2$  bildet. Nach Äquivalenz beginnen die  $Hg^{2+}$  mit dem Indikator Diphenylcarbazid<sup>15</sup> ein in Methanol rotes inneres Komplexsalz zu bilden; beginnende Rosafärbung markiert also den Endpunkt. Heizquelle entbehrlich, durch Ungeübte in 15 min. auf  $\pm 0,002$  Vol% genau ausführbar<sup>16</sup>).

Aussprache:

Hein, Jena: Unterstreicht den Wert der neuen Methode gemessen an den Titrationen mit Jod allein. Die Entfernung der Pyridinbasen muß selbstverständlich mit verdünnter Schwefelsäure erfolgen. Beyer, Greifswald: Bis zu welchem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist die Methode noch brauchbar? Ist das Verfahren bei klopffesten Flugzeugbenzinen nicht notwendig oder enthalten sie auch noch Bleitetraäthyl? Vortr.: Ungesättigte Kohlenwasserstoffe stören im allgem. nicht. Aus Kraftstoffen, die stark verharzen, fällt das Diäthylbleichlorid in seltenen Ausnahmefällen nicht vollständig aus. — Zugabe von  $JCl_3$ , gelöst in Tetrachloräthan, verrät in jedem Fall durch Niederschlagsbildung sofort, ob der Kraftstoff verbleit ist oder nicht. v. Gizycki, Halle/S.: Verbleit des Jods? Vortr.: In der Waschflüssigkeit, stört also keineswegs. Klopfer, Leuna: Tritt bei verzweigten Kohlenwasserstoffen wie Isooctan, also mit tert. C-Atom durch  $JCl$  nicht auch Substitution ein? — Das braucht aber bei der Methode nicht zu stören, da der gebildete Halogen-Wasserstoff mit dem Lösungsmittel abgesaugt wird. Vortr.: Ob Substitution eintritt und in welchem Ausmaß, haben wir nicht untersucht. In der kurzen Zeit der Einwirkung des  $JCl$  ist HCl-Bildung nicht zu beobachten. Wenn wir Bleitetraäthyl in Isooctan lösten, fanden wir stets die theoretischen Werte.

F. NERDEL, Berlin: Zur Biogenese des Isoprens.

Die verzweigte Kette des Isoprens läßt sich gedanklich leicht in zwei gradkettige Bruchstücke zerlegen, ein  $C_2$ - und ein  $C_3$ -Stück. Die einfachste Möglichkeit aus diesen beiden Bruchstücken das Isopren-Skelett aufzubauen, wäre die Kondensation von Acetaldehyd und Aceton zum Methylbutenal. Tatsächlich aber reagiert bei dieser Kondensation die Aldehyd-Gruppe sehr viel schneller unter Bildung von Äthylidenaceton. Will man die Kondensation in die andere Richtung leiten, so muß man versuchen, die Reaktionsfähigkeit der Aldehyd-Gruppe zu variieren. Ein denkbarer Weg hierfür wäre die Verwendung von Brenztraubensäure und Acetessigsäure, doch konnte damit bisher kein positives Ergebnis erzielt werden. Eine zweite Möglichkeit ist die Maskierung der Aldehydcarbonyl-Gruppe, wozu die Acetalisierung und Oximierung herangezogen wurde. Die Acetale sind äußerst reaktionsträge. Acetaldehydacetal läßt sich mit Aceton nicht zur Reaktion bringen, wohl aber mit sehr geringer Ausbeute mit Benzaldehyd. Die Oxime reagieren in der gewünschten Weise, nur macht sich sehr störend die Umoximierung zwischen Aldehydoxim und Keton bemerkbar. Über das chemische Verhalten einfacher aliphatischer Aldehyde ist bisher sehr wenig bekannt. Es ist auch denkbar, daß das Isopren-Skelett aus Ketosen entsteht. Als einfachstes Modellbeispiel wurde die Kondensation von Oxyaceton mit Malonsäure untersucht. Aus diesen Komponenten läßt sich über einige Zwischenstufen das  $\beta$ -Methylbutyrolacton herstellen, von dem bekannte Wege zum Methylbutenal führen.

Aussprache:

Reichel, Berlin: Acetessigsäure und Brenztraubensäure kondensieren nicht in der gewünschten Weise, ebensowenig Acetal und Aceton. Bei den Versuchen nach Ruzin mit Glykokoll entsteht hauptsächlich Aldol und Crotonaldehyd, Kondensationsversuche mit Semicarbazonen führen nicht zum Ziel. Vortr.: Acetal läßt sich jedoch in sehr kleinem Umfang mit Benzaldehyd zum Zimtaacetal kondensieren. Mit Semicarbazonen haben auch wir keine Erfolge erzielt. Treibs, Leipzig: Ruzin will die Synthese des Methylbutenals aus Aceton und Acetaldehyd unter biologischen Bedingungen, wohl mit Alanin ausgeführt haben. Kontrollen zeigten fast ausschließlich Kondensation des Acetaldehyds. USA-Forscher diskutierten die Rolle der Acetessigsäure, Ausbeute an Methylbutenal? Vortr.: Die Angaben von Ruzin haben wir ohne nennenswerten Erfolg nachgearbeitet. Die Ausbeute an Methylbutenal ist sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig, außerdem ist zu bedenken, daß ein erheblicher Teil des eingesetzten Acetons durch Umoximierung sich der Reaktion entzieht. Lüttringhaus, Halle: 1) Es wird vorgeschlagen, für Modellkondensationen statt Brenztraubensäure Oxalessäure zu verwenden. 2) Das Sterinskelett läßt sich nicht aus Isopren-Einheiten aufbauen, abgesehen von der Seitenkette. Vortr.: An die Verwendung von Oxalessäure ist auch gedacht, jedoch sind noch keine Versuche damit durchgeführt worden. Michael, Münster: Wieviel aktive H-Atome (Zerewitinoff) hat das Oxy-lacton? 3 aktive H-Atome deuten auf ein beständiges Hydrat hin. Eine Doppelbindung benachbart zu den zwei negativen Gruppen, die außerdem in einem Lacton-Ring liegt, dürfte recht träge mit Brom reagieren. Vortr.: Nach den analytischen Untersuchungen liegt tatsächlich eine Hydroxylverbindung vor, wenngleich auch uns die Stabilität einer derartigen Verbindung sehr viel Kopfzerbrechen bereitet hat. v. Gizycki, Halle: Möglichkeit der Isopren-Bildung aus Pentosen analog der wahrscheinlichen Bildung von Citronensäure aus Hexosen. Vortr.: Die Möglichkeit einer derartigen Veränderung der Pentosen wäre durchaus wert mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen zu werden. Kraft, Leuna: Es wäre interessant zu er-

fahren, ob in ätherischen bzw. terpinischen Ölen  $\alpha$ -Methylbutenal bzw.  $\alpha$ -Methylbutenol aufgefunden worden sind. Soweit mir bekannt ist, sind derartige niedrigere olefinische Oxy-Verbindungen in der Natur nicht gefunden. Bei Pflanzenwachstumsuntersuchungen konnte ich feststellen, daß  $\alpha$ -Methyl-pentenol von der Pflanze sehr schlecht vertragen wird, ja sogar in größeren Konzentrationen wachstumshemmend wirkt. Vortr.: M. W. sind Methylbutenal und Methylbutenol bisher in ätherischen Ölen nicht aufgefunden worden.

H. ZINNER, Jena:  $\beta$ -Tetraacetyl-ribo-furanose.

Eine Tetraacetyl-ribo-furanose wurde von A. R. Todd<sup>17</sup>) und Mitarbeitern aus der Trityl-triacetyl-ribose durch Ersatz des Trityl-Restes gegen Acetyl dargestellt. Auch H. Brederick und E. Hoepfner<sup>18</sup>) beschrieben eine Synthese eines Furanosetetraacetats der Ribose aus der gleichen Trityl-Verbindung. Aus den unterschiedlichen Schmelzpunkten und spezifischen Drehungen ist zu schließen, daß die Substanzen nicht einheitlich sind.

Eine reine  $\beta$ -Tetraacetyl-ribo-furanose mit Fp. 82° und  $[\alpha]_D^{20} = -12,6^\circ$  kann durch direktes Acetylieren der d-Ribose mit Pyridin/Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid/Natriumacetat bei 100–136° gewonnen werden.

Die Struktur läßt sich beweisen durch die Überführung in die Acetohalogenose: Acetylzucker mit unterschiedlicher Ringweite geben auch verschiedene Acetohalogenosen. Eine von Levene und Tipson<sup>19</sup>) beschriebene 1.2.3.4-Tetraacetyl-ribo-pyranose gibt mit Halogenwasserstoff eine Acetohalogen-ribo-pyranose, die die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht. Die  $\beta$ -Tetraacetyl-ribo-furanose liefert eine Acetohalogen-ribose, die nach rechts dreht und von der zuvor genannten verschieden ist. Sie kann nur die Struktur einer 1-Halogen-2.3.5-triacetyl-ribo-furanose besitzen. Die als Ausgangssubstanz benutzte Tetraacetyl-ribose muß demnach eine Furanose gewesen sein. Da diese durch Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid in eine nach rechts drehende Tetraacetyl-ribose umgelagert wird, kommt ihr selbst die Konfiguration einer  $\beta$ -Tetraacetyl-ribo-furanose zu.

BRIGITTE SARRY, Rostock: Elektrochemische Messungen an Cu-Pt-Legierungen.

Die Potentiale von Cu, Pt und Cu-Pt-Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung gegen die Normalwasserstoffelektrode wurden bestimmt durch Messung der Spannungen der Ketten Metall/0,983 m  $CuSO_4/2n H_2SO_4/Hg_2SO_4/Hg$ . Die Potentiale der Pt-reichen Legierungen liegen — unter Luftabschluß gemessen — bei Pt-ähnlich edlen Werten, z. T. sogar noch etwas höher. Bei 16,5 Atom-% Pt erfolgt ein Sprung auf Cu-ähnliche, niedrige Werte. Glühen der Bleie im  $H_2$ -Strom bewirkt eine bessere Einstellung der Potentiale ohne daß sich die Werte wesentlich ändern. In Gegenwart von Luft stellen sich Sauerstoffpotentiale ein, die bei den Cu-ähnlich unedlen Bleichen etwas tiefer, bei den Pt-ähnlich edlen sehr viel höher liegen als die in Stickstoff-Atmosphäre gemessenen Metallpotentiale. Der Verlauf der Potentialkurven in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen ist jedoch in beiden Fällen der gleiche. Durch Tempern hervorgerufene geordnete Atomverteilung hat bei der Legierung mit 16,5 Atom-% Pt eine Verschiebung des Potentials zu edleren Werten zur Folge.

Die Überspannung des Wasserstoffs an den Cu-Pt-Mischkristallen, gemessen an der Zersetzungsspannung von  $2nH_2SO_4$ , zeigt eine entsprechende Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen. Die Zersetzungsspannungen an den Pt-reichen Legierungen liegen gleichfalls bis zu 16,5 Atom-% Pt bei Pt-ähnlich niedrigen Werten, während Cu eine um 0,14 Volt höhere Zersetzungsspannung zeigt. An der Legierung mit 2 Atom-% Pt wurde eine unerwartet kleine Zersetzungsspannung von 2,0 Volt gemessen (Cu: 2,41; Pt: 2,27 Volt), für die noch keine Erklärung gegeben werden kann.

Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den Resultaten katalytischer Messungen von Rindacker und Mitarbeitern und den Tamman-schen Resistenzgrenzen diskutiert.

Aussprache:

Hauffe, Greifswald: In den letzten Jahren sind Potentialmessungen und Strom-Spannungskurven an Ni- und Fe-Legierungen von H. H. Uhlig ausgeführt worden. Zur Deutung wird der Elektronenaustausch der Metalllegierungen herangezogen. Staude, Leipzig: Es sei an die Arbeiten Le Blancs erinnert, der an verschiedenen Systemen mit seinen Mitarbeitern die Ungültigkeit des  $\frac{1}{n}$ -Molgesetzes nachwies.

E. KORDES, Jena: Die Gefrierpunktserniedrigung in dissoziierenden Lösungsmitteln, besonders in Elektrolyten. (Vgl. diese Ztschr. 61, 436 [1949]).

ANNA-LUISE VIERK, Greifswald: Aktivitätsmessungen an flüssigen Alkalilegierungen.

Es wird die E.M.K. der Kette:  $K_H / \text{Glas mit } K^+ \text{-Ionen} / K/Hg_{11}$  bei 325° C nach der bei Hauffe<sup>20</sup>) beschriebenen Anordnung gemessen. Als Elektrolyt wurde wiederum Thüringer Glas verwendet. Die Potentialeinstellung erfolgte langsamer als bei den E.M.K.-Messungen an den Natrium-Legierungen. Die aus den E.M.K.-Werten berechneten Aktivitäten des Kaliums verlaufen im ganzen Konzentrationsbereich unterhalb der Raoult'schen Geraden. Die Abweichungen sind jedoch geringer als die der Natrium-Aktivitäten in dem System Na/Hg. Offenbar wird in der Legierungsreihe Na/Hg bis Cs/Hg eine immer stärkere Annäherung der Aktivitäten der Alkalien an die Raoult'sche Gerade eintreten in Übereinstimmung mit dem sonstigen Verhalten dieser Legierungen.

<sup>17</sup>) J. chem. Soc. [London] 1947; 1052–1054.

<sup>18</sup>) Chem. Ber. 81, 51 [1948].

<sup>19</sup>) J. biol. Chemistry 2, 109 [1931].

<sup>20</sup>) K. Hauffe, Z. Elektrochem. 46, 348 [1940].

<sup>15</sup>) J. V. Dubsky u. J. Totilek, Z. analyt. Chem. 93, 345 [1933].

<sup>16</sup>) Vgl. E. Kröllner, ebenda 129, 1 [1949] u. K. F. Jahr, ebenda (im Druck).

#### Aussprache:

Sauerwald, Halle/S.: M. W. sind die Alkali-Quecksilber-Legierungen als reguläre Lösungen in der Literatur bezeichnet. Der Begriff der regulären Lösungen ist wohl zweifellos etwas problematisch, doch möchte ich fragen, ob die gemessenen Legierungen als „regulär“ befunden sind? Vortr.: Das System Kalium-Quecksilber stellt eine reguläre Mischung dar. Die Tatsache, daß die Entropieänderungen in regulären und idealen Lösungen übereinstimmen, braucht meiner Ansicht nach nicht auf Kompensations-effekten zu beruhen. Bei einer idealen Lösung sind die Entropiewerte dadurch bedingt, daß im Gemenge jedem der beiden Teilnehmer durch „freie Vertauschbarkeit“ jene neuen Plätze geboten werden, welche für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit notwendig sind. Die regulären Lösungen unterscheiden sich nun von den idealen dadurch, daß es bei ihnen in energetischer Hinsicht nicht gleichgültig ist, welche Atome bzw. Moleküle sich nebeneinander befinden. Sauerwald: Kompensation könnte in diesem Falle vielleicht durch einen Einfluß der verschiedenen Atomgrößen und der Bindungseffekte erreicht werden.

#### H. SCHMIDT, Greifswald: Elektrolysen in Acetonitril.

Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes konnte bei der kathodischen Abscheidung von Ag, Cu, Ti, Zn, Cd, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Co und Ni in Acetonitril bestätigt werden. Im Falle der Alkali- und Erdalkalimetalle erfolgt Sekundärreaktion mit dem Acetonitril, während höherwertige Verbindungen wie z. B. die des Sn, Hg, Sb, Cu zunächst zu den niederwertigen reduziert werden. Günstiger als für die Kationen liegen die Abscheidungsverhältnisse bei den anorganischen Anionen. Chlor, Brom, Jod, Rhodan und Nitrat konnten mit Hilfe von Metallanoden wie z. B. Ag, Ni, Cu, Co, Sn, Sb, Bi usw. unter Berücksichtigung der stattfindenden Sekundärvorgänge in Übereinstimmung mit dem Faradayschen Gesetz bestimmt werden. Weiter gibt die Reaktion der anodisch entladenen Säurereste mit Metallanoden eine bequeme Darstellungsmethode für eine Reihe schwer zugänglicher Metallhalogenide und -nitrate. Bei der Elektrolyse einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung in Acetonitril unter Verwendung einer Ni-, Co- oder Zn-Anode erhält man die entsprechenden reinen Nitrate der Zusammensetzung  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Die Bildung basischer Salze ist nach dieser Methode ausgeschlossen, da unter vollkommenem Ausschluß von Wasser gearbeitet wird. Außer der genannten elektrolytischen Darstellungsmethode von Nitraten bestehen in Acetonitril noch zwei weitere Möglichkeiten, und zwar durch doppelte Umsetzung entsprechender Halogenide mit  $\text{AgNO}_3$  oder durch Verdrängung des Ag aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen durch unedlere Metalle wie z. B. Zn, Co, Cd usw.

#### Aussprache:

Kordes, Jena: Sind Versuche zur Ermittlung der Spannungsreihe von Metallen in Acetonitril durchgeführt? Vortr.: Systematische Untersuchungen sind bisher noch nicht durchgeführt, orientierende Versuche deuten darauf hin, daß die Verhältnisse ähnlich wie in wässrigen Lösungen sind. Grisebach, Wolfen: Welche Spannungen sind bei den Metallabscheidungen erforderlich? Vortr.: Je nach Konzentration 2–3 Volt.

#### H. GERISCHER, Göttingen: Reaktionen und periodische Vorgänge auf einer Platinanode bei der Elektrolyse von Alkalisulfid-Lösungen.

Es wurden Strom-Spannungskurven an einer Pt-Elektrode in  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösungen aufgenommen und die Reaktionsprodukte untersucht. Es treten 3 Potentialbereiche auf, denen man folgende potentialbestimmende Elektrodenvorgänge zuordnen kann:

1. Bereich: Polysulfid-Bildung und Schwefel-Abscheidung,
2. „ Thiosulfat- und Sulfat-Bildung,
3. „ Sulfat-Bildung.

Diese Bereiche werden bei geeigneten Stromstärken abwechselnd durchlaufen. Es lassen sich 3 Typen von Perioden unterscheiden, die mit steigender Stromstärke aufeinander folgen. Eine Sauerstoff-Belegung erklärt das Auftreten des 2. und 3. Potentialbereichs. Die Diskussion der Entstehungsbedingungen für eine solche Sauerstoffschicht vermittelt ein Verständnis der Periodik und gestattet, die einzelnen Perioden-Typen aus einer Grundvorstellung abzuleiten.

#### Aussprache:

Hauffe, Greifswald: Hat man periodische Schwankungen am System Ag/Schwefel gefunden? Vortr.: Messungen an Silberelektroden sind nicht vorgenommen worden. Ein analoger Reaktionsmechanismus ist aber deshalb unwahrscheinlich, weil sich hier  $\text{AgS}$  in verhältnismäßig dicker Schicht bilden dürfte. O. Emerleben, Berlin: Ich habe bei Trockengleichrichterversuchen Silbersulfid als sehr unbeständig gefunden. Es trat ein deutlicher, aber sehr schwankender Gleichrichtereffekt auf, der zu den hier besprochenen periodischen Vorgängen Beziehungen haben könnte. Auch bei den durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  erzeugten Silberoxyd-Schichten erhielt ich ähnliche Schwankungen der Gleichrichtung.

#### U. FRANCK, Göttingen: Über elektrochemische Modellversuche zur Nervenleitung an anodisch polarisierten Eisendrähten<sup>21)</sup>.

#### F. SAUERWALD, Halle/S.: Die anodische Polarisation von Magnesium in Nitrat- und Chromat-Schmelzen und -Lösungen.

Von den Behandlungen im Schmelzfluß hat sich bis jetzt am zweckmäßigsten erwiesen die Behandlung in einem Salpeter-Bichromat-Bad mit etwa 6% Bichromat und folgender Nachverdichtung in kochender wässriger Bichromat-Lösung.

Nach den Ergebnissen ist unter diesen Umständen ein gewisser Vorteil in der Anwendung der elektrochemischen oxydierenden Behandlung besonders im Schmelzfluß und meist gegenüber stark wirkenden Agentien festzustellen. Dieser Vorteil in der Korrosionsbeständigkeit ist aber leider nicht größenordnungsmäßig und kann technisch den erhöhten Aufwand an Mitteln gegenüber der Tauchbehandlung wenigstens nach dem bisherigen Stande kaum wettmachen.

Hinsichtlich der Wirkungsweise der anodischen Oxydschichten ergibt sich daraus der mit allem Vorbehalt zu ziehende Schluß, daß von einer oxydischen Behandlung an Magnesium nicht mehr allzuviel zu erwarten ist.

<sup>21)</sup> Vgl. diese Ztschr. 61, 332 [1949].

warten ist. Denn die hier angewandten besonders wirksamen anodischen Behandlungen lassen wohl das überhaupt mögliche Maximum an Wirkung an dem untersuchten System erwarten. Offen bleibt die Frage, ob durch Einbau anderer Stoffe in die Oxydschichten die Struktur derselben maßgeblich günstig beeinflusst werden kann.

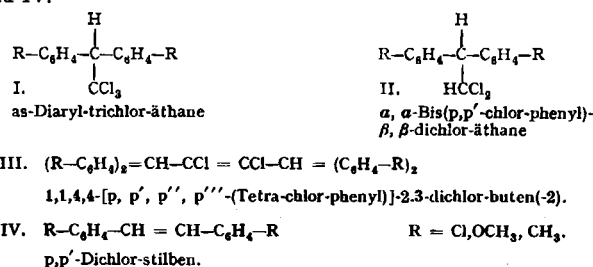
#### Aussprache:

Kordes, Jena: Sollte die geringe Schutzwirkung von  $\text{MgO}$  auf metallischem Mg vielleicht darauf beruhen, daß die  $\text{MgO}$ -Kristalle nicht gesetzmäßig auf der Unterlage aufzuwachsen vermögen, wie dieses mitunter beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Al der Fall ist? Bei der Untersuchung des Einflusses weiterer Zusätze empfehle ich einen Zusatz von  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , da dieses, wie ich seinerzeit gezeigt habe, mit  $\text{MgO}$  Mischkristalle bildet und hierbei die Stabilität der  $\text{MgO}$ -Kristalle gegen Säuren erhöht. Vortr.: Ich halte einen entsprechenden Einfluß für möglich, wenigstens für mitbeteiligt an den Wirkungen. O. Emerleben, Berlin: Zur dunklen Färbung der Niederschlagsschicht auf dem Mg: Ich fand, daß diese von den fremden Metallionen abhängt, wenn ich z. B. Mg-Blech in Halogenidlösung tauchte. Bei Einwirkung von  $\text{MgCl}_2$  auf Mg bildete sich unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung eine helle Mg-Fläche, die sich an der Luft lange hielt, bei  $\text{CaCl}_2$ -Lösung auf Mg dagegen ein grauer Niederschlag. Vortr.: Die Frage nach der Natur der schwarzen Oberflächenschichten wird sich klären lassen, wenn wir endlich in den Besitz einer Röntgenuntersuchungsanlage gekommen sein werden.

#### Sonnabend Vormittag:

#### W. AWE und IRMGARD REINECKE, Braunschweig: Über die Einwirkung von Organo-Magnesium-Verbindungen auf as-Diaryl-trichloräthane vom Typus des DDT. (Vorgetr. von W. Awe).

Die verhältnismäßig leicht erfolgende Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der Molekel der as-Diaryl-trichloräthane (z. B. DDT) (I) läßt das H-Atom der Methin-Gruppe gelockert erscheinen. Diese Lockerung ist im Hinblick auf die benachbarten aromatischen Ringe mit ihren  $\pi$ -Elektronen im Sinne der Doppelbindungsregel von O. Schmidt verständlich. Bei dem Versuch, DDT und ähnliche Stoffe mit Methyl-Magnesiumjodid nach Zerewitinoff umzusetzen, wurde  $\text{HCl}$  abgespalten. Die Untersuchung der Reaktionsflüssigkeit führte zur Auffindung der Stoffe II, III und IV.



Die Versuchsbedingungen wurden weitgehend variiert.

IV entstand in um so größerer Menge, je größer der Überschuß an Grignard-Reagenzien gewählt wurde. — Der Verlauf der Reaktion kann nur im Sinne einer reduzierenden Wirkung der Grignard-Reagenzien gedeutet werden, da die Einwirkung reduzierender Agenzien wie katalytische und elektrolytische Reduktionen (Brand) oder Zink und Säure (Forrest) zu den gleichen Produkten führten. In dieser Hinsicht ist unsere Beobachtung ein Beitrag zu der reduzierenden Wirkung von Grignard-Verbindungen. — Die Entstehung der Stilbene kann als eine Umkehr der Benzilsäure-Umlagerung im Sinne einer Wagner-Meerwein-Umlagerung (Retropinakolin-Umlagerung) gedeutet werden. — Der Verlauf der Reaktion ist bemerkenswert, da nach Forrest schwache Reduktionsmittel DDT nicht angreifen.

#### Aussprache:

Lütringhaus, Halle/S.: Die Befunde lassen sich nach Wittig und Gilman vielleicht so deuten, daß in der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe des DDT unter Ersatz eines Cl durch  $\text{MgBr}$  zunächst eine Austauschreaktion stattfindet: Dieses „metallerte“ Primärprodukt kann dann einerseits mit einer zweiten Molekel DDT unter Austritt von  $\text{MgBrCl}$  zu dem gefundenen Tetrachlorphenylbutan-Derivat reagieren; andererseits kann es durch eine intramolekulare „Umlagerung im Anion“ in 1,2-Dichlorphenyl-1-chloräthan übergehen, aus dem durch  $\text{HCl}$ -Abspaltung das gefundene Stilben-Derivat resultiert. Ob die hier angenommene Primärreaktion stattfindet, läßt sich experimentell beweisen, wenn man nach dem der angewandten Grignard-Verbindung entsprechenden Halogenkohlenwasserstoff fahndet. Vortr.: Diese Anregung dürfte experimentell gut überprüfbar sein, wenn man Grignard-Reagenzien verwendet, aus denen gut charakterisierbare Halogenkohlenwasserstoffe entstehen würden. Voss, Wolfen: Wie steht es mit der Wirkung als Kontaktgift der vom Vortr. erhaltenen Stoffe? Vortr.: Die erwähnten Umwandlungsprodukte des DDT sind noch nicht geprüft. Ähnliche Stoffe erreichen nicht die optimale Wirkung des DDT. Wienhaus, Tharandt: Halogenide aus Terpenen zersetzen sich mit der Zeit — oft erst nach Jahren — zu schwarzen Massen und Halogenwasserstoff. Aus dem Vortrag geht hervor, daß in den DDT-Mitteln das Chlor leicht reagiert. Sollten diese Mittel sich auch spontan zersetzen, so ist ihr Anwendungsbereich wegen der Zerstörung von Geweben beschränkt, z. B. wird man sie nicht gegen Motten in Kleiderschränken verwenden dürfen.

#### W. KUMICHEL, Tharandt: Thermochemische Vorgänge bei der Kondensation des Formaldehyds mit Phenolen.

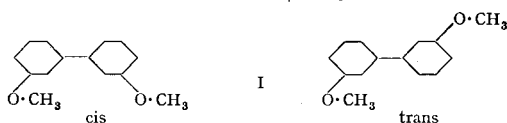
#### R. KOHLHAAS, Leuna: Feinstrukturuntersuchungen an Stoffen mit Polymethylen-Ketten.

Nach einer zusammenfassenden Beschreibung der Struktur langkettiger aliphatischer Verbindungen wird eine neue, bei diesem Verbindungstyp noch nicht gefundene Struktur rhombischer Symmetrie beschrieben, in der das saure Natriumpalmitat  $\text{HP-NaP}$  (P ist Abkürzung für  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{COO-}$ ) kristallisiert. In der Elementarzelle befinden sich 4 Doppelmolekeln, deren jedes aus einer Säure- und einer Salz(Seifen-)Molekel besteht. Der Zusammenhang dieses Strukturtyps mit der rhombischen Struktur der Paraffine wird diskutiert.

Abschließend wird die ebenfalls aus röntgenographischen Untersuchungen abgeleitete Struktur des 4,4'-Dioxydiphenylsulfid-dekamethylenäthers beschrieben, da auch hier eine aus Methylen-Gruppen bestehende Kette vorhanden ist.

Aussprache:

Lüttringhaus, Halle/S.: Diese Ermittlung der Lage der Benzolkerne scheint mir auch für die Klärung von Polymorphie-Fragen von Bedeutung zu sein. Die „Verdrillungshypothese“ von Schaum über die Polymorphie des Benzophenons u. ä. wird so der Prüfung zugänglich. Eigene Beobachtungen sprechen dafür, daß in einigen Fällen (m, m'-Diminodiphenylmethan und m, m'-Dimethoxybiphenyl (I) die Dimorphie auf eine im festen Zustande fixierte cis-trans-Isomerie zurückzuführen sind



Göltner, Jena: Sind Einkristalle nur von Na-Palmitat oder auch von längeren Methylenketten gezüchtet worden? Wurden besondere Methoden der Kristallzüchtung angewendet? Geht die Kristallisation auch aus der Schmelze? Vortr.: Einkristalle sind früher auch von Tricosäure, Triakontan, Dicapaläther, Cetylpalmitat und anderen Verbindungen erhalten worden; die Kristalle der beiden zuletzt genannten Verbindungen waren besonders schön. Die Einkristallzüchtung ist schwierig und ziemliche Empirie, wenngleich es für die Auswahl der Lösungsmittel mitunter auch gewisse Anhaltspunkte gibt. Die Kristallisation aus der Schmelze kommt beim sauren Natriumpalmitat schon wegen des inkongruenten Schmelzens der Verbindungen im System Natriumpalmitat-Palmitinsäure nicht in Frage. Bei den anderen langkettigen aliphatischen Verbindungen dürften die häufig vorkommenden Umwandlungen bei dieser Methode störend wirken. Michel, Münster: Ist etwas über den Unterschied von geradzähligen oder ungeradzähligen Polymethylen-Ketten auf die Lage der Benzolringe bekannt? Man sollte einen Einfluß für möglich halten. Lüttringhaus, Halle/S.: Für die ungeradzählige Brücke besteht modellmäßig günstigere, gestreckte Einbaumöglichkeit. Der einzige bisher von uns gewonnene Vertreter ( $n = 7$ ) entsteht, da mit kürzester möglicher Brücke, in schlechter Ausbeute, ist aber, wie alle Ansa-Stoffe, schön kristallin. Vortr.: Der 4,4'-Dioxydiphenylsulfid-dekamethylenäther ist bis jetzt die einzige röntgenographisch vermessene Struktur. Aber im Hinblick auf die von Lüttringhaus erwähnte günstigere Einbaumöglichkeit ungeradzähliger Ketten erscheint eine Beeinflussung der Benzolringstellung durchaus denkbar.

H. J. HÜBNER, Braunschweig: Neuere Untersuchungen über Verbrennung im Unterdruck.

Nachdem die Haupteigenschaften vertikal brennender, stationärer Flammen im Unterdruck<sup>22)</sup> im Bereich von 3–600 Torr am Beispiel von  $C_2H_2$ -Luft- und  $C_2H_2$ -O<sub>2</sub>-Flammen mit Argon-Zusatz festgestellt waren, wurden die Versuche auf Propan-Butan-Luftgemische bis zu 20 Torr herab auf Benzol-Luft- und Pentan-Luftgemische bis zu 40 Torr herab ausgedehnt, wobei das früher beobachtete Verhalten der stationären Flammen bei niedrigen Drucken vollumfänglich bestätigt werden konnte. Entsprechend der gegenüber  $C_2H_2$  wesentlich kleineren Verbrennungsgeschwindigkeit  $v_n$  dieser Gemische sind jedoch für einen bestimmten Druckbereich Brennerrohre mit größerem Durchmesser als bei  $C_2H_2$  erforderlich. Die Stabilitätsbereiche – d. i. im Druck-, Strömungsgeschwindigkeits-Diagramm der Bereich, in dem auf einem vorgegebenen Brennerrohr überhaupt eine Flamme brennt – haben eine, den früher beobachteten ganz analoge, rettichartige Form, und  $V_n$  ist wiederum weitgehend vom Druck unabhängig, wenn man von dem Gebiet der Einschnürung der Stabilitätsbereiche absieht, wo  $v_n$  sehr klein wird, so daß die Flammen im äußersten Zipfel der Bereiche erlöschen. Zwischen diesem niedrigsten Druck, dem Grenzdruck  $p_{gr}$ , bei dem für einen vorgegebenen Durchmesser D des Brennerrohres gerade noch eine Flamme existiert, deren Kegel dann die Form einer nach oben konkaven Halbkugel hat, und D läßt sich eine einfache Beziehung aufstellen. Es gilt  $D = C/p_{gr}$ . (C eine Konstante). Die Gültigkeit dieser Beziehung konnte für die oben genannten Gemische in stöchiometrischer Zusammensetzung nachgewiesen werden. Aber auch für Explosionen in horizontalen Rohren verschiedenen Durchmessers (5–89 mm) von 1,50 m Länge konnte für  $C_2H_2$ -Luft-,  $C_2H_6$ -Luft- und Propan-Butan-Luftgemische festgestellt werden, daß bei gegebenem Rohrdurchmesser und gegebener Gemischzusammensetzung eine untere Druckgrenze  $p_{gr}$  existiert, unterhalb deren nicht zu erreichen ist, daß die Flammenfront das Rohr in voller Länge durchläuft. Trägt man die Rohrdurchmesser D gegen den nunmehr beobachteten Grenzdruck  $p_{gr}$  auf, so findet man für stöchiometrische Gemische, daß bei großen D, also kleinen  $p_{gr}$ , die Punkte auch auf den alten Kurven für die stationären Flammen liegen, bei höheren Drucken aber nach oben abweichen. Dies dürfte durch die bei der Verbrennung in abgeschlossenen Gefäßen auftretenden Strömungsvorgänge verursacht sein, die mit zunehmendem Druck lebhafter werden.

R. WIECHERT, Greifswald: Kondensation halogenhaltiger Verbindungen mit Fluorwasserstoff.

Wasserfreier (HF) ist als Kondensationsmittel der  $H_2SO_4$  oft überlegen. Chloral gibt mit Chlorbenzol in (HF) bei 70° im Druckgefäß rd. 60% d. Th. an DDT. Zur Bindung freiwerdenden Wassers muß (HF) in 20–30-fachen molarem Überschuß vorliegen. Aus gleichem Grunde ist Chloral-Alkoholat vorteilhafter als Hydrat. Höhere Drücke und Temperaturen bis 110° führen in steigendem Maße zu Nebenreaktionen, so daß der Gehalt an DDT bis auf 50% sinkt. Mit Fluorbenzol erhält man Bis-(4-Fluorphenyl)-trichlormethylmethan (DFDT) in Ausbeuten bis zu 83%. Die Tatsache, daß fluor-haltige Ausgangsstoffe durch (HF) leichter und mit besserer Ausbeute kondensiert werden als chlor-haltige, und diese wiederum häufig besser als halogenfreie, ist allgemein feststellbar. Die Darstellung des Fluorbenzols vom Benzol aus und dessen Reaktion mit Chloral kann in einem einzigen Arbeitsgang vorgenommen werden, wenn

man in (HF) nitriert, reduziert, mit festem  $NaNO_2$  diazotiert und so gleich zu  $C_6H_5F$  verkocht, was oft bequemer ist als die Borfluorid-Methode. In der gleichen (HF)-Lösung kann mit Chloral-Alkoholat kondensiert werden. Bei 70° wird ein Teil des aliphatischen Chlors durch F ersetzt werden, wobei neue, stark insektizide Stoffe entstehen. Bei der Kondensation mit Chlorbenzol erfolgt kein Cl-F-Austausch. Die Tatsache, daß fluor-haltige Verbindungen in (HF)-Lösung ihr Halogen gegen Fluor leichter austauschen als fluor-freie Verbindungen, konnte auch anderweitig bestätigt werden.

Aussprache:

Lüttringhaus, Halle/S.: Der leichte Austausch von Cl gegen F im p-Fluor-DDT ließe sich vielleicht am zwanglosesten durch Kationisierung und Addition von  $F^{(-)}$  deuten; es wäre auch zu prüfen, ob das ja leicht zugängliche Äthylen HF addiert.

J. REITSTÖTTER, W. WACHS und H. UMSTÄTTER, Berlin-Dahlem: Über das Grenzflächenverhalten homologer Fettsäuren und Paraffine. (Verlesen von H. Sackmann, Halle).

Auf Grund der Tatsache, daß homologe Fettsäuren und Paraffine in einigen physikalischen Eigenschaften alternierendes Verhalten zeigen, wird untersucht, ob sich diese Körperklassen auch in ihrem Grenzflächenverhalten in eine Reihe mit paariger Kohlenstoffzahl und eine solche mit unpaariger aufteilen. Zu diesem Zweck wurden Messungen der Oberflächenspannung der homologen Fettsäuren  $C_{10}$  bis  $C_{19}$  bei 75° mit der Blasendruckmethode nach Sugden unter Verwendung einer hier besonders entwickelten Meßmethode (Glockenmanometer) durchgeführt. Es wird gezeigt, daß die Oberflächenspannungen mit steigendem Molekulargewicht in steigendem Maße oszillieren, dies Verhalten wird mit der zunehmenden Ordnung der in der Grenzphase wirkenden Kräfte in Verbindung gebracht. Durch Substitution des Parachoräquivalents der endständigen Carboxyl-Gruppe der Fettsäuren  $C_{16}$  bis  $C_{18}$  gegen den entsprechenden Wert der Methyl-Gruppe werden die Oberflächenspannungen der entsprechenden Paraffine bei 75°, 100° und 120° berechnet.

Aus den ermittelten Oberflächenspannungen wird die Gleichgewichtsbedingung der Paraffinoxydation ermittelt, was zulässig erscheint, da die Oxydation der Paraffine zu den Fettsäuren als heterogene Reaktion in der Grenzphase verläuft. Das alternierende Verhalten spiegelt sich auch in den errechneten Oxydationsisothermen wider. Durch die Oxydation bei 120° ergeben sich Blasendurchmesser zwischen 0,07–0,03 mm, was mit den technischen Erfahrungen kommensurabel erscheint.

F. JUST und G. WALTHER, Berlin: Kommen Fettsäureamide als Futtermittel in Betracht? (Vorgetr. von G. Walther).

In Fortsetzung früherer Versuche<sup>23)</sup> wurden unter experimenteller Mitarbeit von G. Kurzweg reines, aus dest. Lauroylchlorid mit äther.  $NH_3$  hergestelltes Laurinsäureamid (I), Fp 98°, sowie ein analog aus techn. Fettsäuren  $C_9$ - $C_{12}$  hergestelltes Amidgemisch (II), Fp 45–65°, an junge, 65–70 g schwere Ratten über 30 Tage verfüttert (1. Dekade 0,5, 2. Dekade 0,75, 3. Dekade 1,0 g pro Tag); zwei Kontrollserien erhielten (bei gleichem Grundfutter) keine Fettzucker bzw. 0,5 bzw. 0,75 bzw. 1,0 g Speiseöl. Die Gewichtskurven der Amidtiere lagen merklich über denen der Öltiere und sehr wesentlich über denen der fettarm ernährten. Die amidhaltige Nahrung wurde willig gefressen. Analyse der ausgeschiedenen Amide und Fettsäuren ergab für I Resorption von 86% (bei 0,5 g) bzw. 75% (bei 1,0 g), für II über 90%. Da überdies im Kot nur 10% N als  $NH_3$  oder  $NH_4^+$  ausgeschieden wird, erscheint es angebracht, diese leicht zugänglichen, neutralen, N- und kalorienreichen technischen Fettsäureamide im Großverbrauch an Nutztieren zu prüfen.

Aussprache:

Awe, Braunschweig: Hätte man statt des stark ungesättigten Mohnöls nicht besser ein festes Fett verwendet, da auch die Laurinsäure eine gesättigte Säure ist? Vortr.: Es erschien uns in Bezug auf die gesamte Fragestellung eher von Vorteil, die Tiere mit einem hochwertigen, ungesättigten Fettsäuren enthaltenden Speisefett zu füttern. Lüttringhaus, Halle/S.: Ist die relativ geringere Resorption des Laurinamids im Vergleich zu der des synthetischen Amidgemisches auf den höheren Schmelzpunkt (ca. 100°) zurückzuführen? Vortr.: Dies trifft sicherlich zu.

K. HAUFFE, Greifswald: Beitrag zum Mechanismus des photographischen Entwicklerprozesses.

Unter Anwendung der Wagner-Traudschen Arbeitshypothese können wir den photographischen Entwicklerprozeß in zwei gegeneinander arbeitende Redoxsysteme, nämlich  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Komplex (anorganischer Entwickler) und  $Ag^+/Ag$ -Metall, aufteilen. Während W. Reinders und Mitarb. eine Verknüpfung der Entwicklungsgeschwindigkeit mit dem Potentialunterschied der beiden Redoxsysteme vergeblich herzuleiten versuchen, wird hier der Versuch unternommen, als wesentliche Reaktionsgrößen für die Entwicklungsgeschwindigkeit das Potential und den Verlauf der Strom-Spannungskurven der einzelnen Redoxsysteme herauszustellen. Zur Überprüfung dieser Arbeitshypothese wird die Reduktions- bzw. Entwicklungsgeschwindigkeit von AgCl in Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Eisen(II)/Eisen(III)-Salz in Malonsäure, Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure gemessen. Zur Bestimmung des umgesetzten AgCl wird auf einem Silberstab eine bekannte Menge an AgCl anodisch aufpolarisiert und nach dem Tauchen in der jeweiligen Entwicklerlösung der Rest am AgCl unter den gleichen Strombedingungen kathodisch abgebaut.

Zur Untersuchung kommen hier Kaliumoxalat-, Kaliumcitrat- und Kaliummalonat-Eisen(II)-Eisen(III)-Komplexlösungen als Entwickler. Aus dem Verlauf der Strom-Spannungskurven dieser Lösungen und derjenigen der Systeme Ag/AgCl ergibt sich ein Mischpotential, wo kathodische und anodische Umsetzung einander entgegengesetzt gleich sind.

<sup>22)</sup> H.-G. Wolfhard, Z. techn. Physik. 24, 206 [1943].

<sup>23)</sup> F. Just u. G. Walther, Ernähr. u. Verpfleg. 1, 105 [1949].



Hierbei wird die absolute Lage des Mischpotentials durch den Verlauf der Stromspannungskurven beider Systeme (Entwickler und Ag/AgCl) bestimmt. Die während des Reduktions- bzw. Entwicklervorganges gemessenen Potentiale stimmen mit den aus den Strom-Spannungskurven ermittelten Mischpotentials überein. Die aus den Mischpotentials und dem Verlauf der Strom-Spannungskurven errechneten Umsatzwerte stimmen jedoch mit den aus den Experimenten erhaltenen nur in einigen Systemen überein. An allen anderen Entwicklersystemen war die tatsächliche Entwicklungsgeschwindigkeit bis zu einer Zehnerpotenz größer. Dieses deutet darauf hin, daß neben dem elektrochemischen Ablauf, insbes. an solchen Entwicklersystemen mit stark polarisiertem Verlauf der Strom-Spannungskurve der autokatalytische Reaktionsanteil besonders groß ist.

#### Aussprache:

**Jenike, Göttingen:** Beim wirklichen Entwicklungsgang kann nur die Voraussetzung gemacht werden, daß die Stromstärke der kathodischen und anodischen Flächenanteile gleich sein muß. Da diese sich aber während der Reduktion ändern, verschieben sich auch die Stromdichten der beiden Teilvorgänge und auch das Mischpotential während der Reduktion. — Voraussetzung für Konstanz der Stromdichte während der Reduktion wäre die Reduktion an der inneren Grenzschicht zwischen Silberunterlage und Deckschicht. **Vorr.:** Da die gefundenen Umsatzwerte an reduziertem AgCl meistens größer waren, als die aus dem Verlauf der Strom-Spannungskurven der beiden Redoxsysteme (Entwickler und Ag/AgCl) errechneten Umsätze, kann das während der Reaktion entstehende Silber kaum eine nennenswerte Verschlebung des Verhältnisses der Oberflächen an Ag und AgCl und damit auch der Stromdichten bewirken, wenn auch das Mischpotential besonders bei längeren Tauchzeiten sich veränderte. **Neunhoeffer, Berlin:** Hinweis auf die Möglichkeit von Kettenreaktionen. **Vorr.:** Da die Effekte nur um den Faktor 10 höher liegen, halten wir es für wahrscheinlich, daß während des Reduktionsvorganges beim Tauchen die AgCl-Schicht nicht gleichmäßig abgebaut wird, so daß sich infolge Oberflächenvergrößerung die Diskrepanz deuten läßt. Jedoch sind weitere Versuche notwendig. **Gerischer, Göttingen:** Hinweis auf evtl. Lokalstromvorgänge.

**H. STAUBE, Leipzig:** Bestimmung der Komplexbildungskonstante von Silbersulfid und ihre Temperaturabhängigkeit.

Es wurde die Komplexbildungskonstante von Natriumsilbersulfid neu bestimmt<sup>24)</sup>. Die Messungen wurden auf verschiedene Temperaturen ausgedehnt, was durch eine besondere Methode der Löslichkeitsbestimmung des Bromsilbers verhältnismäßig einfach möglich war. Die Methode bestand darin, daß die Gewichtsabnahme eines Bromsilber-Einkrystals in verschiedenen konzentrierten Lösungen bei den einzelnen Temperaturen ermittelt wurde. Es wird auf diese Weise eine Peptisation vermieden. Ferner fällt das Abfiltrieren, das stets Gefahr von Temperaturschwankungen und somit Konzentrationsänderungen mit sich bringt, weg. Der Silberionengehalt wurde potentiometrisch bestimmt und das Sulfid jodometrisch. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, die wirkliche Sättigungskonzentration festzustellen. Zur Erreichung der Sättigung waren etwa 8 h notwendig. Für ein Temperaturbereich zwischen 20° und 50° ergibt sich die Komplexbildungskonstante:  $\log K_p = 1055 \frac{1}{T} - 4,720$ . Aus der Reaktionswärme der Reaktion  $\Delta H = -4860$  cal und dem thermodynamischen Potential  $\Delta G = -RT \ln K_p = -4,573 T \log K_p$  läßt sich die Entropie der Bildung zu  $\Delta S = 21,5$  cal. ermitteln.

**E. THILO und J. JANDER, Berlin:** Die Farbe des Rubins. (Vorgetr. von J. Jander).

Untersucht wurde das System  $Al_2O_3-Cr_2O_3$ , und zwar sowohl analytisch als auch in Bezug auf Gitterkonstanten, Dichten, den Farbübergang von rot nach grün beim Erhitzen und Fluoreszenz.

Die bei 1300° hergestellten Mischkristalle haben bei Zimmertemperatur bis ca. 8 Mol%  $Cr_2O_3$  rein rote, von 8–35% rotgraue, graue oder graugrüne und oberhalb 35% rein grüne Farbe. Die Analyse ergab, daß auch die roten Mischkristalle das Chrom dreiwertig enthalten. Bei den übrigen Untersuchungen ergab sich je eine lineare Beziehung zwischen dem Gehalt des Mischkristalls an  $Cr_2O_3$  einerseits und der Gitterkonstanten, der Dichte und der Farbumschlagtemperatur andererseits. Jedoch zeigen alle diese Funktionen einen Knick bei ca. 8 Mol%  $Cr_2O_3$ . Die Ergebnisse bei den Untersuchungen über die Fluoreszenz stehen im Einklang mit früheren Versuchen anderer Autoren.

Der Knick in den linearen Beziehungen bei 8% wird so erklärt, daß bis zu diesem Chrom-Gehalt jedes Chrom-Atom bei idealer Verteilung im Mischkristall nur von Al- und O-Atomen umgeben ist. Es kann nur Ionenbindungen zum Sauerstoff betätigen. Durch diese Ionenbindung des Chroms kommt die rote Farbe zustande. Vergrößert man nun — durch Zusatz von mehr  $Cr_2O_3$ , als 8 Mol% oder durch Erwärmung — die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Cr-Atom mit einem zweiten durch Elektronenübergang in Atombindung tritt, so entsteht die grüne Farbe.

Die Theorie auf die Fluoreszenzerscheinungen auszudehnen, muß Aufgabe einer physikalischen Betrachtung sein.

#### Aussprache:

**Staude, Leipzig:** Deutet das größere Temperaturintervall des Farbumschlags nicht auf einen Zeiteffekt hin, so daß man also bei Verlängerung der „Temperaturzeit“ den Temperaturbereich wesentlich einengen kann? Ist eine kolloide Lösung des Chromoxyds in Al-Oxyd völlig ausgeschlossen? (*Tyndall-Effekt*). **Vorr.:** Eine kolloide Lösung kann keinesfalls vorliegen. Schon *Stillwell* hat eindeutig das Fehlen eines Tyndall-Effektes nachgewiesen. Die Temperaturgrenzen des Umschlagintervalles sind bisher nicht genau untersucht. Genau aber läßt sich die Temperatur des Auftretens der grauen Zwischenfarbe bestimmen; diese hängt eindeutig vom  $Cr_2O_3$  Gehalt der Mischkristalle ab. **Hein, Jena:** Es scheint, als ob die Beobachtungen des Vorr. auch die Möglichkeit geben, die Thermochromeffekte speziell bei Chromverbindungen ( $Cr_2O_3$ , subl.  $CrO_3$ ) zu verstehen. **Vorr.:** Zur Verdampfung von  $Cr_2O_3$  möchte ich eigene Beobachtungen und Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeiten anführen, die nur so lange höhere Werte hatten, als das  $Cr_2O_3$  (bei 1100°) als solches vorlag; eingebaut in einen Spinell, sinken die Werte stark ab. Es ist zu erwarten, daß auch beim Rubin das eingebaute  $Cr_2O_3$  nicht mehr nennenswerte Verdampfungswerte hat.

<sup>24)</sup> Vgl. *Luther u. Leubner, Z. anorg. Chem.* 74, 389 [1912].

**H. CHOMSE, Berlin:** Über die Eignung anorganischer Stoffe als Grundmaterial für Organo-Phosphore. (Unter exp. Mitarb. v. W. Hoffmann).

Auf Grund der experimentellen Erfahrungen und zusammenfassender Betrachtungen wurde eine Arbeitshypothese entwickelt, nach der jene anorganischen Stoffe sich gut als Grundmedium für Organo-Phosphore eignen müßten, die bei den Präparationsprozessen Kondensations- bzw. Polymerisationsreaktionen zeigen. Unabhängig davon werden natürlich auch weitere besondere physikalische Eigenschaften, z. B. Absorptionsvermögen für Strahlungen, Leitfähigkeitsvermögen u. a. in Betracht kommen.

Um den vermuteten Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad des Grundmaterials und Phosphoreszenz zu prüfen, wurden Versuche mit Schwefeltrioxyd ausgeführt. Schwefeltrioxyd existiert in 3 Modifikationen, in der trimeren ringförmigen  $\gamma$ -Form, der langkettigen  $\beta$ -Modifikation und der ein dreidimensionales Netzwerk bildenden  $\alpha$ -Form. Wir nahmen an, daß, wenn unsere Hypothese zutreffend sein sollte, bei dem gleichen Grundmaterial die Phosphoreszenzfähigkeit mit zunehmendem Polymerisationsgrad sich verstärken müßte.

Das handelsübliche, sehr schwach phosphoreszierende Schwefeltrioxyd wurde durch langsame fraktionierte Destillation völlig rein und nichtleuchtend hergestellt, sodann durch Zugabe von organischen Substanzen wie z. B. Terephthalsäure, Mandelsäure, Phthalimid und Uranin aktiviert. Es konnte beobachtet werden, daß die aus der Schmelze zunächst entstehende eisartige trimere  $\gamma$ -Modifikation kein phosphoreszierendes System bildete, daß aber bei der danach von selbst erfolgenden Umwandlung in die asbestartige langpolymere  $\beta$ -Modifikation parallel zur Bildung dieser Kristalle gute Phosphoreszenzfähigkeit auftrat. Nach wochenlangem Stehen, wobei allmählich eine weitere teilweise Umwandlung in die  $\alpha$ -Modifikation erfolgte, verstärkten sich entsprechend dem höheren Polymerisationsgrad auch die Phosphoreszenzeffekte.

Dieser Zusammenhang zwischen den Polymerisationsprozessen und den Phosphoreszenzeffekten bedeutet daher eine Stütze für die Arbeitshypothese und ist geeignet, den Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen zu bilden.

**H. HECHT, Greifswald:** Über komplexe mehrsaurige Basen.

Mehrbasige Säuren sind in größerer Anzahl bekannt als umgekehrt mehrsaurige Basen, wenn man drei- und mehrsaurige Basen berücksichtigen will. Komplexe Basen hoher Löslichkeit und starker Dissoziation sind von den Aminen des  $Co^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Ir^{3+}$  u. a. bekannt, aber bisher noch nicht als in wäßriger Lösung quantitativ als drei (OH)-Gruppen abdissoziierende Basen charakterisiert. An einigen Typen derartiger Basen kann dies durch konduktometrische und potentiometrische (Glas-elektrode) Kurven nachgewiesen werden. Der Kurvencharakter läßt erkennen, daß beim Hexamin-Typ die drei (OH)-Gruppen in gleicher Weise zu dissoziieren vermögen, während beim entsprechenden Aquopentaminkobalt(III)-hydroxyd, bzw. der entsprechenden Hydroxo-Verbindung deutlich die Neutralisation der ersten beiden (OH)-Gruppen durch einen Zwischensprung bzw. Knick von der Neutralisation der dritten (OH)-Gruppe getrennt ist.

**F. ERDMANN-JESNITZER und F. GÜNTHER, Freiberg/Sa.:** Röntgenographischer Beitrag zur Anlaßsprödigkeit.

Nach kurzfristigem Anlassen eines MnCrV-Stahles (ehem. Fliegwerkstoff 1604) und anschließendem Abschrecken in Wasser zeigt sich innerhalb eines ziemlich breiten Temperaturintervalles von 610–875° ein Absinken der Kerbzähigkeit von 20 auf etwa 8 mkg/cm<sup>2</sup> zufolge Anlaßversprödung. Über 810° bewirkt die Erhöhung der Anlaßzeit einen mit Temperatur und Zeit zunehmenden Anstieg der Kerbzähigkeit. Außer der Schlagversprödung ist kein Indikator für die Gefüge-Kinetik der Anlaßversprödung bekannt geworden. Röntgenrückstrahlungsaufnahmen, die in einer Kegelkamera nach *Regler* angefertigt wurden, ließen nach kurzen Anlaßzeiten Linienverbreiterung und Verwaschung des  $K\alpha$ -Dubletts der (310)-Interferenz erkennen. Die sichtbare Aufspaltung wurde durch photometrische Bestimmung des Schwärzungsverlaufes unterstützt. Mit zunehmender Anlaßzeit trat insbes. bei den höheren Temperaturen Linienverschärfung, verbunden mit Dublettaufspaltung ein. Die Anlaßsprödigkeit dieses Stahles wird mit Ausscheidungsvorgängen, die sich auf den Korngrenzen der Eisenmischkristallkörner bilden, in Verbindung gebracht.

#### Aussprache:

**Kordes, Jena:** Ist es aussichtsreich mit dem Elektronenmikroskop die Ausscheidungsprodukte sichtbar zu machen? Es ist hierbei zu bedenken, daß beim Ausschleifen die Ausscheidungsprodukte an der Oberfläche des Metallstückes vielleicht wieder vernichtet werden. **Vorr.:** Das Gefüge der Probenoberflächen läßt sich mit dem elektronenmikroskopischen Abdruckverfahren sichtbar machen. Es ist denkbar, daß dabei auch die Ausscheidungsprodukte in irgendeiner Form in Erscheinung treten. Um für Abdruckaufnahmen saubere Oberflächen zu erhalten, empfiehlt es sich, die Wärmebehandlung zur Vermeidung von Verzunderung im Vakuumofen vorzunehmen und anschließend die Proben elektrolytisch nachzupolieren. **Koch und Wiester<sup>25)</sup>** berichteten über elektronenmikroskopische Aufnahmen, welche von Lösungsrückständen aus angelassenen Vanadin-Stählen angefertigt wurden. Sie konnten eine Änderung der Teilchenform der vermutlich aus Carbiden bestehenden Rückstände erkennen, wenn mit der Glüh-temperatur auf etwa 600° gegangen wurde. Das angewandte übermikroskopische Präparationsverfahren erlaubt jedoch keine Entscheidung, ob die Rückstände der bei 600° angelassenen Proben wirklich diejenigen Ausscheidungsprodukte darstellen, welche die Versprödung verursachen. **Voigt, Halle:** Unter welchen Bedingungen wurden die Kerbzähigkeitswerte bestimmt? **Vorr.:** Für die Versuche wurden DVM-Kerbschlagproben mit den Abmessungen 10×10×55 mm und angefrästem Rundkorb verwendet. Die Prüftemperatur betrug etwa 50°.

<sup>25)</sup> *Stahl u. Eisen* 69, 80 [1949].

G. BRAUER, Freiburg/Br.: Über halbmimetische Verbindungen mit Fluoritgitterstruktur.

Das Fluoritgitter ( $\text{CaF}_2$ ) ist im allgem. typisch für Ionenverbindungen und ziemlich engen Auswahlregeln hinsichtlich der beteiligten Atomsorten unterworfen. Es weist in seinem Bau Lücken auf. Unter den bisher bekannten Vertretern dieser Gittertyps sind zwei Gruppen besonders bemerkenswert: a) Legierungsphasen mit Fluoritgitter (z. B.  $\text{PtAl}_2$ ,  $\text{Sb}(\text{CuZn})$ ,  $\text{Sb}(\text{CuZn})$ ,  $\text{PbMg}_2$ ); sie sind durch exakt ganzzahlige Formelzusammensetzung bei fehlendem Homogenitätsgebiet ausgezeichnet; b) Heterotype Mischkristalle von einigen Fluoriden oder Oxyden, deren Fluoritgitter eine Lückenauffüllung oder auch Lückenvermehrung aufweist (z. B.  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ).

Es wurden Verbindungen untersucht, die beide Besonderheiten a) und b) gleichzeitig realisieren: Die Legierungsphase  $\text{PbMg}_2$  kann in gewisser Annäherung als  $\text{Pb}^{4+}(\text{Mg}^{2+})_2$  aufgefaßt werden. Es wurde festgestellt, daß sie  $\text{PbLi}_4$  (gedacht als  $\text{Pb}^{4+}(\text{Li}^+)_4$ ) homogen einzubauen vermag; der Betrag dieser Löslichkeit reicht bis mindestens 10 Mol-%. Die Gitterkonstante ändert sich dabei kaum. Der Bau der Mischkristalle könnte nach dem Prinzip der Lückenvermehrung (Leerstellentyp) oder nach dem der Lückenauffüllung gedacht werden. Aus Dichtungsmessun-

gen ergibt sich, daß die tatsächlich vorliegende Konstitution zwischen diesen Grenzfällen liegt und mit der Zusammensetzung in eigenartiger Weise variabel ist.

Für die reinen Verbindungen  $\text{PbMg}_2$ ,  $\text{SnMg}_2$ ,  $\text{GeMg}_2$  wird die pyknometrische Dichte höher als die aus Röntgendaten berechnete gefunden. Es ist zu folgern, daß hier nicht das ideale Fluoritgitter vorliegt, sondern trotz formelgenauer Zusammensetzung der Verbindungen eine gewisse Auffüllung der Gitterlücken stattgefunden hat, also eine Gitterfehlordnung vom Additionstyp vorliegt.

Aussprache:

Kordes, Jena: 1) Da die Gesamtzusammensetzung der reinen Verbindung  $\text{PbMg}_2$  bei der Dichteänderung unverändert ist, müssen sich doch wohl Pb- und Mg-Atome (bzw. Ionen) gleichwertig statistisch auf die Zwischengitterplätze verteilen? 2) Interessant wären auch Versuche, 2 Mg durch LiAl, LiFe oder LiTi zu ersetzen. Vortr.: 1) Ja, diese seltsame Ausnahme muß wohl gemacht werden, denn wir fanden auch bei erhöhter Aufmerksamkeit keine Überstrukturlinien und keine Intensitätsverschiebungen in den Röntgendiagrammen. 2) Der Ersatz von 2 Mg durch LiAl dürfte möglich sein und soll geprüft werden. Der Ersatz durch LiFe oder LiTi ist unwahrscheinlich, da die Komponenten in der Verbindung doch eher metallisch und recht weit entfernt vom gewöhnlichen Ionenzustand sind. In metallischer Hinsicht aber sind Pb und Fe (oder Ti) indifferent und einander verbindungsfremd. Lü. [VB 146]

## Allgemeiner Deutscher Apothekertag in Hamburg

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft am 17. Juni 1949

Die Sitzung wurde von Dr. Runge eröffnet. Dr. Unna begrüßte den Vizepräsidenten der englischen Pharm. Society McNeal, den Delegierten der Schwedischen Apothekersocietät, Herrn Gunnar Källrot, und weitere englische Gäste. Mr. McNeal dankte und brachte zum Ausdruck, daß es ihm eine besondere Freude sei, mit seiner Delegation den Besuch der deutschen Kollegen v. Fisenne und Dr. Unna in England zu erwidern. Da Dr. Hampshire von der Britischen Pharmakopoe-Kommission leider verhindert sei, seinen Vortrag zu halten, bat er Dr. Unna, er möchte die deutsche Übersetzung verlesen. Ferner sprach das Ehrenmitglied der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft Mr. F. B. Royal, M. P. S.

C. H. HAMPSHIRE, London: Ein Internationales Arzneibuch.

Ein Versuch, 1874 eine Internationale Pharmakopoe auf Grundlage des Französischen Arzneibuches einzuführen, schlug fehl. Ein auf dem 5. Internationalen Pharmazeutischen Kongreß in London aufgestellter Entwurf wurde 1885 dem 6. Kongreß in Brüssel vorgelegt, scheint jedoch nicht eingeführt worden zu sein.

Später konzentrierten sich die Bemühungen zur Vereinheitlichung hauptsächlich auf starkwirkende Arzneimittel. 1902 wurde die erste internationale Vereinbarung getroffen und 1906 ratifiziert. Eine zweite Vereinbarung kam 1925 auf der Brüsseler Konferenz zustande. Sie besitzt in der erweiterten Fassung noch Gültigkeit. Ihr Artikel 8 enthält eine Tabelle über Stärken und Vorschriften von 77 starkwirkenden Arzneimitteln.

Weitere Artikel befassen sich mit der Schaffung einer Internationalen Organisation für die Vereinheitlichung der Arzneibücher. Nach Artikel 35 sollte der Völkerbund die Verwaltung übernehmen und die Belgische Pharmakopoe-Kommission einstweilen als zentrales Sekretariat fungieren. 1937 setzte die Gesundheitskommission des Völkerbundes eine technische Kommission von Arzneibuchverständigen ein, um eine Internationale Pharmakopoe von begrenztem Umfang in die bisherigen Vereinbarungen einzubeziehen. Im Mai 1938 und im Mai 1939 wurden Versammlungen abgehalten und eine Einigung über einen Vertragsentwurf mit folgenden Punkten erzielt.

- Allgemeine Richtlinien für die Nomenklatur und Stärke galenischer und anderer medizinischer und pharmazeutischer Präparate.
- Einzelabhandlungen über wichtige Arzneimittel, die einer Anzahl von nationalen Arzneibüchern gemeinsam sind, mit dem Ziel, das Ganze in einer Internationalen Pharmakopoe zu vereinen.

Allgem. Richtlinien, die Liste der Dosierungen und eine große Zahl von Einzelabhandlungen waren bei Kriegsbeginn fertiggestellt. Ebenso waren Beschlüsse über die Einschaltung von Strukturformeln sowie Vorschriften über Sterilisation und die Aufbewahrung von Arzneimitteln gefaßt. Während des Krieges wurden die Arbeiten am Entwurf, insbes. solche die experimentelle Untersuchungen erfordern, von den britischen und amerikanischen Mitgliedern der Kommission fortgesetzt. 1945 konnte bereits ein Interimsbericht veröffentlicht werden. Er enthält: Allgem. Richtlinien, Dosierungen, 47 vollständige Einzelabhandlungen und eine Liste von 166 weiteren in Bearbeitung befindlichen Arzneimitteln. Die Weltgesundheitsorganisation hat jetzt eine Arzneibuchsektion mit einem eigenen Sekretariat. Ein Komitee für die Vereinheitlichung der Arzneibücher trifft sich regelmäßig in Genf. Ihm gehören an: Vorsitzender Dr. C. H. Hampshire-London; Prof. H. Baggesgaard-Rasmussen-Kopenhagen; Prof. E. Fullerton Cook-Philadelphia; Prof. I. R. Fahmy-Kairo; Prof. H. Flück-Zürich; Prof. R. Hazard-Paris; Prof. D. van Os-Groningen.

Mit Herausgabe der mehr als 180 Arzneimittel umfassenden und mit Anhängen über Reagenzien, Testlösungen, Maße, Gewichte, Prüfungsmethoden usw. versehenen Internationalen Pharmakopoe ist Anfang 1950 zu rechnen.

R. JARETZKY, Braunschweig: Beiträge zur Pharmakognosie des Maiglöckchens.

Da von *Herba Convallariae* dem Arzt nur standardisierte Industriepreparate zur Verfügung stehen, bemühte sich Vortr. in Untersuchungen mit seinem Schüler Simon eine standardisierte Arzneibuchdroge zu schaffen. Die günstigste Erntezeit fällt in die Zeit der Voll-

blüte. Versuche über die Trocknung ergaben, daß sich Wirkstoffverluste bei 110° weitgehend vermeiden lassen. Die Aufbewahrung erfolgt am besten so, wie das D. A. B. VI für *Folia Digitalis* vorschreibt. Weitere Untersuchungen befaßten sich mit den Eigenschaften der galenischen Zubereitungen aus *Herba Convallariae* (Tinktur, Infus, Milchwurkerverreibungen).

W. HOFFMANN, Hannover: Der chemische Nachweis der Sulfonamide im Apotheken-Laboratorium.

Vortr. machte zunächst Angaben über Löslichkeitsverhältnisse und Ausmittlungsverfahren. Der chemische Nachweis erfolgt:

- Durch Nachweis der aromatischen Amino-Gruppe mit der Diazoreaktion oder mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in salzsaurer Lösung.
- Durch Nachweis des Schwefels als Sulfat-Ion, nach Erwärmen von 50 mg Sulfonamid mit 2 ml 30% Wasserstoffsäureperoxyd und 2 Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung.
- Kennzeichnung der in den einzelnen Sulfonamiden enthaltenen verschiedenen organischen Gruppen mit Spezialreaktionen.

Beim Albuoid wird die Acetyl-Gruppe durch Kochen mit 50proz. Schwefelsäure abgespalten und in Essigester überführt. Badional, Marbadal, M-P-Puder und Supronal geben in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat weißliche Niederschläge. Debenal (Pyrimin) gibt mit der 10-fachen Menge 10proz. Salzsäure übergossen zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit gelbliche Kristalle abscheiden. Globucid reagiert ähnlich, entwickelt jedoch im Gegensatz zu Debenal mit atomarem Wasserstoff keinen widerlichen Geruch. Eleudron (Cibazol) und Globuoid können durch eine Reaktion mit Kupfersulfat in alkalischem Medium unterschieden werden. Euvernil und Sulfaguanidin spalten beim trockenen vorsichtigen Erhitzen noch vor der Verkohlung Ammoniak ab. Prontalbin und Marfanil geben in schwach natronalkalischer Lösung mit Mayers-Reagenz eine weiße Fällung. Marfanil unterscheidet sich vom Prontalbin durch das Vorhandensein von Chlor-Ionen.

I. ESDORN, Hamburg: Probleme der ätherischen Ölbildung.

Vortr. versuchte in umfangreichen Versuchsreihen das Problem der ätherischen Ölbildung in der Pflanze zu klären. Am Campherbasilikum wurde gezeigt, daß in den jüngsten Blättern das meiste ätherische Öl, jedoch mit einem geringeren Camphergehalt gebildet wird. An oberirdischen Pflanzenteilen von *Labiata*, *Umbellifera* und *Eukalyptus* wurde der Gehalt an ätherischem Öl während des Welkungs- und Trocknungsprozesses geprüft. Der ätherische Ölgehalt steigt bereits kurz nach der Ernte erheblich an und erreicht meist nach 2-4 Tagen ein Maximum. Vortr. schließt hieraus, daß während des Welkens eine Neubildung von ätherischem Öl erfolgt.

Sie versuchte zu klären, ob diese Bildung an das lebende Plasma gebunden oder auch noch postmortale möglich sei. Zu diesem Zweck wurde das Pflanzenmaterial nach der Ernte längere Zeit tiefen Temperaturen ausgesetzt und nach der Entnahme aus dem Eisschrank wieder in bestimmten Zeitabständen auf den Gehalt an ätherischem Öl geprüft. Ein Teil des Materials wurde vor dem Frosten kurz aufgetaut. Es konnte in allen Versuchen in den nächsten 2 Tagen wieder eine Zunahme des ätherischen Öles beobachtet werden. Vortr. schließt daraus, daß die Bildung der ätherischen Öle zumindest in ihren letzten Phasen nicht mehr an die lebende Zelle gebunden ist. Nach Abschluß ihrer Versuche ging der Vortr. eine Arbeit von Flück aus dem Jahr 1947 zu, der bei Umbelliferen-Wurzeln postmortale Bildung von ätherischem Öl festgestellt.

NEUWALD, Hamburg: Neue Ergebnisse mit Digitaliswertbestimmungen.

Vortr. fand bei Untersuchungen von *Digitalis purpurea*-Drogen mit einer kolorimetrischen Geninbestimmungsmethode einen auf Digitoxin bezogenen Glykosid-Gehalt von 0,03-0,1%. Dies stimmt überein mit Ergebnissen von Stoll und Kreis, die aus je einem kg von 10 verschiedenen *Purpurea*-Drogen zwischen 0,039-0,091% Glykoside isolierten. Die Literatur gibt bisher für Digitalisblätter 1% an. Bei Annahme eines mittleren Glykosid-Gehaltes der Digitalisblätter von 0,065% als Digitoxin