

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 19 · Seite 443–470 · 7. Oktober 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker Frankfurt a. Main 10.-15. Juli 1950

Im festlich geschmückten A.-W.-von Hofmann-Saal eröffnete Prof. Dr. K. Ziegler, der Vorsitzende der GDCh, am 12. Juli die Hauptversammlung, an der über 3000 Chemiker aus dem In- und Ausland teilnahmen. Zu diesem ungewöhnlich starken Besuch trug die gleichzeitig in Frankfurt a. M. stattfindende ACHEMA IX wesentlich bei.

In seiner Eröffnungsansprache betonte er, daß mit dieser an die alte Tradition des früheren Vereins Deutscher Chemiker und der Dechema anknüpfenden ersten großen Gemeinschaftsveranstaltung von GDCh und Dechema nach dem Zusammenbruch wenigstens nach außen hin ein Zustand wieder erreicht ist, wie er vor dem unglücklichen Krieg, ja vor dem Unglücksjahr 1933 bestand. Leider aber ist das Betätigungsfeld der Gesellschaft Deutscher Chemiker nicht mit dem identisch, was jeder Ein-sichtige draußen unter Deutschland versteht. Es ist unser Recht, diesen Zustand zutiefst zu beklagen und an die Einsicht in der Welt zu appellieren, die unnatürliche Trennungslinie im Herzen unserer Heimat zu beseitigen. Als künftige Aufgabe bezeichnete Prof. Ziegler es, nun auch den inneren Wiederaufbau der deutschen Chemie weiter voranzutreiben. Die Periode völliger Stagnation ist vielerorts offenbar überwunden, wenn auch gerade an einzelnen wichtigen Stellen noch sehr wenig geschehen ist. Tatsächlich sind eine Reihe bekannter chemischer Institute wieder aus den Trümmern erstanden oder überhaupt von Grund auf neu erstellt worden. Wir wollen nur hoffen, daß mit der Aufrichtung der Gebäude die Initiative der zuständigen Regierungen nicht erlahmt und die Institute auch in einer Art mit Arbeitsmitteln ausgestattet und dann laufend dotiert werden, daß sie ein erfolgreiches Arbeiten nach modernen Methoden auch gestatten. Dem begonnenen Wiederaufbau im Materiellen muß insbes. die sorgfältige Pflege der Reste unseres geistigen Potentials folgen, eine Mahnung, die nicht ernst genug ausgesprochen werden kann. Unser Treffen im Lande Hessen mag zugleich auch Huldigung sein für die großen Leistungen seiner drei altangestammten Hochschulen Darmstadt, Gießen und Marburg, eine Mahnung, des großen Erbes der Männer stets zu gedenken, die während einer Zeit von mehr als einem Jahrhundert unser Fach dort vertraten und dessen Entwicklung sehr nachhaltig beeinflußten. Möge es gelingen, das hohe Niveau der Chemie in Frankfurt und an den übrigen hessischen Hochschulen, soweit abgesunken, wieder herzustellen und jetzt und in alle Zukunft hinein der großen Tradition würdig zu erhalten.

Der Begrüßung der Teilnehmer durch den Ministerpräsidenten des Landes Hessen, Chr. Stack, der auf die große Bedeutung der Chemie für den sozialen Wohlstand hinwies, folgte eine Ansprache des Vertreters der Hohen Kommission in Hessen, Dr. J. Neumann. Er führte aus, daß von 237 372 000 D-Mark an Exportwerten aus Hessen im Jahre 1949 nahezu 20 Mill. auf die chemische Industrie entfielen. Im Mai 1950 allein habe die chemische Industrie Erzeugnisse im Werte von 25 Mill. D-Mark exportiert, während das übrige Hessen Waren und Gebrauchsgüter von 80 Mill. D-Mark exportierte. In der chemischen Industrie Hessens seien z. Zt. etwa 40 000 Menschen mit einem monatlichen Lohn- und Gehaltsaufwand von 65 368 755 D-Mark beschäftigt. Die chemische Industrie habe einen großen Beitrag zur deutschen Wiedergesundung und zur Weltgesundung geleistet. Deutschland könne heute nicht mehr von Westeuropa getrennt werden und es sei notwendig, Produktion und Ausfuhr zu erhöhen, damit 1952 die Bevölkerung das Ende des Marshallplanes nicht merke. Jeder Beitrag der deutschen chemischen Industrie führe ein Stückchen weiter auf dem Wege zu Frieden und Wohlstand.

Stadtrat Dr. H. Reiner begrüßte die Teilnehmer als Vertreter des Oberbürgermeisters von Frankfurt, Dr. h. c. Kolb. Se. Magnificenz, Prof. Dr. B. Rajewsky, Rektor der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt/M., wies darauf hin, daß der Aufbau der Frankfurter Universität so weit fortgeschritten sei, daß zur Tagung der neue Hörsaal des Chemischen Instituts zur Verfügung stehe.

Prof. Dr. H. O'Daniel, Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt, führte aus, er habe der GDCh drei Gaben bieten wollen. „Gestern hatten wir die feierliche Ehrenpromotion unseres französischen Kollegen Jean Roche, des hochangesehenen Biochemikers französischer Zunge, dessen Name in der modernen Chemie einen hohen Klang hat, eines Freuden der deutschen chemischen Forschung und eines unbekirten Freundes einer ganzen Reihe deutscher Chemiker. Meine Fakultät ließ sich von dem Gedanken leiten, mit einer solchen Ehrung nicht nur ihrer Verbundenheit mit Ihrer Gesellschaft, sondern auch mit den französischen Chemikern Ausdruck zu verleihen. Sie fand übrigens statt in Gegenwart unseres Ehrendoktors aus dem Goethejahr, unseres hochverehrten Dr. Otto Hahn.“

Ferner wollten wir uns bemühen, Ihnen ein völlig wieder aufgebautes und in seiner Einrichtung wieder hergestelltes Chemisches Institut be-sichern zu können. Das ist uns nur zum Teil gelungen. Der große Hörsaal, den Sie sehen werden, zwar steht, aber das kann und darf nur ein Anfang sein. Hinter und unter und über dem Hörsaal gibt es noch viel zu tun, nicht nur baulich, sondern auch für die wissenschaftliche Einrich-tung. — Ein guter Chemiker wird aber nicht nur durch ein wieder komplettes Chemisches Institut. Ohne die Grundausbildung in allen zugehörigen Nachbardisziplinen wird er eben kein guter Chemiker. Und in welch kaum mehr zu verantwortendem Maße diese Grundausbildung hier in Frankfurt mangelhaft geworden ist, das findet seine Begründung in dem völlig unzureichenden Aufbau der übrigen Institute meiner Fakultät. Ich sehe für meine Person kaum noch eine Möglichkeit, den für einen solchen Wieder-aufbau verantwortlichen Persönlichkeiten, die übrigens diese Verant-wortung denen gegenüber, die ihnen ihr Mandat gaben, und der Zukunft gegenüber tragen, zuzureden. Die Wissenschaft muß es ablehnen, darum zu bitten, arbeiten und ihrerseits Verantwortung tragen zu dürfen. Fast schämt man sich, immer wieder die Trivialität wiederholen zu müssen: was heute nicht für die Wissenschaft getan und gesorgt wird, das wird man in wenigen Jahren für Menschen ohne Arbeit und Brot und sorgen müssen. Lassen wir uns nicht täuschen vom Glanz einer Ausstellung, wie sie uns hier umgibt: wir zehren vom Kapital, wir greifen die Substanz an. Das geht nicht lange gut.

Was mich aber am meisten bedrückt, ist der Umstand, daß ich Ihnen nicht unsere neuen Ordinarien für Organische und für Anorganische Che-mie nennen kann. Dank der selbstlosen Hilfe der Kollegen unserer Nach-baruniversitäten sorgen wir wohl für den jungen Nachwuchs. Aber gerade diese Kollegen werden mir zustimmen, wenn ich festhalte, daß eine solche reziproke Doppelbesetzung die Wirksamkeit und die Kräfte eines Mannes übersteigt, und daß Schaden davon nur wieder der Nachwuchs nimmt. Ich sage Ihnen nichts Neues, wenn ich auf das Paradoxon hin-weise, daß in einem für die Chemie so bedeutsamen Gebiet, wie hier in und um Frankfurt, es so schwer gelingen mag, die dringendsten Lehrstuhl-besetzungen durchzuführen.

Seien Sie mir nicht böse, daß ich Ihnen neben dem Schönen, das ich zu Anfang Ihnen zur Begrüßung sagte, auch die Schattenseiten zeigte. — Die Kollegen meiner Fakultät haben sich Mühe gegeben, zu helfen, daß Ihre Tagung gelingen möge. Ich meinerseits hätte gerne in den Kranz einige leuchtende Blumen gewunden: Sie sehen, nur bei einer, unserem Freund Roche, ist es mir ganz gelungen.

Möge diese Ihre Tagung wohl gelingen und möge sie dazu beitragen, daß die Erkenntnis sich auch hier verbreitet, daß chemische Forschung unentbehrlich ist, und daß sie von Menschen betrieben wird, die Ihre Ver-plichtung spüren, die ihren Geist in Zucht wirken lassen und die in der Verantwortung stehen“.

Nachdem der Vorsitzende der Dechema, Dipl.-Ing. J. Free, die Teilnehmer begrüßt hatte, sprach Dr.-Ing. S. Balke für die Arbeitsgemein-schaft der Chemischen Industrie. Die Arbeitsgemeinschaft hofft der For-schung jährlich 1,5 Mill. D-Mark zur Verfügung stellen zu können. Dem Staat könne jedoch nicht die Hauptfürsorge für Lehre und Wissenschaft abgenommen werden, um die ehemals glückliche Symbiose zwischen For-schung und Praxis wieder herzustellen. Prof. Dr. P. Karrer, Zürich, be-grüßte die Teilnehmer im Namen der anwesenden Ausländer und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Er hob die Belebung inter-nationaler Beziehungen hervor und teilte mit, daß zwischen Deutschland und der Schweiz ein Studentenaustausch kurz bevorstehe. Sodann be-grüßte Prof. Dr. K. E. Wagner, Präsident des Deutschen Verbandes techn.-wissenschaftlicher Vereine, Düsseldorf, die Teilnehmer.

Prof. Ziegler teilte als Vorsitzender der GDCh die diesjährigen Ehrun-gen der Gesellschaft mit: Prof. Dr. H. Meerwein-Marburg wurde die Emil-Fischer-Denkunze überreicht. Der Text der Verleihungs-urkunde lautet:

„Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verleiht auf ihrer Haupt-versammlung in Frankfurt/Main am 12. Juli 1950 Herrn Prof. Dr. Hans Meerwein aus Marburg/Lahn, dem vorbildlichen Lehrer und For-scher, für seine Arbeiten über molekulare Umlagerungen, die neue Vorstellungen über den Mechanismus chemischer Reaktionen ex-perimentell begründet und wesentlich gefördert haben und von ihm zu einer umfassenden Theorie der homogenen Katalyse in der

organischen Chemie ausgebaut worden sind, sowie für die Pflege und Bereicherung der präparativen organischen Chemie auf vielen Gebieten die Emil-Fischer-Denkünze".

Dir. Dr. Dr. e. h. Konrad-Leverkusen wurde die Justus-Liebig-Denkünze verliehen. Der Text der Verleihungsurkunde lautet:

„Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verleiht auf ihrer Hauptversammlung in Frankfurt/Main am 12. Juli 1950 Herrn Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Erich Konrad aus Leverkusen für seine grundlegenden wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet des synthetischen Kautschuks und für die unter seiner Leitung durchgeführten umfangreichen anwendungstechnischen Arbeiten, die zum Buna und seiner großtechnischen Herstellung führten, die Justus-Liebig-Denkünze".

In der anschließenden Gedächtnisfeier für Alfred Stock hielt zunächst sein Schüler, Prof. Dr. Wiberg-München, eine Gedenkrede.

Freunde und Schüler von Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Alfred Stock, der am 12. August 1946 nach beschwerlicher Flucht aus dem Osten, jüdischer Habe beraubt, kaum beachtet von der Umwelt, in einem abgelegenen Elbschiffstättchen verschwand, haben zum Gedächtnis dieses bedeutenden Forschers, unterstützt durch die deutsche chemische Industrie, eine Alfred-Stock-Gedächtnis-Stiftung bei der GDCh errichtet, die sein Andenken, insbes. beim chemischen Nachwuchs, lebendig erhalten soll. Die Stiftungssatzungen lauten:

Punkt 1

Freunde und Schüler sowie die deutsche chemische Industrie haben zum Gedächtnis an Alfred Stock bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) eine

„Alfred-Stock-Gedächtnis-Stiftung"

errichtet. Sie soll der engen Verbundenheit Alfred Stocks zur chemischen Industrie und Wissenschaft Ausdruck geben und sein Andenken insbesondere beim chemischen Nachwuchs lebendig erhalten:

Die Stiftung wird von einem Kuratorium verwaltet, das von dem Vorstand der GDCh berufen wird und aus vier Mitgliedern besteht, zwei Ordinarien und zwei Industriellen.

Punkt 2

Von der Stiftung soll jährlich eine hervorragende, selbständige wissenschaftliche Experimentalarbeit auf dem Gebiete der anorganischen Chemie mit einem Geldpreis von zunächst DM 1000.— in Ver-

bindung mit einer goldenen Gedenkmünze mit dem Bildnis Alfred Stocks ausgezeichnet werden.

Die Verleihung des Preises erfolgt auf der Hauptversammlung der GDCh in öffentlicher Sitzung und soll mit einer anerkennenden Würdigung des Preisträgers und der Preisarbeit verbunden sein.

Punkt 3

Für die Auswahl der Arbeit werden vom Kuratorium $\frac{1}{4}$ Jahr vor der Hauptversammlung die Hauptvertreter der anorganischen Chemie an den einzelnen Hochschulen um Vorschläge gebeten. Die Entscheidung über die zu prämierende Arbeit trifft der Vorstand der GDCh zusammen mit dem Kuratorium.

Punkt 4

Fällt die Verleihung des Preises in einem Jahr aus irgendwelchen Gründen aus, so wird ein Betrag von DM 1000.— vom Kuratorium im Einvernehmen mit dem Vorstand der GDCh zur Unterstützung anorganisch-chemischer Hochschulinstitute verwendet.

Punkt 5

Für jede Satzungsänderung, insbesondere eine Änderung des Stiftungszweckes, ist eine Zweidrittelmehrheit des Kuratoriums und des GDCh-Vorstandes erforderlich".

Dr. E. Kuss, Vorstandsmitglied der Duisburger Kupferhütte, ein Freund und Schüler A. Stocks, auf dessen Initiative die Gedenkgründung wesentlich beruht, übergab die Stiftung Prof. Ziegler. (Die Denkmünze wurde geschaffen von dem bekannten Bildhauer, Prof. Mettel-Frankfurt/M.).

Als erstem Preisträger dieser Stiftung wurde Prof. Dr. E. Wiberg die Alfred-Stock-Denkünze verliehen. Der Text der Verleihungsurkunde lautet:

„Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verleiht auf ihrer Hauptversammlung in Frankfurt/Main am 12. Juli 1950 an Herrn Prof. Dr. Egon Wiberg aus München für seine in Fortführung der grundlegenden Arbeiten von Alfred Stock durchgeführten, meisterhaften Untersuchungen auf dem Gebiete der Borverbindungen und der Hydride, die zur Darstellung von neuen wichtigen Stoffklassen und zu einer Erweiterung unserer Erkenntnisse über die Systematik anorganischer Verbindungen geführt haben, die Alfred-Stock-Denkünze".

Festvorträge und Fachvorträge

Mittwoch, 12. Juli 1950

P. KARRER, Zürich: Einige neuere Untersuchungen auf dem Vitamin-Gebiet¹⁾.

Die bisher aufgestellten Theorien über die Wirkungsweise des Vitamins B₁ können experimentell nicht gestützt werden. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfat auf Thiamin wird es in die Thiazol- und die Pyrimidin-Komponente gespalten. Ähnlich verhalten sich andere quartäre Thiazoliumsalze.

Auch die Hypothese, daß Thiamin die reduzierte Stufe eines Redoxsystems darstelle, ließ sich, wenigstens soweit es sich um Decarboxylasewirkung des Thiamins handelt, nicht bestätigen, indem zwar die Thiol-Form der Cocarboxylase volle Cocarboxylase-Aktivität besitzt, nicht aber das aus ihr hergestellte Disulfid.

Die Zerlegung des Thiamins durch Natriumhydrosulfat hat ihr Analogon in der Zersetzung dieses Vitamins durch Fermente, die in Fischen, Farnkraut und Equisetum-Arten vorkommen und die die Ursache von Erkrankungen von Rindvieh und anderen Tieren sind.

Durch Reduktion des Thiamins mit LiAlH₄ gelang es, das o-Dihydro-Derivat des Thiamins darzustellen. Es besitzt Reduktionswirkung, die indessen schwächer ist als diejenige von o-Dihydropyridin-Derivaten und den hydrierten Codehydrasen. Seine Vitamin B₁-Wirkung ist bei höheren Tieren und Mikroorganismen im allgem. geringer als die des Thiamins selbst, doch bestehen beträchtliche Unterschiede.

Im Anschluß an eine von dritter Seite aufgestellte weitere Theorie der Wirkungsweise der Cocarboxylase wird über Versuche berichtet, aus denen hervorgeht, daß in Leber und Niere Fermente vorkommen, welche gewisse α, α' -Imino-dicarbonsäuren dehydrieren. Daraus ergeben sich möglicherweise Beziehungen zu den Transaminierungen in den Zellen.

Schließlich wird über die Totalsynthese des β -Carotins, des Provitamins A, berichtet, die ausgehend vom Octadien-3,5-dion-2,7 und einem Acetylenalkohol verwirklicht worden ist, den man aus β -Janon, Propargylbromid und Zink erhält. Das krystallisierte synthetische β -Carotin erwies sich mit der natürlichen Verbindung in allen Eigenschaften identisch.

G. WITTIG, Tübingen: Über Komplex- und Ylid-Reaktionen metallorganischer Verbindungen²⁾.

E. KUSS, Duisburg: Wege der Wirtschaft zu neuer Technik: Einsatz und Weiterentwicklung der Amalgamchemie¹⁾.

Der Drang der Wirtschaft ließ die Duisburger Kupferhütte ein von Subvention unabhängiges Verfahren zur Zinkgewinnung aus ihren Zinkchlorid-Lösungen suchen. Von den zwei möglichen Wegen der Metall-

gewinnung über Amalgame, der Destillation und der Elektrolyse, war der letztere besonders reizvoll, aber voll technischer Schwierigkeiten. Die Lösung gelang durch Einsatz der Hg-Vertikalzelle. Schwierigkeiten lagen im Apparaturen.

Aus der Kenntnis der Amalgame, ihrer Fließfähigkeit, Löslichkeitsverhältnisse und Potentiale, konnten für das elektrolytische Verfahren die günstigsten Bedingungen ausgewählt werden. Mögliche Störungen des Prozesses durch Oberflächenerscheinungen am Amalgam konnten durch entsprechende apparative und verfahrensmäßige Anordnungen ferngehalten werden. Der Metallaustausch zwischen wäbrigen Lösungen und Amalgen, der sich nach bekannten physikalisch-chemischen Regeln berechnen und beeinflussen läßt, konnte zu eigenen Verfahrensmethoden entwickelt werden. Daraus ergeben sich neue Möglichkeiten für die Lösung einer Reihe metallurgischer Probleme, insbes. für die Reinstdarstellung von Metallen.

Die Elektrolyse von Metalchlorid-Lösungen über Amalgame unter gleichzeitiger Gewinnung von Chlor eröffnet neue Wege für die Aufarbeitung vor allem armer, komplexer Erze.

Donnerstag, 13. Juli 1950

H. ZAHN, Heidelberg: Über den Aufbau der Faserproteine.

Berücksichtigt man die neuen Erkenntnisse über den molekularen Aufbau des Hämoglobins und Myoglobins (Perutz, Kendrew) sowie Arbeiten über die Bildung fibrillärer Proteine durch kolumnare Aggregation von Blockproteinmolekülen (Porter, Waugh, Kratky, Hall u. a.), so wird man einen Teil der älteren Ansichten über die Entstehung der Faserproteine revidieren müssen. Im Fibrin und F-Actin ist die Konstellation der Peptidketten ähnlich wie im Fibringen und dem G-Actin (Korpuskulartheorie der Faserproteine). In den Fibrillen des Kollagens liegen keine Franzenmicellen vor, nachdem sowohl röntgenographisch (Bear, Kratky) als auch elektronenmikroskopisch (Schnütt, Wolpers) eine hohe übermolekulare Regelmäßigkeit gefunden worden war. Was die Konstellation der Peptidketten im Kollagen anbelangt, so werden, wie früher (Astbury), schwach gefaltete, parallel zur Fibrillenrichtung orientierte Ketten angenommen (Peptidkettentheorie der Faserproteine). Neueste Untersuchungen von Kratky zeigen, daß Seidenfibrin in zwei weiteren Gittern vorkommen kann, von denen das eine dem Actin auffallend ähnlich ist.

Menschenhaar wurde mit 1n-HNO₃ bei 70° nitriert und die Einführung von Nitro-Gruppen in die Tyrosin-Reste und deren partieller Abbau chemisch und papyrographisch nachgewiesen. Im Röntgenogramm der nitrierten Haare zeigten sich starke Störungen des Keratingitters, während die Kleinwinkelinterferenzen auf dem Aquator in ihrer Lage verändert und in ihrer Intensität verstärkt auftreten. Diese Ver-

¹⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

²⁾ Ausführl. Ref. von G. Wittig über die Komplexreaktionen metallorganischer Verbindungen vgl. diese Ztschr., 62, 231 [1950] sowie die ebenda in Kürze erscheinende Arbeit über Ylide und Ylidreaktionen.

änderungen sowie der Einfluß von Quellung und Komplexsalzbildung mit Kupfer werden in der Weise gedeutet, daß die Kleinwinkelinterferenzen von zwischenmolekularen Perioden stammen.

W. GRASSMANN, Regensburg: *Neue Trennungs- und Analysenverfahren der Eiweiß-Chemie.*

Vortr. bespricht Grundlagen, Methodik und Anwendungsmöglichkeiten von den in den letzten 1½ Jahrzehnten neu entwickelten Verfahren zur Trennung von Eiweißkörpern, Polypeptiden und Aminosäuren. (Adsorptionschromatographie, Gegenstromverteilung, Verteilungs- und Papierchromatographie, Ultrazentrifuge, Elektrophorese).

Ein vom Vortr. neu entwickeltes Verfahren zur kontinuierlichen Trennung von Stoffgemischen durch Elektrophorese, über das bereits in dieser Ztschr. 62, 170 [1950] kurz berichtet wurde, wird beschrieben, sowie eine Variante des Verfahrens, die mit einer primitiven Vorrichtung auf Filterpapier ausführbar ist, aber wegen der geringen durchgesetzten Menge im wesentlichen auf analytische Verwendung beschränkt bleibt. Bei diesen Verfahren erfolgt die Trennung von Stoffgemischen unterschiedlicher elektrophoretischer Wanderungsgeschwindigkeit innerhalb eines porösen Mediums oder im Filterpapier in einer quer zu den Kraftlinien eines elektrischen Feldes strömenden Pufferlösung. Das Verfahren erlaubt in einem Arbeitsgang die quantitative Trennung aller wandernden Stoffe, falls sich ihre Wanderungsgeschwindigkeiten um etwa 7–10 % unterscheiden.

Über ein nicht kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Trennung von Aminosäuren, Eiweißgemischen, insbesondere Serum auf Filterpapier, wie es von Th. Wieland³⁾, F. Turba⁴⁾, Cremer u. Tiselius⁵⁾ beschrieben wurde, wird berichtet, sowie über eine wesentlich einfache quantitative Auswertung. Bei dieser werden die durch Anfärbemethoden sichtbar gemachten getrennten Komponenten direkt am Filterpapierstreifen im durchfallenden Licht gemessen, den man zu diesem Zweck durch Einbetten in eine Lösung von geeignetem Brechungsindex weitgehend durchsichtig gemacht hat. Die gewonnenen Ergebnisse stimmen quantitativ mit den nach Tiselius erhaltenen überein. Die klinisch wichtige elektrophoretische Serumanalyse, aber auch die Analyse anderer Proteingemische ist dadurch mit einfachen Mitteln ausführbar.

K. H. MEYER, Genf: *Krystallisierte Diastasen und ihre Wirkung⁶⁾.*

Die stärkeabbauenden Diastasen des Speichels und des Malzes sind die am längsten bekannten Enzyme. Ihre Reindarstellung und Krystallisation ist erst in den letzten Jahren gelungen. Wir erhielten menschliche Speichel- und Pankreas-Amylase, ferner Amylase aus Schweinepankreas, aus *Bacillus subtilis* und endlich die β-Amylase des Malzes krystallisiert, während *Balls* (USA) die Malz-α-Amylase sowie β-Amylase aus Bataten krystallisierten konnte. Wie wir vor 10 Jahren fanden, enthalten die meisten Stärkearten 2 Gruppen von Polysacchariden: die unverzweigten Amylosen (Molgewicht 10000–300000) und die verzweigten Amylopektine. Wir haben die Wirkung der reinen Amylosen auf reine Amylose und reines Amylopektin untersucht. Zur Untersuchung der Spaltprodukte wurde u. a. die Vergärung der Glucose mit einer besonderen Hefearbeit, sowie der Maltose mit einer andern mitbenutzt. Während β-Amylasen aus Amylose nur Maltose, aus Amylopektin neben Amylose ein hochmolekulares Dextrin in 40% Ausbeute bilden, spalten die α-Amylasen die beiden Bestandteile erst in Dextrine, dann in Maltose, ca. 10% Glucose und niedermolekulare Dextrine auf, die – allerdings sehr langsam – weiter zu Maltose, Glucose und Isomaltose abgebaut werden.

K. F. LANG, Frankfurt/M.: *Reinerzeugnisse aus Steinkohlenteer.*

Der Steinkohlenteer hat seine Bedeutung als Rohstoffquelle für die organisch-chemische Industrie gewahrt. Es wird empfohlen, zahlreiche gewinnbare, aber heute noch ungenutzte Reinerzeugnisse zur Weiterverarbeitung heranzuziehen. Die wissenschaftlichen Methoden zur Auffindung und die betrieblichen Verfahren zur Gewinnung von Reinerzeugnissen aus Steinkohlenteer wurden in den letzten Jahren erheblich verbessert. Die Herstellung von Naphthalin, Anthracen und Carbazol wurde vereinfacht, die Ausbeuten und der Reinheitsgrad wurden erhöht. Die Aufarbeitung der höher siedenden Anteile des Steinkohlenteeres, insbes. des Peches, wurde in Angriff genommen und die Arbeitsweise beschrieben. Mehrere hochsiedende Kohlenwasserstoffe konnten neu aus dem Teer isoliert werden. Gefunden wurden: 3,4-Benztetraphen, 1,2-Benz-tetracen, Picen, 3,4,8,9-Dibenztetraphen und Fulminen (1,2-Benzpicen).

K. SAFTIEN, Ludwigshafen: *50 Jahre Indanthrenfarbstoffe.*

Es sind jetzt etwa 50 Jahre vergangen, seit René Bohn in der BASF in Ludwigshafen das Indanthren, unser heutiges Indanthrenblau RS aufwand. In Deutschland waren an dieser Entwicklung der „Indanthren-Farbstoffe“ neben der BASF die Farbstoffwerke, die sich später zur IG-Farbenindustrie A.G. zusammenschlossen, beteiligt. Auch das Ausland brachte in der Folgezeit gleiche oder mindestens ähnliche Produkte unter verschiedenen Namen heraus.

Das Gebiet wird wie folgt gegliedert und die wichtigsten Vertreter charakterisiert.

1. Indanthron, Flavanthron, Pyranthron. — 2. Acylamine der Anthrachinonreihe. — 3. Akridone der Anthrachinonreihe. — 4. Anthrimide,

³⁾ Th. Wieland, diese Ztschr. 60, 313 [1948].

⁴⁾ Turba F., Enenkel A. J., Naturwiss. 37, 93 [1950].

⁵⁾ Cremer D., Tiselius A., Biochem.-Z. 310, 273 [1950].

⁶⁾ Demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

Carbazole der Anthraquinonreihe. — 5. Farbstoffe, die sich vom Benzanthron ableiten. — 6. Anthanthrone, Dibenzpyronchinone, Acedianthrone. — 7. Farbstoffe der Naphthalin- und Perylentetrakarbonsäure-Reihe. — 8. Oxazole und Thiazole der Anthraquinonreihe. — 9. Indigoide Verbindungen.

Es wird das sog. „Finish“ der Produkte gestreift und auf die Bedeutung der Leukoschwefelsäureester der Küpenfarbstoffe hingewiesen. Die Beschäftigung mit den Küpenfarbstoffen war Anlaß, sich mit der Chemie der Polycyclen näher zu befassen, was sich dann weiterhin befriedigend auf andere Farbstoffklassen, wie Woll-, Acetatseiden- und Spinnfarbstoffe ausgewirkt hat. Obwohl es im Indanthren-Sortiment Farbstoffe in sämtlichen nur denkbaren Nuancen und außerordentlich hohen Echtheiten gibt, kann man sagen, daß das Gebäude der Indanthrenfarbstoffe gewissermaßen erst im Rohbau dasteht.

H. LETTRE, Heidelberg: *Demonstration eines Zeitraffofilms über Mitose und Mitosegifte.*

In einem Zeitraffefilm werden Gewebekulturen in ihrem normalen Wachstum und dem durch Mitosegifte beeinflußten Wachstum dargestellt. Durch die Anwendung des Phasenkontrastmikroskops wird die Darstellung der Chromosomen in der lebenden Zelle ermöglicht, so daß die Wanderung der Chromosomen während der Zellteilung verfolgt werden kann. An Mitosegiften werden die Wirkungen von Colchicin, Adrenalin und Trypaflavin demonstriert. Es werden Aufnahmen der Teilung menschlicher Tumorzellen gezeigt, darunter eine Verteilung einer Tumorzelle. Weiterhin werden die für das Wachstum einer Zelle notwendigen Plasmagranula und ihr Austreten bei der Quellung von Zellen gezeigt.

F. J. D. von MIKUSCH, Hamburg-Harburg: *Sterische Hinderung und cis, trans-Isomerie bei der Dienreaktion konjugiert-ungesättigter Fettsäuren⁷⁾.*

Aussprache:

W. Treibs, Miltitz-Leipzig: Ist die Aufnahmegeschwindigkeit für Sauerstoff bei cis- und trans-Isomeren Dienkarbonsäuren verschieden groß? Vortr.: Im Falle der isomeren Octadecatriensäuren, α-, β- und pseudo-Elaosteinsäure, haben Myers, Kass und Burr (1941) festgestellt, daß die Autoxydation der trans-Isomeren (β- und pseudo-) wesentlich langsamer verläuft als die des cis-Isomeren (α-). Entsprechende Untersuchungen an isomeren Dienkarbonsäuren liegen noch nicht vor.

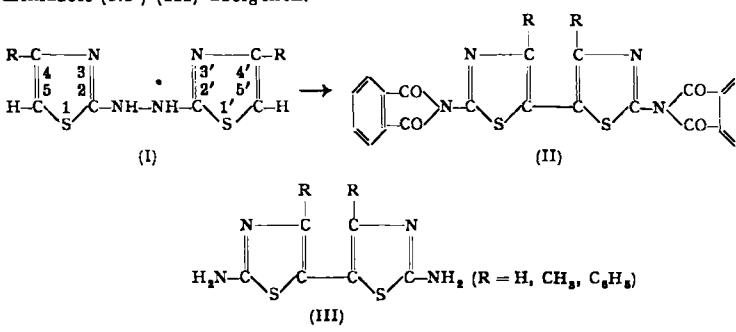
W. TREIBS, Leipzig: *Die Ausweitung der Reformatski-Reaktion (mit G. Leichsenring).*

Bei der Reaktion von Reformatski werden bekanntlich die Ester von α-Halogen-monocarbonsäuren mit Carbonyl-Verbindungen umgesetzt. Wir verwandten als Halogenkomponenten die Diester von mono- und dibromsubstituierten Dicarbonsäuren, z. B. von Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und als Carbonyl-Komponenten entweder a) langketige Aldehyde wie Önanthol, Decylaldehyd, oder b) Halbaldehyd-ester von Dicarbonsäuren, z. B. der Azelainsäure und Sebacinsäure, die durch Ozonspaltung ungesättigter Monocarbonsäuren, z. B. der Ölsäure oder der Undecylsäure dargestellt werden.

Durch diese erweiterten Reformatski-Synthesen werden Ester von mono- und disubstituierten Dicarbonsäuren, sowie von Tri- und Tetra-carbonsäuren erhalten, die zu den verschiedensten Synthesen Verwendung finden sollen.

H. BEYER und A. KREUTZBERGER, Greifswald: *Die benzidin-artige Umlagerung der Hydrazothiazole-(2,2') zu 2,2'-Diamino-dithiazolen-(5,5')* (Vorgetr. von A. Kreutzberger).

Während Hydrazobenzol und 2 Phenylhydrazothiazol bekanntlich unter dem Einfluß von Mineralsäuren, vor allem Salzsäure, in Benzidin bzw. 2 Amino-5-[p-amino-phenyl]-thiazol übergehen, erleiden die Hydrazothiazole-(2,2') durch Salzsäure keine derartige Umlagerung. Oxydierend wirkende Säuren können nicht verwendet werden, da sofort Oxydation zu den entspr. farbigen Azothiazolen-(2,2') erfolgt. Dagegen gelang die benzidin-artige Umlagerung der Hydrazothiazole-(2,2') (I), die in 5- und 5'-Stellung ein H-Atom tragen, durch Zusammenschmelzen von je 1 Mol des betreffenden Hydrazothiazols-(2,2') mit 2 Molen Phthalimido-Verbindungen (II), die nach Abspaltung der Phthalimido-Reste nach dem Gabrielschen Verfahren in die stark basischen 2,2'-Diamino-dithiazole-(5,5') (III) übergehen.



Damit ist erstmalig bewiesen, daß unter bestimmten Bedingungen eine benzidin-artige Umlagerung auch bei solchen Hydrazo-Verbindungen möglich ist, die zwei heterocyclische Ringsysteme aromatischen Charakters

⁷⁾ Erscheint in Kürze ausführlich in dieser Ztschr.

enthalten. Die 2,2'-Diamino-dithiazole-(5,5') lassen sich bisdiazotieren und mit den üblichen Komponenten zu Disazo'arbstoffen kuppln, z. B. bilden sich mit Naphthionsäure als Kupplungskomponente Indikatorarbstoffe, die dem Kongorot analog sind. Weiterhin reagieren die 2,2'-Diamino-dithiazole-(5,5') mit vornehmlich in p-Stellung substituierten Benzolsulfochloriden und eröffnen somit einen Weg zur Darstellung neuartiger Sulfonamide.

R. HUISGEN, Tübingen: *Zur Stereoisomerie der Diazoverbindungen^{a)}*.

K. DIMROTH, Marburg: *Zusammenhang zwischen Konstitution, Farbe und chemischen Reaktionsfähigkeit bei Pyridin-iminen*.

Es wurden einige Derivate einer sehr eigenartigen, erstmals von W. Schneider aufgefundenen Stoffklasse, der N-Anilido-Pyridiniumsalze bzw. deren Anhydrosäuren näher untersucht. Diese Verbindungen entstehen durch Umsatz substituierter Pyridiniumsalze mit Phenylhydrazin und dessen Derivaten. Es wurde gefunden, daß jede Maßnahme, welche den polaren Charakter des Molekels erhöht, wie Elektronen-anziehende Gruppen in dem am Anilido-N haftenden Benzolring oder Elektronen-abgebende Gruppen in den am Pyridin-Ring haftenden Benzol-Ringen, ferner Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante oder Adsorptionsmittel stark polarer Natur, die Absorption ins Kurzwellige verschiebt. Gleichzeitig wird die Stabilität der Verbindungen, die sich durch eine, nach Art einer Diphenylin-Umlagerung verlaufende Umlagerung zu farblosen Stoffen gut messen lässt, erhöht. Genau den entgegengesetzten Einfluß auf Farbe und Stabilität üben Lösungsmittel niedriger DK oder geeignete Substituenten aus. Bei diesen typisch polaren Verbindungen rufen polarisierende Einfüsse genau die entgegengesetzten Wirkungen in der Absorption hervor wie bei den typisch unpolaren Verbindungen. Die speziellen Ergebnisse scheinen uns daher von allgemeinerer Bedeutung für den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution.

O. von SCHICKH, Ludwigshafen: *Reaktion der Nitroparaffine mit aktiven Olefinen*.

Seit 1916 wurde die Anlagerung von Nitroalkanen an Phenyl-vinylketone studiert.

Einem Vorschlag von H. Hopff und G. Wiest folgend, wurde in Höchst von Wulff und in Ludwigshafen vom Vortr. die Anlagerung von Vinylcarbonsäureestern und -nitrilen durchgeführt. Es werden die Reaktionsbedingungen, Gleichgewichtslagen bei Anwendung großer Überschüsse von Nitroalkanwasserstoffen und Tabellen der dargestellten Verbindungen gezeigt. Ferner werden die Anlagerung von Nitroalkanen an Methylvinylketon und Arbeiten des Forscherkreises der ICI besprochen, die die Addition von Vinylsulfonen und die Reaktion von Nitroalkylen mit Nitroalkanen behandeln.

K. SCHIMMELSCHMIDT, Höchst: *Über die Herstellung von Tetranitromethan und Nitroform und neue Reaktionen des Nitroforms^{b)}*.

Die Umsetzung von Acetylen mit Salpetersäure zu Nitroform, das durch Weiternitrierung in Tetranitromethan übergeführt wird, läßt sich nicht ohne weiteres vergrößern, da man die Abführung der Reaktionswärme nicht in den Hand hat. Durch Verwendung einer Umlauf-Apparatur (Vorschlag Dipl.-Ing. Steinmetz) ist es gelungen, die Reaktionswärme zu beherrschen. Es konnte ein Verfahren entwickelt werden, bei dem nur noch eine Lösung von Nitroform ohne Nebenprodukte in Salpetersäure entstand, die bei der Weiternitrierung direkt Tetranitromethan vom Erstarrungspunkt + 14,1° lieferte. Etwa 60% des eingesetzten Acetylen gehen in Tetranitromethan über, der Rest wird zu Kohlendioxyd oxydiert.

Nitroform wird im Laboratoriums-Maßstab durch Umsetzung von Tetranitromethan mit Kalialauge und Wasserstoffperoxyd (Dr. Blumrich) und Eintragen des feuchten Kaliumsalzes in Schwefelsäure gewonnen, es zeigt den Erstarrungspunkt + 26,5°. Technisch kann Nitroform durch Extraktion aus der bei der Umsetzung von Acetylen mit Salpetersäure gewonnenen Lösung mit flüssigem Stickstoffdioxyd (systemeigenes Lösungsmittel) isoliert werden.

Aktivierte Kohlenstoffdoppelbindungen addieren Nitroform. Aus Vinyl-methylketon erhält man das 1,1,1-Trinitro-pantan-4, aus Acrylsäure Trinitro-buttersäure usw.

W. RIESENSCHNEIDER, Heidelberg: *Über vielwertige organische Kationen*.

An Tumorzellen wurde von Lettré^{c)} beobachtet, daß sich die anorganischen Kationen der Zelle durch das organische Kation Cholin verdrängen lassen und die Zelle dadurch Quellung zeigt. Da die gegenseitige Verdrängungsfähigkeit von Ionen von ihrer Stellung in der Hofmeisterschen Reihe abhängt, wurde auf Anregung von Lettré versucht, möglichst hochgeladene Kationen aufzubauen.

Vom Triäthanolamin oder vom Pentaerythrit ausgehend, über die Zwischenstufen von polyfunktionellen Verbindungen, gelangt man zu Substanzen mit mehreren Stickstoffatomen, die als quartäre Ammoniumsalze zu kationischen Ladungsträgern werden. So wurden 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 8-fach positiv geladene Verbindungen hergestellt.

Zur quantitativen Messung der gegenseitigen Ionenverdrängung wurde nach Freudlich die ausflockende Wirkung der Salze auf Arsensulfid-Sol bestimmt. Es gelang eine quantitative Abhängigkeit der Koagulationswirkung von der Ladung und der Ionengröße zu finden, womit sich eine

große Zahl von Flockungswerten richtig berechnen ließ. Die Schulze-Hardysche Regel, welche bei den anorganischen Kationen nur bis zu 3-wertigen untersucht werden kann, ist durch diese Untersuchungen bis zu 8-wertigen Kationen geprüft worden. Wie sich aus der quantitativen Beziehung ersehen läßt, hat man mit den achtfach geladenen Kationen schon beinahe die theoretische Höchstgrenze der Koagulationswirkung erreicht.

Aussprache:

O. Neunhoeffer, Berlin-Buch: Sind auch primäre mehrwertige Amine, z. B. das biologisch wichtige Histamin auf ihre flockende Wirkung untersucht worden? Vortr.: Ja, auch Cadoverin, Guanidin u. a. sind untersucht worden, jedoch ist die flockende Wirkung von primären Aminen bei weitem nicht so kräftig, wie bei den quantitativen Verbindungen. H. Lettré, Heidelberg: In der Zellwirkung ist nur bis zu 3-wertigen Verbindungen eine Steigerung zu beobachten, während die höherwertigen keine weitere Steigerung zeigen.

W. SCHLENK jr., Ludwigshafen: *Organische Einschlüsseverbindungen des Thioharnstoffes*.

Auch Thioharnstoff kann mit organischen Verbindungen in einer Mannigfaltigkeit, die der beim Studium der Harnstoffaddition^{d)} zutage getretenen um nichts nachsteht, Additionsprodukte bilden. Diese Addukte besitzen eine unter sich gleichartige Konstitution, die im Prinzip eng verwandt ist mit der der Harnstoffaddukte. Analog wie bei diesen liegt auch bei den Thioharnstoffaddukten ein invariables Grundgitter vor, das kanalförmige Hohlräume aufweist, die den Verbindungspartnern Platz bieten. Für die Zusammensetzung der Addukte gilt das Gesetz der konstanten Proportion. Das Molverhältnis der Verbindungspartner ist angenähert proportional zur Länge der eingelagerten Moleküle; das Verhältnis ist häufig nicht ganzzahlig.

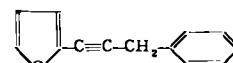
Die chemische Natur der Partner spielt eine untergeordnete Rolle. Ausschlaggebend dafür, ob eine Verbindung von Thioharnstoff addiert wird, sind Gestalt und Größe ihrer Moleküle. Während von Harnstoff bevorzugt unverzweigte Aliphaten gebunden werden, addiert Thioharnstoff in erster Linie verzweigte Aliphaten sowie cyclische Verbindungen. Unter Hinweis auf einige in den letzten Jahren anderenorts entdeckte und untersuchte Additionsverbindungen und ihre strukturelle Verwandtschaft untereinander sowie mit den Harnstoff- und Thioharnstoff-Addukten wird der Vorschlag einer gemeinsamen Klassifikation dieser Addukte unter dem Oberbegriff „Einschlüsseverbindungen“ und der Unterteilung in „Kanal-Einschlüsseverbindungen“, „Käfig-Einschlüsseverbindungen“ und „Schicht-Einschlüsseverbindungen“ gemacht.

Aussprache:

G. Peukert, Frankfurt/M.-Höchst: Ist in gleicher Richtung Selenharnstoff untersucht (nachdem Tellur-Harnstoff noch nicht darstellbar war)? Gibt auch N,N'-disubstituierte Harnstoffe solche oder ähnliche Schlauchkrystalle? Kann man aus den Krystallgitter-Konstanten Schlüsse ziehen auf die etwa „vorgegebene“ Befähigung von Harnstoff-Derivaten? Vortr.: Selenharnstoff wurde noch nicht auf Additionsfähigkeit geprüft. Von den bisher untersuchten Harnstoff-Derivaten verhielt sich keines dem Harnstoff analog. Vorhersagen wie angedeutet sind noch nicht möglich. R. Wagner, Stuttgart: Wurden auch an den Thioharnstoff-Addukten schon energetische Untersuchungen zur Aufklärung der Bindungsenergie angestellt? Vortr.: Untersuchungen über die Bindungsenergie und Gitterumwandlungsenergie sind im Gange. O. Neunhoeffer, Berlin-Buch: Ergeben Strukturanalysen bei den nicht stöchiometrischen Verb. ein untergeordnetes Glitter der eingelagerten Moleküle? Durch Verwendung halogenierter Paraffine könnte man mit partieller Strukturanalyse auskommen. Vortr.: Eine gewisse Regelmäßigkeit der Lage der eingelagerten Molekel ist auch bei den Addukten mit nicht ganzzahligem Molverhältnis wahrscheinlich. Die Verwendung von Halogeniden als Adduktkomponenten, z. B. Cyclohexylchlorid oder 2-Bromoktan, erleichtert in der Tat die Strukturanalyse.

J. SCHMIDT-T-HOMÉ, Höchst: *Über antibakteriell wirksame Substanzen aus der Silberdistelwurzel*.

Aus der Wurzel der Silberdistel (*Carlinea acalis*), die in der Volks- und Veterinärmedizin vielfache Anwendung findet, wurde durch Extraktion mit Aceton oder durch Wasserdampfdestillation ein Öl erhalten, das im Trübungstest an *Staphylococcus aureus* in Bouillonröhrchen eine Wachstumshemmung bis zu einer Verdünnung von 1:200000 bewirkte. Durch Chromatographie konnten die Extrakte gereinigt werden. — Von Semmler wurde 1906 das sog. Carlineaoxyd aus dem Silberdistelwurzelöl isoliert, das die Konstitution eines Furylbenzylacetylens



besitzt. Synthetisch nach Pfau, Pictet, Platner und Susz^{e)} hergestelltes Carlineaoxyd zeigte eine wachstumshemmende Wirkung bis zu einer Verdünnung von 1:100000. Demnach ist es als einer der hemmenden Faktoren der Silberdistelwurzel anzusehen. Ob außer ihm noch weitere antibiotisch wirksame Substanzen in der Wurzel vorkommen, läßt sich noch nicht sagen — Furyläthylen zeigte keine wachstumshemmende Wirkung, während Furylacetylen mit 1:500, also nur sehr schwach wirksam ist.

Aussprache:

W. Awe, Braunschweig: Wurde die Wirksamkeit des Benzylacetylens geprüft? Vortr.: Bisher noch nicht.

S. BECKMANN, Stuttgart-Hohenheim: *Über die Alkalioide des Sumpfschachtelhalses (Equisetum palustre)*.

Als Hauptalkaloid wurde sowohl von Karrer, als auch von Wöhrl und Vortr. eine bisher unbekannte recht starke zweisäurige Base, das Equisetin (oder Palustrin), C₁₇H₂₈O₄N₃, erkannt, die bei Versuchstieren Krämpfe und Tod durch Atemlähmung bewirkt. Daneben wurde von uns eine zweite,

^{a)} Vgl. diese Ztschr. 62, 369 [1950].

^{b)} Vgl. diese Ztschr. 62, 197 [1950].

^{c)} Z. Krebsforschg. 56, 303 [1949].

^{d)} Vgl. diese Ztschr. 62, 299 [1950].

^{e)} Helv. chim. acta 18, 943 [1935].

sehr schwache, in Wasser schwerlösliche Base in sehr geringer Menge isoliert, das Equisetonin, dessen Hydrochlorid die wahrscheinliche Formel $C_{11}H_{21}O_4N \cdot HCl$ hat, sowie neuerdings noch eine dritte, leicht wasserlösliche, hochschmelzende Base „C“. Ein Trennungsverfahren für die 3 Alkaloide auf Grund ihrer verschiedenen Basizität und der Löslichkeitsunterschiede ihrer Salze konnte ausgearbeitet werden. Ferner haben wir Aconitsäure, Palmitinsäure und einige bisher noch nicht näher identifizierte Stoffe aus dem „Duwock“ isoliert. Karrer und Mitarb. haben als weiteres Alkaloid Nicotin, sowie Thymin und Dimethylsulfon nachgewiesen^{13).}

Aussprache:

H.-W. Voigtländer, Darmstadt: 1) Liegen Anzeichen für strukturelle Verwandtschaftsbeziehungen zu den Lycopodiumalkaloiden vor? 2) Enthält Equisetonin eine Methoxyl-Gruppe? Vortr.: 1) Die Summenformeln einiger der zahlreichen Lycopodiumalkaliole haben eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Equisetumalkaloide; eine strukturelle Verwandtschaft ist bisher nicht nachgewiesen. 2) Eine Methoxyl-Bestimmung konnte wegen der geringen Menge noch nicht ausgeführt werden. K. Nehring, Rostock: Durch Heißvergärung soll duwockhaltiges Gras seine schädigende Wirkung verlieren. Es wird gefragt, ob dadurch der Gehalt an Equisetin oder den anderen Inhaltsstoffen beeinflußt wird. Vortr.: Die bisherigen Versuche gestatten keine eindeutige Entscheidung. Burschkes, Frankfurt/Main: Glaubt nicht an toxische Wirkung der Kieselsäure in den Sumpfschachtelhalmen. Kolloide wie auch feste Kieselsäure wurde in großen Dosen (p. o. u. subcutan) verabreicht, ohne daß sich toxische Erscheinungen zeigten. K. Keller, Mainkur: Equisetin-hydrochlorid ist kristallwasserhaltig. Bei Umkrystallisation z. B. aus Isopropylalkohol können Isopropylalkohol-haltige kryst. Addukte entstehen. Wird dabei das Kristallwasser verdrängt? Vortr.: Nicht restlos untersucht, scheint nicht verdrängt zu werden.

K. BRAND, Marburg-L.: Über Arylamide der l(+)-Milchsäure und deren therapeutische Wirkung (mit R. Priesner).

Das heute nur noch wenig als Antipyreticum und Antineuralgicum angewandte Lactophenin ist der 4-d,L-Lactylamino-phenol-äthyläther oder das d,L-Milchsäure-p-phenetidid. Um festzustellen, ob d- und l-Milchsäure-p-phenetidid gleiche oder aber verschiedene therapeutische Wirkung besitzen, wurde aus p-Phenetidin und l(-)-Milchsäure das l(-)-Lactophenin bereitet. Im Anschluß hieran wurden auch noch eine Reihe anderer l(-)-Arylamide sowie auch l(-)-milchsäure Arylammmoniumsalze dargestellt. d,L-Lactophenin bildet farblose, durchscheinende Krystallnadelchen (Fp. 117–118°). Das l(-)-Lactophenin bildet nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser lange-farblose Krystallnadeln (Fp 106,5°). Die pharmakologische Prüfung ergab, daß die toxische Wirkung von d,L- und von l(-)-Lactophenin gleich, die antifebrine Wirkung des letzteren aber doppelt so groß ist wie die des ersten. Da die antipyretische Wirkung von Phenetyl-Verbindungen im wesentlichen durch 4-Aminophenol verursacht wird und l(+)-Milchsäure im Organismus schneller abgebaut wird als d(-)-Milchsäure, ist die stärkere antifebrine Wirkung von l(-)-Lactophenin erklärlich.

A. TREIBS, München: Über einen neuen Blutfarbstoff.

Die Hämoglobine der verschiedenen Tiere zeigen Unterschiede in der Krystallisation und im Bindungsvermögen für Sauerstoff. Größer sind die Abweichungen des Erythrocytins, des respiratorischen Farbstoffes einer Reihe von Invertebraten von Hämoglobin, von dem es daher auch schon durch den Namen unterschieden wird. O₂-Erythrocytin zeigt eine geringe spektroskopische Abweichung der Absorptionsbanden, die um etwa 10–20 Å kurzwelliger sind als die des O₂-Hämoglobins. Der Sauerstoff wird fester gebunden, Kohlenoxyd dagegen weniger fest als im Hämoglobin.

Zusammen mit H. Mendheim wurde nun in der Coelomflüssigkeit des Spulwurms *Ascaris lumbricoides* ein neuer Blutfarbstoff, den wir Ascaricruorin nennen, aufgefunden, der durch ganz besonders große Affinität zum Sauerstoff ausgezeichnet ist. Dieser Farbstoff war bisher für Hämoglobin gehalten worden. Die Absorptionsbanden des O₂-Ascaricruorins sind etwa 20 Å langwelliger als die des O₂-Hämoglobins, ebenso die der CO-Verbindungen. Die Affinität für Sauerstoff ist sehr viel größer als für CO, was bisher noch bei keinem Blutfarbstoff beobachtet wurde. Es handelt sich offenbar um eine Anpassung an den extremen Lebensraum von *Ascaris*, der im Dünndarm von Mensch und Schwein lebt und in diesem fast sauerstoff-freien Milieu Gärungsstoffwechsel aufweist.

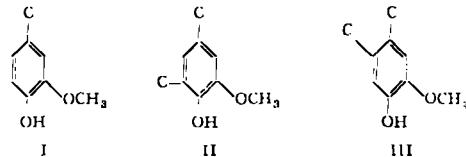
Aussprache:

K. Keller, Frankfurt/Main: Daß Ascaricruorin viel schwerer CO aufnimmt bzw. der CO-Blutfarbstoff sehr leicht durch O₂-Aufnahme CO abgibt, verleiht zur Frage, ob die Ascaricruorin enthaltenden Lebewesen viel weniger leicht durch CO vergiftbar sind als höhere Tiere? Vortr.: bejaht diese Vermutung. K. Keller, Frankfurt/Main: Wie verhält sich der z. B. in Oktopoden enthaltene – bekanntlich an Stelle des Fe Cu als Zentralion enthaltende – Blutfarbstoff in dieser Beziehung? Vortr.: Es besteht keine Anologie. K. Burschkes, Frankfurt/Main: Nach einer Patentschrift von Mack, Illertissen, werden Ascariden durch Papain restlos verdaut, sowohl *in vitro* wie *in vivo*. Läßt sich da nicht eine Methode finden, den Blutfarbstoff relativ einfach zu isolieren? Vortr.: Das ist kaum anzunehmen. K. Zeile, Illertissen: Hinweise auf die Analogie zwischen sauerstoffübertragendem Ferment und Ascaricruorin, insbes. unter Berücksichtigung des lipophilen Verhaltens. Vortr.: Die Analogie besteht. Die Versuche erbrachten den Nachweis, daß der Sauerstoff wie bei Hämoglobin molekular gebunden ist. W. Lautsch, Berlin-Dahlem: Die Nichtausschüttbarkeit der Farbstoffkomponente des Ascaricruorins aus ätherischer Lösung mit Salzsäure deutet auf eine Hydrophobierung der Molekel, vielleicht durch Phytol, welches bisher unter den Blutfarbstoffen noch nicht angetroffen wurde, hin.

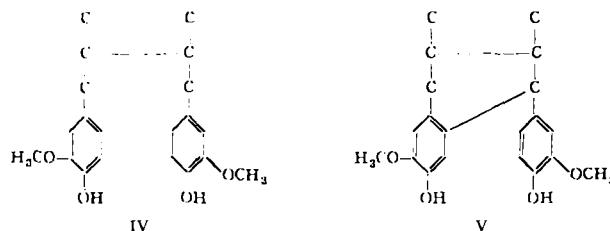
H. RICHTZENHAIN, Stockholm: Über den oxydativen Abbau von Lignin.

Beim Kaliumpermanganat-Abbau von methylierten Ligninpräparaten (Fichtenholz, Salzsäurelignin, Alkohollignin, Ligninsulfosäure, Schweißlignin) wurden entgegen Literaturangaben in allen Fällen die

phenolischen Gruppen I und II durch Isolierung von Veratrumsäure und Isohemipinsäure nachgewiesen. Die Gruppierung III, aus welcher beim



Abbau Metahemipinsäure entsteht, ist nur dann vorhanden, wenn das Lignin aus dem Holz durch Einwirkung von Säure isoliert wird (Salzsäurelignin, Alkohollignin, Ligninsulfosäure). Dies könnte u. a. so gedeutet werden, daß das native Lignin Lignan-Gruppierungen IV enthält, welche mit Säure die in der Lignan-Reihe bekannte Umlagerung zu der Gruppierung V erleiden.



Die Isolierung der Isohemipinsäure aus methyliertem Salzsäurelignin und bes. aus methyliertem Holz wirft neues Licht auf die Reaktionen des Lignins. Um das Auftreten von Isohemipinsäure bei der Oxydation von methyliertem Ligninsulfosäure, methyliertem Alkohol- und Essigsäurelignin zu erklären, war bisher notwendig anzunehmen, daß bei Sulfatierung, Alkoholyse und Acetolyse auch Aufspaltung von cyclischen Phenoläther-Bindungen stattfindet. Nachdem nun erwiesen ist, daß die Isohemipinsäure liefernde Anordnung bereits vorgebildet ist, muß mindestens für die Sulfatierung die Annahme von Ringspaltungen in nennenswertem Umfang aufgegeben werden.

Aussprache:

F. Schütz, Lülsdorf: Die vom Vortr. erwähnten Lignane sollten beim pyrogenen Abbau zu Naphthalin bzw. seinen Derivaten führen. Hat man unter den Produkten der Pyrolyse bis jetzt nach Naphthalinkörpern gesucht? Vortr. antwortet, daß ihm über Versuche, aus pyrogenen Lignin-abbauprodukten Phenylnaphthalin-Derivate zu isolieren, nichts bekannt sei.

W. STUMPF, Heidelberg: Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Ligninchemie.

K. Freudenberg stellte die Hypothese auf, daß sich das Lignin der Coniferen durch Polymerisation eines Dehydrierungsproduktes des Coniferylalkohols bildet. In Modellversuchen konnten K. Freudenberg und Mitarb. beweisen, daß dies richtig ist. So entsteht aus Coniferylalkohol in Gegenwart von Phenol-dehydrasen aus Pilzen durch Einwirkung von Sauerstoff ein Dehydrierungspolymerat (DHP), das sehr große Ähnlichkeit mit dem Cuproxam-Fichtenlignin Freudenbergs hat. Unterschiede bestehen nur in den Löslichkeitseigenschaften^{14).}

Vortr. konnte zeigen, daß sich ein unverändertes Lignin mit den gleichen Löslichkeitseigenschaften des DHP und Aceton-lignins mit geeigneten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur in besserer Ausbeute isolieren läßt. Es ist ein weißliches Pulver, das bisher in 14 % Ausbeute des Holzes erhalten werden kann. Das sind etwa 52% des Gesamtligins im Fichtenholz. Der Methoxyl-Gehalt der einzelnen Fraktionen liegt bei 15 %. Außer den analytischen Daten und den Löslichkeitseigenschaften stimmen auch die UV- und UR-Spektren so gut mit denjenigen von Acetonlignin und DHP überein, daß das neue lösliche Lignin als unverändertes natives Lignin zu betrachten ist.

Aussprache:

H. Richtzenhain, Stockholm: Ist das Ultrarotspektrum des durch Säurewirkung erhaltenen polymeren Koniferylalkohols untersucht worden? Vortr.: Nein, da bereits das UV-Spektrum erheblich von dem des Lignins abweicht. O. Hoffmann-Ostenhof, Wien: Ist bei der enzymatischen Oxydation des Koniferylalkohols zu DHP auch die Oxydation bzw. Dehydrierung an der Seitenkette enzymatisch erfolgt? M. W. ist die Phenoloxydase aus Pilzen streng spezifisch für Oxydationen im Benzolkern? Vortr.: Die Dehydrierung setzt am Phenol-hydroxyl ein und greift auf die Seitenkette über. Es entstehen verschiedene Biradikale oder Chinonmethide, die polymerisieren.

D. PETERS, Hamburg: Eine Zerschäumungsapparatur zur Reihenuntersuchung schaumfähiger, proteinhaltiger Substrate.

Fußend auf widersprechenden Untersuchungen anderer Autoren über die Potenzierung von Virus bzw. Bakteriophagen an der Grenzfläche „flüssig-gasförmig“ wurden systematische Versuche über das Schaumvermögen von Eiweißkörpern unter verschiedenartigen Bedingungen wie Alter, pH, Ionenstärke, Proteinkonzentration und Temperatur durchgeführt. Da die bisher üblichen Methoden zur Messung des statischen bzw. dynamischen Schaumvermögens hierzu nicht ausreichten, wurde eine eichfähige, analytische, als Thermostat ausgebildete Zerschäumungsapparatur mit photographischer Auswertung für die gleichzeitige Bestimmung von 30 Ansätzen entwickelt, die reproduzierbare Ergebnisse liefert. Mit ihr ließen sich zunächst pH-abhängige Schaumcharakteristiken von Modellsubstanzen wie langketigen Aminen, Säuren und Amino-säuren gewinnen. Die Übertragung dieser Technik auf Proteine ermöglichte Einblicke in den Reinheitsgrad bzw. die Zusammensetzung proteinhaltiger Substrate wie Gelatine, Casein, Hämocyanin, Seren

¹⁴⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 61, 325 [1949].

verschiedener Vorgeschichte und deren Fraktionen. Innerhalb des Stabilitätsbereiches der Eiweißkörper lag das Schaummaximum in der Regel beim isoelektrischen Punkt, der allerdings in Abhängigkeit von der Ionenstärke in gewissen Grenzen variabel ist. Die Methode läßt sehr hohe und außerordentlich niedrige Proteinkonzentrationen zu und ist in weiten Temperaturbereichen anwendbar.

Aussprache:

Kaufmann, Klei: Ist die Festigkeit der Schäume gemessen worden? **Vortr.:** Bislang nicht. **C. Enders, München:** Hinweis auf die im Brauwesen bekannte Apparatur, mit der zwischen Schaumfähigkeit und Schaumhaltigkeit unterschieden werden kann. **H. E. Schultze, Marbach:** Regt an, den Fettsäuregehalt der untersuchten Albumin-Präparate zu berücksichtigen und gegebenenfalls Zerschäumungsanalysen im Gemischen von reinstem Serumalbumin (mit Mol Stearinäure) und abgestuften Mengen höherer Fettsäuren durchzuführen. **Graßmann, Regensburg:** Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß geringfügige oberflächenaktive Verunreinigungen wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse haben. **Vortr.:** Der Einwand ist für ungereinigte Proteine sehr berechtigt. Die Identität von Lage des Schaummaximums und isoelektrischem Punkt spricht für die angeführten Beispiele allerdings dagegen; gleichfalls die Ergebnisse der Gorferschen Spreitungsversuche. Sollte sich herausstellen, daß das Schaumvermögen im isoelektrischen Bereich — etwa als Summationseffekt — dennoch auf solche Verunreinigungen zurückzuführen ist, so böte die Methode eine ausgezeichnete Handhabe, sehr weitgehende Aussagen über den Reinheitsgrad der löslichen Proteine zu machen.

O. HOFFMANN-OSTENHOF, Wien: Übertragende Fermente ihre Nomenklatur und Systematik¹⁵⁾.

Es wird eine rationelle Nomenklatur für die übertragenden Enzyme vorgeschlagen. Enzyme, welche Wasserstoff oder Elektronen direkt auf molekularen Sauerstoff übertragen, sollen wie bisher als Oxydassen bezeichnet werden, Elektronenübertragende Fermente Elektronentransportasen genannt werden. In allen anderen Fällen von übertragenden Enzymen sollen diese dadurch im Namen gekennzeichnet werden, daß das Präfix *trans*- vor die Bezeichnung der durch das Enzym übertragenen Atomgruppierung gestellt wird: Transhydrogenasen, Transphosphatasen, Transaminasen usw. Um die Substratspezifität der einzelnen Fermente zu charakterisieren, wird vorgeschlagen, den Namen der Enzymklasse die beiden Substrate in der Reihenfolge Donator-Akzeptor voranzustellen. Die vorgeschlagene Nomenklatur hat zwar in manchen Fällen den Nachteil, daß die so gebildeten Namen länger sind als die bisher gebräuchlichen Bezeichnungen und Trivialnamen, bietet aber die Möglichkeit, jedes Enzym dieser Hauptklasse, soweit die Substratspezifität genügend bekannt ist, unmißverständlich zu klassifizieren und zu benennen.

E. HAYEK, Innsbruck: Sulfate von Elementen hoher Wertigkeitsstufe.

Die Existenz alleinstehender Atomionen in Krystallgittern, wie auch solcher in Lösung frei beweglicher Teilchen findet im allgem. mit der Ladung + 4 eine obere Grenze. Ein W⁺-Ion würde z. B. mit Wasser sofort WO₃ ergeben oder mit Halogeniden fester und flüssiger Verbindungen Komplex-Ionen oder Molekülen bilden. Stabil können hochgeladene Atome am ehesten gegen abgeschlossene Komplexe sein. Es wurden durch Umsetzen von Chloriden mit Schwefeltrioxyd in nicht wäßrigem Lösungsmittel bisher unbekannte neutrale Sulfate von Ti⁴⁺, Sn⁴⁺ und Ta⁵⁺ hergestellt. Letzteres ist das höchstwertige, isolierte Atomion. Ferner wurden Oxy-sulfate wie V₂O(SO₄)₄ und WO(SO₄)₂ gewonnen. Weitere Darstellungsmethoden, insbes. aus Chloriden mit Nitrosylverbindungen werden diskutiert.

Aussprache:

G. Brauer, Freiburg i. Br.: Es wäre zu diskutieren, ob außer den vom Vortr. berücksichtigten Anionen auch andere besonders stabile Anionen, z. B. Silication als Partner der hochwertigen Kationen in Betracht kommen. **Vortr.:** Grundsätzlich ja, wenn die Nitrosyl-Verbindungen, welche mit den Metallchloriden flüchtiges NOCl und Metallsalz geben, nicht zugänglich sind, könnte man Alkyester umzusetzen versuchen. — Ist Tantal (V)-sulfat elektrisch leitfähig? **Vortr.:** Leitfähigkeit im festen Zustand ist wegen des Salzcharakters nicht zu erwarten, eine Schmelze ist wegen Abspaltung von SO₄ nicht herstellbar. Ein Lösungsmittel für die Verbindungsklasse wurde bisher nicht gefunden. **R. Klement, München:** schlägt vor, als stabiles Anion Fluorsulfonat zu verwenden.

R. JUZA, Heidelberg: Über Lithiumamid und -imid.

LiNH₂ wurde aus Lithiummetall und flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur oder mit gasförmigem Ammoniak bei 400° hergestellt. Das Li₂NH wurde durch thermische Zersetzung des Amides erhalten. Diese Reaktion ist mit 23,2 kcal endotherm, sie wurde tensimetrisch bei 300° untersucht. Nach dem tensimetrischen Befund wird dem Amid Ammoniak zunächst einphasig entzogen. Nach etwa 20 proz. Abbau schließt sich ein Zweiphasengebiet mit Lithiumimid als zweiter Phase an. Das Imid krystallisiert im CaF₂-Gitter ($a = 5,057$, $d_p = 1,47$, $d_r = 1,48$) es ist somit auch dem Li₂O isomorph und ein Beispiel für die Beziehungen zwischen Imiden und Oxyden. Von Lithiumamid wurden Drehkrystall- und Goniometrieraufnahmen durchgeführt. Es krystallisiert tetragonal ($a = 5,018$, $c = 10,23$, $d_p = 1,18$, $d_r = 1,17$). Die Struktur kann als Überstruktur des Zinkblendegeitters aufgefaßt werden, in der sich, bedingt durch das Dipolmoment des NH₂-Ions, eine geringe Schichtenbildung bemerkbar macht. Es wurde ferner festgestellt, daß LiSH dem LiNH₂ isomorph ist.

Aussprache:

E. Kordes, Jena: Gibt LiSH bei höheren Temperaturen vielleicht eine polymorphe Umwandlung unter Bildung einer Steinsalz- oder ähnlichen Struktur analog zu anderen Alkalihydrogensulfiden? **Vortr.:** Röntgenuntersuchungen, auch der Metallamide, sind beabsichtigt, aber noch nicht durchgeführt.

¹⁵⁾ Erscheint ausführlich in Enzymologia [den Haag].

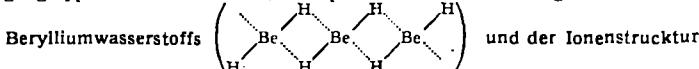
E. WIBERG, München: Zur Kenntnis eines Magnesiumwasserstoffs (MgH_2)_x. (E. Wiberg, R. Bauer u. P. Buchheit).

MgH₂ ist durch Erhitzen von reinem Magnesiumdiäthyl auf 175° gewinnbar, wobei die Hauptmenge der metallorganischen Verbindung gemäß $Mg(C_2H_5)_2 \rightarrow MgH_2 + 2C_2H_4$ unter Abspaltung von Äthylen in reinen Magnesiumwasserstoff — eine weiße, nichtflüchtige, ätherunlösliche und wahrscheinlich hochpolymere Substanz — übergeht, während der Rest gemäß $Mg(C_2H_5)_2 \rightarrow MgC_2H_4 + C_2H_5$ unter Äthan-Bildung eine sublimierbare, kristalline und gleichfalls ätherunlösliche, farblose Substanz der Bruttozusammensetzung MgC_2H_4 unbekannter Molekulargewichtes ergibt. Bemerkenswert ist die thermische Beständigkeit des MgH₂, der erst bei 280–300° unter H₂-Entwicklung und Abscheidung eines Magnesium-Spiegels zerfällt. Mit einer ätherischen Lösung von Aluminiumchlorid setzt er sich — im Überschuß — unter Bildung einer ätherischen Lösung von $Mg(AlH_4)_2$ um, während bei Anwendung eines Aluminiumchlorid-Überschusses Aluminiumwasserstoff gebildet zu werden scheint. Aceton wird von der $Mg(AlH_4)_2$ -Lösung zu Isopropylalkohol hydriert.

An der Luft ist MgH₂ nicht selbstentzündlich, mit Wasser reagiert er heftig unter Wasserstoff-Entwicklung, wobei gelegentlich Entzündung des Wasserstoffs eintritt.

Aussprache:

H. Gradinger, Freiburg i. Br.: Konnte MgH₂ lösungsmittelfrei fest gewonnen werden, oder bildet es wie das $(AlH_4)_x$ eine Lösungsmittel-Anlagerungsverbindung? **Vortr.:** MgH₂ kann völlig ätherfrei gewonnen werden, da es nicht in Äther löslich ist. Auch mit Dioxan bildet es keine Anlagerungsverbindung. **E. Kordes, Jena:** Empfiehlt vom MgH₂ auch die Lichtbrechung zu bestimmen. Die Molefraktion gibt mitunter die Möglichkeit zur Entscheidung, ob noch ionogene Bindung vorliegt. **Vortr.:** Nach unserem bisherigen Eindruck stellt der Magnesiumwasserstoff einen Übergangstypus zwischen der homöopolaren Brückbindungsstruktur des



des Calciumhydrids (CaH_2) dar. **E. Klein, Göttingen:** Die Untersuchungen über die thermische Zersetzung des $Be(C_2H_5)_2$ im chem. Institut Göttingen ergaben: Bei 130° entstehen neben großen Mengen C_2H_4 nur geringe Mengen C_2H_5 und C_2H_6 , trotzdem entsteht eine beträchtliche Menge Be-H-Bindungen. Diese Ausbildung von Be-H-Bindung kann, wie sich quantitativ verfolgen läßt, mit dem Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe erklärt werden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. **Vortr.:** Die thermische Zersetzung des Berylliumdiäthyls scheint komplizierter zu verlaufen als die Pyrolyse des Magnesiumdiäthyls, wie die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zeigt, die beim Magnesiumdiäthyl nicht beobachtet wurden. Die Athanabspaltung aus Magnesiumdiäthyl erfolgt — in Analogie zur Zersetzung des Natriumäthyls (*Carothers und Coffmann*) — bevorzugt bei tieferer, die Äthylen-Abspaltung bevorzugt bei höherer Temperatur. Möglicherweise enthält auch die von *Goubeau und Rodewald* (1949) als $H-Be-C_2H_4-Be-H$ beschriebene Verbindung analog den Verhältnissen bei der Zersetzung des Magnesiumdiäthyls BeH_2 und BeC_2H_4 . Ebenso ist wahrscheinlich die ungenügende 60 proz. Reinheit des in Göttingen (1950) aus Magnesiumdiäthyl erhaltenen Magnesiumwasserstoffs auf mangelnde Trennung der beiden Reaktionsprodukte MgH_2 und MgC_2H_4 zurückzuführen, zumal nach unseren Beobachtungen die anfangs noch abtrennbare Verbindung MgC_2H_4 bei weiterem Erhitzen schwer- bis nichtflüchtig wird, also offenbar stärkere Polymerisation erleidet. Das von *Jolibois* (1912) durch Pyrolyse von C_2H_4MgJ gehaltene Produkt dürfte ein Gemisch von MgH_2 , MgJ_2 und $HMgJ$ gewesen sein.

R. WICKBOLD, Marl: Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse.

Austauschersäulen ermöglichen den quantitativen Austausch von Metallkationen aus Salzlösungen gegen Wasserstoff-Ionen.

Um die Kationen quantitativ zu eluieren, ist es nützlich, im Gegenstrom zu arbeiten. Es wird eine Apparatur beschrieben, bei der das Eluieren im Gegenstrom durch einfaches Kippen der Säule vor dem Lösegang bewerkstelligt wird. Die stark unterschiedliche Affinität der Kationen zum Austauscherharz wird durch relative Zahlen belegt.

Die in der Reihe der Alkalimetalle beobachtete Erhöhung der Affinität mit steigendem Atomgewicht führt dazu, durch Eluieren gemischter Alkalibiegungen mit sehr verdünnter Salzsäure Trennungen der einzelnen Komponenten zu versuchen. Der Trenneffekt von Säulen wird durch die Leitfähigkeitsänderung registriert, die sich ergibt, wenn im Eluat zunehmend Wasserstoff-Ionen durch Alkali-Ionen ersetzt werden. Es wird die Maßanordnung erläutert und eine Reihe von Diagrammen gezeigt, die die quantitativen Trennungen Lithium-Natrium, Natrium-Kalium und Lithium-Natrium-Kalium zeigen. Abschließend wird auf die Trennung des Cadmiums von Zink eingegangen, die auf der Bildung von Chlorkomplexen des Cd beruht.

Aussprache:

C. Mahr, Marburg: Läßt sich der Zeitbedarf der Trennung herabsetzen, etwa durch Temp.-Erhöhung? **Vortr.:** Da autom. Registrierung angewendet wird, läuft die Trennung über Nacht. **G. Heinrich, Essen:** Fragt nach der Möglichkeit der gleichzeitigen Trennung des Na^+ , H^+ und NH_4^+ unter den Bedingungen der Elution. — Wurde grundsätzlich bejaht. **Harald Schäfer, Stuttgart:** Es wäre wünschenswert, bei der Behandlung der Trenneffekte von den Verteilungskoeffizienten auszugehen. **B. Reuter, Berlin-Zehlendorf:** Besteht die Möglichkeit, durch Ausplanimetrieren der Elutionskurven unmittelbar auf die Menge der eluierten Ionen zu schließen? **Vortr.:** Ja, es besteht Proportionalität zwischen den Milliäquivalenten Alkali und den von den Kurvenmaxima und der Abszisse eingeschlossenen Flächen.

J. FISCHER, Frankfurt/M.: Die azidimetrische Bestimmung der Phosphorsäure.

Vortr. gibt die Genauigkeit der verschiedenen Phosphorsäurebestimmungs-Verfahren an. Bei Verwendung der elektrischen Indikation, Auswahl der günstigsten Arbeitsbedingungen und Ausschaltung verschiedener Störungen, die im einzelnen diskutiert werden, ist eine wesentliche Genauigkeitssteigerung der azidimetrischen Titration möglich.

Die Bestimmung von Metallphosphaten unter Verwendung von Fällungsreagenzien, Komplexbildnern oder Austauschern sowie Genauigkeit, Schnelligkeit und Grenzen des Verfahrens werden geschildert.

O. GLEMSEER, Aachen: Über die Eigenschaften von Molybdänoxyden (zus. mit Fr. Dr. G. Lutz).

Aus Molybdänmetall und MoO_3 werden im Bereich der Zusammensetzung $\text{MoO}_{0.10}$ bis $\text{MoO}_{2.87}$ Oxydgemische hergestellt und durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen zur Reaktion gebracht.

Beim Erhitzen auf 580° werden folgende Phasen ermittelt: α -Phase MoO_3 , γ -Phase Mo_4O_{11} und δ -Phase MoO_2 . Erhitzt man zwischen 600 und 650° , so tritt als neue Phase die β -Phase Mo_8O_{23} auf; erhitzt man Gemische derselben Zusammensetzung zwischen 650 und 700° , so resultiert ferner die β' -Phase Mo_8O_{23} , womit die Ergebnisse von Magneli bestätigt werden. Eine weitere Phase, vermutlich eine polymorphe Modifikation von Mo_4O_{11} , tritt selten auf.

Es wird über röntgenographische Untersuchungen, Messungen des spez. Widerstands und mikroskop. Beobachtungen berichtet. Die chemischen Eigenschaften und der Wert des spez. Widerstands ergeben eine starke Verwandtschaft von Mo_8O_{23} zu MoO_3 ; erstere hat wie MoO_3 einen hohen elektr. Widerstand und zeigt auch im chem. Charakter ähnliches Verhalten. Ebenso verwandt sind Mo_8O_{23} und Mo_4O_{11} , die mehr metallischen Charakter haben (Halbleiter).

Gründlich bis hellblau gefärbte Sublimate von MoO_3 enthalten Mo_8O_{23} in kolloider Dispersion, wie aus elektronenmikroskop. Aufnahmen hervorgeht. Mo_8O_{23} entsteht nie rein, es zersetzt sich bereits bei der Darstellungstemperatur. Ein Verfahren zur Reindarstellung von Mo_8O_{23} wird angeführt. Mo_8O_{23} wandelt sich bei 650° in Mo_4O_{11} um; Mo_8O_{23} sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Im Vakuum beginnt Mo_4O_{11} bei 650° sich in MoO_2 und MoO_3 zu zersetzen. Oberhalb 850° zersetzen sich alle Oxyde in MoO_2 und MoO_3 . MoO_2 sublimiert bei 80° h Erhitzen auf 1100° zu 4,3%.

H. BODE, Hamburg: Über einige neue fluoraktive Stoffe.

Bei der Einwirkung von elementarem Fluor auf Alkalihalogenide sind Stoffe gefaßt worden, die speziell beim Kalium und Rubidium die stoichiometrische Formel MeF_2 aufweisen. Sie enthalten Fluor in aktiver Form. Ihre Struktur wird diskutiert unter der Annahme, daß es sich um Polyhalogenide oder Verbindungen mit mehrwertigem Alkalimetall handelt.

Aussprache:

E. Wiberg, München: Die Formulierung der Körper MeF_2 als Verbindungen $\text{MeI}[\text{Me}^{II}\text{F}_2]$ mit dreiwertigem Alkalimetall erscheint mir sehr bedenklich. Genau so wie die Alkalimetallverbindungen des Typus MeJ_3 oder MeO_3 , dierin formal als Verbindungen drei- bzw. vierwertiger Alkalimetalle erscheinen, in Wirklichkeit Polyhalogenide (Peroxyde) einwertiger Alkalimetalle sind und die anomale Zusammensetzung durch einen besonderen Bindungszustand des Halogens (Sauerstoff) bedingt wird, muß man auch in diesem Falle die Formulierung der aufgefundenen Verbindungen als Poly- oder Perfluoride mit Alkalimetallen normaler, dagegen Fluorgruppierungen anomaler Wertigkeit als mindestens gleichberechtigte Alternative in Betracht ziehen. Umsomehr als die starke fluorierende Wirkung der Körper gegen das ausschließliche Vorhandensein koordinativ gebundener Fluor-Ionen spricht und die Farblosigkeit der Verbindungen die gleichzeitige Anwesenheit ein- und dreiwertiger Alkalimetallatome unwahrscheinlich macht. **W. Hieber, München:** Die vom Vortr. den beschriebenen fluoraktiven und farblosen (!) Alkalimetallverbindungen erteilten Strukturen mit bis zu 5-wertigen Alkalimetallatomen erscheinen durch die mitgeteilten Beobachtungen an Debye-Diagrammen doch noch keineswegs gesichert. Es könnte sich sehr wohl um Perfluoride der Art K^+F_2^- handeln, welche den Peroxyden, wie K^+O_2^- entsprechen. Derartige Perfluoride sind nicht etwa als Polyhalogenide aufzufassen, ebensoviel wie die Peroxyde den Polysulfiden zuzuordnen sind. Damit ist das Argument in der Reihe J-Br-Cl abnehmenden Neigung zur Bildung von Polyhalogeniden entkräftet. Da bekanntlich alle bisher postulierten Verbindungen der Edelgase einer genaueren Nachprüfung nicht standhielten, ist der „Einbruch“ in die Edelgas-Elektronenschale von Alkalimetallionen doch nur dann akzeptierbar, wenn ein mehrfach gesichertes experimentelles Tat-sachenmaterial vorliegt. **R. Klement, München:** Es ist nicht zwingend notwendig, auf Grund der Isomorphiebeziehung fünfwertiges Rubidium anzunehmen. Vielleicht enthält der Mischkristall Leerstellen zum Wertigkeitsausgleich bei dem Vorhandensein von nichteigenwertigem Rubidium. **Vortr.:** Es wird versucht, durch eine vollständige Aufklärung der Struktur, die Frage nach dem Vorhandensein gewisser Baugruppen zu klären. **K. Erber, Jena:** Wurden magnetische Messungen durchgeführt, die Hinweise auf die Wertigkeit des Alkalimetalls geben könnten? **Vortr.:** Magnetische Messungen sind vorgesehen, doch reichten die bisher dargestellten Mengen noch nicht dafür aus. Für zweiwertiges Rubidium im RbF_2 könnte Paramagnetismus erwartet werden; bei Annahme von ein- und dreiwertigem Rubidium im $\text{Rb}^1[\text{Rb}^{II}\text{F}_2]$ würde wohl Diamagnetismus zu erwarten sein, was zu keiner Klärung führen dürfte. **E. Kordes, Jena:** Zur Klärung der Struktur der neuen Verbindung wäre es besonders wertvoll, wenn es gelänge, Mischkristalle z. B. mit $\text{K}(\text{BrF}_4)$ oder ähnlichen Verbindungen herzustellen. **Vortr.:** Es ist bisher noch nicht geglückt, geeignete Verbindungen ausfindig zu machen, da die Substanzen sehr reaktionsfähig sind.

H.-G. FRANCK, Duisburg-Meiderich: Die neuesten Methoden zur Aufklärung der Zusammensetzung des Steinkohlenteers^{15a}.

Mit hochwirksamen Spezialkolonnen wurden bei besonders interessierenden Fraktionen des Steinkohlenteers die Grenzen festgestellt, die der destillativen Aufarbeitung gesetzt sind. Naphthalin kann von Thionaphthen, seinem mengenmäßig wichtigsten Begleiter, durch Destillation getrennt werden. Außer Thionaphthen wurden zwei bisher unbekannte, destillativ nicht abtrennbare Naphthalin-Begleiter gefunden: p-Tolunitril und Phenyl-äthyl-keton. In einer Naphthalin-Vorlauf-Fraktion gelang die Identifizierung von m-Tolunitril. Nitrile finden sich – wenn auch meist nur in geringer Menge – in fast allen Fraktionen des Steinkohlenteers. In der Chrysen-Fraktion wurden Nitrile des 2,3-Benzofluorens nachgewiesen. In einer Chinolin-Fraktion wurde das erste sek. Amin im Steinkohlenteer, das 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin, gefunden. Fraktionen, deren Untersuchung ergeben hatte, daß ihre Inhaltsstoffe durch Destillation nicht voneinander getrennt werden können, wurden azeotrop zerlegt. Es gelang ein bemerkenswert einfaches Verfahren zur Gewinnung von Indol, Diphenyl und Cumaron durch azeotrope

^{15a)} Demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

Destillation zu entwickeln. Die zur azeotropen Trennung geeigneten Schlepper erwiesen sich auch brauchbar als Lösungsmittel für die Selektivextraktion und ermöglichen die Ausarbeitung eines äußerst praktischen Verfahrens zur Darstellung von Indol und Diphenyl durch Selektivextraktion. Die Tiefkühlung in Verbindung mit Ätzkalischmelze, partielle Sulfurierung und auswählende Oxydation ermöglichte in einer Anthracen-Nachlauf-Fraktion die Identifizierung des im Steinkohlenteer schon lange gesuchten α -Methylanthracens, nachdem kürzlich ebenfalls durch Tiefkühlung als Begleiter des m- und p-Kresols 2,6-Dimethylphenol und o-Aethylphenol gefunden worden waren¹⁶. Als vielseitig anwendbare chemische Verfahren zur Untersuchung und Aufarbeitung von Teerfraktionen erwiesen sich die Methoden der partiellen Chlorierung und der stufenweisen Sulfurierung. Die partielle Chlorierung erlaubt die Entfärbung und Entschwefelung von Teerkohlenwasserstoffen. Durch stufenweise Sulfurierung kann auf einfacher Weise Picen und 3,4-Benzotetraphen gewonnen, sowie Chrysen und Tetracen getrennt werden.

Aussprache:

A. W. Rick, Bad Godesberg: Inwieweit ist Pech schon durchunter sucht? **Vortr.:** Nach den bisherigen Arbeiten, die zur Isolierung von mehr als 20 über 400° siedender Verbindungen geführt haben, enthält das Steinkohlenteerpech hauptsächlich vier- und mehrkernige carbocyclische und heterocyclische Aromaten, die weder aliphatische Seitenketten noch phenolische Hydroxyl-Gruppen enthalten. **G. Ibing:** Ist Coronen in der Pechfraktion nachgewiesen worden? **Vortr.:** Ja, es wurde von H. Wieland und W. Müller (Liebigs Ann. Chem. 564, 199 [1949]) aus Steinkohlenteerpech isoliert. **B. Jaekel, Clausthal-Zellerfeld:** Ist die Molekulardestillation für die Erforschung der Pechbestandteile nicht von besonderem Nutzen? **Vortr.:** Die thermische Zersetzungsfähigkeit der Inhaltsstoffe des Steinkohlenteerpeches ist gering. Im Hinblick auf die schlechte Trennwirkung des Molekulardestillationsverfahrens erscheint seine Anwendung für die Pechuntersuchung nicht empfehlenswert. **H. Weber, Mari I. W.:** Kann das durch Destillation bzw. Anchiorierung und anschließende Destillation gereinigte Naphthalin mit nicht-schweißfesten Kontakten hydriert werden? **Vortr.:** Nein. Die Reinigung reicht hierzu noch nicht aus.

H. KOCH, Mülheim-Ruhr: Untersuchungen über den Verzweigungsgrad von Paraffinkohlenwasserstoffgemischen.

Nach einem Überblick über die wichtigsten bisher vorgeschlagenen chemischen und physikalischen Methoden zur Bestimmung der Isomeren neben den Normalparaffinen wurde über neuere eigene Untersuchungsergebnisse berichtet.

Die weiter verbesserte Feinfraktionierung der Benzin- und Dieselölbereiche von Fischer-Tropsch-Produkten bei normalem und verminderter Druck lieferte zuverlässige Unterlagen über ihren Verzweigungsgrad. Auch das Mengenverhältnis der verschiedenen methylverzweigten Isomeren konnte in einigen Fällen genau erfaßt werden, diese Werte zeigten gegenüber den von Friedel und Anderson¹⁷) massenspektrometrisch ermittelten Zahlen beträchtliche Abweichungen.

In ausgedehnten Versuchsreihen an Kobalt- und Eisenkontakte wurde die Abhängigkeit des Isogehaltes der Produkte von den Synthesebedingungen studiert, ohne daß bis jetzt ein vollständiges Bild über den Einfluß aller wesentlichen Faktoren gewonnen werden konnte. Besonders ausgeprägt war die Beeinflussung beim Kobalt-Normaldruckprodukt, wo z. B. nach Erhöhung der Synthesetemperatur von 180° auf 220° und der Raumgeschwindigkeit von 100 auf 250 eine Steigerung des Isogehaltes auf etwa das Vierfache festgestellt wurde.

Die Feinfraktionierung des hydrierten Kogasins II (Krupp-Treibstoffwerk, etwa C_{10} bis C_{18}) im Vakuum, wobei 100 l Produkt eingesetzt wurden, ergab ein Ansteigen des Verzweigungsgrades von 23% im Undecan-Bereich auf 34% beim Hexadecan. An drei aus der Paraffinoxidation stammenden, von der Fa. Imhausen und Co., Witten, zur Verfügung gestellten Fettsäureproben, die in die entsprechenden Paraffingemische überführt und dann an einer 1,25 m Vakuumdrehbandkolonne zerlegt wurden, ließ sich zeigen, daß eine weitgehende Befreiung von verzweigten Säuren bzw. eine entsprechende Anreicherung erzielt worden war.

Zur Erfassung des Verzweigungsgrades höhermolekularer fester Paraffingemische (Erdöl-, Braunkohlen- sowie Syntheseparaffine) wurden sie der selektiven Entmethylierung durch hydrierende Abbau unterworfen und die Abbauprodukte wieder durch Feinfraktionierung untersucht. Auf Grund der so gefundenen Isogehalte ließen sich mittlere Verzweigungszahlen der Ausgangsparaffine berechnen. Zum Vergleich wurde die von Leithe und Kotzschmar modifizierte Antimonpentachlorid-Methode herangezogen, nach der die Proben die gleiche Einordnung erfuhr. Allerdings lagen die Absolutwerte der Isogehalte in diesem Fall merklich höher, und auf Grund von Testbestimmungen ist anzunehmen, daß noch eine entsprechende Korrektur vorgenommen werden muß.

A. JÄGER, Geislartern (Saar): Über die quantitative Bestimmung der sauren Öle im Steinkohlenschwelte mit Hilfe der Fraktionierung.

Mit Hilfe der fraktionierten Destillation in Füllkörperkolonnen mit mindestens 45 theoretischen Böden wurden die aromatischen Oxyverbindungen des Schwelteers zerlegt und 75 Substanzen isoliert im Siedebereich von 180 – 320° C. Die durch Fraktionierung nicht mehr trennbaren Gemische wurden durch andere physikalisch-chemische bzw. chemische Methoden getrennt. Die bis 230° C siedenden aromatischen Oxyverbindungen wurden nach Angabe der Teeraufarbeitung quantitativ bestimmt; ebenso die im Schwelwasser vorhandenen Phenole. Bei der Schwelung nach dem Krupp-Lurgi-Verfahren werden 1,8% Phenol, 1,8% o-Kresol und 3,6% m-p-Kresol gebildet. 1,3,5-Xylenol ist zu 1,3% und 1,2,4-Xylenol zu 0,9% im Teer enthalten. Von den im Teer

^{15a)} E. Moehrle u. H.-G. Franck, Brennstoff-Chem. 30, 392 [1949].

¹⁷⁾ R. A. Friedel u. R. B. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1212 [1950].

vorhandenen 12,1 Vol.% Phenol, Kresol und Xylenol wurden 11,2% quantitativ bestimmt und 9 Oxyverbindungen in den restlichen 0,9% nachgewiesen.

Auf Grund dieser Arbeiten wurde eine technische Anlage errichtet, die es gestattet, die Schwalteerphenole rein darzustellen bzw. aus den Gemischen verschiedene Phenolharze herzustellen.

O. GROSSKINSKY, Dortmund-Eving: *Oxydation von Steinkohle mit Luft.*

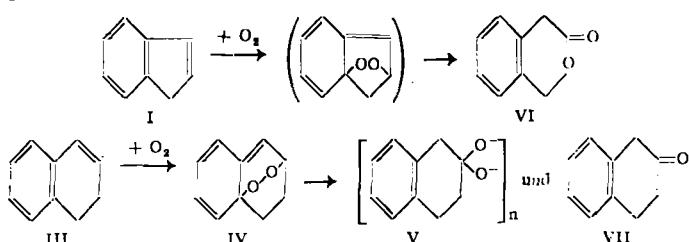
Es wird ein Überblick über die experimentellen Erfahrungen bei der Oxydation von Steinkohle mit Luft gegeben. Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der erhaltenen Produkte werden erörtert.

H. HOCK und F. DEPKA, Clausthal: *Neuere Ergebnisse der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen.* (Vorgetr. v. H. Hock).

Bei der Autoxydation von Inden (I), ferner von 4-Methyl-1,2-dialin (II) und 1,2-Dialin (III) konnte nur aus letzterem das primäre Oxydationsprodukt isoliert und als monomeres 1,4-Endoperoxid (IV) erkannt werden. Da jedoch die Sekundärprodukte der Autoxydation von I und II eindeutig auf analoge Primär-Verbindungen hinweisen, besteht kein Zweifel, daß hier, wie in den wenigen bisher bekannten Fällen, der erste Reaktionsschritt eine 1,4-Addition ist.

Abweichend von der Beständigkeit bekannter Endoperoxide (Ascaridol) und der überwiegend reversiblen Sauerstoff-Anlagerung bei der sog. Photooxydation (Anthracen und höhere Acene) stabilisieren sich diese sehr unbeständigen Endoperoxide, soweit nicht zufolge restlicher Doppelbindungen Polymerisation zu hochmolekularen Harzen eintritt, über biradikale Zwischenstufen zu Ringperoxyden (V) (vom Typ der Acetonperoxyde) oder zu Lactonen (VI), teilweise wird auch atomarer Sauerstoff unter Übergang in Ketone (VII) abgespalten. Aus diesen erhält man übrigens umgekehrt auch V und VI mit H_2O_2 (zu V) oder Persäure (zu VII).

Untersuchungen an Cyclo-octatetraen haben gezeigt, daß auch dieses primär prinzipiell gleich reagiert. Der weitere Reaktionsverlauf ist hier besonders kompliziert, da bei dem stark ungesättigten Charakter nach der stabilisierenden Umlagerung der ersten addierten Sauerstoff-Moleköl noch eine zweite aufgenommen wird, die dann allerdings relativ beständig gebunden ist.



Aussprache:

H. R. Hensel, Heidelberg: Das als neuartig bezeichnete, durch Oxydation von Inden erhaltenen Lacton wurde bereits 1938 von Murahashi, ausgehend vom ω, ω' -Dibrom-o-xylol, und von uns durch Oxydation von β -Hydrindon mit Perphthsäure erhalten. (Nachträge). Bemerkg. d. Autors: Die Angabe von H. R. Hensel ist, wie inzwischen festgestellt, zutreffend. Das von Shunsuke Murahashi hergestellte Lacton wird als o-Oxymethylphenylsäure-lacton aufgeführt (Chem. Zbl. 1938, I, 2167), was die Auffindung erschwert, mit einem Fp. von 82,5–83,5°, der mit dem von uns gefundenen (83°) übereinstimmt.

H. STAGE, Köln-Niehl: *Entphenolung von Cyclohexanol und Cyclohexanon.*

Cyclohexanol und Cyclohexanon-Gemische werden betriebstechnisch bisher destillativ entphenolt. Restlose Abtrennung ist schwierig und apparativ umständlich. Es wurde deshalb versucht, das Phenol durch Überführung in das Phenolat mit Natronlauge zu binden. Das Phenolat kann extraktiv oder auch destillativ abgetrennt werden. Bei der Gegenstrom-Extraktion mit wäßriger Natronlauge wird das Gemisch thermisch geschont, dafür nimmt es Wasser auf. Außerdem sind Anol und Anon in Natronlauge merklich löslich. Die Entphenolung wird vereinfacht, wenn man das entwässerte Gemisch mit festem Natriumhydroxyd behandelt. Das Reaktionsprodukt, das dann neben Anol bzw. Anon Phenolate enthält, läßt sich durch kontinuierliche Destillation in ein phenolatfreies Destillat und einen Phenolat-Ablauf zerlegen.

Bei den Destillationen wurden Zersetzung- und Umwandlungsscheinungen beobachtet, die auf eine thermische und chemische Reaktionsfreudigkeit des Anola und Anons hinweisen. Es entstanden in mehr als 50 proz. Ausbeute einheitliche Reaktionsprodukte, aus denen definierte und beständige Verbindungen isoliert werden konnten.

H. TRENNE, Hehlen/Weser: *Grundlagen eines neuen Destillationsverfahrens (Trennstufenverfahren).*

Durch Abtrennung des jeweils durch Kühlung erzeugten Kondensates vom übrigen Dampf ist es möglich, auch in Apparaten geringstmöglicher Bauhöhen die niedrigstmögliche Dampftemperatur einzustellen und somit eine hohe Trennschärfe zu erreichen.

Auf diesen Erkenntnissen wurde ein neues Verfahren aufgebaut, das sich als Teilverfahren auch auf die reine Dephlegmation erstreckt. Das Gesamtverfahren wurde jedoch als Trennstufenverfahren entwickelt, d. h. es vereinigt in sich die Prinzipien: Abtrennung des Kondensates vom übrigen Kolonnendampf zur Erzielung hoher Trennschärfe und stufenweises Einengen des Kondensates zur Erhöhung der Leistung.

Freitag, 14. Juli 1950

H. WEBER, Hüls: *Über die Oxydation des p-Cymols.*

Die Reaktionsfähigkeit einer Methyl-Gruppe im Vergleich zu einer in α -Stellung zu einem aromatischen Kern verzweigten Alkyl-Gruppe gegenüber molekularem Sauerstoff wurde am p-Cymol überprüft.

In Gegenwart von gelösten Schwermetallsalzen wurde bei 95–100° überwiegend die Isopropyl-Gruppe angegriffen. (Bildung von p-Tolidimethylcarbinol und p-Methylacetophenon). Nur in geringem Maße wird so auch die Methyl-Gruppe oxydiert. (Geringe Bildung von p-Isopropylbenzoësäure [Cuminsäure] und p-Oxisopropyl-benzoësäure.) Über den Angriff des Sauerstoffs im Abwesenheit von Metallkatalysatoren liegen unterschiedliche Literaturangaben vor, die nachgearbeitet wurden. Die Oxydation des p-Cymols im Quarzrohr unter Ultraviolettbestrahlung erbrachte bei 60° in 50 h praktisch keinen Sauerstoff-Angriff. Erst bei 90° entstanden Peroxyde in nennenswerter Menge, und zwar ein Gemisch von p-Isopropyl-phenylmethyl-hydroperoxyd und p-Tolyl-dimethyl-methylhydroperoxyd. Danach greift Sauerstoff unter diesen Bedingungen die Methyl-Gruppe und die Isopropyl-Gruppe gleichzeitig und etwa in gleichen Anteilen an.

Bei der Emulsionsoxydation wird ebenfalls die Methyl-Gruppe und die Isopropyl-Gruppe gleichzeitig angegriffen, jedoch die Isopropyl-Gruppe bevorzugt. Es bildet sich zur Hauptsache das p-Tolyl-dimethyl-methylhydroperoxyd; das p-Isopropyl-phenyl-methyl-hydroperoxyd wird gebildet, geht aber unter den Reaktionsbedingungen in Cuminsäure über.

Aussprache:

W. Treibs, Leipzig: Wie groß ist die Beständigkeit der Hydroperoxyde und Peroxyde gegen Alkali? Vortr.: Das primäre Hydroperoxyd (p. Isopropylphenyl-methyl-hydroperoxyd) geht unter der Einwirkung von wäßrigem Alkali in der Wärme in Cuminaldehyd über, der Cannizzarosche Reaktion erleidet. Wie sich das tert. Hydroperoxyd (p. Tolyl-dimethyl-methyl-hydroperoxyd) gegen Alkali verhält, wurde nicht näher untersucht. G. O. Schenck, Göttingen: Wurde die Abspaltung von Kohlenoxyd beobachtet? Vortr.: Nein.

W. TREIBS, Leipzig: *Zur Autoxydation langketiger ungesättigter Fettsäuren.*

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewittinoff ist zum Nachweis von Hydroperoxyden bei Autoxydationen wenig geeignet, da auch ringförmige Peroxyde mit Grignard-Reagenz gasförmigen Koblenzässerstoff entwickeln, wobei Oxydation des Methyl-magnesiumjodids zu Athan unter gleichzeitiger Reduktion des Peroxyds erfolgt. Aus Tetralin-hydroperoxyd entsteht α -Tetralol, aus Askardol unter hydrierender Sprengung der Peroxyd-Brücke das ungesättigte cyclische Glykol.

Bei der Autoxydation von Monoolefin-monocarbonsäuren, wie Undecylensäure und Ölsäure, findet intermedial Hydroperoxyd-Bildung unter Wanderung der Doppelbindung an alle möglichen Molekölstellen statt. In alkalischer Lösung erfolgt bei Sauerstoff-Behandlung einerseits autoxydative Ketten sprengung neben der ursprünglichen Lage der Doppelbindung, andererseits Isomerisierung zur beständigen α, β -ungesättigten Säure.

Die sauerstoff-aktiven langketigen Fettsäuren mit 2, 3 und 5 nichtkonjugierten Doppelbindungen geben in den ersten Stadien der Autoxydation keine Hydroperoxyde, sondern wahrscheinlich cyclische Peroxyde. Linol- und Linolensäure lagern bei Zimmertemperatur sofort zwei Molekülen Sauerstoff an zu wärmeempfindlichen Monoperoxyden, die sich bereits bei 100° äußerst heftig, oftmals explosionsartig, zersetzen. Bei grundsätzlichen Untersuchungen dieser Autoxydationsvorgänge müssen also höhere Temperaturen und Katalysatoren vermieden werden.

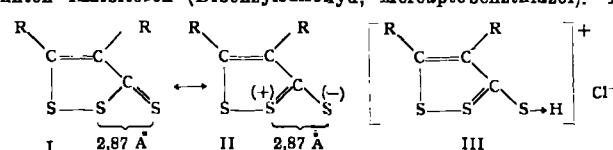
Aussprache:

G. O. Schenck, Göttingen: Wir haben ebenfalls an vielen Peroxyden die Brauchbarkeit der $Pb(acac)_4$ -Reaktion zur Feststellung von Hydroperoxyden bestätigt gefunden. Wir beobachteten die Bildung von Anlagerungsprodukten von Cobalsalzen an Diene wie α -Terpinen, was mit der katalytischen Wirkung solcher Salze zusammenhängen könnte. O. Neuhoffe, Berlin-Buch: U. U. ließe sich eine Unterscheidung von Peroxyden und Hydroperoxyden am Einfluß auf die Polymerisation einer gesättigten wäßrigen Lsg. von Acrylnitril durchführen.

H. BAGANZ, Berlin-Charlottenburg: *Über Diäthoxyäthene¹⁸⁾.*

A. LÜTTRINGHAUS, Halle: *Trithione als Sparbeiz-Zusätze* (nach Vorss. von H. Goetze).

Unsere Vermutung, daß Trithione¹⁹⁾ eine besondere Affinität zu Metalloberflächen haben und deshalb als Sparbeizmittel geeignet sein könnten, hat sich bei Eisen bestätigt. Geprüft wurde vorerst vornehmlich die Schutzwirkung gegenüber Salzsäure bei 20° und beim Siedepunkt. Bei 20° kommt die Schutzwirkung nur bei mit kleinen aliphatischen Resten substituierten Trithionen zur Geltung. In der Siedehitze dagegen schützen alle geprüften Trithione ausgezeichnet, und zwar benötigt man zur Erzielung gleichen Schutzes nur etwa $1/10$, wie bei den besten bisher bekannten Inhibitoren (Dibenzylsulfoxid, Mercaptobenzthiazol). Eisen-



(III)-salze sind, wie bei vielen anderen Schutzstoffen schädlich, aber durch milde Reduktionsmittel zu eliminieren. Günstig ist die Beständigkeit der Trithione gegen kochende Salzsäure und ihre Löslichkeit darin (III).

¹⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 273 [1950].

¹⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 71 [1948].

klärt durch die geringe Basizität, die in der Grenzformel II zum Ausdruck kommt, deren Berechtigung auch aus der Bildung von Alkylhalogenid- und Schwermetallsalz-Additionsprodukten resultiert.

Der Verteilungsquotient der Trithione zwischen Lösung und Metalloberfläche liegt sehr zugunsten der letzteren; auch in verdünntester Lösung bildet sich ein sichtbarer, nicht benetzbarer Film. Für die große Affinität und Schutzwirkung ist u. E. die Identität des in I und II gekennzeichneten S...S-Abstandes mit dem Fe-Fe-Abstand im α -Eisen (2,86 Å) verantwortlich. (Benutzt wurden normale Valenzwinkel und der C-S-Abstand in Thioharnstoff, der eine ganz analoge Mesomerie nach $I \leftrightarrow II$ zeigt.)

Unsere Ergebnisse sprechen bei der Trithionschutzwirkung für die Be rechtigung der „Bedeckungstheorie“.

Aussprache:

R. Pummerer, Erlangen: 1) In welcher Form wird Dibenzylsulfoxid als Sparbeize angewandt? Vortr.: In komplizierter Mischung eines Handelsproduktes, in der ich es nachgewiesen habe. T. Fleitmann, Oerlinghausen: Wirkung gegen Cu, Ni, V, A? Vortr.: Noch nicht geprüft. T. Fleitmann: Vergleich der Wirksamkeit mit Eiweißstoffen. Vortr.: Wirkung sehr viel höher als bei Eiweißstoffen. O. Neunhoeffer, Berlin-Buch: Die besondere Stabilität der monomolekularen Trithion-Grenzschicht dürfte von einer Querstabilisierung durch die sehr günstige Orientierung der Dipole derjenigen mesomeren, ionischen Form der Trithion-Moleköl her röhren, bei der die Doppelbindung zwischen den beiden S-Atomen liegt. G. Müller, Frankfurt/M.-Höchst: Üben Trithione in wässrigen Chlorcalcium-Lösungen eine Sparbeizwirkung auf Eisen aus? Vortr.: Noch nicht geprüft; Prognose schlecht wegen zu geringer Löslichkeit. F. Wetter, Marl i.W. Sind Trithione in Mineralen löslich? Vortr.: Gut löslich, deshalb vermutlich wertvolle Zusätze zu Schmierölen. F. Wetter: Wie ist der Korrosionsschutz durch Trithione an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Luft? Vortr.: Trithionfilm schützt nicht gegen Rosten an feuchter Luft. L. Surányi, Hamburg: Welche pharmakologische Wirkung haben die Trithione? Vortr.: Französische Autoren fanden gute diuretische Wirkung, Vermehrung der Harnstoffausscheidung und Heißwirkung bei Cholzystitis. Pharmakologische Prüfung bei Schering (1943) zeigte weitgehende Ungiftigkeit des Anetholtrithions. W. Brötz, Oberhausen-Holten: Können Sie Angaben über die Dauer der Schutzwirkung machen? Vortr.: Ist abhängig von Oberflächenbeschaffenheit. An Störstellen (frische Schnittflächen, Fe-Pulver) kann Red. erfolgen. Bei halbtechnischen Versuchen Schutzdauer ausreichend befunden.

L. HOLZAPPFEL, Berlin-Dahlem: Zur Kinetik der Müller-Rochow-Synthese organischer Silicium-Verbindungen.

Auf den komplexen Verlauf der katalysierten Synthese aus Halogenkohlenwasserstoffen und Silicium ist von Rochow bereits hingewiesen worden. Nach unseren, teilweise während des Krieges durchgeföhrten Untersuchungen, nach der Synthese von R. Müller²⁰, verlaufen verschiedene Reaktionsmechanismen nebeneinander, die im einzelnen untersucht wurden und deren Ergebnisse die Wege zeigten, nur das eine oder andere Endprodukt in maximaler Ausbeute zu erhalten.

F. KUFFNER und E. POLKE, Wien: Hochverzweigte aliphatische Amine. (Vorgetr. von F. Kuffner).

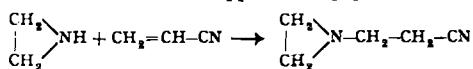
Conant und Blatt haben gezeigt, daß die Umsetzung zwischen Diisopropylketon und Isopropyl-Mg-halogenid nicht zum erwarteten Triisopropyl-carbinol führt. Betrachtungen an Stuartschen Atomkalotten zeigen, daß Verbindungen denkbar sind (E. Wolfhard), welche mit diesen Modellen überhaupt nicht mehr ohne Zwang aufgebaut werden können.

Noch in zeitbedingter Unkenntnis neuerer amerikanischer Arbeiten, nach welchen sogar das Tri-tert.-butylcarbinol, das mit den Modellen nicht konstruierbar ist, dargestellt werden kann (mit immerhin 5% Ausbeute), haben Vortr. nach einem Wege gesucht, Stoffe vom Typ des Triisopropylamins zu gewinnen. Der Grundgedanke der Synthese war dabei der, erst ein C-Atom einzuführen, für das keine sterische Behinderung zu erwarten ist, und durch Weiterbau an diesem C-Atom eine entsprechend verzweigte dritte Gruppe einzuführen. Eine geeignete Reaktionsfolge ist die Umsetzung des Diisopropyl-formamide mit Grignard-Verbindungen, die z. B. im Falle des n-Butylbromids in guten Ausbeuten das 5-Diisopropylamino-nanon ergibt, während Äthylchlorid schon recht mäßige Ausbeuten an 3-Diisopropylamino-pentan liefert. Triisopropylamin konnte bisher nicht gefaßt werden, auch die Technik (Sharpless) hat die Verbindung bisher nicht in der Hand gehabt.

Das Bromhydrat des 4-Diisopropylamino-heptans und des oben genannten Nonanderivates zeigt merkwürdige Löslichkeitseigenschaften.

H. BESTIAN, Höchst: Über tertiäre Äthylenimine und ihre Polymerisation.

Unter tertiären Äthyleniminen werden Verbindungen verstanden, in denen die Äthylenimin-Gruppe den Charakter eines tertiären Amins hat. Sie leiten sich vom Äthylenimin durch Substitution des Wasserstoffatoms am Stickstoff ab. Die Untersuchungen erstrecken sich insbes. auf eine Gruppe von tertiären Äthyleniminen, die durch Anlagerung von Äthylenimin an die Kohlenstoffdoppelbindung gebildet werden. Z. B.:



Mit starken Alkylierungsmitteln, wie Dialkylsulfaten, Sulfonsäureestern oder tertiären Oxoniumsalzen können tertiäre Äthylenimine je nach Wahl des Kontaktes beliebig schnell bereits bei Raumtemperatur in die polymeren Stoffe übergeführt werden. Durch die Bearbeitung der tertiären Äthylenimine wurde eine neue Klasse von kalt härtbaren Kunststoffen aufgefunden, die auf verschiedenen Gebieten der Kunststofftechnik Interesse beanspruchen.

Aussprache:

F. Runge, Halle: 1) Die größere Stabilität der N-substituierten Äthylenimine gegenüber Äthylenimin findet eine Parallele bei cyclischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Cyclobutan und Tetramethylcyclobutan. Wie verhalten

²⁰⁾ Durch Zusammenarbeit mit R. Müller war uns dieses Verfahren bekannt.

sich C-alkylierte Äthylenimine? 2) Kann eine Polymerisation abgestoppt und beliebig wieder in Gang gesetzt werden? Vortr.: 1) C-alkylierte Äthylenimine, z. B. 1,2-Propylenimin und die durch Substitution am Stickstoff abgeleiteten Verbindungen sind weniger polymerisationsfähig. 2) Die Polymerisation kann z. B. mit starken organischen Basen zunächst gut abgestoppt werden, wird aber doch langsam weitergehen. E. Haack, Radebul: Sind unvernetzte Polymerisate noch in verdünnten Säuren löslich oder quellbar? Vortr.: Unvernetzte Polymerisate sind in verdünnten Säuren löslich. K. Burschies, Frankfurt/Main: Läßt sich Äthylenimin auch an Acetyl-Bindungen anlagern? Vortr.: Es wurden bisher wenige Versuche in dieser Richtung durchgeführt. K. Keller, Frankfurt/Main: Inwieweit spielt die oft in den Ester-Katalysatoren (z. B. Dimethylsulfat) enthaltene freie Säure (z. B. Methyldisulfat) eine Rolle bei der Katalyse der Polymerisation der tert. Äthylenimine? Vortr.: Insbes. bei der Polymerisation von mehrwertigen tertiären Äthyleniminen macht sich ein größerer Gehalt der Dialkylsulfate an Alkylsulfat störend bemerkbar.

H. ALBERS, Mainz: Über die den Säureamiden entspr. Verbindungen des Phosphors und des Arsens.

Die sich vom NH₃ zum PH₃ und AsH₃ vermindernde Basizität lässt die Darstellung unsubstituierter Säurephosphide und Säurearside nach den üblichen Acylierungsmethoden bisher nicht zu. Von dialkylierten Phosphinen bzw. Arsinen lassen sich jedoch Verbindungen des Typs R-CO-P(Alk)₂ bzw. R-CO-As(Alk)₂ erhalten. Beschrieben werden Diäthylacetatophosphid, Dimethylacetarsäid sowie Dimethyl-trichloracetsäid. Die Verbindungen sind äußerst leicht verseifbar und stark autoxidabel. Für die Herstellung der Arsine ist die Umsetzung der Dialkylarsine mit Keten besonders geeignet.

Für die Existenz der der Blausäure analogen Verbindungen HCP und HCAs werden Hinweise gewonnen; von verwandten Verbindungen konnte das Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt des Methyl-isoarsils CH₃-AsC und eine dem Tetramethylthioharnstoff entsprechende Arsenvorbindung isoliert werden.

Die Verwendung der angegebenen Reaktionen für die Synthesen von weiteren Phosphor- und Arsen-Analogen der entsprechenden Stickstoff-Verbindungen – z. B. der Arsinsäuren – wird diskutiert.

Aussprache:

V. Wolf, Hamburg: Ist NaPH₃ schon zum Umsatz mit Säurechloriden in fl. NH₃ in Erwägung gezogen? Vortr.: Die Umsetzung ist geplant, jedoch noch nicht durchgeführt worden.

F. RUNGE, Halle: Basenaustauscher als Katalysator in der organischen Chemie.

Durch Kondensation von teilweise sulfurierten oder carboxylierten Phenolen und Naphthalenen, Oxyanthracinonen mit Formaldehyd wurde eine große Zahl von hochmolekularen Verbindungen hergestellt, die ähnlich den Phenoplasten (Bakeliten) konstituiert sind, aber freie Säurereste tragen. Entsprechende Produkte sind unter dem Namen Wolatite für die Wasserentzäsuren im Handel. Ohne selbst in Wasser oder organischen Lösungsmitteln löslich zu sein, wirken sie wie Säuren, katalysieren also Reaktionen, bei denen man sonst etwa Schwefelsäure zusetzt (Darstellung von Estern, Äthern, Acetalen usw.). Ähnliche „Festsäuren“ liegen in den sulfurierten Kohlen, sulfuriertem Lignin (aus den Abläugungen der Zellstofffabrikation) und den anorganischen Permutiten vor. Am Beispiel der Acetalbildung und der kontinuierlichen Herstellung von Enoläthern in einer Reaktionsdestillation wird die Vielseitigkeit aufgezeigt, mit der Basenaustauscher in der organischen Synthese Verwendung finden können.

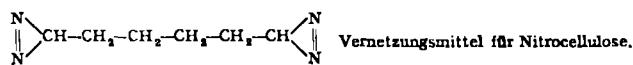
Aussprache:

W. Lautz, Berlin-Dahlem: Alkalische Absorbenzen sind für katalytische Vorgänge nur wirksam, wenn sie quartäre Ammoniumbasen enthalten. Mit ihnen läßt sich z. B. Acetaldehyd in Acetaldol, bzw. Crotonaldehyd, überführen. Vortr.: In der Literatur findet man die Verwendung alkalischer Absorbenzen nur bei der Verseifung von Nikotinsäurenitrit.

E. MÜLLER, Leverkusen: Aliphatische Diazo- und Azo-Verbindungen in der Kunststoffchemie²¹.

Es wird über die Herstellung aliphatischer Diazo- und Azo-Verbindungen berichtet, die einerseits Interesse gefunden haben wegen ihres thermischen Zerfalls, einer Eigenschaft, die zur Herstellung von Kunststoffen mit poröser Struktur Verwendung findet, andererseits wird besonders auf die neue Gruppe der aliphatischen Bis-diazo- und Azokörper hingewiesen, die infolge ihrer Umsetzung mit hochmolekularen Stoffen zu den verschiedenartigsten Vernetzungsreaktionen geeignet sind. Es seien erwähnt:

1. Bisdiazohexan:



2. Äthanbisazo-dicarbonsäure-diäthylester:



Aussprache:

—: Tritt der Vulkanisationseffekt dieser Substanzen auch bei Buna auf? Vortr.: Ja, aber an anderer Stelle als bei Naturkautschuk. H. Fredenhagen, Düsseldorf/Rath: 1) Ist über die Eigenschaften der gewonnenen Vulkanisate im Vergleich zu den wie üblich mit S und Vulkazit hergestellten Gummiartikeln etwas bekannt? 2) Gibt es Bisazoverbindungen, die bei so hohen Temperaturen ansprechen, daß Kautschukmischungen auf den Walzen hergestellt werden können, ohne daß vorzeitige Anvulkanisation erfolgt? Vortr.: Zu 1) Eine genauere Beantwortung muß unterbleiben, weil aus Zeitbedingungen ein quant. Vergleich der neuen Vulkanisationsmethoden mit der Schwefelvulkanisation noch nicht durchgeführt wurde. Zu 2) Bei der verhältnismäßig großen Zahl der zur Verfügung stehenden Bis-azoverbindungen gibt es auch solche, die die Bedingungen erfüllen.

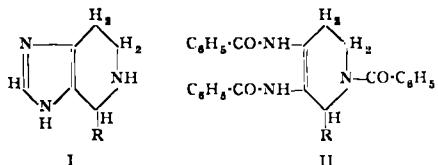
²¹⁾ Erscheint ausführl. in dieser Ztschr.

D. KLEIN, Darmstadt: Die Kondensation von Histamin mit Aldehyden unter physiologischen Bedingungen.

Die biogenen Amine β -(3,4-Dioxy-phenyl)-äthylamin und Tryptamin kondensieren sich unter physiologischen Bedingungen glatt mit Aldehyden zu Tetrahydro-isochinolin bzw. Tetrahydronorharman-Derivaten²²⁾.

Histamin läßt sich nur im p_H -Bereich 6,5–8 unter physiologischen Bedingungen mit Formaldehyd und Acetaldehyd kondensieren und auch nur dann, wenn Phosphatpuffer anwesend ist. In welcher Weise das Phosphat die Kondensation katalysiert, ist noch nicht näher untersucht.

Die als Dipikrate und Dichlorhydrate krystallisiert erhaltenen Reaktionsprodukte entsprechen der Konstitution I ($R = H$ bzw. CH_3), wie aus ihrer Aufspaltbarkeit zu Tribenzoyl-Verbindungen (II) und ihren sonstigen Reaktionen hervorgeht.



Die mit Formaldehyd erhaltene Verbindung I ($R = H$) ist identisch mit dem von S. Fränkel und K. Zeimer aus Histamin, Methylal und konz. Salzsäure dargestellten „Imidazol-isopiperidin“²³⁾.

Bereits S. Kamimura²⁴⁾ hat in pharmakologischen Versuchen festgestellt, daß die aus den Arbeiten von A. I. Kendall²⁵⁾ bekannte Aufhebung der Histamin-Wirkung durch Aldehyde nur in Phosphatpuffer-Lösung von p_H 7–8 erfolgt.

A. TREIBS, München: Synthetische Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet.

Das Problem der Chlorophyll-Synthese besteht darin, ein Porphyrin zu synthetisieren, das gestattet, den isocyclischen Ring und die Vinylgruppe in die Moleköl einzubauen, und dieses muß in den grünen, hydrierten Zustand übergeführt werden. Alle Reaktionen müssen unter Schonung der empfindlichen, reaktionsfähigen Gruppen erfolgen. Daher wurde als erste Stufe die Synthese des 2-Desvinyl-phylloporphyrins durchgeführt, das statt der Vinyl-Gruppe des Chlorophylls eine freie β -Stellung besitzt, an der γ -Methin-Brücke eine Methyl-Gruppe und dazu benachbart ebenfalls eine freie β -Stellung aufweist. Die Hauptschwierigkeit bestand, wie schon bei der Synthese des Phylloporphyrins, in der vollkommenen Asymmetrie der Moleköl. Das gewünschte Porphyrin entstand jedoch neben zahlreichen andern Porphyrinen als Hauptprodukt und konnte durch Vergleich mit dem durch Abbau von Chlorophyll a über Chlorin e 6 gewonnenen 2-Desvinyl-phylloporphyrin identifiziert werden. Der Übergang in die grüne Reihe gelingt nach der Methode von Treibs und Wiedemann.

M. STRELL, München: Neue Arbeiten auf dem Chlorophyllgebiet.

Nachdem es gelang, ein einfaches Chlorin zu synthetisieren (vgl. Ref. A. Treibs), besteht der nächste Schritt zur Chlorophyll-Synthese im Einbau des isocyclischen Rings. Die 1. Stufe hierzu, die Oxydation der γ -Methyl-Gruppe des 2-Desvinyl-phyllochlorins zur Formyl-Verbindung wurde teilsynthetisch durchgeführt. Die Identität mit dem analytisch erhaltenen Material konnte bewiesen werden.

Ferner wird eine Reaktion beschrieben, die sich durch abnorme spektroskopische und chemische Befunde auszeichnet. Es konnte u. a. eine Verbindung der Chlorin-Reihe isoliert werden, die eine auffallende, bisher noch nie beobachtete Tendenz, in den Porphyrin-Zustand überzugehen, aufweist. Mit ihrer Hilfe konnte ein quantitativer Nachweis für die beiden, im Chlorophyll vorhandenen, sog. „überzähligen“ Wasserstoff-Atome geführt werden. Die eigenartige Reaktion wirft neue Probleme auf, die mit dem biologischen Abbau des Chlorophylls in Beziehung stehen können.

Aussprache:

E. Stier: Frankfurt/Main-Fechenheim: Läßt sich Purpurin 3 katalytisch reduzieren? Vortr.: Ja, in Analogie zum Purpurin 7 entsteht das Phylloporphyrin. A. Albert, Frankfurt-Griesheim: Hat man die Ansicht, daß durch Ag_2O in methanolischer, Dioxan enthaltender Lösung von Chlorin e, trimethylester zwei Hydroxyl-Gruppen im Kern 4 an Stelle der beiden „überzähligen“ H-Atome treten, beibehalten? Mit Chromochlorid kann unter strengem Sauerstoffausschluß in sehr geringer Ausbeute das entsprechende Vinylporphyrin isoliert werden, entsprechend der Erzeugung von Doppelbindungen in 1,2-Glykolen. Vortr.: Ja. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei genannter Reaktion ein Peroxyd entsteht.

C. SCHÖPF, Darmstadt: Über die Polymeren des Δ^1 -Piperideins²⁶⁾.

Für alle in ihrer Konstitution aufgeklärten Trimeren des Δ^1 -Piperideins, das α - und β -Tripiperidein und das Isotripiperidein²⁷⁾ ist charakteristisch, daß sie keine konstanten K_p besitzen, sondern je nach der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr bei recht verschiedenen Temperaturen (α -Tripiperidein z. B. zwischen 60 und 140°/0,1 Torr) übergehen.

²²⁾ Cf. Schöpf u. H. Bayerle, Liebigs Ann. Chem. 513, 190 [1934]; 534, 297 [1938]; Cf. Schöpf u. W. Salzer, ebenda 544, 1 [1940]; Cf. Schöpf, diese Ztschr. 59, 174 [1947]; G. Hahn u. H. Ludewig, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 2031 [1934].

²³⁾ Biochem. Z. 110, 234 [1920]; Schwz. Patent 92297.

²⁴⁾ Hukouko Med. Acta 33, 116 [1940].

²⁵⁾ Proc. Soc. exp. Biology Medicine 24, 492 [1927]; J. Infect. Diseases 40, 689–97 [1927].

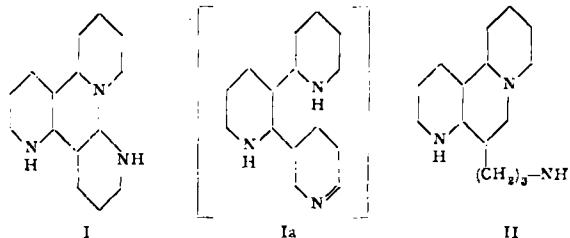
²⁶⁾ Nach Versuchen von H. Arm u. H. Krimm.

²⁷⁾ Cf. Schöpf, A. Komzak, F. Braun u. E. Jacobi, Liebigs Ann. Chem. 559, 1 [1947].

Schließt man durch Zusatz von festem, gepulvertem Kaliumhydroxyd jede Spur Säure aus, so destillieren α - und β -Tripiperidein unverändert konstant bei 184–186°/12 Torr und Isotripiperidein bei 186–190°/12 Torr, also bei Temperaturen, die für Verbindungen dieser Molekölgröße zu erwarten sind²⁸⁾. Auch das labile β -Tripiperidein bleibt bei dieser Destillation unverändert; sein Übergang in das stabile stereoisomere α -Tripiperidein wird gleichfalls durch Säurespuren katalysiert.

Zusatz von Kaliumbalsulfat bei der Destillation bewirkt andererseits eine rasche Aufspaltung des α -Tripiperideins zum Monomeren, das nunmehr bei 135–138°/760 Torr übergeht und beim raschen Abkühlen des Destillats das labile β -Tripiperidein liefert (Darstellungsmethode).

Verhindert man das Überdestillieren des Monomeren durch einen Rückflußkübler, so hört nach einiger Zeit das Sieden auf, und man erhält ein neues, bei 121° schmelzendes Trimeres des Δ^1 -Piperideins, das Aldotripiperidein. Auf Grund seiner Bildungsweise und seines Verhaltens kommt ihm mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution I zu; 3 Mol Δ^1 -Piperidein sind durch Aldolkondensation zu Ia zusammengetreten, das durch innere Aldehydammoniak-Bildung in I übergeht.



Alle bisher durchgeföhrten Umsetzungen sind mit dieser Formel im Einklang. Die katalytische Hydrierung liefert eine Dihydro-Verbindung, der Formel II zukommen muß, da sie nach der van Slyke-Bestimmung eine primäre Amino-Gruppe besitzt.

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: Synthesen von Carotinoiden, insbes. des β -Carotins.

$\ddot{\alpha}$ thoxyvinyl-acetylen wird mit β -C₁₄-Aldehyd kondensiert und das Kondensationsprodukt durch partielle Hydrierung und Allyl-Umlagerung in den C₁₈-Aldehyd übergeführt. Die doppelseitige Kondensation von Acetylen mit dem neuen C₁₈-Aldehyd ergibt ein Isomerengemisch von C₃₆-Diolen, das nach Wasserabspaltung in das 7,7-Bis-desmethyl-9,9-dehydro- β -carotin übergeht. Partielle Hydrierung an der Dreifachbindung führt schließlich zu verschiedenen cis-trans-isomeren Desmethyl-carotinen.

Die analoge Kondensation des 2-Oxy-2-methyl-1-methoxy-butins-3 mit β -C₁₄-Aldehyd ergibt nunmehr den entspr. C₁₈-Aldehyd, der wiederum nach Kondensation mit Acetylen zu isomeren C₄₀-Diolen führt. Nach Wasserabspaltung erhält man hier das β -Carotin C₄₀H₅₄, das nach partieller Hydrierung der Dreifachbindung sowie Isomerisierung mit Jod β -Carotin ergibt. Ohne vorangehende Isomerisierung wird das 9,9'-Mono-cis- β -Carotin erhalten.

Ein zweiter Weg zum β -Carotin benutzt den sog. C₁₈-Äthynyl-Kohlenwasserstoff, der aus β -Ionon durch Kondensation mit Propargylbromid und Wasserabspaltung aus der entstandenen Verbindung vorgeht. Die doppelseitige Kondensation der C₁₈-Äthynyl-Verbindung mit dem von Karrer dargestellten Octendion führt zu einem Isomerengemisch von C₄₀-Diiin-diolein, das nach Hydrierung und Wasserabspaltung ebenfalls β -Carotin ergibt.

Wird das Kondensationsprodukt aus Propargylbromid und β -Ionon direkt mit Octendion kondensiert, so erhält man ein C₄₀-Diiin-tetrol, das nach partieller Hydrierung an den beiden Dreifachbindungen und vierfacher Wasserabspaltung ebenfalls in reines β -Carotin übergeht.

Eine neue Darstellungsmethode für das Octadien-dion wird bekanntgegeben, die vom Butinol über Octadien-diol zum Octadien-3,5-diol-2,7 führt; Oxydation des letzteren liefert das Dien-diketon.

R. ROKOHL, Darmstadt: Zur Synthese des d,l-Sparteins²⁹⁾.

E. Anet, G. K. Hughes und E. Ritchie haben berichtet³⁰⁾, daß sie das Acetal des δ -Aminovaleraldehyds zunächst schwach sauer verseift, die Lösung bei p_H 13 mit Acetondicarbonsäure umgesetzt und weiter mit Formaldehyd bei p_H 7 kondensiert haben. Aus der Lösung konnte in 15 bis 20 proz. Ausbeute 8-Ketospartein (III) isoliert werden, das bei der Clemmensen-Reduktion in d,l-Spartein überging.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen war in unserem Laboratorium schon vor längerer Zeit Δ^1 -Piperidein mit Acetondicarbonsäure bei p_H 11,5 und 25° umgesetzt worden, wobei die zwei theoretisch möglichen stereoisomeren Verbindungen der Formel I als Pikrate vom Fp 180 bzw. 195°, letzteres als Hauptprodukt, krystallisiert erhalten wurden. Das in geringerer Menge entstehende Isomere konnte außerdem durch Hydrolise eines aus 2 Mol Δ^1 -Piperidein und 1 Mol I aufgebauten Spirans der Formel II vom Fp 20° erhalten werden, das sich ausscheidet, wenn Aceton-Mutterlaugen von α -Tripiperidin längere Zeit aufbewahrt werden.

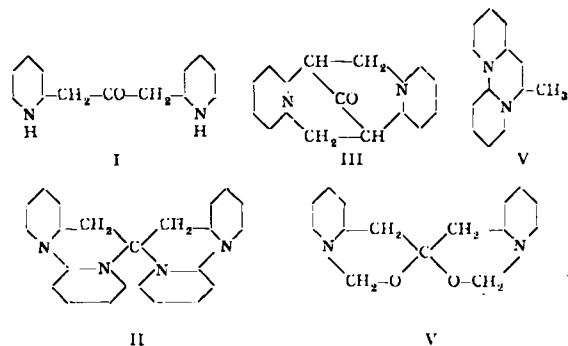
In der Annahme, daß die Verbindungen I Zwischenprodukte der eingangs erwähnten Synthese des d,l-Sparteins darstellen, wurde I (Pikrat Fp 195°) bei p_H 7 und 25° mit 2 Mol Formaldehyd kondensiert. Es konnte aber kein 8-Ketospartein isoliert werden; vielmehr entstanden zwei

²⁸⁾ Die Verhältnisse sind erstmalig von H. Krimm beim Δ^1 -Pyrrolin festgestellt worden.

²⁹⁾ Mitbearb. von F. Braun.

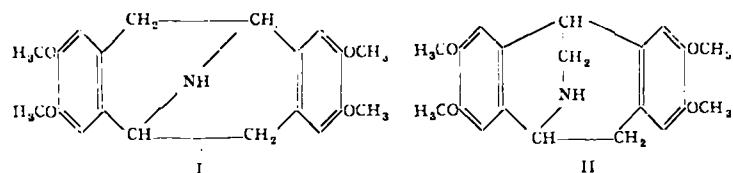
³⁰⁾ Nature [London] 165, 35 [1950].

offenbar stereoisomere Verbindungen der wahrscheinlichen Konstitution V (Base Fp 153° bzw. 125°). Die Clemmensen-Reduktion ergab in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärte Reduktionsprodukte; das Pikrat des einen Reduktionsproduktes, das wie d,L-Sparteinpikrat bei 205–206° schmilzt, ist mit diesem nicht identisch. Es wäre zu prüfen, ob die Bildung von III dann eintritt, wenn der Formaldehyd statt auf I auf die bei der Darstellung in alkalischer Lösung zunächst zu erwartende Dicarbonsäure von I einwirkt. Beim langsamten Destillieren im Hochvakuum wandelt sich die Verbindung I unter primärer Spaltung in Isopelletierin und Δ¹-Piperidein in eine bei 83–85°/0,07 Torr siedende Substanz um, für die die Formel IV bewiesen werden könnte.



L. SCHOTTENHAMMER, Darmstadt: *Abbaureaktionen des Pavins.*

Für das Pavin kommen nach den bisherigen Feststellungen³¹⁾ nur noch Formel I und II in Frage^{32).}



Nunmehr ist experimentell zugunsten von I entschieden worden: Der beim zweimaligen Hofmannschen Abbau des N-Methylpavin-jodmethylats über die des-Base und die Dihydro-des-Base entstehende, bei 157° schmelzende Neutralkörper gibt beim Ozonisieren einen durch die Überführung in das Dioxim, das Dinitril und die Dicarbonsäure charakterisierten Dialdehyd. Der Neutralkörper enthält also die Gruppe $\text{--CH}=\text{CH}$. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entsteht durch innere Aldolkondensation ein ungesättigter Monoaldehyd, was nur möglich ist, wenn der Dialdehyd eine reaktionsfähige CH_2 -Gruppe enthält. Der erwähnte Neutralkörper entsteht auch beim Emde-Abbau des Jodmethylats der des-Base, was beweist, daß das Pavin entsprechend der Formel I symmetrisch gebaut sein muß (Beweis für 8-Ring und p-Stellung aller Methoxy-Gruppen).

Es wurden weitere Abbauprodukte und Reaktionen des Pavins studiert. Stereoisomere, deren Stereoisomerie der früher für die Disalicylide diskutierten entsprechen könnte, wurden bisher noch nicht beobachtet; es werden die Gründe dafür erörtert.

Aussprache:

W. Awe, Braunschweig: Das Verhalten gegen Permanganat ist bemerkenswert. Wir haben es auch bei ähnlichen Stoffen (Abbau des Coralydins) beobachtet. Die Entstehung einer größeren Menge m-Hemipinsäure, als 50% entspricht, wäre sonst der eindrucksvollste Konstitutionsbeweis für das Pavin. Vortr.: Da die Dicarbonsäure aus Pavin bei der Permanganat-oxydation weniger als 50% m-Hemipinsäure gibt, weil offenbar ein Benzolkern völlig verbrannt wird, mußte der Konstitutionsbeweis auf die geschilerte Art erbracht werden.

H. A. OFFE, Leverkusen: *Neue Pflanzenwuchs- und Hemmstoffe.*

Die bisher bekannten Verbindungen mit auxin-artiger Wirkung sind mit wenigen Ausnahmen cyclische Verbindungen mit mindestens einer Doppelbindung im Ring, die an einer Seitenkette eine saure Gruppe, vornehmlich COOH, tragen. Als Ausnahmen sind bisher u. a. Trichloressigsäure, Benzylbenzoësäuren³³⁾, Phthalanilsäuren³⁴⁾ und solche Verbindungen bekannt geworden, die leicht in Säuren übergehen können wie α -Naphthylacetaldehyd, Nitrile, Amide und Ester. – Während aber aromatische Sulfosäuren keine oder kaum merkliche Wirksamkeit entfalten³⁵⁾, sind Sulfinsäuren³⁶⁾ wie z. B. 2,5-Dichlorbenzo- und 2,6-Dichlorbenzylsulfinsäure merklich aktiv. Menaphthylsulfinsäure³⁶⁾ (I, R = SO₂H) entspricht der α -Naphthylessigsäure. Eine saure Gruppe in der Molekel ist nicht erforderlich, da z. B. Menaphthylmethylether³⁶⁾ (I, R = OCH₃) eine wertvolle Verbindung zur Hemmung der Kartoffelkeimung darstellt. Im Gegensatz zu den vom Anilin abgeleiteten Phenyläthylurethan-

³¹⁾ Cl. Schöpf, Experientia 5, 201 [1949] u. Festschrift P. Karrer [1949] S. 73 (mit Fr. M.-L. Bornuth, Fr. L. Schottenhammer u. W. Vollrath); vgl. ferner diese Ztschr. 60, 245 [1948].

³²⁾ Wenn man zunächst davon absieht, daß in einem der Benzolkerne die Methoxy-Gruppen auch in o,p- statt in p,p-Stellung angeordnet sein könnten.

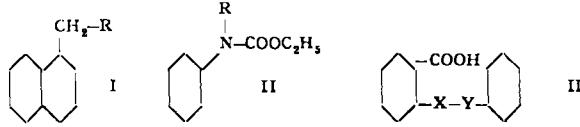
³³⁾ Sexton u. Templeman, Nature [London] 161, 974 [1948].

³⁴⁾ Hoffmann u. Smith, Science [New York] 109, 588 [1949].

³⁵⁾ Booty u. Veldstra, Biochim. Biophys. Acta 3, 265 [1949].

³⁶⁾ R. Wegler, unveröffentlicht, vgl. DRP.-Anmeld. P 23643.

(II, R = H) und Phenyläthyl-carbaminsäure-äthylester, die als unsulfurierte Anilin-Derivate der menschlichen Ernährung nicht zugeführt werden sollten³⁷⁾, erwies sich dieser Äther in längjährigen Tierversuchen als harmlos. Er hindert zugleich die Kartoffelfäulnis besser als α -Naphthylessigsäure-methylester und ist bei geeigneter Dosierung zum Konservieren von Pflanzkartoffeln besonders geeignet. – Analog zu den Phthalanilsäuren (III, X = CO, Y = NH) wurde unter den Benzoylanthrancäuren (III, X = NH, Y = CO), den Benzylsalicylsäuren (III, X = O, Y = CH₃) und o-Sulfonybenzoësäure-aniliden (III, X = SO₂, Y = NH) Vertreter mit ziemlich guten hemmenden und auch echten Wuchsstoffeigenschaften gefunden.



Benzoyl-m- und -p-aminobenzoësäuren, o-Benzylid-sulfosäuren und das Hydrolysenprodukt des N-Phenylsaccharins, das mit der wirksamen Sulfanilidobenzoësäure isomer ist, sind unwirksam.

W. FLAIG, Braunschweig-Völkenrode: *Zur Kenntnis der Huminsäuren.*

Die Huminsäuren treten bei verschiedenen technischen Prozessen und der Verrottung pflanzlicher Substanz als dunkelgefärbte Stoffe auf. W. Eller hat durch alkalische Oxydation von Phenolen und Chinonen Modelle von stickstoff-freien Huminsäuren hergestellt. In jüngster Zeit wurde jedoch festgestellt, daß die stickstoffhaltigen Huminsäuren, wie sie u. a. in den Schwarzerden vorkommen, auf das Pflanzenwachstum entscheidenden Einfluß haben. Es wurde daher mit der Synthese von Modellsubstanzen von stickstoffhaltigen Huminsäuren begonnen.

Bei der alkalischen Oxydation von Phenolen und Chinonen in ammoniakalem Medium besteht eine Abhängigkeit zwischen dem Einbau des Stickstoffs und der Aufnahme des Sauerstoffs in die Molekel der synthetischen Huminsäuren. Die Syntheseprodukte besitzen ein großes Molekulargewicht. Nach viscosimetrischen Messungen sind die Huminsäuren Sphärokolloide. In saurem Medium findet eine Aggregation und in alkalischer eine Dispergierung statt.

Die Naturstoffe und die Syntheseprodukte zeigen im elektronenmikroskopischen Bild unter gleichen Bedingungen gleiche Erscheinungsformen; die Huminsäuren liegen in alkalischer Gebiet monodispers vor.

Die Teilchengröße der Huminsäuren beträgt 60–100 Å. Es wurden ferner Untersuchungen über den Feinbau der Fällungen durch Erdalkalione und über die Wechselwirkung zwischen positiv geladenen Metalloxyhydrat-Kolloiden und den Huminsäuren angestellt.

Aussprache:

O. Hoffmann-Ostenhof, Wien: Gegen die Vorstellung, daß Chinone und chinonbildende Phenole auch im Boden die Vorstufen der Huminsäuren sind, läßt sich einwenden, daß die Konzentration der Chinone (und Phenole) im Boden nur eine sehr niedrige (unter 10⁻⁴-molar) sein darf, da höhere Konzentrationen einen Großteil der Mikroflora im Boden schädigen würden.

W. GRUBER, Burghausen, Obb.: *Die 11 Forderungen der Internationalen Kommission für die Kodifizierung und Chiffrierung organischer Verbindungen an ein ideales System.*

Auf dem Intern. Meeting der Nomenklaturfachleute im Sept. 1949 in Amsterdam wurden an ein ideales System für die Registrierung und Chiffrierung organ. Verbindungen folgende 11 Forderungen gestellt: 1. Einfachheit im Gebrauch. – 2. Leichtes Drucken und Maschinen-schreiben. – 3. Kürze. – 4. Leichte Erkennbarkeit der Verbindungen (Struktur und Gruppen). – 5. Möglichkeit einer eindeutigen organ.-chem. Namensbildung. – 6. Verträglichkeit mit bestehenden Methoden der anorganischen chem. Benennung. – 7. Eindeutigkeit. – 8. Aufstellung eines unzweideutigen und brauchbaren Numerierungssystems. – 9. Möglichkeit der Handhabung durch maschinelle Methoden (Lochkarten). – 10. Möglichkeit der Erkennung von Verb. gleicher Struktur. – 11. Möglichkeit, teilweise unbekannte Faktoren auszudrücken. – Es wird die Notwendigkeit einer Reform erläutert und an Beispielen ein System aufgezeigt, das den 11 Forderungen weitestgehend entspricht^{38).}

Aussprache:

F. Richter, Frankfurt/M.-Höchst: Unter Verzicht auf Kritik der technischen Einzelheiten seien einige grundsätzliche Bemerkungen gemacht. Es ist anzunehmen, daß die neuen Chiffrierungs-Systeme, von denen das System des Vortr. sich vorerst durch größere Einfachheit auszeichnet, mit Hilfe einer genügenden Anzahl von Regeln ausgebaut werden können und dann alle vorkommenden Strukturtypen erfassen. Man sollte jedoch die Schwierigkeit der Beherrschung eines solchen Systems um so weniger unterschätzen, als es nicht die Domäne einer geringen Anzahl von Spezialisten bleibt. Außerdem der Chiffrierung muß ja auch die Schreibweise der Strukturformeln selbst normalisiert werden, so daß zusätzlich zu den eigentlich Chiffrierungsregeln noch zahlreiche Konventionen über die Auswahl der bevorzugten desmotropen bzw. mesomeren Grenzformeln erlernt werden müssen. Auch die Bezeichnung weicht zwangsläufig oft von der herkömmlichen ab und erschwert dadurch das Erkennen vertrauter Verbindungen. Die regelmäßige Zusammenstellung der Chiffren kann „alphabetisch“ (nach Buchstaben, Ziffern, Interpunktus usw.) oder systematisch erfolgen. Bei dem letzteren Weg, den auch der Vortr. beschreitet, nimmt man zu einem ähnlichen Hilfsmittel seine Zuflucht wie Beilstein und Chemisches Zentralblatt, die in ihren Formelregistern die Verbindungen gleicher Bruttoformel systematisch ordnen. Auch die Chiffrierungs-Systeme machen also eine Systematik nicht entbehrlich. Es ist noch ein weiterer Weg zurückzulegen, ehe das endgültige Urteil darüber gefällt werden kann, ob Aufwand und Nutzen bei den Chiffrierungs-Systemen im rechten Verhältnis stehen.

³⁷⁾ Druckrey, Klin. Wschr. 28, 289 [1950].

³⁸⁾ Vgl. das Beiheft Nr. 58 dieser Ztschr. von W. Gruber: „Die Genfer Nomenklatur in Chiffren und ihre Erweiterung auf Ringverbindungen“. Verlag Chemie, Weinheim, 1950. Ferner s. diese Ztschr. 61, 429 [1949].

Dimethylaminoazobenzol wird fermentativ zu Anilin und p-Aminodimethylanilin I aufgespalten. Ich geht oxydativ sehr leicht in Chinon über, von dem R. Kuhn und Beinert gezeigt haben, daß Hefecarboxylase sehr stark gehemmt wird. Wir fanden, daß I die Katalase in Konz. von $5 \cdot 10^{-5}$ (HCN $5 \cdot 10^{-5}$) Mol/l noch hemmt. Ähnlich verhalten sich alle p- und o-substituierten Diamine, welche die Fähigkeit haben, in Merichinone überzugehen.

Zur Deutung des Inhibierungsvorganges stehen folgende Arbeitshypothesen zur Diskussion:

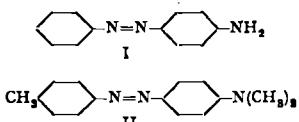
1) Annahme des Zerfalls von H_2O_2 nach Haber und Willstätter über Hydroxylradikale, die mit den Inhibitoren reagieren und damit den Ablauf einer Kettenreaktion unmöglich machen sollen. Gegen diesen Zerfall mechanismus sprechen folgende experimentelle Befunde; a) die Dreiwertigkeit des Eisens in der Katalase (Hydroxylradikale können nur durch 2-wertiges Eisen und Wasserstoffperoxyd gebildet werden); b) Alle Stoffe, die mit Hydroxylradikalen reagieren, sollten Inhibitoren der Katalase sein. Dies ist nicht der Fall; c) Acrylnitril wird durch Katalase und H_2O_2 nicht polymerisiert, wohl aber durch geringste Mengen von 2-wertigem Eisen.

2) Nach Theorell erfolgt die Zersetzung von H_2O_2 an Katalase nach primärer Bildung eines Komplexes, der sich spektroskopisch nachweisen läßt. Der Wirkungsweise von HCN entsprechend soll durch die Bildung eines stabilen Komplexes zwischen Katalase und den zur Merichinone-Bildung befähigten Aminen die Aktivierung von H_2O_2 durch primäre koordinative Bindung an die Katalase nicht mehr möglich sein.

Die schädigende Wirkung des Buttergelbs kann demnach so gedeutet werden, daß durch I die Wirkung der Katalase beeinträchtigt wird, wobei es zu toxischen Anhäufungen von H_2O_2 , oder anderen toxischen Noxen kommen kann. Das aus I über Merichinone entstehende Chinon kann dann anschließend die Carboxylase hemmen.

Aussprache:

A. Wiegler, Leverkusen: Hinweis darauf, daß nach der Literatur Amidoazobenzol (I) nicht cancerogen sein soll, ebenso soll auch nach einem kürzlichen Befund (H. G. Crabtree, England) der Farbstoff p'-Methyl-p-



dimethyl-amidoazobenzol (II) nicht cancerogen sein. Die p-Phenyldiamin- bzw. Benzochinon-Theorie der cancerogenen Wirkung des Buttergelb ist mit diesen Befunden schwer in Einklang zu bringen. O. Neunhoeffer, Berlin-Buch: Ein Zusammenhang zwischen Katalasehemmung und Geschwulstbildung ist noch nicht gesichert.

W. KRUCKENBERG, Leverkusen: Aminosäure-Mikroanalyse auf der Grundlage der Azobenzolharnstoff-Derivate.

Die Trennungen von Aminosäuren auf der Basis der Azobenzolharnstoff-Derivate wurden im Hinblick auf ihre serienmäßige Brauchbarkeit überprüft, teils durch bessere ersetzt und das ganze in ein einheitliches, als genauso Analysenvorschrift ausgearbeitetes System gebracht. Die Anwendbarkeit bei Hydrolysaten wurde durch eine Analyse des Insulins geprüft und ergab gute Übereinstimmung mit den Werten von du Vignaud. Auch bei anderen Hydrolysaten wurden Störungen durch Hydrolysenprodukte nicht beobachtet. An einzelnen Stellen fehlt der Methode noch die Sicherheit bei extremen Mischungsverhältnissen, zum größten Teil ist sie aber so ausgearbeitet, daß sie von guten Hilfskräften durchgeführt werden kann. Die Fehlergrenze beträgt je nach Art der Mischung ± 5 bis 10%, die günstigste Einwaage liegt bei 0,5 bis 1 mg Aminosäure-Gemisch.

G. GORBACH, Graz: Die quantitative Mikroanalyse von Eiweißkörpern unter besonderer Berücksichtigung ihrer biologischen Wertigkeit.

Nach einer bereite angegebenen Methodik gelingt es mit Einwaagen von kaum mehr als 300 mg die quantitative Bestimmung von 13 Aminosäuren durchzuführen. Die Genauigkeit der auf titrimetrischen und kolorimetrischen Bestimmungsweisen aufgebauten Methodik beträgt durchschnittlich ± 3 Fehlerprozent, mit Fehlergrenzen von $\pm 5\%$. Die Analysendauer konnte auf etwa 14 h begrenzt werden.

Neue Wege wurden bei der Gesamt- und Aminostickstoff-Bestimmung beschritten. Die Gesamt-N-Bestimmung wird durch Oxydation der Probe mittels alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung unter gleichzeitiger Entfernung des entstehenden Ammoniaks im Luftstrom und Titration in der Vorlage bestimmt. Der Vorgang dauert bei den leicht oxydierbaren Eiweißkörpern und den kleinen Einwaagen nur 1–2 min. Manche Fehlerquellen der üblichen Kjeldahl-Methode sind dadurch vermeidbar. Die Methodik läßt sich voraussichtlich für die üblichen Serienanalysen in allen Sparten der Biochemie, der Medizin, Lebensmittelchemie und landwirtschaftlichen Chemie verwerten. Der Aminostickstoff wird in der gleichen Destillationsapparatur durch Desamidieren mit salpetriger Säure in saurer Lösung, Alkalisieren und Bestimmung des Reststickstoffes gleichartig ermittelt. Der Analysengang zur Bestimmung der einzelnen Aminosäuren besteht in der alkalischen bzw. sauren Druckhydrolyse, der Abtrennung der basischen Aminosäuren mit Phosphorwolframsäure, die nach van Slyke in ähnlicher Weise berechnet werden. Im Filtrat wird durch Adsorption an Aktivkohle die Trennung der aliphatischen Aminosäuren Valin, Leucin und von den aromatischen Phenylamin, Tyrosin und Tryptophan vorgenommen und im

einzelnen kolorimetrisch bestimmt. In einer eigenen Probe des Hydrolysates werden Methionin, Threonin und Cystin bestimmt, während Prolin-Oxyprolin im Filtrat des Phosphorwolfram-Niederschlages ermittelt werden.

Aussprache:

A. Hack, Mannheim: Man muß versuchen, nicht nur die Aminosäuren der Eiweißkörper zu bestimmen, sondern auch die sog. „freien Aminosäuren“ des „Nicht-Eiweißstickstoffes“. Besonders wichtig ist dies z. B. bei den N-Substanzen der Kartoffel. B. Helferich, Bonn: Nach Versuchen in Bonn hydrolysiert Phosphorsäure rascher als Salzsäure.

K. FELIX, Frankfurt: Zur Kenntnis der Protamine, insbesondere des Clupeins. (Nach Unters. mit H. Fischer, A. Krekels, R. Mohr, H. M. Rauen u. G. Zimmer)³⁹.

Protamine sind stark basische Eiweiße, die in den reifen Spermatozoen der Fische vorkommen und dort salzartig an Nucleinsäure gebunden sind. Zur Darstellung des Nucleoprotamins müssen die Köpfe der Spermatozoen von den Schwänzen durch Plasmolyse in destilliertem Wasser getrennt werden. Das Protamin trennt man von der Nucleinsäure durch verd. Mineralsäuren oder konz. Kochsalzlösung. Im ersten Fall geht das Protamin, im zweiten die Nucleinsäure in Lösung. Das Protamin wird in das Pikrat und dieses durch methylalkoholische Salzsäure in das Esterhydrochlorid übergeführt. Das natürliche Protamin ist wahrscheinlich ein Gemisch ähnlicher Komponenten verschiedenem Molekulargewichts (2600 bis 5000).

Das Clupein des Herings enthält 7 Aminosäuren, auf die sich der Gesamt-N verteilt: Arginin 89,7%, Monoaminosäuren 10,3%; Alanin 1,89%, Serin 2,42%, Valin 1,60%, Prolin 2,22%, Threonin 0,65%, Isoleucin 0,43%. Gelegentlich wurde auch Oxyprolin gefunden.

An den Amino-Enden der meisten Peptidketten steht Prolin, an einer oder nur wenigen Serin. Das Carboxyl-Ende wird von Arginin bzw. Arginyl-arginin gebildet.

Aus einem partiellen salzsauren Hydrolysat des Clupeins wurden isoliert: Isoleucin, Arginin, Arginyl-arginin, Triarginyl-arginin, Alanyl-arginyl-arginin, Seryl-arginyl-arginin und Alanyl-alanin. Da die Ausbeute an Triarginyl-arginin relativ hoch ist, glauben wir, daß Arginin hauptsächlich in dieser Form vorkommt und nur am Carboxyl-Ende Arginyl-arginin steht. Zwischen den Tetrapeptiden aus Arginin stehen wahrscheinlich Dipeptide aus Monoaminosäuren, von denen eines Alanyl-alanin ist. Jene Clupein-Komponente mit dem Molekulargewicht über 4470 könnte vorläufig formuliert werden: Pro-[Arg-Arg-Arg-Arg-M-M]-Arg-Arg. Neben dem Protamin scheint kein anderes Protein im Spermatozoenkern vorzukommen. Isoliert man allerdings den Kern mit Essigsäure, dann sind in dem Präparat die Farbenreaktionen auf Tyrosin und Tryptophan positiv, jedoch nicht, wenn man ihn durch Plasmolyse gewinnt. Darnach wären Protamin und Nucleinsäure die wesentlichen Strukturelemente des Kerns der Fischspermatozoen.

Aussprache:

W. Graßmann, Regensburg: Die Isolierung eines offenbar weitgehend einheitlichen und wahrscheinlich faserförmigen Nucleoprotamins ist von großer Bedeutung. Da es nach seiner Herstellung den gesamten Genbestand des Zellkernes enthalten muß, kann weder das Nucleoprotamin, noch das daraus gewonnene Protamin streng einheitlich sein. Vielmehr muß man annehmen, daß bei Gleichheit des allgem. Aufbauprinzips gewisse Teile der Moleköl – hier wohl die Monoaminosäuren – variieren und daß in dieser Variation die Verschiedenheit der einzelnen Gene, die man notwendigerweise anerkennen muß, zum Ausdruck kommen. Für diese Variation einzelner Bausteine bei sonst übereinstimmendem Aufbauplan, dem auch eine Krystallisation in scheinbar einheitlichen Krystallen nicht widerspricht, gibt es zahlreiche Analogien. H. Hoffmann-Berling, Heidelberg: Aus somatischen Interphasekernen isolierte Chromatinfäden bestehen neben dem mit molarer Kochsalzlösung extrahierbaren Nucleohiston-Anteil aus dem „Residualchromosom“ (Mirsky). Dies erwies sich elektronenmikroskopisch als eine von mindestens zwei fädigen Anteilen gebildete Spirale, um die das Nucleohiston wahrscheinlich in weiteren Spiralen angeordnet ist. Die Untersuchungen bestätigen ferner, daß die Stärke des Residualchromosoms in Beziehung zu der Zytoplasmamenge der betr. Zellart steht. Für Spermien wären danach sehr dünne Reststrukturen nach Kochsalzextraktion zu erwarten. Daß sie völlig fehlen, erscheint auffällig, um so mehr, da sie von einigen Seiten als Träger der genetischen Kernbestandteile angesehen werden.

F. WEYGAND, Heidelberg: Mikrobiologische Untersuchungen mit Vitamin B₁₂ und verwandten Verbindungen (mit A. Wacker).

Zur Bestimmung von Vitamin B₁₂ und von Desoxyribosiden in Leberpräparaten des Handels dienten *Lactobacillus leichmannii* und *Lactobacillus acidophilus* R26 (Hoff-Jørgensen), wobei die Bestimmungen 1) direkt, 2) nach papierchromatographischer Trennung und Sichtbarmachung der Desoxyriboside durch Durchstrahlung mit U.V.-Licht der Wellenlänge 260 m μ auf Photopapier nach Markham und Smith, 3) wie 2) aber nach alkalischer Inaktivierung von Vitamin B₁₂, und 4) in Anlehnung an ein mikrobiologisches Verfahren von Nielsen und Hartelius zur β -Alanin- und Biotin-Bestimmung erfolgten. Diejenigen Leberpräparate, die klinisch bei Pernicious gut wirken, zeigen einen höheren Vitamin-B₁₂-Gehalt als die schlechteren wirksamen. – In Vitamin-T-Konzentraten (Goetsch) aus Torula-Hefe wurden neben wenig Vitamin B₁₂ viel Desoxyriboside, ferner *Leuconostoc citrovorum*-Faktor, Folinsäure und ein neuer Faktor, *Lactobacillus helveticus*-Faktor gefunden. Der letztere ist vielleicht identisch mit dem in USA bearbeiteten *Lactobacillus bulgaricus*-Faktor. – Um einen Einblick in die Funktion des Vitamins B₁₂ bei *Lactobacillus leichmannii* zu gewinnen, wurde die sog. Hemmstoffanalyse angewandt. Zuvor aber war es erforderlich, das Purin- und Pyrimidin-Bedürfnis des Stammes festzulegen. Von den Purinen ist lediglich Guanin, von den Pyrimidinen Uracil zum Wachstum erforderlich. Adenin oder dessen Abkömmlinge hemmten bei Abwesenheit von Guanin das geringe mit Vitamin B₁₂ oder den

³⁹ Vgl. diese Ztschr. 62, 169 [1950].

Desoxyribosiden hervorgerufene Wachstum. Das Bakterium besitzt offenbar ein Fermentsystem, das Guanin in Adenin verwandelt, das umgekehrte scheint jedoch nicht möglich zu sein. Bei den weiteren Versuchen wurde Adenin im Nährmedium weggelassen. Nun wurden eine größere Anzahl von Pyrimidinen und Benzimidazolen auf ihre Hemmwirkung bei *Lb. leichmannii* untersucht. Die Wachstumshemmung durch 5-Nitouracil wird wie die durch 5-Brom- oder 5-Chlor-uracil kompetitiv durch Thymin oder Thymin-desoxyribosid aufgehoben, Vitamin B₁₂ sowie die übrigen Desoxyriboside wirken nicht enthemmend. Die Hemmung durch 4-Aminouracil, 4-Amino-2-thiouracil, 4-Amino-5-methyl-2-thiouracil, Benzimidazol, 5,6-Dimethylbenzimidazol und 5,6-Dichlorbenzimidazol wird in nichtkompetitiver Weise durch Vitamin B₁₂, in kompetitiver Weise durch Adenin, Adenosin, Adenidesoxyribosid, Hefe- und Muskeladenylsäure aufgehoben. Die Desoxyriboside von Guanin, Hypoxanthin, Thymin und Cytosin wirken nicht enthemmend. Werden die hemmenden Benzimidazole in die N-Glukoside übergeführt, so verschwindet die Hemmwirkung. Aus der Tatsache, daß die Hemmung der 4-Aminouracile und der Benzimidazole in kompetitiver Weise durch Adenin und seine Abkömmlinge, in nichtkompetitiver Weise aber durch Vitamin B₁₂ aufgehoben wird, kann geschlossen werden, daß das Vitamin B₁₂ in die Synthese des Adenins eingreift. Bei Vitamin-B₁₂-Zugabe werden zur Enthemmung ausreichende Mengen Adenin gebildet. Dementsprechend konnte bei einem Milchsäurebakterium, das Vitamin B₁₂ selbst synthetisiert (*Leuconostoc citrovorum*) z. B. mit 4-Amino-5-methyl-2-thiouracil (und Thymidin als Wuchsstoff) keine Hemmwirkung erzielt werden.

O. T. H. SCHMIDT, Heidelberg: *Die Konstitution der Digalloylglycose aus Chebulinsäure und Synthese von Mono- und Digalloylglycosen.*

Chebulinsäure, ein Gerbstoff aus Myrobalanen, liefert bei der Hydrolyse mit kochendem Wasser neben 1 Mol Gallussäure und 1 Mol Spaltssäure (C₁₄H₁₂O₁₁) eine schön kristallisierende Digalloylglycose. Über die Konstitutionsaufklärung wird berichtet sowie die Synthese einiger partiell galloylierter Glucosen mitgeteilt.

H. M. RAUEN, Frankfurt: *Über die Gegenstromverteilung von Pterinen und die enzymatische Umwandlung der Pteroylglutaminsäure (mit H. Waldmann).*

Es wurde nach einer Routinemethode gesucht, die geringe Mengen fluoreszierender Pterine zu charakterisieren erlaubt. Durch 34fache Gegenstromverteilung von Pterinen (30–60 γ) im System n/50 Salzsäure/n-Butanol und fluorometrischer Vermessung werden Verteilungskurven erhalten, die für die betreffenden Verbindungen charakteristisch sind. Eicht man einen Fluoreszenzstandard (Chininsulfat) mit reinen Pterin-Präparaten, so können nach Berechnung theoretischer Kurven aus der Gesamtkurve eines Gemisches auch quantitative Aussagen über die einzelnen Komponenten gemacht werden. – Einige Handelspräparate von Pteroylglutaminsäure waren stark, andere weniger stark mit fluoreszierenden Pterinen verunreinigt. Durch Extraktion mit verd. Salzsäure können die Verunreinigungen entfernt und durch Gegenstromverteilung identifiziert werden. – Unter Einwirkung von UV. wird Pteroylglutaminsäure zu 2-Amino-6-oxy-pteridinaldehyd (8) gespalten, der dann in die entspr. Carbonsäure und schließlich das 2-Amino-6-oxy-pteridin übergeht. Dies läßt sich durch Gegenstromverteilung gut verfolgen. – Durch Inkubation mit Leberhomogenat bei pH 7,25 entsteht aus nichtfluoreszierender Pteroylglutaminsäure ein blaufluoreszierendes Umwandlungsprodukt mit charakteristischer Verteilungskurve. Dies ist verschieden vom genannten Pteridinaldehyd, der Carbonsäure und von Xanthopterin. Die enzymatische Umwandlung benötigt Sauerstoff und wird durch n/1000 HCN völlig gehemmt. In Reihenversuchen mit fallenden Substratmengen steigt die prozentuale Umwandlung steil an, woraus geschlossen wird, daß im physiologischen Größenbereich der Leber mit der Nahrung zugeführte Pteroylglutaminsäure in das fluoreszierende Derivat übergeführt wird. Mikrobiologische Untersuchungen dieses Derivates auf Folsäure-Wirksamkeit oder als Wachstumsfaktor für *Leuconostoc citrovorum* sind im Gange.

K. LÖHBERG, Frankfurt/M.: *Über Mischkristall- und Verbindungsbildung in Legierungssystemen.*

Um einen Überblick über die in metallischen Mischkristallen und Verbindungen wirkenden Bildungskräfte zu erhalten, benutzt man in starkem Maße die Ergebnisse der Strukturanalyse. Koordination, Raumerfüllung und Atomabstände werden mit den entspr. Größen im elementaren Gitter der Komponenten verglichen. Indessen reicht dies nicht aus, um nähere Angaben machen zu können. Die Heranziehung physikalischer Untersuchungen (z. B. elektrische Leitfähigkeit, Überführungsanzahl, Wärmetönung) läßt weitere Aufklärung mehr erhoffen als chemische Methoden (z.B. Korrosionsverhalten). So weisen z. B. neuere Messungen des spez. elektrischen Widerstandes von Mg₂Sn (42000 Mikro-Ohm·cm) und von dem isomorphen Mg₂Pb (225 Mikro-Ohm·cm) auf wesentliche Unterschiede zwischen beiden Verbindungen hin. Ältere Messungen des elektrischen Widerstandes sind zum Teil nicht genügend sicher.

Ein Bild über das Verhalten der metallischen Elemente zueinander erhält man weiterhin dadurch, daß man die Legierungstypen eines Metalls mit allen anderen Metallen vergleicht. Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand, Mischkristallbildung oder Verbindungsbildung im krystallisierten Zustand lassen eine gewisse Systematik erkennen.

Bemerkenswert ist, daß Kalium und Wismut eine *Laves*-, Lithium und Blei eine *Hume-Rotherysche* Phase vom γ-Messingtyp, andererseits aber auch der *Zinn*-Regel entspr. Phasen bilden, während in den Systemen

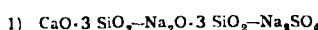
Magnesium-Blei, Magnesium-Wismut usw. jeweils nur eine Verbindung, und zwar eine *Zinn*-Phase auftritt. Es wird vermutet, daß die Alkali-Metalle eine den metallischen Charakter von Blei und Wismut verstärkende Wirkung ausüben, Magnesium dieses aber nicht vermag.

Aussprache:

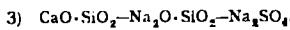
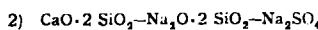
Witte, Darmstadt, weist darauf hin, daß viele ältere Zustandsdiagramme nicht genügend zuverlässig seien. Weiterhin teilt er mit, daß auch eine *Laves*-Phase K₂Pb₃ existiere. Brauer, Freiburg i. Br., macht darauf aufmerksam, daß die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Mg₂Pb und Mg₂Sn wegen deren Empfindlichkeit schwierig sei, so daß derartige Messungen mit Vorsicht aufzunehmen seien. Vortr. erwähnt, daß die Tatsache, daß das weniger empfindliche Mg₂Sn einen höheren elektrischen Widerstand aufweise als Mg₂Pb, für die Zuverlässigkeit der Untersuchungen von Robertson und Uhlig (Amer. Inst. Min. Engs. Trans. 180 (1949) S. 345) sprechen dürfe. Mg₂Sn wird von Ihnen als Halbleiter angesehen, während bei Mg₂Pb die metallische Leitfähigkeit überwiege. Elektrolytische Effekte wurden bei diesen Verbindungen nicht beobachtet.

E. KORDES, Jena: *Schmelzgleichgewichte zwischen Kalk-Natron-Silikaten und Natriumsulfat. (Ein Beitrag zur Erschmelzung von Glas mit Na₂SO₄).*

Es wurden die Gleichgewichte zwischen der flüssigen Ca-Na-Silicatschicht und der darüber schwimmenden „Galle“ (ungelöstem Na₂SO₄) bei 1100 und 1200° C bei gewöhnlichem Druck von 1 Atm. untersucht. Reines SiO₂ und Na₂SO₄ lösen sich geschmolzen praktisch gar nicht. Geschmolzenes Na₂SiO₃ und Na₂SO₄ mischen sich dagegen nach G. Tammann und Oelsen vollständig. Aus dem quaternären System SiO₂—CaO—SiO₂—Na₂O—SiO₂—Na₂SO₄ wurden untersucht die ternären Teilsysteme:

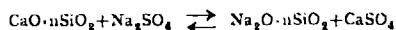


Hier entspricht die Mischung CaO·Na₂O·6SiO₂ der Zusammensetzung des gewöhnlichen Kalk-Natron-Grundglases.



Im quaternären System SiO₂—CaO—SiO₂—Na₂O—SiO₂—Na₂SO₄ erstreckt sich eine große Mischungslücke im flüssigen Zustand, deren Gleichgewichtsfächen sich aus obigen 3 Schnitten und einigen zusätzlich untersuchten Mischungen ergeben. Die gefundenen Gleichgewichte werden erläutert. Je mehr Na₂O die Silicatschmelze enthält, um so mehr Sulfat ist im Glase gelöst. Ebenso steigt der Sulfat-Gehalt der Silicatschicht mit der Temperatur. Durch Zusätze von MgO oder Al₂O₃ wird die Löslichkeit von Sulfat im Glase vermindert.

Eine genauere Untersuchung ergab, daß die Sulfat-Galle nicht aus reinem Na₂SO₄ besteht. Erstens nimmt sie mit zunehmendem Na₂O-Gehalt der Silicatschmelzen steigend etwas SiO₂ auf. Mit zunehmendem CaO-Gehalt wird außerdem aus der flüssigen Na₂SO₄-Schicht immer mehr Na₂O gegen CaO aus der Glasschmelze ausgetauscht. Es besteht also zwischen den Kalk-Natron-Silicat-Schmelzen und der Galle ein reziproker Gleichgewicht:



Die gesamten Löslichkeitsverhältnisse im geschmolzenen Zustand lassen sich daher nur in einem quaternären System mit den Komponenten SiO₂—CaO—Na₂O—SO₃ exakt wiedergeben.

E. KORDES, Jena: *Molrefraktion und Ionendeformation bei anorganischen Verbindungen.*

Die Molrefraktion anorganischer Ionenverbindungen ergibt sich bekanntlich nicht additiv aus konstanten Refraktionsinkrementen der Ionen. Ursache hierfür sind die zwischen den Ionen wirksamen starken Polarisationseffekte. Nimmt man näherungsweise an, daß dabei nur die Ionengröße, nicht aber die Kugelgestalt der Ionen verändert wird, so lassen sich mit einer vom Vortr. 1940 gefundenen empirischen Beziehung zwischen Ionenradius (r_z) und Ionenrefraktion (R):

$$(1) R = 0,602 \cdot \left[\frac{2}{k \cdot r_z \cdot z^{\frac{v-1}{2}}} \right] \quad \begin{array}{l} 4,5 \text{ } z=\text{Wertigkeit des Ions} \\ v=\text{Born'scher Abstoßungsexponent} \end{array}$$

(k hat bei edelgasähnlichen Ionen den Wert 1,00, bei edelgas unähnlichen Ionen mit 18 äußeren Elektronen den Wert 1,19.)

für die in den Verbindungen A_mB_n enthaltenen deformierten Ionen die Radien und zugleich die Refraktionen berechnen. Erforderlich ist nur die Kenntnis der Molrefraktion MR und des Ionen-Abstands d.

Da sich die gesamte Molrefraktion einer Verbindung A_mB_n gemäß

$$(2) \quad MR = mR_+ + nR_-$$

zusammensetzt, können mittels der Gleichungen (1) und (2) Beziehungen zwischen der Molrefraktion, den Radientenquotienten r₊/r₋ und dem Ionenabstand bzw. der Gitterkonstante abgeleitet werden. Dasselbe gilt auch anstatt für die Molrefraktion MR für den Quotienten (n²—1)/(n²+2), also für die Lichtbrechung. Aus diesen Gleichungen ergibt sich der große Einfluß des Radientenquotienten r₊/r₋ auf die Lichtbrechung bzw. auf die Molrefraktion. Dieser Radientenquotient ist jedoch in den Ionenverbindungen infolge der Polarisationswirkungen erheblich verändert gegenüber demjenigen, der sich aus den Goldschmidtschen Radien

der undeformierten Ionen ergibt. Bei Verbindungen, in denen beide edelgasähnlichen Ionen den gleichen Elektronenbau haben (NaF , KCl , RbBr , CsI) deformieren die entgegengesetzt geladenen Ionen nicht. Hier erhält man aus der Molrefraktion und dem Ionenabstand genau dieselben Ionenradien, wie sie von V. M. Goldschmidt, L. Pauling u. a. nach ganz anderen Methoden gefunden wurden.

Beim Übergang von Verbindungen mit edelgasähnlichen Kationen zu isomorphen Verbindungen mit edelgasähnlichen Kationen steigt die Molrefraktion im allgem. mehr an, als unter Berücksichtigung der Konstante $k = 1,19$ zu erwarten wäre. Es wird an Beispielen gezeigt, daß der Grund hierfür auf der stärkeren Deformierbarkeit der edelgasähnlichen Kationen selbst beruht.

T. H. FÖRSTER, Göttingen: Elektrolytische Dissoziation angeregter Moleküle.

Untersuchungen an aromatischen Säuren und Basen in wäßriger Lösung zeigten, daß die beim Durchlaufen der pH -Skala auftretenden Veränderungen der sichtbaren oder ultravioletten Fluoreszenzspektren als Umwandlungen verschiedener Dissoziationsstufen zu deuten sind⁴⁰⁾. Diese Fluoreszenzumwandlungen weichen aber oft (Oxy- und Amino-Derivate von Benzol, Naphthalin, Pyren und deren Sulfonsäuren) wesentlich von Umschlägen ab, die aus den Veränderungen von Absorptionsspektrum, elektrolytischem Leitvermögen und anderen Eigenschaften bekannt sind. Die beobachteten Abweichungen, die mehrere Einheiten der pH -Skala betragen können, zeigen eine unabhängige Einstellung elektrolytischer Dissoziationsgleichgewichte in den angeregten Elektronenzuständen der Moleküle an. Die Moleküle verändern offenbar während der Anregungsdauer (10^{-8} – 10^{-7} sec) ihren Dissoziationszustand durch Abspaltung oder Anlagerung von Protonen. Dies geschieht ohne Verlust der Anregungsenergie, die erst nachher als Fluoreszenzlicht emittiert wird. Durch die Beibehaltung der Anregungsenergie unterscheiden sich solche Vorgänge von denen eigentlicher photochemischer Reaktionen. In Einzelfällen geben die Beobachtungen Aufschlüsse über die Elementarreaktionen der Gleichgewichtseinstellung. Auch in wäßriger Lösung sonst nicht auftretende Dissoziationsstufen (z. B. aromatischer Amine) werden in einzelnen Fällen durch ihre Fluoreszenzspektren beobachtbar.

H. J. BECHER, Göttingen: Raman-Spektren von Bor-Stickstoff-Verbindungen als Beitrag zu anorganischen Bindungsproblemen.

Die Ähnlichkeit der Borazane mit den isosteren Kohlenwasserstoffen, den Alkanen ist gering. Ausgeprägter erscheint sie nur bei dem isosteren Paar $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_4$. — Das Raman-Spektrum des $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ gestattet folgende Schlüsse:

1. Die Bindekraft $\text{B}-\text{C}$ ist im $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ (4 bindiges Bor) dieselbe wie im $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ (3 bindiges Bor).
2. Die Bindekraft für die koordinative $\text{B}-\text{N}$ -Bindung ist mindestens gleich, wahrscheinlich aber 5–10% größer als die $\text{B}-\text{C}$ -Bindung.
3. Für die Atomabstände in der Verbindung lassen sich entsprechende Aussagen machen.
4. Aus den N–H-Frequenzen der Additionsverbindung, die höchste bisher für 4 bindigen Stickstoff bekannte Werte annehmen, läßt sich durch Vergleich mit anderen Untersuchungen auf geringe Polarität der koordinativen $\text{B}-\text{N}$ -Bindung schließen.

Ahnlich wurden von uns Borazene untersucht (Bezeichnungsweise nach Wiberg wegen der Isosterie mit den Alkenen). Das Raman-Spektrum ergibt für $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$:

1. Die $\text{B}-\text{C}$ -Bindung bleibt wieder unverändert.
2. Die $\text{B}-\text{N}$ -Bindekraft erreicht fast den doppelten Wert wie im $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$.
3. Die vom Stickstoff ausgehenden Bindungen liegen in einer Ebene.
4. Die N–H-Frequenzen werden unter dem Einfluß der $\text{B}-\text{N}$ -Doppelbindung ähnlich erhöht wie die C–H-Frequenzen in Olefinen.

Der Mechanismus der $\text{B}-\text{N}$ -Bindung, wie sie in der dimeren Form der Borazene sowie in einem neu dargestellten Reaktionsprodukt von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ mit $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ vorliegt, wird an Hand von Raman-Spektren erörtert.

E. BARTHOLOMÉ, Ludwigshafen: Die Reaktionsordnung der Flammenreaktion Methan-Sauerstoff.

Die Durchrechnung der Wärmetheorie der Flammengeschwindigkeit ergab, daß man aus der Druckabhängigkeit der Flammengeschwindigkeit zu Aussagen über die Reaktionsordnung gelangen kann. Für Gemische stöchiometrischer Zusammensetzung ergibt sich

- 1) Reaktionsgeschwindigkeit $\sim n_1 \cdot n_2 : w_f^2 \sim p^2$
- 2) Reaktionsgeschwindigkeit $\sim n_1 \cdot \sqrt{n_2} : w_f^2 \sim p^{3/2}$
- 3) Reaktionsgeschwindigkeit $\sim n_1 : w_f^2 \sim p$

Messungen an der Methan-Luftflamme im Bereich von 250–760 mm Hg ergaben, daß sehr genau Fall 2) vorliegt.

Die einfachste Erklärung dieser Reaktionsordnung ist die Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Zahl der Stoße zwischen CH_4 -Molekülen und den im thermischen Gleichgewicht vorhandenen O-Atomen abhängt. Zu dieser Annahme haben schon frühere Versuche über die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Temperatur geführt.

^{a)} Vgl. diese Ztschr. 61, 301, 325 [1949].

Es wurden weiter die Geschwindigkeiten folgender Flammen gemessen:

- 1) $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 + 7,46 \text{ N}_2 + 0,09 \text{ Ar}$ (CH_4 -Luft; stöchiometrisches Verhältnis)
- 2) $\text{CH}_4 + 9,3 \text{ O}_2$

Die Flammen haben gleiche Endtemperatur. Die Reaktionen laufen also bei gleichen Temperaturen ab. Der Partialdruck von CH_4 ist in beiden Gemischen praktisch gleich. Unterschiede in der Flammengeschwindigkeit können also nur auf den Einfluß des höheren O_2 -Partialdruckes zurückgeführt werden. Experimentell wurde für das Verhältnis der Flammengeschwindigkeiten $\frac{w_2}{w_1} = 1,80$ gefunden. Dieser Wert steht im Einklang mit einer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wurzel des O_2 -Partialdruckes.

F. R. BECKER, Frankfurt/M.: Bindungsverhältnisse in höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Grund neuer Präzisionsmessungen ihrer Verbrennungswärmen.

Zur Messung der Verbrennungswärmen wurde ein von A. Magnus 1933 entworfenes Metallblock-Kalorimeter erstmalig benutzt. Seine Kapazität konnte durch Verbrennung standardisierter Benzoesäure mit einem mittleren Fehler von 0,01% bestimmt werden. Neu gemessen wurde die Verbrennungswärme von 12 aromatischen Kohlenwasserstoffen, unter ihnen die 5 isomeren Tetracene. Die Resultate wurden auf konstanten Druck und den Gaszustand umgerechnet. Da die hierzu benötigten Sublimationswärmen nicht bekannt sind, wurde versucht, die Unterschiede dieser Zahlenwerte bei den Isomeren durch Messung der Lösungswärmen in Xylool zu ermitteln. Die so gewonnenen Resonanzenergien stimmten mit den Voraussagen der quantenmechanischen Valenztheorie überein.

Aussprache:

R. Wagner, Stuttgart: Welche Bindungssinkamente wurden zur Berechnung der theoretischen, d. h. resonanzfreien Verbrennungswärmen benutzt? Die Ermittlung der Sublimationswärme ist mit Vorsicht zu behandeln. Vortr.: 1) Über die verwendeten Bindungsbeiträge (im wesentlichen nach F. Klages (Chem. Ber. 82, 358 [1949]) wird eine demnächst erscheinende Arbeit Auskunft geben. 2) Die Verwendung der Unterschiede in den Lösungswärmen statt in den Sublimationswärmen ist zwar kein vollwertiger Ersatz; für die Brauchbarkeit sprechen aber: a) Für das Stoffpaar Anthracen-Phenanthren stimmen die gemessenen Unterschiede in den Sublimations- bzw. Lösungswärmen innerhalb der Versuchsfehler überein. b) In verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylool) ergeben sich gleiche Unterschiede in den Lösungswärmen der Isomeren. c) Die Fehlergrenze der Verbrennungswärmen von höchstens 0,5 kcal/Mol dürfte von den Abweichungen in den Differenzen nicht erreicht werden.

K. BRODERSEN, Greifswald: Molekulargewichte und Leitfähigkeit von gelösten Substanzen in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid.

Das HgBr_2 ($\text{Fp} + 238^\circ$) besitzt eine kryoskopische Konstante von $37,45^\circ$ pro Mol gelöster Substanz in 1000 g HgBr_2 . Es lassen sich daher bequem Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast durchführen. Nichtelektrolyte wie organische Stoffe, Quecksilber(I)-bromid, HgO , HgS , Schwefel als S_8 zeigen den van't Hoff'schen Faktor „ j “ gleich 1 über einen Konzentrationsbereich von 2 Zehnerpotenzen, sind also molekulardispers gelöst. Die Elektrolyte zeigen mit wachsender Verdünnung zunehmende Dissoziation – manche einwertigen ergeben in etwa 10^{-2} molarer Lösung $j \sim 2$ –, mit steigender Konzentration aber liegen sie assoziiert vor. Die Äquivalentleitfähigkeit der Elektrolyte wird aber andererseits mit zunehmender Konzentration größer. Mit steigender Verdünnung sinken die Äquivalentleitfähigkeiten scheinbar bis auf einen konstanten Wert. Ähnliche Verhältnisse sind von Foote und Martin in geschmolzenem HgCl_2 gefunden worden. Durch Viscositätsmessungen an Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration wird diese Anomalie aufgeklärt. Beim Auftragen des Produktes aus der Äquivalentleitfähigkeit und der Viscosität gegen die Konzentration der Lösung sinkt zunächst mit wachsender Konzentration wie in wässrigen Lösungen der Wert des Produktes und steigt dann aber in konzentrierteren Lösungen wieder stark an, wegen der Bildung von Assoziaten, die offenbar besser dissoziieren als die monomolekularen Teilchen. Diese Verhältnisse sind ebenfalls in nichtwässrigen Lösungsmitteln wie Schwefeldioxyd und Ammoniak gefunden worden.

Aussprache:

H. Bechtel, Frankfurt/Main: Welche Verbindungen werden bei Lösung von Metall in HgBr_2 gebildet? Vortr.: Metallbromid + $\text{Hg}^{\text{I}}\text{Br}$, die beide in HgBr_2 komplext löslich sind. Es reagieren nicht Mg, Au, Pt.

E. LANGE und K. NAGEL, Erlangen: Hochleistungsfüllélémente mit PbO_2 – oder MnO_2 -Folielektroden. (Vorgetr. von K. Nagel.)

Zum Aufbau eines Hochleistungselementes, d. h. eines galvanischen Elementes mit möglichst hoher Leistung je Gewichtseinheit ist vor allem die als Folienprinzip bezeichnete optimale Flächenentwicklung mit optimaler Dicke der aktiven Schichten wichtig.

Die praktisch verwendeten Folienelemente $\text{Pb}/\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$ bestanden aus Pb/PbO_2 - und Zinkfolien, die durch dünne Papierscheider getrennt waren. Die PbO_2 -Folielektroden wurden durch Formierung von Bleifolien in perchlorathaltiger Schwefelsäure hergestellt. Die Elemente waren als „Fülléléments“ ausgebildet, d. h. die Schwefelsäure wurde erst kurz vor Gebrauch in das Astralongefäß eingefüllt, in dem sich das Folienpaket befand. Aus dem bei konstant gehaltener Stromstärke aufgenommenen Verlauf der Arbeitsspannung des Elementes wurde die mittlere Entladestension U ermittelt. Eine Zelle mit 10 PbO_2 -Folielektroden und 11 Zn-Folien 5×10 cm mit einem Gewicht von 90 g lieferte bei einer Entladestromstärke von 25 A eine mittlere Spannung von 1,75 V. Die Kapazität betrug bei einer Entladedauer von 3,6 min 1,5 Ah. Als Ausbeute je g Zellengewicht ergab sich: an Elektrizitätsmenge

0,017 Ah, an Strom 0,28 A, an Leistung 0,50 W und an Arbeit 0,030 Wh. Durch Ausscheidung aus Bleisalz-Lösungen hergestellte PbO₂-Schichten erwiesen sich als nicht geeignet zum Aufbau von Folienzellen.

Ein weiteres Folienelement Zn/C/MnO₂/H₂SO₄/Zn wurde aus MnO₂-Folienelektroden aufgebaut, die durch Ausscheidung von MnO₂ auf geeigneter Unterlage hergestellt wurden. Bei einer Entladegeschwindigkeit von 4,7 min mit 18 A konnte eine Leistungsausbeute von 0,29 W/g und eine Arbeitsausbeute von 0,023 Wh/g erreicht werden.

Aussprache:

Fr. König, Soest: Wie groß ist die Lagerzeit der Hochleistungselemente in trockenem Zustand? Neuerdings werden an die Starterbatterien wesentlich höhere Anforderungen gestellt: Die Batterie 6 B 75 soll beim Startversuch mit 294 A, 5/10 min. entladen werden, d. h. also 270 Ah, bei einem Gewicht von ca. 17 kg 0,016 Ah/g hervorbringen. Tatsächlich werden diese Leistungen übertrffen. *Vortr.:* Über die Lagerzeit fehlen noch systematische Untersuchungen. Die Gefahr irreversibler Umsetzungen zwischen PbO₂-Schicht und Papierseide scheint nicht erheblich. Die von uns angegebene Leistungsausbeute stellt nicht das Maximum dar, das bei geringerer Entladegeschwindigkeit erreicht werden könnte¹⁾, vielmehr haben wir Entladegeschwindigkeiten von einigen min. angestrebt; Verdopplung der Entladestromstärke zeigte keinen wesentlichen Kapazitäts- und Spannungsverlust.

W. SACK, Jena: Das Verhalten von Natriumsulfit bei höheren Temperaturen in verschiedener Atmosphäre.

In Stickstoff-Atmosphäre: Nach Foerster und Kubel disproportioniert Natriumsulfit im N₂-Strom spontan bei 675° C: 4 Na₂SO₃ ⇌ 3 Na₂SO₄ + Na₂S(1). Merklich setzt der Zerfall bei 600° ein, wobei die Reaktionsmasse zu sintern und bei ca. 700° zu schmelzen beginnt. Das Gleichgewicht liegt bis 900° C zu ca. 97% auf der rechten Seite. Über 950° C entsteht zunehmend Schwefeldioxid gemäß Na₂SO₃ → Na₂O + SO₂(2), so daß nunmehr eine Linksverschiebung des Gleichgewichtes (1) stattfindet. Im Endeffekt resultiert bei Erhitzen über 950° daher Natriumoxyd und Schwefeldioxid.

In Luft-Atmosphäre findet bereits vor dem Erreichen der Zerfallstemperatur teilweise Oxydation des Natriumsulfits zu Natriumsulfat durch den Luftsauerstoff statt, so daß bei 675° C nur ein Restsulfitgehalt gemäß (1) zerfällt. Beim weiteren Erhitzen auf 1000° C wird ebenfalls das durch die Disproportionierung entstandene Natriumsulfid zu Natriumsulfat oxydiert. Nach 2 h erhält man so 99,3% Natriumsulfat und 0,7% Natriumoxyd. Das Verhalten in Luftatmosphäre beim Erhitzen kann also hinreichend genau wiedergegeben werden durch die Summenreaktion: Na₂SO₃ + ½ O₂ → Na₂SO₄.

In Kohlenmonoxyd-Atmosphäre: In Gegenwart geeigneter Katalysatoren findet bei 400° Zerfall des CO in Kohlenstoff und CO₂ statt und Umsetzung der Zerfallsprodukte mit Natriumsulfit. Als wichtigste Reaktionsprodukte entstehen dabei in Abhängigkeit von der Temperatur Natriumcarbonat und Natriumsulfid; in untergeordnetem Maße: Natriumsulfat und Natriumpolysulfid. Im kälteren Apparaturteil kondensiert Schwefel. Die Gasatmosphäre enthält neben CO und CO₂ noch Kohlenoxysulfid.

Aussprache:

H. Schäfer, Stuttgart: Nach Ausführungen des Vortr. muß man schließen, daß der Vorgang 4 Na₂SO₃ = 3 Na₂SO₄ + Na₂S nicht reversibel ist, daß also kein echter Tripelpunkt vorliegt. Die Umwandlung sollte durch Katalysatoren beeinflußbar sein.

P. W. SCHENK, Innsbruck: Einige Reaktionen des Schwefelmonoxys.

Schwefelmonoxyd reagiert mit organischen Lösungsmitteln wie Toluol u. ä. unter Bildung von Sulfosäuren. Im Falle des Toluols z. B. wird p-Toluolsulfosäure gebildet. Alkohole werden zu Aldehyden und Carbonsäuren oxydiert. Aus Benzonitril entsteht Dibenzamid. Schweflige Säure wird in Gegenwart von Jodwasserstoff zu Schwefelsäure entsprechend der Gleichung SO + H₂SO₃ = H₂SO₄ + S oxydiert. Man kann so SO quantitativ bestimmen. In Abwesenheit von Wasser reagiert SO mit Jodwasserstoff nach SO + 4 HJ = H₂S + H₂O + J₂. Der bei der Reaktion von H₂S mit SO₂ in Gegenwart von nur so viel Wasser, wie zur Einleitung der Reaktion erforderlich ist, und bei reichlichem SO₂-Überschuß gebildete Schwefel stellt in Wirklichkeit das schon früher beschriebene nicht-daltonide Polyschwefeloxid SnOn-x dar, aus welchem sich durch Erwärmen im Vakuum SO freimachen läßt.

Aussprache:

K. Wiebusch, Ludwigshafen: Die durch Umsetzung von H₂S und SO₂ in nichtwässrigen Lösungsmitteln erhältlichen Polyschwefeloxide enthalten keinen Wasserstoff, was durch quantitative Zersetzung in Schwefel und SO₂ von Goehring und mir bewiesen wurde. – Ist es möglich, die bisher veröffentlichten Ergebnisse, insbes. die vom Vortr. gefundenen Molekulargewichte, unter der Annahme zu deuten, daß das SO schnell in S₈O und SO₂ disproportioniert? *M. Goehring, Heidelberg:* 1948 ist von Wiebusch und mir nachgewiesen worden, daß die Lösungen, die man bei der Umsetzung zwischen H₂S und SO₂ in indifferenten organischen Lösungsmitteln bei Anwesenheit von Spuren H₂O erhält, identisch sind mit Lösungen der Polyschwefeloxide nach P. W. Schenk, wie man sie bei der unvollständigen Verbrennung des Schwefels gewinnt.

A. DIETZEL, Ostheim/Rhön: Über die Ausscheidung von basischem Bleichromat aus Bleiglasuren.

In Bleiglasuren erhält man leuchtend rote Ausscheidungen von 2 PbO·CrO₃, jedoch nie Ausscheidungen von PbCrO₄. Bei Silicat-Systemen wurde die Regel bestätigt gefunden, daß unter den möglichen Verbindungen eine bestimmte den höchsten Schmelzpunkt besitzt und in diesem Sinne am stabilsten ist. Das Verhältnis Base/Säure in dieser Verbindung ist um so größer, je größer die Feldstärke des Kations im basischen Oxyd ist. Diese Regel bestätigt sich auch bei den Chromaten. In Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm von Jaeger und Germs hat

die Verbindung 2 PbO·CrO₃ im System PbO-CrO₃ den höchsten Schmelzpunkt, ist deshalb bei höheren Temperaturen als die stabile Verbindung anzusehen und bildet sich wohl aus diesem Grunde aus dem Schmelzfluß am leichtesten.

Aussprache:

H. Kohl, Frankfurt/Main: Weist auf die Erfahrungstatsache hin, daß chromrote Bleiglasuren in der Praxis schon dicht oberhalb 900° zur Verfärbung durch entstandenes Cr₂O₃ nach Grün neigen. Ist dies auf die Atmosphäre des Industriofens, chemische Einflüsse der Glaszusammensetzung oder durch die Temperatureinwirkung schlecht hin zu erklären? *Vortr.:* Jeder der genannten Einflüsse kann schuld sein. Zur Chromatbildung muß die Atmosphäre naturgemäß oxydierend sein. Wenn außerdem durch Ersatz von SiO₂ durch Al₂O₃ die Grundglasur noch basischer wird, kann man das Chromrot ohne Zersetzung bis 1000° erhitzen.

K. ERLER, Jena: Über den Einfluß isomorpher Substitution auf die Reaktionsfähigkeit von Apatiten.

In synthetischem und natürlichem Fluorapatit wurden nach dem Sinterverfahren Phosphor und Calcium durch geeignete Substituenten mit gleichen, größeren oder kleineren Ionenradien, mit gleicher, größerer oder geringerer Ladung gegebenenfalls gekoppelt, ersetzt und der Einfluß der Substituenten und des Substitutionsgrades auf die Lösungsgeschwindigkeit in 2 proz. Citronensäure-Lösung untersucht. Gleichermaßen wurden Präparate mit Apatitsstruktur, jedoch mit Leer- oder Überstellen an den Metallionenplätzen und der Einfluß der Substitution auf die Defluorierungsgeschwindigkeit von Fluor-Mischapatiten geprüft. Die Präparate wurden röntgenographisch kontrolliert. Es ergaben sich Zusammenhänge zwischen Reaktionsfähigkeit des Apatits bzw. Mischapatite einerseits und Ionengröße und Ladung des Substituenten sowie Grad der Substitution bzw. Fehlordnung andererseits, wobei mit zunehmendem Substitutionsgrad allgemein die Lösungsgeschwindigkeit zunimmt. Mit steigendem Ionenradius des Substituenten am P ergab sich zunehmende Reaktionsfähigkeit in der Reihenfolge S < Si < SiS < V < VSiS.

Substitution am Calcium ergab Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit mit abnehmendem Ionenradius des Substituenten, z. B. für Sulfo-mischapatite in der Reihenfolge K < Na < Li.

Substitution am P und Ca ergab eine weitere Erhöhung der Reaktionsfähigkeit unter teilweise starker Deformierung des Apatitgitters.

Mischapatite mit Leer- und Überstellen an den Metallionenplätzen zeigen ein ausgeprägtes Minimum der Lösungsgeschwindigkeit beim Reinapatit und starke Zunahme nach den Seiten der Leer- und Überstellen, entspr. ihrer analytisch feststellbaren Analogie zu den Phasen 3 CaO·P₂O₅ und 4 CaO·P₂O₅, trotz Erhaltung der Apatitstruktur.

Am P substituierte Mischapatite zeigen gegenüber Reinapatiten erhöhte Defluorierungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge der Substituenten Si < V < SiV.

Die Mischapatite sind thermisch instabiler als Hydroxylapatit, insbes. wenn ihre Zusammensetzung dem Schnitt Ca₃(PO₄)₂–Ca₂SiO₄ im System CaO–P₂O₅–SiO₂ entspricht.

Aussprache:

F. Honhausen, Knapsack: Ist die Löslichkeit des Chlorapatits untersucht worden? *Vortr.:* Chlorapatit wurde nicht mit in die Untersuchungen einbezogen. *F. Honhausen:* Inwiefern kann man von Apatiten mit einem Unterschluß von O₂ sprechen, bzw. welchen Sinn hat die gezeigte Löslichkeitskurve mit bis 60° steigender Löslichkeit? *Vortr.:* Versuche, Apatite mit Leerstellen an den Sauerstoffplätzen darzustellen, führten nicht zum Ziel. Die entsprechenden Punkte auf der Kurve der Lösungsgeschwindigkeiten stammen von Präparaten, die keine Apatitstruktur besitzen; die zugeordneten Formeln (z. B. Ca₃P₂O₇·(OH)₂) haben nur rein formalen Charakter. Hingegen vermag das Apatitgitter „überschüssigen“ Sauerstoff in Form von CaO unter Erhaltung des Gitters und Senkung der Lösungsgeschwindigkeit einzubauen. *F. Hund, Stuttgart:* Lagen die Apatite bei der Bestimmung der Löslichkeit in Citronensäure in vergleichbarer Teilchengröße vor und hatten die einzelnen Komponenten vollkommen durchgereagiert? *Vortr.:* Gleichmäßige Teilchengröße wurde durch Siebung und mikroskopische Prüfung überwacht. Die Reaktion im festen Zustand der verwendeten Komponenten läuft nach den Erfahrungen auch anderer Forscher verhältnismäßig rasch und vollständig ab; mikroskopische Prüfungen zeigten homogene Beschaffenheit der Präparate. *F. Hund:* Ist die erhöhte Löslichkeit auf die Gitterstörung durch unregelmäßigen Sinter von Fraktionen oder auf die Schaffung von Leerstellen zurückzuführen? *Vortr.:* Als Ursache für die Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit wird Beanspruchung des Gitters infolge veränderter Polarisationswirkung durch Substituenten angesprochen. Untersuchte Apatite mit Leerstellen an den Metallionenplätzen zeigen eine höhere Lösungsgeschwindigkeit als substituierte Apatite mit vollständiger Besetzung. *F. Hund:* Wurde bei den Apatiten mit erhöhter Löslichkeit bei den Röntgenlinien eine mit steigendem Grenzwinkel zunehmende Abnahme der Intensität festgestellt? *Vortr.:* Die Röntgenaufnahmen wurden hinsichtlich der Intensität der Linien nicht quantitativ vermessen.

F. SEEL, München: Die Azidreaktion des Nitrosyl-Ions.

Man kennt für das Nitrosyl, NO⁺, das in nichtwässrigen Lösungen von Nitrosyl-Salzen vorkommt, typische „Nachweisreaktionen“¹⁾. Vortr. berichtete über die Umsetzung mit Aziden, welche offensichtlich über das nicht faßbare Nitrosylazid Stickstoff und Stickoxydul ergibt: N₃⁻ + NO⁺ → [N₃NO →] N₂ + N₂O. Die untersuchten Nitrosyl-Verbindungen wurden hierzu im allgemein in flüss. SO₂ gelöst bzw. suspendiert. Das Kation des Azides mußte so gewählt werden, daß die Reaktionsprodukte in fl. Schwefeldioxid eine Lösung ergaben. Zumeist kam deshalb nur Tetramethylammoniumazid in Frage. Die Reaktion einer Nitrosyl-Verbindung verlief dann nach NOX + N(CH₃)₄N⁺ → N(CH₃)₄X + N₂O + N₃⁻. Die Untersuchung einer größeren Anzahl von Nitrosyl-Verbindungen ergab, daß sich nicht nur in fl. Schwefeldioxid lösliche Nitrosylsalze, wie NO[SBCl₆] mit Azid umsetzen, sondern daß auch hierin unlösliche, wie NO[SO₄H], NO[ClO₄], NO[BF₄], NO[PF₆], (NO)₂S₂O₇] durch Zusatz von N(CH₃)₄N⁺ unter Entwicklung von N₂ und N₂O aufgelöst wurden. Im Gegensatz zur Perchlorat-Fällung (NO⁺ + ClO₄⁻ → NO[ClO₄]), welche

¹⁾ Vgl. F. Seel, Z. anorg. Chem. 261, 75 [1950].

für alle löslichen Nitrosylsalze charakteristisch ist, geben die Azidreaktion auch eine Reihe von Nitrosyl-Verbindungen, welche Nichteletrolyte sind, wie NOCl , NOBr , NOSCN , $\text{NO}\cdot\text{OCOCH}_3$, $\left[\text{Cr}(\text{NCS})_3\text{NO}\right]_{(\text{NH}_3)_2}$ („Nitrosylreinekeat“), $\text{Cu}(\text{NO})\text{Cl}_2$ und N_2O_4 , welches als $\text{NO}\cdot\text{NO}_3$ („Nitrosyl-nitrat“) reagiert. Eine Ausnahme stellen bisher allein die Ester der salpetrigen Säure („Nitrosylalkoholate“, $\text{NO}\cdot\text{OR}$), sowie die Nitrosylmercaptide, $\text{NO}\cdot\text{SR}$ dar. Jedoch ergaben auch die Ester die Azidreaktion, wenn „saure“ Substanzen, wie HCl , SO_2 , BF_3 , SO_3 , zugesetzt wurden.

Nitrylchlorid, NO_2Cl , erwies sich gegenüber Aziden nicht als Derivat der salpetrigen Säure („Nitrosylhypochlorit“, $\text{NO}\cdot\text{OCl}$ ⁴²). Mit $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{N}_3$ reagierte es zwar in Nitromethan zu N_2 und N_2O , doch entstand nicht nach $\text{NO}\cdot\text{OCl} + \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{N}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}$ Hypochlorit. Die Umsetzung verlief vielmehr nach $2\text{NO}_2\text{Cl} + \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{N}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{NO}_3$, was durch einen Zerfall des Nitrylchlorids in Cl_2 und NO_2 bzw. N_2O_4 und nachfolgende Azidreaktion des letzteren zu erklären ist. Vortr. wies nachdrücklich darauf hin, daß alle Reaktionen des Nitrylchlorids durch die Formel ClNO_3 zu deuten sind. Insbes. wurde als Argument dafür auch die Bildung des „Nitrylchloro-antimonates“ nach $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{SbCl}_5 \rightarrow \text{NO}_2[\text{SbCl}_6]$ angeführt.

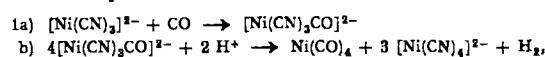
Aussprache:

P. W. Schenk, Innsbruck: Ist Tetramethylammoniumhypochlorit bekannt? Vortr.: Tetramethylammoniumhypochlorit konnte bis jetzt nur in wässriger Lösung erhalten werden. Der angegebene Reaktionsverlauf der Umsetzung von Nitrylchlorid mit Tetramethylammoniumazid ist durch eine quantitative Erfassung der Reaktionsprodukte sichergestellt worden.

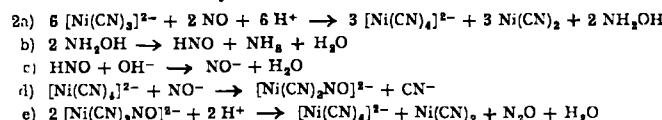
M. Schmeisser, München: Die Annahme der Formel ClNO_3 für das Nitrylchlorid war von mir nicht als endgültiger Strukturbeweis gedacht, sondern es sollte dadurch eine Reaktionsformel angegeben werden, die zunächst am besten den experimentellen Befunden Rechnung trug.

R. NAST, München: Carbonyl- und Nitrosylcyanonickelate mit anomalen Wertigkeitsstufen des Nickels.

Wäßrige Lösungen von Kalium-tricyanonickelat (I) sind sowohl gegenüber CO als auch NO außerordentlich reaktionsfähig. Die Umsetzung mit Kohlenoxyd verläuft im wesentlichen nach:



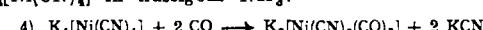
die Reaktion mit Stickoxyd nach:



In schwach protonenaktiven Lösungsmitteln (flüss. NH_3) unterbleibt der Ablauf 1b bzw. 2e, so daß die analysenreinen Zwischenprodukte $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{CO}]$ und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]$ gefaßt werden können. Struktur- und Valenzfragen werden diskutiert. Die Hydroxylamin-Disproportionierung (2b-c) findet auch bei Abwesenheit des $[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{2-}$ -Ions statt und führt unter Dimerisierung des kurzlebigen NO^- zum Hyponitrit-Ion:



Die Umsetzung von Kohlenoxyd mit einer Suspension von $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ in flüssigem NH_3 :



führt zu einem Dicarbonylcyanocomplex, dem „nullwertiges“ Nickel zugrunde liegt.

H. L. SCHLÄFER, Frankfurt/M.: Beitrag zur Chemie der Titan(III)-Salzlösungen.

Die durch pH - und Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesenen Hydrolysercheinungen bei wäßrigen Lösungen von Titan(III)-chlorid werden diskutiert. Bei der Hydrolyse entstehen Aquohydroxo-titan(III)-Ionen durch sukzessiven Ersatz der Aquo- durch Hydroxoliganden, wobei Wasserstoff-Ionen frei werden. Die dabei auftretenden Farbeeffekte (Verblassen der Lösungen, Abweichungen vom Beerschen Gesetz) werden genauer untersucht. Die von J. Piccard (J. Amer. Chem. Soc. 48, 2295 [1926]) angenommene Erklärung des Farbeeffektes wird widerlegt.

Die Ergebnisse der photometrischen Messung an Titan(III)-chloridlösungen bei HCl-Zusatz (Farbvertiefung) werden als innerkomplexe Chlor-Einlagerung gedeutet. (Analogie zum Chromchlorid).

Die Absorptionspektren von $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und der grünen salzsäuren ätherischen TiCl_3 -Lösungen werden angegeben. Diese Untersuchungen bestätigen, daß die violette Farbe der Titan(III)-Lösungen dem Hexaaquo-Ion zuzuschreiben ist, die grüne Farbe der salzsäuren ätherischen Lösungen dem trans-Dichloro-tetra-aquo-titan(III)-Ion. Dies ergeben auch die Spektren des Cs-Ti-Alauns und die quantenmechanischen und gruppentheoretischen Rechnungen von Ilse.

Der Photoeffekt, der bei Bestrahlung von Titan(III)-chlorid mit einer Quecksilberdampflampe eintritt (H_2 -Entwicklung), wird diskutiert.

K. CRUSE, Aachen: Neue Untersuchungen an Quecksilberhalogenid-Komplexsalzen.

Elektroden 2. Art erfahren in nichtwässrigen Lösungen Potentialänderungen, die in erster Linie einer Komplexsalzbildung des Metallhalogenids mit den Zusatzelektrolyten zuzuschreiben sind. Bei Quecksilberelektroden geht eine Disproportionierung des Kalomels dieser

⁴² Vgl. M. Schmeisser, 855, 33 [1947].

Komplexbildung voraus. Analytische, potentiometrische und kryoskopische Untersuchungen neben Leitfähigkeitsmessungen an Hg^{II} -halogeniden in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben, daß es sich vornehmlich um die Vereinigung äquimolekularer Mengen Hg^{II} -halogenids mit Alkali- bzw. Tetra-alkylammoniumhalogeniden (den Zusatzelektrolyten) handelt. Die Stabilität dieser Salze wird näher untersucht und gezeigt, daß es sich um echte Komplexsalze der Struktur $(\text{HgX}_3)\text{Y}$ handelt, was durch Debye-Scherrer-Aufnahmen bestätigt und näher diskutiert wird.

A. KUTZELNIGG, Solingen: Über die Reaktionsfähigkeit organischer Metallreagenzien unter ungewöhnlichen Bedingungen.

Die Nachweisreaktion für Nickel mit Diacetyl dioxim (Dimethylglyoxim) läßt sich nicht nur mit der alkoholischen Reagenslösung, sondern auch auf verschiedenen anderen, z. T. einfacheren Wegen durchführen.

Sowohl wasserlösliche als auch unlösliche Nickel-Verbindungen, wie z. B. Nickelcarbonat oder metallisches Nickel reagieren beim Verreiben mit festem Diacetyl dioxim, wie an der Rotfärbung zu erkennen ist. Ferner tritt die Rotfärbung auch beim trockenen Erhitzen von Nickel-Verbindungen oder Nickel mit Diacetyl dioxim auf. Diacetyl dioxim-Dampf reagiert unter geeigneten Umständen nach etwa 24 h sichtbar mit Nickelmetall, bei 100° schon nach wenigen Minuten.

Ähnlich reagiert Cadmiumchlorid beim Verreiben mit Diphenylcarbazon, Kupfer mit Diäthyldithiocarbamat, Zink mit Diphenylthiocarbazon.

E. JENCKEL, Aachen: Über die Adsorption aus hochmolekularen Lösungen und das Kleben (mit B. Rumbach).

Es wurde die Adsorption von Polystyrol (= Molgewicht ≈ 500000), von Polymethacrylester ($M \approx 1200000$) und Polyvinylchlorid ($M \approx 36000$) an Kohle, Aluminium, Quarz und Glas aus den Lösungen in Toluol, Dichlorathan und Dioxan bei 25 und 50° untersucht. Die Adsorptionskurven zeigen eine ausgeprägte Sättigung bei hinreichender Konzentration an Polymerisat. Mit der Temperatur nimmt die Sättigungsadsorption bei Methacrylester zu, während sie beim Polystyrol etwa unverändert bleibt und bei Polyvinylchlorid abnimmt. Trotz der Unterschiede im einzelnen kann man sagen, daß die Polymeren um so besser adsorbiert werden, je höher das Molekulargewicht ist. Außerdem bestimmt aber die Löslichkeit und die Solvatation den Verlauf der Adsorptionskurve.

Weiter wurden Versuche über das Verkleben der genannten Adsorbermaterialien mit den gleichen, jedoch ungelösten Polymerisaten ange stellt. Die Zerreißfestigkeit der Klebung geht mit der Zerreißtemperatur durch ein Maximum, das der Einfriertemperatur der Polymerate entspricht. Im allgem. weisen die Klebungen mit Polymethacrylester die höchste Festigkeit auf, schlechter ist Polystyrol und viel schlechter Polyvinylchlorid.

Aussprache:

K. Goldstein, Berlin-Charlottenburg: Wie wurde die Konzentration der Lösungen bestimmt? Vortr.: Wird später mitgeteilt werden. W. Kern, Mainz: Wie wirkt sich bei den Klebeversuchen die Molekulgröße der Polymerate und wie eine thermische Nachbehandlung (Tempern) aus? Vortr.: Das ist nicht untersucht worden. Vorherige Erhitzung scheint die Festigkeit zu erhöhen. Herrmann, Wiesbaden: Muß man nicht die Konkurrenz der verschiedenen Lösungsmittel bei der Adsorption mit in Rechnung setzen? Die Solvathüllen-haltigen Polymerisate könnten sich auch völlig anders verhalten als die solvat-freien hochmolekularen Stoffe. Vortr.: Die Lösungsmittelmoleküle müssen bei Sättigung fast vollständig aus der Oberfläche verdrängt sein; man könnte sonst keine waagerechte Adsorptionskurve beobachten. In den dünnen Lösungen nämlich wird etwa bei Verdopplung der Polymerat-Konzentration die Konzentration am Lösungsmittel noch fast gar nicht geändert, so daß dann auch entsprechend mehr Polymerat adsorbiert werden sollte. A. Münster, Frankfurt/M.: Die Erscheinung der selektiven Adsorption nach der Kettenlänge ist sehr ausgeprägt und von Claesson im Svedberg'schen Institut zu einer Methode der Polydispersitätsanalyse ausgearbeitet worden. T. Fleitmann, Oerlinghausen: Es wäre interessant, die Versuche auch auf verschiedene hochmolekulare Fraktionen der einzelnen Produkte auszudehnen. Vortr.: Solche Versuche wären empfehlenswert. A. Bartel, Passau: Bei Zerreißversuchen adhäsiver Bindungen wird ein deutlicher Werkstoffpaarungseinfluß festgestellt. Bruchlasten von Schellackzwischenlagen zeigen auch einen Schicht-dicken-Einfluß. Ähnliche Ergebnisse bei Zwischenlagen von Ceresin, im Zuge der Untersuchung des Haftreibungsverhaltens von Schmiermitteln (stick-slip-Vorgang) und ihren Zusätzen.

H. BATZER, Freiburg i. Br.: Über das Viscositätsverhalten linearer Polyester.

Neben anderen physikalischen und chemischen Methoden ist die Bestimmung der Viscositätszahl zur Charakterisierung von makromolekularen Substanzen von Bedeutung. Während nach Staudinger bei Polysacchariden ein linearer Zusammenhang zwischen Viscositätszahl und Molekulargewicht besteht, zeigen Polyvinyl-Derivate einen potentiellen Zusammenhang nach W. Kuhn: $Z_\eta = K \cdot n^a$. Während Kuhn früher die Konstanz des Exponenten a für ein und dieselbe Substanz forderte, ergibt sich aus den Theorien von P. Debye, J. G. Kirkwood, Ch. Sadron und neuerdings auch W. Kuhn und H. Kuhn eine Änderung des Exponenten a mit fortschreitendem Polymerisationsgrad. Diese theoretischen Forderungen wurden an polymerhomologen Polyestern, deren lineare Konstitution durch Kombination von chemischen Endgruppenbestimmungen und osmotischen Messungen festgestellt wurde, nachgeprüft. Es ergab sich für Produkte mit der Kettenlängenzahl 10–100000 eine Bestätigung der letztgenannten Theorien; der Exponent a fällt von 1–0,5 mit steigender Kettenlängenzahl ab. Betrachtet man bei Polyestern aus verschiedenen Grundmolekülen innerhalb eines gleichen Bereiches der Kettenlängenzahl (1000–100000) den Exponenten a der Viscositätsgleichung (er kann in diesem Bereich in erster Annäherung als konstant angenommen werden), so

gibt die Größe des Exponenten a ein Maß für die Kontraktion (Knäuelung) des linear-makromolekularen Produktes in Lösung. Verschiedene polymerhomologe Reihen von Polyestern mit verschiedenen Grundmolekülen wurden auf dieses Verhalten untersucht. Es ergab sich, daß Polyester aus Bernsteinsäure + Hexandiol einen im gleichen Bereich der Kettenlängenzahl kleineren Exponenten haben, als etwa Polyester aus Sebacinsäure + 1,16-Hexadecandiol. Polyester aus Maleinsäure + Hexandiol haben in diesem Bereich einen Exponenten von 0,53 (also der nach der Theorie möglichen unteren Größe). Maleinsäurepolyester und Fumarsäurepolyester können durch Hydrierung in Bernsteinsäurepolyester übergeführt werden und ergeben dabei bei dem 1. Produkt eine Erhöhung der Viscositätszahl und beim 2. Produkt eine Erniedrigung.

A. MÜNSTER, Frankfurt: *Osmotischer Druck und Viscosität polymerhomologer Nitrocellulosen.*

Aus zwei verschiedenen stark abgebauten Baumwollproben und einem technischen Kunstseiden-Fichten-Sulfatzellstoff wurden Nitrocellulosen hergestellt, die durch Fällen aus Aceton-Lösung mit Wasser fraktioniert wurden. Die Fraktionen wurden in Aceton gelöst. Osmotische Messungen ergeben, daß der reduzierte osmotische Druck im Konzentrationsbereich 1,5–10 g/l eine lineare Funktion der Konzentration ist. Die Steigung der P/c (c)-Kurven zeigt einen deutlichen Gang mit dem Molekulargewicht, wird aber offensichtlich noch durch andere Faktoren beeinflußt. Die spez. Viscosität hängt im Konzentrationsbereich 0,24–1,4 g/l nur bei den niedrigsten Fraktionen linear von der Konzentration ab; bei höheren Molekulargewichten ergibt sich eine zunehmende Krümmung. Der Vergleich zwischen osmotischen und viscosimetrischen Daten zeigt, daß der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viscositätszahl auch bei Nitrocellulose in Aceton nicht durch die Staudingersche Formel, sondern die allgemeine Formel

$$[\eta] = \frac{\alpha(P)}{K_m P}$$

dargestellt wird, wo $\alpha(P)$ von dem Wert 1 (für kurze Ketten) bis auf 0,5 (für sehr lange Ketten) fällt.

J. REITSTÖTTER, Berlin-Dahlem: *Zur Frage der quantitativen Saponinbestimmung in wässriger Lösung durch Messung der Oberflächenspannung* (mit F. Schipke).

Vortr. bestimmt die Oberflächenspannung nach der Sugdenschen Zweikapillarenmethode unter Verwendung eines Glockenmanometers⁴³), unter Ausschaltung jeglicher subjektiver Einflüsse. Entstehungszeit und Lebensdauer der erzeugten Blase sind stets gleich und relativ kurz, so daß der gemessene Wert dem dynamischen sehr nahekommt. Messungen an Quillajasaponin, Saponin aus italienischen Seifenwurzeln und zwei Proben Kastanienapsoponin bestätigen, daß die mit dem Stalagmometer gemessenen Werte mit denen nach der Blasendruckmethode erhaltenen nicht übereinstimmen. Ein Vergleich der Meßwerte mit den bekannten Formeln über die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch kapillaraktive Stoffe von Gibbs und Volmer ergab, daß die Saponine ihnen nicht folgen. Die Abweichung wird erklärt durch die für Saponine charakteristischen Eigenschaften, wie Micellbildung, Aggregation, Denaturierung in der Oberfläche. Trotzdem erscheint eine Gehaltsbestimmung von Saponinen durch Messung der Oberflächenspannung nach der Blasendruckmethode durchaus möglich, sofern die entsprechenden c/o-Kurven mit genügender Genauigkeit vorliegen. Die ermittelten Saponin-Mengen in wässrigen Lösungen stimmen mit denen des hämolytischen Indexes weitgehend überein.

M. GERHOLD, Klagenfurt: *Die Verwertung der Elektroreinigungsverfahren zur Reindarstellung und Trennung von Biokolloiden.*

Zur Herstellung von Membranfilmen, die sowohl in ihrer Polarität, als auch in ihrer Porosität beliebig abgestuft sind, wird ein Verfahren beschrieben, das Diaphragmen herzustellen gestattet, die sich als äußerst ladungskonstant erwiesen und erhebliche mechanische Festigkeit besitzen. Bei Verwendung verfahrensmäßig hergestellter Membrankombinationen ist erstmalig die Erreichung und Konstanthaltung beliebiger pH-Werte möglich:

- Bei Verwendung von kationenpermeablen Membranen als Anoden- und Kathodenmembran lassen sich beliebige pH-Werte im sauren Gebiet erreichen und konstant halten.
- Bei Verwendung von anionenpermeablen Membranen als Anoden- und Kathodenmembran ist die Erreichung von pH-Werten im alkalischen Gebiet möglich.
- Durch Verwendung von geeigneten Membrankombinationen lassen sich pH-Werte erreichen, die im schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen Gebiet liegen.

Diese Diaphragmen erlauben erstmalig eine umfassende präparative und technische Verwertung der Elektrodialyse und Elektrophorese zur Reinigung und Trennung von Biokolloiden.

H. LUTHER, Braunschweig: *Vergleich der Analysenverfahren zur Bestimmung der isomeren Hexachlorcyclohexane unter besonderer Berücksichtigung der spektroskopischen Methoden.*

Die Analyse der isomeren Hexachlorcyclohexane⁴⁴) bereitet heute in den meisten Fällen sowohl durch die Art des Problems selber als auch durch die Anwesenheit in technischen Produkten unvermeidbarer Verunreinigungen Schwierigkeiten. Um Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten,

⁴³ W. Wachs, H. Umstätter u. J. Reitstötter, *Kolloid-Z.* 114, 1 [1949].

⁴⁴ Vgl. diese *Ztschr.* 60, 138, 341 [1948]; 61, 47 [1949]; 62, 52, 276 [1950].

wurden der Tier test, das Verfahren von La Clair, die polarographische, die Raman- und die ultrarot-spektroskopische Methode in je drei technischen Proben wechselnden γ-Gehaltes und an einem Gemisch der Reinkomponenten von bekannter Zusammensetzung überprüft. Die Fehlermöglichkeiten durch die Methodik und durch Verunreinigungen wurden diskutiert.

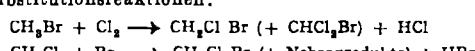
Aussprache:

L. Schwabe, Darmstadt: Auch nach unseren Feststellungen streut die Hydrolysemethode sehr stark. Die Genauigkeit der polarographischen Methode liegt auch bei hohen γ-Gehalten bei 3%, wenn man bei 50° arbeitet, allerdings ist viel Erfahrung nötig, man kann dann aber auch bei Gegenwart von Heptachlorcyclohexan etwa diese Genauigkeit erreichen.

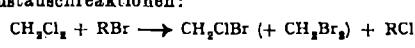
H. PETRI, Höchst: *Chlormethan, seine Darstellung und Verwendung als Feuerlöschmittel⁴⁵.*

Die Eignung des Chlormethans als Feuerlöschmittel ist 1939 in dem damaligen I.G.-Werk Höchst von Dr. K. Dachauer († 1943) gefunden worden. Es übertrifft den Tetrachlorkohlenstoff, gleicht dem als sehr gut wirkend bekannten Methylbromid-Äthylenbromid-Gemisch, ohne die bedenklichen physiologischen Wirkungen des Methylbromids zu besitzen. Die Herstellung kann erfolgen,

- durch Substitutionsreaktionen:



- durch Austauschreaktionen:



Technisch wurde nach 2. mit intermedial hergestelltem Aluminiumbromid gearbeitet, d. h. die Umsetzung von metallischem Aluminium mit elementarem Brom wurde gleich in der in Überschuß vorhandenen dritten Reaktionskomponente Methylenechlorid durchgeführt. Das so hergestellte „CB“ hat die Zusammensetzung: 8 Gew.% CH_3Cl_2 + 82 Gew.% CH_2ClBr + 8 Gew.% CH_2Br_2 . Eine Mischung von CB mit flüssiger Kohlensäure, die beim Ausströmen fein vernebelt (Aerosol), war gegen Ende des Krieges als Löschmittel für das fliegende Flugzeug durchentwickelt.

F. SCHYTIL, Frankfurt/M.: *Über die Absorption von Schwefelsäurenebeln.*

Die Tröpfchen der Schwefelsäurenebel können je nach ihrer Vorgeschichte aus Säure jeder Konzentration, ja sogar aus Oleum bestehen, wobei die mittleren Teilchendurchmesser meist zwischen 0,5–3 μ liegen. Am wirkungsvollsten lassen sie sich aus dem Trägergas auswaschen, wenn das fein zerteilte Lösungsmittel heftig mit dem Nebel durchgewirbelt wird. Hierbei spielt die Natur der Waschlösung praktisch keine Rolle, da es in erster Linie auf die Zusammenstöße mit den Nebelteilchen ankommt. Sollen aber mit weniger Energieaufwand die Nebel durch einfaches Durchleiten absorbiert werden, so hängt die Absorberbarkeit sehr stark von Zusammensetzung und Zustand der Partner ab. Bei der Absorption durch wässrige Lösungen, z. B. durch Schwefelsäure, findet man, daß die Absorberbarkeit sofort stark absinkt, wenn der Wasserdampfpartialdruck der Absorbersäure kleiner wird als der der Nebeltröpfchen. Dies tritt bes. ausgeprägt auf, wenn man die Sedimentation der Nebeltröpfchen durch die Schwere ausschließt, also in einem vertikalen Rohr absorbiert, an dessen Innenwand die Absorberflüssigkeit herabrieselt (falling film). Der Transport der Nebelteilchen erfolgt hier durch das Temperaturgefälle, welches durch den Wasserübergang zwischen Flüssigkeit und Nebel entsteht. Da die Teilchen nur von Warm nach Kalt wandern, wird nur absorbiert, wenn das Aerosol Wasserdampf aufnehmen kann und eine höhere Temperatur als die Flüssigkeitsoberfläche erlangt. Bei der Absorption durch reines Wasser entstehen zwar hohe Übertemperaturen, die Nebeltröpfchen werden aber so groß, daß sie im Temperaturfeld nur träge wandern. Bei gleicher Teilchengröße und Säurekonzentration erhöht sich die Absorberbarkeit mit steigender Teilchendichte, da mehr Wasser aufgenommen werden kann und das Trägergas heißer wird. SO_3 -haltige Gase werden am besten von konz. Säure mit ca. 98% H_2SO_4 absorbiert, da hier so wenig Wasserdampf übertragen wird, daß SO_3 molekulardispers nach der Säureoberfläche diffundiert.

GDCh-Fachgruppe „Wasserchemie“

Montag, 10. Juli 1950

W. MÜLLER, Bad Nauheim: *Über die Veränderlichkeit der Mineralquellen.*

Zusammensetzung und Ergiebigkeit der Mineralquellen sind Schwankungen unterworfen. Der Grad der Schwankungen hängt ab von: a) Wetter (Luftdruck, Grundwasserstand, Niederschläge), b) Technik (Bohrlochtiefe, Grad der Ausbeutung, Zustand der Fassung), c) Nachbarquellen; d) ungeklärten kosmischen Einflüssen. Voraussetzung für die Erkennung der Schwankungen überhaupt ist die Aufstellung des Normalbildes der Quelle. Die regelmäßige Beobachtung erweist einen Jahres-, einen Tages-, ja sogar einen Stunden-Gang der Quelle.

An Hand Beobachtungsmaterials aus dem Bad Nauheimer Quellbezirk wird der Einfluß der verschiedenen Faktoren dargestellt.

Nach Festlegung des Normalbildes ermöglicht die regelmäßige Beobachtung die frühzeitige Feststellung krankhafter Störungen, sowohl der technisch, als auch der im Untergrund bedingten. Die

⁴⁵ Vgl. diese *Ztschr.* 60, 84 [1948]; 62, 296 [1950].

Feststellung der gegenseitigen Abhängigkeit der Quellen untereinander, der Abhängigkeit vom Grundwasserstand und anderen äußeren Einflüssen schreibt Maßnahmen des Quellschutzes vor.

Wege zur günstigen Beeinflussung des Chemismus und seiner Steuerung innerhalb gewisser Grenzen werden aufgezeigt. Somit weist die Beobachtung Wege zur günstigsten wirtschaftlichen und therapeutischen Nutzung der Mineralquellen.

Aussprache:

Bei Untersuchung der Mineralquellen in Höchst durch das Chemische Untersuchungsamt Gießen wurden gleichfalls Konzentrationsschwankungen umgekehrt proportional zur Ergiebigkeit festgestellt – im ganzen – auf einen großen Zeitraum hinaus gesehen – Abnahme der Konzentration durch langandauernde, starke wirtschaftliche Ausbeutung. W. Fresenius, Wiesbaden: Einzelne Quellen, z. B. Faulbrunnen Wiesbaden, zeigen bei Auswertung der regelmäßigen Untersuchungen Anstieg der Schüttung und der Konzentration. – Die Schwankungen der Quellen sind von ihrer Zusammensetzung abhängig, bes. stark CO_2 -haltige Quellen sind empfindlich, andere wie Kochbrunnen Wiesbaden zeigten als größte Schwankungsbreite in über 100 Jahren 2% des absoluten Cl-Gehaltes. – Die vollständige Analyse gibt vor allem ein Bild des relativen Gehaltes der einzelnen Ionen. Vergleiche dieser Analysen, die oft auseinanderliegen, ergeben auch hier – offensichtliche Störungen ausgeschlossen – eine beachtliche Gleichmäßigkeit. Vortr.: Die genannten Fälle aus Wiesbaden und Höchst sind Beispiele für die besprochene Gesetzmäßigkeit. Bei Quellkomponenten verschiedener Konzentration ist die Konzentration der auslaufenden Quelle eine Funktion der Spannungshöhe. Jede Spannungsänderung erzeugt demgemäß ein neues Mischungsverhältnis der Quellkomponenten.

K. HÖLL, Hameln: Nachweis einer vermeintlichen Beeinflussung des Grundwassers durch Flusswasser.

Bei der Beurteilung der Frage der Beeinflussung von Grundwasser durch (verunreinigtes) Flusswasser kommt der Hydrologe oft allein nicht zum Ziel. Durch chemische Reihenuntersuchungen über das Verhältnis der Wasserbestandteile des Flusswassers und des Grundwassers zueinander (Mg:Ca ; K:Na ; Cl:CO_3) erhält man Gewissheit, ob eine Beeinflussung vorliegt oder nicht.

G. EBELING, Karlsruhe: Über Grundwasseruntersuchungen aus dem Gebiet von Karlsruhe im Hinblick auf zentrale Wasserversorgungen.

In der Rheinebene gibt es noch zahlreiche ländliche Gemeinden, die durch Hausbrunnen versorgt werden, deren Wasser chemisch und bakteriologisch häufig beanstandet werden muß.

Zur Versorgung eines Teiles dieser Ortschaften mit besserem Trinkwasser wurden im März 1950 im Gebiet nördlich Karlsruhe zahlreiche Probebohrungen angesetzt. Die Analyse der aus verschiedenen Tiefen gezogenen Wasserproben ergab im allgem. günstige Befunde.

Beim Versuch, die Ergebnisse in den Rahmen der Beschaffenheit des gesamten Grundwassers einzurichten, das die jungdiluvialen Rheinkiese und Sande anfüllt, zeigen sich Gesetzmäßigkeiten, die sich in der Härte, dem Eisen- und Mangan-Gehalt und durch die bakteriologischen Daten des Wassers erfassen lassen. Die verschiedenen Wässer sind aber nicht alle gleichermaßen zur zentralen Wasserversorgung geeignet.

Aussprache:

W. SCHMITZ, Freudenthal: Eine häufige Erscheinung ist die Beeinflussung des Chemismus des Flusswassers durch Grundwasserzustrom. Dies wurde regelmäßig bei Untersuchungen des Fulda-wassers festgestellt.

H. LÜNEBURG, Bremerhaven: Bedeutung und Messung der Wassertrübe (Schweb- und Sinkstoff) in Weser- und Elbmündung.

Die systematische Untersuchung der „Trübungswolken“ ist nicht nur rein wissenschaftlich von Interesse, sondern auch im Zusammenhang mit der gesteigerten Bodenerosion bei Fragen der Versandung und Verschlickung unserer Küstensehrtwasser und Hafeneinfahrten. Quantitative Messungen des Schlickfusses im Bereich der wandernden „Trübungswolken“ sind begonnen. Ein neu entwickeltes „Schlickfallpegl“ wird geschildert.

Ein neues Elektronephelometer ist zusammen mit dem Hydrographischen Institut in Hamburg entwickelt. Es beruht auf Selenzellenwirkung und überträgt die in den jeweiligen Tiefen durch Schwebstoffe hervorgerufene Trübung usw. sofort auf ein geeichtetes Mikroampèremeter an Bord des Untersuchungsfahrzeugs. Die durchleuchtete Wasserschicht wird variabel gehalten. So wird es künftig möglich sein, die schnellwandernden „Trübungswolken“ fast simultan zu erfassen.

H. JUNG, Viersen: Zur technischen Entwicklung des Belebtschlammverfahrens.

Die Abwasserbehandlung mit belebtem Schlamm, das modernste und vollkommenste Reinigungsverfahren, wird praktisch erschwert durch den für die Luftzufuhr erforderlichen hohen Kraftverbrauch, der zu möglichst kurzer Belüftung zwingt, und durch die natürliche Empfindlichkeit des Belebtschlammes.

Das Problem, die Belüftungszeit ohne Gefährdung des biologischen Gleichgewichtes des Schlammes herabzusetzen, kann durch Aufteilung der Belebtschlammbehandlung in mehrere Stufen gelöst werden. Als betriebswirtschaftliche Form der Stufenreinigung hat sich das „Vorstufenverfahren“ erwiesen, bei dem das Abwasser bereits vor seiner Vorklärung eine kleine Belüftungsanlage durchläuft. Das Verfahren gründet sich auf die Erkenntnis, daß die Adsorptionsvorgänge der Vorstufe durch die Anwesenheit von Frischschlamm nicht gestört werden.

Eine weitere Möglichkeit der Leistungssteigerung des Belebtschlammes besteht in der Zugabe biologisch stimulierender Stoffe. Hierfür haben sich Eisenverbindungen hervorragend bewährt. Durch kontinuierliche Beiseitung kann nicht nur die Belüftungszeit verkürzt, sondern auch der Belebtschlamm, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, zu Reinigungsaufgaben herangezogen werden, zu denen er normalerweise nicht befähigt ist.

Aussprache:

K. HÖLL, Hameln: Ist das Belebtschlammverfahren schon bei Molkerelabwasser ausprobiert worden? Vortr.: Nur in Versuchsanlagen. P. SANDER, Bielefeld: Die biologische Reinigung von Stärkefabrikabwäsfern scheitert schon an ihrer niedrigen Temperatur (im Winter bei 3–4°). Abfallwärme ist nicht ausreichend verfügbar. W. MERKEL, Wiesbaden: Habe 1939 2-stufige Anlage in Saarbrücken gebaut, wobei Gesamtbelüftungsdauer 4 h und Zwischenklärung 0,5 h. Die Anlage ist seit dem Krieg nicht wieder im Betrieb. Beabsichtigte in der 1. Stufe Eisen zuzugeben, um die Leistung zu steigern und vor allem durch Beschwerung der Flocken das Absetzen im Zwischenklärbecken zu beschleunigen. J. HOPMANN, Haag-Holland: Bürstenanlagen werden jetzt ohne Rührwerk gebaut. Die Bürstenwirkung hält die Schlammteilchen schwappend. Durch die neuesten Untersuchungen in Haag ist die Belüftung in erster Linie eine Sache der Oberflächenerneuerung. Die Lösung von Sauerstoff an der Oberfläche geht sehr schnell vor sich, die Diffusion aber sehr langsam.

R. KROKE, Grötzingen b. Karlsruhe: Chlornachweis und Chlorüberschuß-Registrierung und -Bestimmung.

Der Chlornachweis mit Orthotolidin hat Fehler, die in der Temperatur und Einwirkungszeit zum Ausdruck kommen. Sie treten hauptsächlich dann auf, wenn Eisen und Mangan in dem zu untersuchenden Wasser vorhanden ist. Durch Einwirkung von Chlor wird Kalium-nitrit in Nitrat umgewandelt und stellt eigentlich keinen Fehler für die Orthotolidin-Methode dar. Bei Verwendung des Orthotolidins wie allgem. üblich, mittels Salzsäurelösung hergestellt, sind die genannten Fehler vorhanden. Eine Vermeidung dieser Fehler ist möglich, wenn die auftretende Färbung in der ersten Minute beobachtet wird, da die beschriebenen Fehler erst bei längerer Einwirkungszeit klar und deutlich die Methode beeinflussen. Der Chlor-Überschuß im Wasser ist abhängig von der Aufenthaltszeit. Der Chlor-Überschuß läßt sich mit einem Registriergerät bestimmen, das unabhängig von den üblichen Fehlern arbeitet. Die Verbesserung des Chlor-Registriergerätes wird dargestellt.

J. LEICK, Düsseldorf: Vorgänge in Wasserstoffaustauschfiltern und Untersuchung von Wasserstoffaustauschern im Laboratorium.

Je nach der Bemessung der Säuremenge bei der Regeneration kann in H-Austauschfiltern das Wasser entcarbonisiert, vollenthärtet oder vollentbastet werden. Es ist daher zwischen diesen 3 H-Austauschen zu unterscheiden.

a) H-Austausch (Entcarbonisierung): Das Filtrat ist nur entcarbonisiert, nicht vollenthärtet; Ende des Filterlaufes beim Anstieg der Restalkalität.

b) H-Austausch (Enthärtung): Das Filtrat ist vollkommen harte-frei, enthält jedoch eine fallende Acidität; Ende des Filterlaufes beim Auftreten von Härte im Filtrat.

c) H-Austausch (Vollentbasung): Das Filtrat ist vollkommen harte-frei, vollentbastet und enthält eine konst. Acidität; Ende des Filterlaufes beim Abfallen der Acidität.

Eine 4. Möglichkeit des H-Austausches bietet die gleichzeitige Regeneration des Filters mit Säure und Salz. Es wird dargelegt, daß hierbei die sog. Folgeregeneration, d. h. die Regeneration zunächst mit Säure, dann mit Kochsalz, die günstigsten Werte ergibt. Im übrigen werden die Einflüsse der Säuremenge bei der Regeneration, der Säurekonzentration, der Rohwasserzusammensetzung usw. auf die Höhe des Austauschers an Hand von Betriebs- und Laborversuchen dargelegt. Mit der üblichen Labor-Filterapparatur können, unter Berücksichtigung einer großen Anzahl von Faktoren, Werte erzielt werden, die den Austauschzahlen in Betriebsfiltern sehr nahe kommen.

Aussprache:

K. HÖLL, Hameln: Ist eine Entsalzung bei einer deutschen Trinkwasserversorgungsanlage durchgeführt worden? Vortr.: Nein. W. WESTLY, Ludwigshafen: 1) Welche Größe hatten die Filter, an denen die Versuche ausgeführt worden sind? 2) Kann man Ergebnisse, die mit 50 l Filtern erzielt wurden, auf Großfilter übertragen? Vortr.: Daß die Lagerung des Wasserstoffs, des Natriums und des Calciums in den einzelnen Schichten bei den Großfiltern die gleiche ist wie bei den 50 Liter-Versuchsfilters, dürfte daraus hervorgehen, daß keine nennenswerten Unterschiede in der Höhe des Austausches und der Zusammensetzung der Filtrate insbesondere bei den Wasserstoff-Austausch-Entcarbonisierung beobachtet worden sind.

K. HEINRICH, Berlin-Dahlem: Die neuere Entwicklung der Ionen-Austauscher.

Die durch Sulfonierung von hochmolekularen vernetzten Styrolharzen erhaltenen Austauscher, die nur Kernsulfosäuregruppen als alleinige für den Kationenaustausch wirksame Gruppen enthalten, besitzen einen gleichbleibend, etwa doppelt so hohen Austausch wie die bisher bekannten Austauscher. Da diese neuen Austauscher außer Kernsulfosäuregruppen praktisch keine weiteren funktionellen Gruppen enthalten, weisen sie eine hohe chemische und physikalische Beständigkeit unter den verschiedenen Betriebsbedingungen auf.

Zur Aufbereitung von Speisewasser für den Betrieb von Kesseln mit hohen Betriebsdrücken gewinnt die Entsalzung des Wassers zunehmende Bedeutung. Für die Teilentsalzung hat sich die Mischfolgeregeneration, bei welcher in ein und demselben Apparat mit Säure und anschließend mit Salz regeneriert wird, wegen der großen Einfachheit und Billigkeit durchgesetzt. Für die Vollentsalzung wurden stark basische Anionenaustauscher mit hoher Kapazität hergestellt, mit denen es gelingt, ein Wasser herzustellen, das praktisch keine Mineralsalze enthält.

Um für Höchstdruckkessel auch die Kiesel säure aus dem Speisewasser zu entfernen, wurden spezielle Anionen-Austauscher entwickelt, die quaternäre Ammonium-Gruppen enthalten, deren Basizität so hoch ist, daß sie Kiesel säure binden können. Mit ihnen kann die Kiesel säure direkt über den Ionenaustauscher bis auf einen Restgehalt von max. 0,2 mg/l entfernt werden. Das derart aufbereitete Speisewasser ist dem in Verdampfern erzeugten Destillat gleichwertig.

H. BÖRNER, Düsseldorf: Akdolit – ein neuzeitliches Filtermaterial auf dolomitischer Grundlage.

Akdolit ist ein gekörntes Filtermaterial aus halbgebranntem Dolomit vorwiegend der Zusammensetzung $MgO + CaCO_3$.

Der Rohstein, die Dolomitbank in Scharzfeld (Südharz), enthält echte Mischkristalle, so daß das stöchiometrische Verhältnis Kalk–Magnesium zu 97% erreicht wird. Elektronenmikroskopische Aufnahmen haben ergeben, daß im Akdolit MgO und $CaCO_3$ praktisch in der Größenordnung der Moleküle nebeneinander liegen und daß dieselbe Größenordnung auch auf den Durchmesser der im Korn in gleichmäßiger Verteilung durch Zerstörung des Krystallgitters vorliegenden Poren zutrifft. Durch Valenzumlagerung beim Brand entsteht ein $CaCO_3$ von der chemischen Wirksamkeit des calcium carb. praeac.

Die bisherige Auffassung, die MgO - und $CaCO_3$ -Komponenten der dolomischen Filtermaterialien gingen gleichmäßig in Lösung, wird richtig gestellt und die Ansicht widerlegt, für die Entsäuerung sei nur ein Filtermaterial mit einem wesentlichen Anteil an $CaCO_3$ brauchbar.

Auf dem im Akdolit in feinster Verteilung vorliegenden, außergewöhnlich hohen Gehalt an MgO sowie dem aktivierte $CaCO_3$ in Verbindung mit dem großen, das ganze Korn gleichmäßig erfassenden Porenvolumen beruht die gute und dauerhafte Entsäuerungskraft und das hohe Adsorptionsvermögen gegenüber Schmutz- und Schwefelstoffen sowie Eisen- und Mangansalzen. In über 135 Wasseraufbereitungsanlagen hat sich Akdolit bewährt.

Aussprache:

J. Tregl, Duisburg: Besteht durch die große Porosität die Gefahr, daß das Akdolitmateriale bald einer Verschmutzung unterliegt? Vortr.: Durch gute Wasser- und Luftrückspülung tritt keine Verschmutzung ein.

IWANOWSKY, Wiesbaden: Apparative Gestaltung der Flusswasseran/bereitung und ihre Durchführung.

Aussprache:

M. Rothe: Ruhrwasser wird von der Quelle bis zur Mündung etwa 40 mal zu Trinkwasserzwecken entnommen.

Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“

vom 10. - 11. Juli 1950

Im Rahmen der diesjährigen GDCh-Hauptversammlung fand vom 10.–11. 7. 1950 in Frankfurt/M. die vierte Fachgruppentagung im neuerrichteten Hörsaal des Chemischen Institutes, der durch die Tagung eingeweiht wurde, statt.

In der vorangehenden Mitgliederversammlung wurden zunächst die Gründe angeführt, die zu dem Beschuß der Vertrauensleute geführt hatten, in diesem Jahr nur eine Fachgruppentagung zu veranstalten. Anschließend wurde über die Mitgliederbewegung berichtet, deren Zahl am 1. 7. 1950 211 betrug. Leider setzen sich die Mitglieder noch zum überwiegenden Teil aus Herren der britischen Zone zusammen. Man hofft, daß auch die aus den anderen Zonen auf dem Fachgebiet tätigen Herren noch mehr den Anschluß an die Fachgruppe finden.

Aus dem Tätigkeitsbericht über das Jahr 1949, in dem zwei Fachgruppen-Tagungen stattfanden, ist besonders die gemeinsam mit dem VDI-Fachausschuß „Kunststoffe“ Ende Oktober im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr veranstaltete „Kunststoff-Tagung“ zu erwähnen, die mit einer Kunststoff-Ausstellung verbunden war und einen guten Widerhall gefunden hat.

Nach Erstattung des Jahres- und Kassenberichtes wurde dem Vorstand Entlastung erteilt und unter Leitung von Dr. L. Kollek die durch die Zusammenlegung der einzelnen Gesellschaften Deutscher Chemiker notwendig gewordene Neuwahl der Vertrauensleute vorgenommen. Es wurden vorgeschlagen und einstimmig gewählt:

1. Vertrauensmann: Dr. A. Höchßen, Leverkusen (Vorsitzender)
2. Vertrauensmann: Dr. O. Hainbach, Hannover
3. Vertrauensmann: Dr. R. Gaeth, Ludwigshafen
4. Vertrauensmann: Dr. S. Boström, Aachen-Rothe Erde
5. Vertrauensmann: Dr. E. Trommsdorff, Darmstadt.

Die Erörterung über die Zusammenfassung neuerer wissenschaftlicher Erkenntnisse jeweils in einem Jahrbuch führte zu dem Ergebnis, diese Frage noch zurückzustellen und in späterer Zeit nochmals zu diskutieren.

Nach Beendigung der Mitgliederversammlung wurden unter sehr zahlreicher Beteiligung und Anwesenheit vieler Gäste aus Mitteldeutschland sowie einiger Teilnehmer aus dem Ausland folgende Vorträge gehalten:

Montag, 10. Juli 1950

W. KLAUDITZ, Braunschweig: Verwendung und Wirkung von Kunstharz-Bindemittel bei der Herstellung von Holzfaser- und Holzspanplatten.

Die geringen Holzsortimente aus dem Walde und Abfallholz aus der Industrie können durch Herstellung von Holzfaser- und Holzspanplatten nutzbringend verwertet werden. Der Weiterentwicklung von geeigneten, insbes. Kunstharz-Bindemitteln, kommt große technisch-wirtschaftliche Bedeutung zu. Es wird dadurch möglich sein, die Güte der Erzeugnisse Holzfaser-, Holzspanplatten, Formteile u. dgl. noch weiter zu erhöhen und die Wirtschaftlichkeit der Fertigung zu verbessern. Allein die in

⁴⁶⁾ Vgl. Chem.-Ing.-Technik 22, 290 [1950].

Deutschland im Aufbau befindliche Holzspanplattenindustrie würde bei einer geschätzten Jahresproduktion von 50000 t einen Bindemittelbedarf von ca. 4000 t haben.

Es wurden Untersuchungen angestellt, die die Eignung und Wirkung der verschiedenen Typen von Kunstharz-Bindemitteln bei der Herstellung von Holzfaser- und insbes. Holzspanplatten erfassen. Ein entwickeltes Prüfverfahren gestattet die vergleichende Bewertung von Kunstharz-Bindemitteln bei der Holzspanplattenherstellung hinsichtlich der ausgetragenen Biegefestigkeit der Platten und ihrer Wasserbeständigkeit (Stehvermögen). Die Untersuchungen ergeben wesentliche Gesichtspunkte für die Eignung der verschiedenen Typen und die Entwicklung von speziellen Kunstharz-Bindemitteln für die Holzfaser- und Holzspanplattenindustrie.

Aussprache:

W. Spiecker, Frankfurt-Höchst: In USA wird nach dem Masonite-Verfahren eine weitgehend quellfeste Faserplatte gewonnen. Wird dieses Verfahren auch in Deutschland aufgenommen? Vortr.: Aus wirtschaftlichen Gründen ist in Deutschland das Defibrator-Verfahren eingeführt; heute würden aber die Kapazitäten der großen Werke das Masonite-Verfahren, bei dem größere Holzanteile als lösliche Produkte verloren gehen, rechtfertigen. Wir müssen Faserstoffe erhalten und damit haushalten. In Italien und Schweden wird das Masonite-Verfahren benutzt. – Insektizide Stoffe im Bindemittel ergaben in Afrika termitenfeste Platten. E. Weber, Weinheim/Bergstr.: Könnte man die Hydrophobierung von Cellulose, die man in USA mit Silicon-Dampf gemacht hat, für die Holzfaser-technologie ausnutzen? Vortr.: Preis und Beschaffung der Silicone stehen dem bei uns entgegen. R. Gäh, Ludwigshafen: Handelt es sich bei den 50000 t jährlich um Holzspanplatten? Vortr.: Um Holzfaserplatten; die Holzspanplatten-erzeugung wird z. Zt. auf 20–25000 t jährlich ausgebaut.

A. DURER, Frankfurt/M.: Zur Rheologie hochelastischer Substanzen.

Das von Voigt angegebene Modell eines elastischen Körpers mit Relaxation besitzt eine Relaxationszeit. Durch Zusammenfügen einer unendlichen Zahl solcher Körper wird ein Körper mit einem kontinuierlichen Relaxationszeiten-Spektrum erhalten. Es wurden an hochelastischen Körpern (vulkanisierte Kautschuk-Mischungen und vulkanisierte Buna-Mischungen) Dehnungskurven über Zeiten von 10 sec. bis 10^5 sec. bei konstanter Belastung aufgenommen. Bei einer Versuchsserie wurde mit Zug, bei einer zweiten mit Torsion gearbeitet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die Kurven darstellbar als Summe einer endlichen Anzahl von Relaxationsvorgängen, deren Relaxationszeiten eine geometrische Progression mit dem Abstand einer Zehnerpotenz darstellen. Der modifizierte Voigt-Körper kann also als Zusammenfügung einer endlichen Anzahl von einfachen Voigt-Körpern dargestellt werden. Das Verhalten bei Zeiten unterhalb der kürzesten Meßzeit muß durch Einschalten eines Restgliedes berücksichtigt werden, dessen Relaxationszeit gegenüber der kürzesten Meßzeit klein ist. Dieser Körper ist dann gleichzeitig als Abwandlung des Maxwell-Körpers zu betrachten.

Mit oszillierender Belastung (Torsion) wurden Hystereseschleifen bei Frequenzen von 1/sec. bis 10^{-4} /sec. aufgenommen. Aus ihnen wird der komplexe Elastizitätsmodul bzw. die Dämpfung in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt. Die Ergebnisse werden mit denen der statischen Fließkurven in Verbindung gebracht und daran anschließend die Frage der Gültigkeit des modifizierten Voigt-Körpers diskutiert.

Es zeigt sich, daß das bei statischen Versuchen erhaltene Relaxationspektrum den Verlauf des komplexen E-Moduls bei oszillierender Last nur qualitativ wiederzugeben vermag. Eine noch stärkere Diskrepanz ergibt sich aus der Rückfederung längere Zeit statisch gedehnter Proben. Daraus wird der Schluß gezogen, daß sowohl der modifizierte Voigt-Körper wie auch jeder andere aus linearen, elastischen und viscosen Gliedern aufgebaute Körper nur in erster Annäherung das Verhalten der hochelastischen Körper wiederzugeben vermag.

Aussprache:

K. Wolf, Heidelberg: Untersuchungen auf elektrischem Gebiet von Würstlin (in der Meß- und Prüfteilung der BASF) zeigten, daß Dispersionsgebiete bequemer durch Temperaturvariation als durch Frequenzvariation erfaßt werden können. Schmieder hat im gleichen Laboratorium

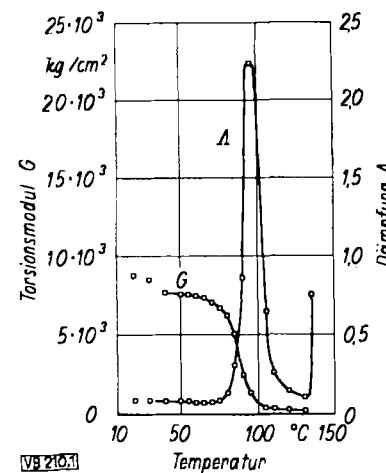


Bild 1. Torsionsmodul G und Dämpfung A

aus Torsionsschwingungsversuchen Bestimmungen des Schubmoduls und der Dämpfung von Kautschuk und anderen Hochpolymeren in Abhängigkeit von der Temperatur ausgeführt und z. B. Kurven für reines Polyvinylchlorid (1) stark weichgemachtes Polyvinylchlorid (2) und Kautschuk (3)

erhalten (s. Bilder 1-3). Man kann die Dämpfungskurven nur deuten, wenn man in Übereinstimmung mit W. Kuhn zwei auseinanderliegende Gruppen von Relaxationszeiten annimmt, die zwei grundsätzlich verschiedene Zusammenhaltsmechanismen kennzeichnen. Das Auftauen jedes dieser Mechanismen wird durch einen Anstieg der Dämpfung charakterisiert. Ungefähr zwischen den beiden Temperaturen, bei denen diese Anstiege erfolgen, liegt der Bereich gummielastischen Verhaltens dieser Stoffe.

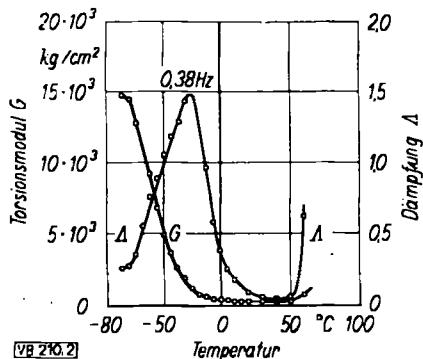


Bild 2

Torsionsmodul und Dämpfung von weichgemachtem Polyvinylchlorid

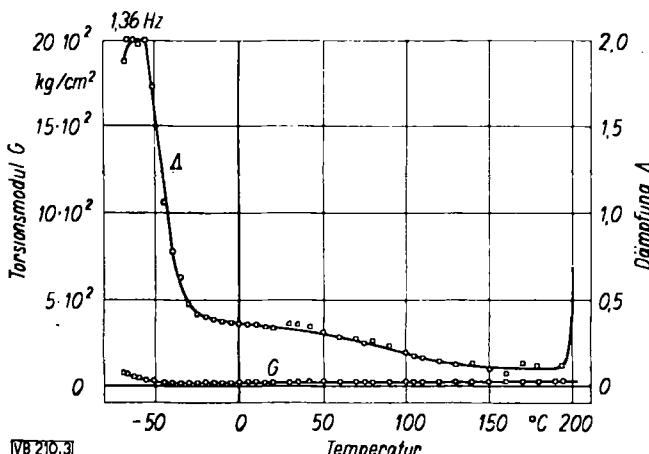


Bild 3

Torsionsmodul und Dämpfung. Vulkanisierter Naturkautschuk

H. HEERING, Berlin: Umbenennung und Neueinteilung der Kunststoffe; DIN-Normblatt 7731.

Vortr. erläuterte die Überlegungen, die den Fachnormenausschuß „Kunststoffe“, Arbeitsausschuß 1, zur Veröffentlichung des Normblatt-Entwurfes veranlaßt haben.

W. OSSENBRÜGGEN, Leverkusen: Bemerkungen zur Begriffsbedeutung Polyplast.

Es wurde über den Normblatt-Entwurf, zu dem die Fachgruppe ebenfalls Stellung genommen hatte (erscheint in Kürze in der Ztschr. „Kunststoffe“), lebhaft diskutiert. Es wurde beschlossen, den Normblatt-Entwurf in der vorliegenden Form nicht für verbindlich zu erklären, sondern ihn in Gemeinschaft mit dem Fachnormenausschuß weiter zu überarbeiten.

K. HAMANN, Krefeld: Über Ionenkettenpolymerisationen.

Die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen kann entweder über eine Radikal- oder eine Ionenkette erfolgen.

Die durch Radikale ausgelösten Polymerisationen haben auf Grund ihrer weiteren Anwendbarkeit technisch größere Bedeutung erlangt und sind deshalb auch wissenschaftlich stärker bearbeitet worden. In den letzten Jahren haben die über Ionenketten verlaufenden Polymerisationen mehr und mehr Beachtung gefunden.

Ionenkettenpolymerisationen können als Kationen- oder Anionenketten verlaufen. Die Konstitution des Monomeren und vor allem die Natur des angewandten Katalysators entscheiden über den Reaktionsablauf. Kationische Ionenpolymerisationen werden durch „Säuren im weiteren Sinne“, anionische Kettenpolymerisation durch Basen angezeigt. Die über Ionenketten ablaufenden Polymerisationen unterscheiden sich in wesentlichen Merkmalen von den Radikalpolymerisationen. Unterschiede in der Mischpolymerisation verschiedener Vinyl-Verbindungen nach dem Radikal- und Ionenkettenmechanismus werden besprochen und die technische Bedeutung verschiedener durch Ionenkettenpolymerisation gewonnener Polymerivate behandelt.

Aussprache:

W. Kern, Mainz: Mit welchen Stoffen kann die Ionenkettenpolymerisation inhibiert werden? Findet bei ihr Übertragung und Verzweigung statt? Vortr.: Als Beispiel für die Inhibition sei auf die Hemmung der Polymerisation des Isobutylen durch höhere Olefine hingewiesen. Die zweite Frage ist häufiger diskutiert worden. Es fehlen jedoch zur sicheren Beantwortung dieser Frage experimentelle Ergebnisse.

W. BECKER, Leverkusen: Chemie und Technologie der Tieftemperatur-Polymerivate des synthetischen Kautschuks⁴⁷⁾.

G. V. SCHULZ, Mainz: Die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung.

Im Idealfall sind die Gestalten von Makromolekülen entweder rein linear aufgebaut, wie z. B. Cellulose bis zu einem Polymerisationsgrad 100, oder sie liegen wie die Eiweißmoleküle in Knäueln vor. Diese gehorcht bestimmten Gesetzmäßigkeiten, die sich dadurch ermitteln lassen, daß man die geknäelte Makromolekel sich aus starren Enden zusammengesetzt denkt und in ihrer Mitte Beweglichkeit der statistischen Fadenelemente oder Segmente (Kuhn) annimmt. Der Durchmesser eines solchen Knäuels läßt sich errechnen nach: $D = A_m \cdot \sqrt{N}$, wobei A_m der mittlere Abstand der Fadenenden und N die Zahl der statistischen Fadenelemente sind. Die Bestimmung der Gestalt von Makromolekülen ist nur bei Kenntnis des Molekulargewichtes möglich.

Daher wurden zunächst derartige Untersuchungen an Eiweißmolekülen vorgenommen. Die Svedbergsche Methode macht hier die Bestimmung des Molekulargewichtes möglich, während durch Ermittlung des theoretisch errechneten und experimentell gefundenen Reibungsfaktors nach der Einstein'schen Formel Aussagen über die Gestalt und Größe der Molekel möglich sind. Bei Fadenmolekülen in Lösung, die eine direkte Gestaltebestimmung wie z. B. durch das Elektronenmikroskop nicht zulassen, muß man zu ihrer Ermittlung zwei Molekulargewichtsmethoden, wie die viscosimetrische und osmotische, miteinander vergleichen und indirekte Schlüsse ziehen. Es werden die Formeln für die osmotische Druckgleichung für langgestreckte und korpuskulare Makromoleküle sowie für die Abhängigkeit der Viscosität vom Polymerisationsgrad bei starren, geknickten und sehr stark gefalteten Makromolekülen mitgeteilt. Vergleichende Messungen ergaben, daß z. B. bei Polystyrol in Toluol-Lösung eine geknickte Fadenmolekel, dagegen in Methyläthylketon-Lösung eine stark gefaltete Struktur vorherrscht. Die Gestalt der Fadenmolekülen ist also vom Lösungsmittel abhängig. Als weiteres Hilfsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung hat man die Lichtzerstreuung herangezogen⁴⁸⁾ und gute Übereinstimmung zwischen den nach dieser Methode und den auf osmotischem Wege errechneten Molekulargewichten gefunden. Aus den Ergebnissen der Lichtzerstreuung lassen sich Rückschlüsse auf die Gestalt bzw. Größe der Fadenmolekülen ziehen, die ihrerseits wieder eine Berechnung des statistischen Fadenelementes, das über die Starrheit der Molekeln Auskunft gibt, zulassen. Je kleiner das statistische Fadenelement ist, um so beweglicher ist die betrachtete Makromolekel, während längere Fadenelemente seine Starrheit vergrößern.

Aussprache:

A. Münster, Frankfurt/M.: Eigene Messungen an Nitrocellulose-Faktionen aus Baumwolle und Zellstoff in Aceton zeigen, daß hier nicht die Staudingersche Formel, sondern der von Kuhn und Kuhn, Kirkwood u. a. angegebene Zusammenhang zwischen Viscositätszahl und Polymerisationsgrad gilt. Mit der daraus berechneten Segmentlänge lassen sich auch die osmotischen Messungen gut darstellen. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für die molekularen Parameter der Nitrocellulose zeigen gute Übereinstimmung. Jenckel, Aachen: Wir haben sehr genaue Messungen der spezifischen Viscosität in schlechten Lösungsmitteln (Oxalsäure- und Malonsäurediäthylester) und zum Vergleich in Toluol bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ausgeführt. Dabei ergibt sich, daß die Viscositätszahl $[\eta]$ mit steigender Temperatur bei guten Lösungsmitteln fällt, wie bekannt, bei schlechten aber ansteigt, besonders bei kleinen Konzentrationen. Die mit den verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Kurven fügen sich ziemlich zu einer einzigen Kurvenschar, derart bei hinreichend hohen Temperaturen ein einziger Temperatur- und konzentrationsunabhängiger Wert von $[\eta]$ erstrebbar wird. Für verdünnte Lösungen läßt sich diese Temperaturabhängigkeit, gekennzeichnet durch eine Aktivierungswärme, berechnen, indem man nach $x_1^{1/2} + 2x_1^{'1/2} + x_2^{'1/2} (x_1^{'1/2} + x_2^{'1/2} = \text{Grundmolenbrüche})$ die Anzahl der Van der Waalsschen Bindungen zwischen den Grundmolekülen untereinander, den Lösungsmittelmolekülen untereinander und den Lösungsmittel-Polymeratmolekülen bestimmt und jeder Bindungsart eine bestimmte Energie zuordnet.

O. FUCHS, Höchst: Eine Methode zur Fraktionierung von Hochpolymeren.

Die Fraktionierung einer hochmolekularen Substanz durch Ausfällen ist sehr zeitraubend und dauert je nach Anzahl der gewünschten Fraktionen 2-4 Wochen. Zur Betriebskontrolle wurde nun eine Methode entwickelt, die auf der stufenweisen Auflösung eines sehr dünnen, auf einer geeigneten Unterlage aufgebrachten Filmes aus der zu untersuchenden Substanz beruht. Beträgt die Filmdicke höchstens 5 μ , so stellt sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Film in etwa 5 min ein. Zuerst werden unter Verwendung eines schlecht lösenden Gemisches aus einem guten Löser und einem Nichtlöser die kleineren Moleküle herausgelöst, die Lösung wird sodann nach 5 min durch ein etwas besser lösendes Gemisch ersetzt, wobei die nächstgrößeren Moleküle gelöst werden usw., bis der ganze Film aufgelöst ist. Der eigentliche Fraktionierungsvorgang dauert so für 10 Fraktionen nur 1 h; die Forderung der Temperaturkonstanz ist für diesen Zeitraum ohne besondere Maßnahmen zu erfüllen. Nach Eindampfen der einzelnen Lösungen wird von der meist 1 proz. Lösung der Festsubstanz die Viscosität gemessen. Bei bekanntem Zusammenhang zwischen η und M ergibt sich hieraus schließlich die Molekulargewichts-Verteilungskurve. Da die Unterteilung in 10 Fraktionen im allgemeinen ausreichen dürfte, kann die Bestimmung einer Verteilungskurve im Laufe nur eines Arbeitstages erfolgen. Die erforderliche Substanzmenge beträgt 500-1000 mg. Meßergebnisse wurden für Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Polyvinylchlorid mitgeteilt.

⁴⁷⁾ Erschien ausführlich in dieser Ztschr.: E. Konrad u. W. Becker, „Zur Geschichte des bei tiefer Temperatur polymerisierten synthetischen Kautschuks“ 62, 423 [1950].

⁴⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 351 [1950].

Aussprache:

E. Trommsdorff, Darmstadt: Untersuchungen an Polymethacrylester zeigen, daß nur sehr geringe Unterschiede der Eigenschaften bei verschiedenen Verteilungskurven vorzuliegen scheinen, wenn niedrigmolekulare Anteile ausgeschlossen werden. H. Beyer, Frankfurt/M.: Bei der angegebenen Methode werden größere Moleküle an der Glaskolbenwand und der Al-Folie adsorbiert. Zu ihrer Ablösung bei einer der folgenden Fraktionen müssen Adsorptionskräfte – von den Bindkräften im Filmverband verschieden – überwunden werden. Es sollte in homogenen Systemen gearbeitet werden, z. B. bei Untersuchung polymerer Methacrylsäuremethylester in Plexiglasgefäßen und mit einem Film, der auf eine Folie aus aus-polymerisiertem (getempertem) Plexiglas aufgebracht ist.

F. WÜRSTLIN, Ludwigshafen: Das Prinzip der Weichmachung.

Die Weichmachung hochmolekularer Substanzen durch äußere Weichmacher macht sich in verwirrend vielen Eigenschaften bemerkbar, so daß es sehr schwer ist, sich eine Vorstellung über das Prinzip der Weichmachung zu bilden. Manche Ergebnisse sprechen dafür, daß man sich zum Verständnis der Weichmachung eine molare Vorstellung von der Wechselwirkung zwischen hochmolekularer Substanz und äußerem Weichmacher machen muß. Bei Polyvinylchlorid beispielsweise, für das schon Tausende von niedermolekularen Substanzen auf ihre weichmachende Wirkung untersucht wurden, hat es sich erwiesen, daß jede weichmachende Substanz mindestens eine polare Gruppe enthalten muß. Der Gedanke liegt nahe, daß diese polare Gruppe und damit die Weichmacher-Moleköl durch eine Dipolbindung an eine Grundmoleköl der hochmolekularen Substanz gebunden wird und daß sich somit eine Solvathülle von Weichmacher um die hochmolekulare Substanz bildet mit einem stöchiometrischen Verhältnis von hochmolekularer Substanz und Weichmacher. Die Vorstellung wird gestützt durch elektrische Messungen an weichgemachtem Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat, bei denen eine Unterscheidung zwischen solvatisiertem und freiem Weichmacher möglich ist und damit auch eine Errechnung des molaren Verhältnisses von hochmolekularer Substanz und Solvathülle. Eine Anwendung dieser Meßmethodik auf verschiedene Weichmacher erweist in gewissem Ausmaß die Richtigkeit der von Zhurkov und Lerman aufgestellten Behauptung, daß bei gleichen molaren Konzentrationen gleiche Weichmachung bei verschiedenen Weichmachern zu erzielen ist.

Aussprache:

Jenckel, Aachen: Wir haben die Herabsetzung der Einfriertemperatur (T_E) des Polymethacryesters durch einige Lösungsmittel untersucht. Für kleine Zusätze folgt sie der Formel $T_E = T_{E_0} - \alpha \cdot 100x_1$ (x_1 = Grundmolenbruch des Lösungsmittels). Die weichmachende Wirkung, erfaßt durch die

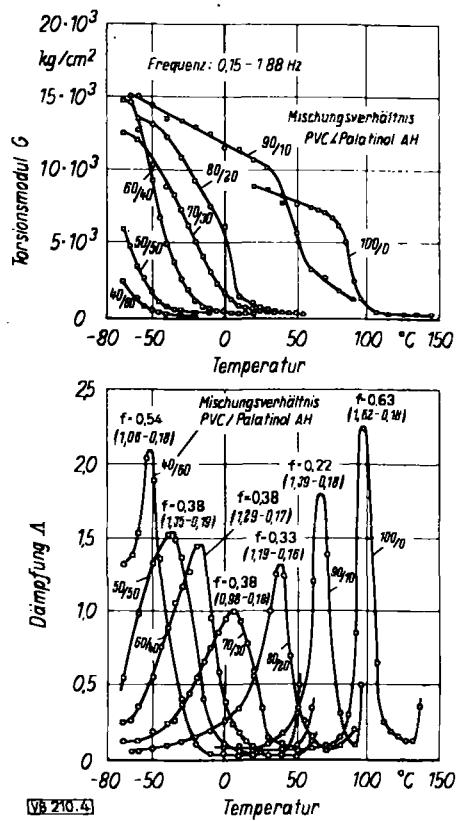


Bild 4

Torsionsmodul und Dämpfung von weichgemachtem PVC als Funktion der Temperatur. Frequenz: 0.15–1.88 Hz

Konstante α , nimmt in folgender Reihenfolge zu: Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton, Butanol, Nitrobenzol, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylacetat. Hieraus kann man erkennen: 1.) Die weichmachende Wirkung geht nicht parallel der Viscosität des reinen Lösungsmittels. 2.) Eine von Zhurkov stammende Regel, nach der alle Lösungsmittel bei gleicher grundmolarer Konzentration die gleiche Erniedrigung erwirken sollten, trifft nicht zu. 3.) Ausgesprochen schlechte Lösungsmittel, wie Butanol (Kritische Lösungstemperatur 80°) und auch Chloroform (-35°), heben sich aus den übrigen Lösungsmitteln nicht kennzeichnend heraus. Die Weichmachung hängt also nicht mit der hier wichtigen Konstanten μ zusammen. Dagegen scheint die innere Beweglichkeit maßgebend zu sein. Starre Moleküle (Chloroform und Benzol) setzen die Einfriertemperatur nur wenig herab. Je größer die innere Beweglichkeit, je mehr Rotationsmöglichkeiten in der Moleköl, desto

größer wird die weichmachende Wirkung. Diese Feststellung paßt ausgezeichnet zu einer früheren Deutung der Einfriertemperatur der reinen Polymeren aus deren innerer Beweglichkeit. W. Knappe, Darmstadt: Auch Aiken, Alfrey und Mark fanden, daß die wirksamsten Weichmacher am leichtesten durch Lösungsmittel für den Weichmacher extrahiert werden. Für die Extraktion sind in der Linie Diffusionsgrößen maßgebend, die ein Maß für die Beweglichkeit des Weichmachers im Gefüge der Weichmischung darstellen. K. Wolf, Heidelberg: Ebenso wie Vortr. die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bzw. des dielektrischen Verlustwinkels zur Charakterisierung der Weichmachung herangezogen hat, kann man auch die aus mechanischen Torsionsschwingungsversuchen ermittelte Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls bzw. der Dämpfung heranziehen, um die Weichmacherwirkung zu charakterisieren. Bild 4 zeigt oben Schubmodul und unten Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur für mit verschiedenen Mengen weichgemachtes PVC (100:0–40:60). Man kann auch beispielsweise verschiedene Weichmacher bei gleichem Mischungsverhältnis durch die G-Moduldispersion charakterisieren (Bild 5). Das Verfahren hat technische Bedeutung durch seine experimentelle Einfachheit und die Tatsache, daß im Gegensatz zur elektrischen Methode auch unpolare Substanzen, z. B. Polystyrol, gemessen werden können. Bild 6 gibt die Temperaturanlagen der Dämpfungsmaxima von Polystyrol/Palatinol-AH-Weichmassen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis im Vergleich zur entsprechenden aus Bild 4 ermittelten Kurve des PVC.

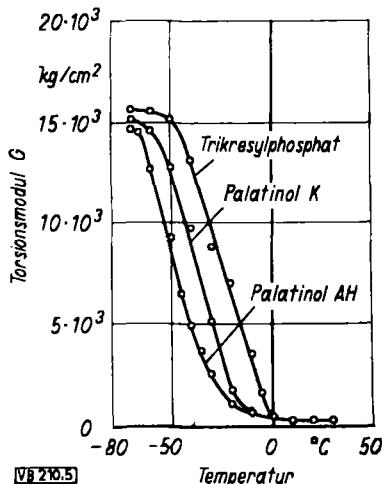


Bild 5. G-Modul als Funktion der Temperatur von PVC-Weichmassen mit verschiedenen Weichmachern. (Mischungsverhältnis 60:40)

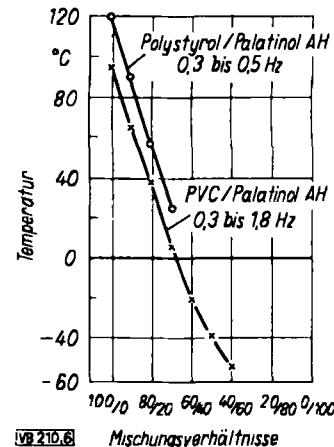


Bild 6. Temperatur des Dämpfungsmaximums über dem Mischungsverhältnis Polystyrol EF/Palatinol AH und PVC/Palat. AH.

P. Stöcklin, Leverkusen: Die an sich so wertvolle physikalisch exakte Methode der dielektrischen Verlustmessung, die von Würstlin erstmals zur Aufklärung des Weichmacher-Problems herangezogen wurde, genügt m. E. für sich allein genommen nicht, um „das Prinzip der Weichmachung“ zu klären; die erhaltenen Resultate lassen vielmehr nur ein Prinzip des Weichmachungsvorganges erkennen, der an sich komplexer Natur ist. Die Bedeutung der molaren Dosierung der Weichmacher ist nicht erst von Zhurkov, sondern bereits vorher von Mead, Tichenor und Fuoss erkannt worden. Viele Fragen, die sich beim Studium der Weichmacher-Probleme ergeben, so z. B. auch das verschiedenartige Herausgelöstwerden der Weichmacher aus dem Polymerisat, können mit dielektrischen Messungen allein nicht geklärt werden. Die Assoziationsbildung zwischen den polaren Gruppen der Weichmacher und geeigneten Stellen des Hochpolymeren muß berücksichtigt werden. Derartige Assoziate (Moleköl-Verbindungen) können nach Dimroth durch geeignete Lösungsmittel glatt gespalten werden; die zur Bildung solcher Assoziate besonders befähigten Weichmacher (Kältefestmachende Weichmacher = „Elastikatoren“) werden daher auch durch ganz neutrale Stoffe, wie z. B. Mineralöl oder Benzin, besonders leicht aus dem Polymerisat herausgelöst. (S. „Beitrag zur Frage der Weichmacherwirkung in Hochpolymeren“, Ztschr. „Kautschuk und Gummi“ 2, 367 [1949]; 3, 45, 86 u. 199 [1950].

K. R. GOLDSTEIN, Berlin-Charlottenburg: Neue Prüfverfahren für Polyvinylchlorid und Weichmacher.

Die neue Methode des Vortr. ergab sich aus der anschaulichen Analogie zwischen der Pastenverarbeitung des Polyvinylchlorids und der Verkleisterung der Stärke. Es wird die Temperaturabhängigkeit der Viscosität von verdünnten Suspensionen von Polyvinylchlorid-Pulver in Lösungs- und Weichmachungsmitteln bei festgelegter gleichmäßiger Geschwindigkeit der Temperatursteigerung von 1°/min und anschließend beim Abkühlen gemessen. Außerdem wird die Temperaturabhängigkeit der Viscosität des reinen Lösungsmittels bestimmt. Die Abhängigkeit der relativen Viscosität von der Temperatur wird graphisch dargestellt. Durch das Kurvenbild können die Weichmacher in ihrer Wirkung auf Polyvinylchlorid charakterisiert werden, indem sich ein Quellungs- und ein Lösungspunkt angeben läßt. Umgekehrt lassen sich durch Anwendung von o-Dichlorbenzol als Standardlösungsmittel verschiedene Arten von Polyvinylchlorid unterscheiden. Die Quellungspunkte liegen in diesem Fall um so höher, je größer das Molekulargewicht ist.

Zur Auswahl von Polyvinylchlorid-Chargen für die Pastenverarbeitung wird der gewünschte Weichmacher oder die Weichmachermischung als Standardlösungsmittel verwandt. Niedrige Quellungspunkte weisen auf eine mangelhafte Lagerfähigkeit der Pasten hin.

Die Lösungen von Polyvinylchlorid in Weichmacher gelatinieren beim Abkühlen. Gut verträgliche Weichmacher bilden klare Gele, schlecht verträgliche Weichmacher bilden trübe Gele, die Synärese zeigen. Untersucht wurden Cyclohexanon, Mesamoll und Weichmacher ED 659. Weichmacher ED 659 zeigt das Kurvenbild eines gut gelatinierenden Weichmachers, wogegen Mesamoll nicht so stark weichmachende Eigenschaften aufweist. Weiter wird die Erweichungs- (= Fließ-)Temperatur der Gele in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt.

Aussprache:

W. Knappe, Darmstadt: Bei Bestimmung des Quellungspunktes durch Viscositätsmessungen muß eine Geschwindigkeit der Temperaturänderung vorgeschrieben werden. Bekanntlich setzt die Quellung von PVC-Pasten bereits über 30° ein, was sich in einer Erhöhung der Viscosität bemerkbar macht. **W. Kreutzmann**, Krefeld: Ähnliche Messungen von 1–3 proz. PVC-Weichmacherlösungen stimmten mit Ergebnissen des *Vortr.* überein. Für die Pastenerstellung zeigt sich daraus, daß eine Zunahme der Quelltemperaturen von Dibutylphthalat-Mesamoll-Diethylphthalat-Palatinol F-Edenol PV erfolgt.

H. REIN, Frankfurt/M.: Die Entwicklung und Bedeutung der synthetischen Fasern.

Die ursprünglich in Europa entstandene Kunstfaserindustrie hat sich über alle Kontinente verbreitet; die Welterzeugung von Kunstfasern betrug im letzten Jahre bereits über 1 Million t.

Erst mit Beginn der 20er Jahre gaben Wissenschaft und chemische Großindustrie in rund zehnjähriger Arbeit, die in Deutschland durch die Namen **Staudinger** und **Fikentscher** gekennzeichnet werden kann, dem Gebiet der organischen Hochpolymeren exakte wissenschaftliche Grundlagen. Dieser zunächst voraussichtlosen Grundlagen-Forschung und wechselseitigen Befruchtung von Wissenschaft und chemischer Technik verdankt die Allgemeinheit die synthetischen Fasern. Bereits Ende der 20er Jahre begann die fröhre IG. Farbenindustrie sowie der amerikanische Dupont-Konzern sich mit der Frage der Herstellung künstlicher Fasern aus synthetischen Rohstoffen zu befassen. In USA waren es die Arbeiten von **W. H. Carothers** über Kondensation und Ringbildung, welche 1939 zur Nylon-Faser führten. Aus den Arbeiten der früheren IG. ging 1934 zunächst die PeCe-Faser hervor. (Ursprünglich als WK-Seide gehandelt). Anschließend wurden die PeCe-120-Faser und 1941–43 die Polyacrylnitril-Faser entwickelt, von der bereits damals feststand, daß hiermit eine synthetische Faser mit noch weiteren Verwendungsmöglichkeiten als Nylon geschaffen war⁴⁹.

Erst 1947 wurde bekannt, daß in der zweiten Kriegshälfte bei Dupont man sich ebenfalls mit der Herstellung von Fasern aus Polyacrylnitril befaßt hatte. Die mehr als 5-jährige Unterbrechung der Entwicklungen in Deutschland hat dazu geführt, daß die Polyacrylnitrilfaser als „Orlon“ in den USA früher auf den Markt kommen konnte als hier.

Die Bedeutung der synthetischen Fasern erschöpft sich nicht damit, daß sie Europa von der Einfuhr fremder Faserstoffe unabhängig machen, sondern liegt zu einem wesentlichen Teil auch darin, daß diese Fasern der modernen Haushalts- und Lebensführung besser entsprechen, als die bisherigen Faserstoffe.

Aussprache:

G. Beck, Wuppertal-Vohwinkel: Die Entwicklungsaussichten der Terylen-Faser ist m. E. nicht groß, da der Einbau von Aromaten in die Hauptkette zu allgem. Versprödung führt. *Vortr.*: Die Terylen-Faser ist spröde und schwer zu verarbeiten. **W. Bauer**, Darmstadt: Macht auf seine ersten Arbeiten auf dem Gebiet des Acrylnitrils und der Herstellung einer Polyacrylnitrilfaser aufmerksam, die er als früherer Leiter der Forschungsabteilung von Röhm u. Haas ausgeführt hat. (DRP. 655570 v. 25. 1. 1928, DRP. 656421 v. 7. 2. 1928, DRP. 700176 v. 23. 3. 1937, DRP. 701914 v. 18. 2. 1938, DRP.-Anm. R 112302 IV c/39b v. 27. 2. 1942, FP. 890160 v. 15. 1. 1943).

GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“

am 11. Juli 1950

Zur Fachgruppen-Tagung waren etwa 100 Teilnehmer erschienen. Sie wurde vom Vertrauensmann Dr. Kleber eröffnet, der über die bisherige Arbeit der Fachgruppe berichtete und die Festlegung eines erstmals für das Jahr 1951 zusammen mit dem GDCh-Beitrag zu erhebenden Fachgruppenbeitrages von DM 5.– beantragte. Der Antrag wurde einstimmig angenommen.

H. DERSIN, München: Die Patentfähigkeit des chemisch-eigenartigen Verfahrens und des Analogieverfahrens⁵⁰.

Beim chemisch-eigenartigen Verfahren soll bei Patenterteilung auch weiterhin nur der Verfahrensschutz in Frage kommen, neben welchem auch Verwendungspatente für solche Verwendungen der Verfahrensprodukte, die auf dem Verwendungsgebiet eine Bereicherung der Technik bedeuten, zuzulassen sind.

Für die Patentierung des Analogieverfahrens bieten sich 2 Möglichkeiten, einmal die Patentierung als Herstellungsverfahren gemäß der alten Praxis des Reichspatentamts, wobei die Patentfähigkeit des Herstellungsverfahrens auf den neuen und überraschenden Eigenschaften der Verfahrensprodukte beruht, und 2. die Patentierung als Anwendungspatent, auch wenn die zu verwendenden Stoffe nicht beschrieben sind, sondern nur zum „potentiellen Stand der Technik“ gehören, d. h. nach einem an sich nicht patentfähigen Analogieverfahren zugänglich sind. Im letzteren Falle wäre die Herstellung in der Beschreibung zu erläutern und ein Verzicht auf den Schutz des Herstellungsverfahrens auszusprechen, da beim Analogieverfahren Herstellung und Verwendung eine Erfindung sind und es nur Sache der Formulierung ist, ob man das Herstellungs- oder Verwendungspatent wählt.

Diese Änderung der patentamtlichen Praxis ist bereits in den letzten Jahren vor der Schließung des Reichspatentamtes erfolgt und wird für die Zukunft gebilligt. Es werden ferner die Frage der Zulässigkeit von Herstellungs- und Verwendungsansprüchen in einer Anmeldung und die früher vom Präsidenten des Reichspatentamts herausgegebenen Richtlinien für die Patentierung von Analogieverfahren besprochen.

⁴⁹) Vgl. diese Ztschr. 60, 159 [1948], 61, 229, 241 [1949].

⁵⁰) Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

E. KIRCHNER, Herzberg (Harz): Die Patentfähigkeit chemischer Analogieverfahren.

Vortr. entwickelt Gründe für die Aufgabe der patentbegründenden Wirkung des sog. „technischen Effekts“ bei chemischen Analogieherstellungsverfahren.

Besteht die Möglichkeit, dem Erfinder z. B. eines neuen wertvollen Farbstoffs, dessen Herstellung in üblicher Weise erfolgt (Analogieverfahren), ein Patent zu erteilen, das einerseits seiner Erfindung und andererseits den Interessen der Allgemeinheit besser gerecht wird als das bisher in solchem Fall auf Antrag erteilte Patent auf das Analogieherstellungsverfahren?

1) Erörterung des in der Z. f. gewerb. Rechtsschutz u. Urheberrecht (1949, S. 215ff.) gemachten Vorschlags, in einschlägigen Fällen zukünftig nicht mehr Herstellungspatente zu erteilen, sondern „zweckgebundene“ Stoffpatente auf z. B. „Farbstoff, bestehend aus . . . (und seine Anwendung zum Färben von . . . nach an sich bekannten Methoden)“.

2) Erörterung des Eventualvorschlags, in Fällen der fraglichen Art in Zukunft nicht mehr Herstellungspatente zu erteilen, sondern kombinierte Herstellungs- und Anwendungspatente, z. B. wie folgt:

a) Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs der X-Reihe, dadurch gekennzeichnet, daß . . . (folgt Arbeitsweise).

b) Verwendung des gemäß Anspruch a) erhältlichen Farbstoffs zum Färben von . . . nach an sich bekannten Methoden“. Begründung dieses — grundsätzlich auch bereits oben zur Diskussion gestellten — Eventualvorschlags.

R. WEIDLICH, Baden-Baden: Die Patentfähigkeit des chemischen Analogieverfahrens.

Die Erteilung von Patenten auf chemische Erfindungen beruht zu einem sehr großen Teil auf der Anerkennung des technischen Effekts als patentbegründendem Merkmal. Unzuträglichkeiten haben sich aus dieser seit 60 Jahren durchgeföhnten Praxis nicht ergeben.

Die geäußerten Bedenken von Kirchner sind nicht chemisch-praktischer Art, sondern beruhen auf juristisch-theoretischen Erwägungen. Zu schützen sei nach dem Patentgesetz die im Verfahren liegende Erfindung. Wenn sich ein bes. Effekt erst bei der Verwendung der Produkte zeige, so könne nur evtl. ein Verwendungs-Patent in Frage kommen.

Diese Auffassung wird den Verhältnissen und Bedürfnissen der Praxis nicht gerecht. Die erfinderische Leistung liegt häufig in der Auswahl und der Anwendung der Komponenten, und diese Tätigkeit ist nichts anderes als der wichtigste Teil des Verfahrens.

Kein Chemiker wird glauben, daß er seine Erfindung abgeschlossen hat und sie zum Patent anmelden könne, wenn er festgestellt hat, daß 2 Komponenten aufeinander einwirken. Erst wenn er die Natur und die Eigenschaften des entstandenen Produkts kennt, ist für ihn seine Tätigkeit und damit das Verfahren abgeschlossen.

Dies entspricht auch der Vorschrift des Patentgesetzes (Fortschritt und gewerbliche Verwertbarkeit).

Geschützt ist nur das Verfahren und das danach hergestellte Produkt, nicht aber das Produkt als solches.

Fraglich kann nur sein, ob der Schutz des Effektpatents auf die Herstellung von Produkten zu beschränken ist, welche zu einer Verwendung bestimmt sind, bei welcher der die Patentfähigkeit begründende Effekt in Erscheinung tritt. Eine solche Beschränkung ist nicht möglich, da auch beim Effektpatent das Verfahren als solches geschützt ist und auch praktisch durch Offlassen des Verfahrens für andere Verwendungszwecke des Produkts die Abgrenzung und Kontrolle des Patentschutzes unmöglich gemacht würde.

GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie“

am 11. Juli 1950

W. DIEMAIR, Frankfurt/M.: Neue Untersuchungen über Eisen-Ascorbinat.

Entgegen der bisherigen Beobachtung wird reines Eisenascorbinate (FeA) nur durch die Reaktion von Ascorbinsäure (A) mit Ferrum reductum unter Luftausschluß und Ausfällung mit überschüssigem reinstem peroxyd-freiem Aceton erhalten. Man erhält einen farblosen Niederschlag, der sich an der Luft sofort blau färbt. FeA zeigt ein $[\alpha]_D^{\text{D}} = + 20,57^\circ$. Im UV-Gebiet entspricht die selektive Absorption von FeA derjenigen einer reinen Ascorbinsäure, woraus hervorgeht, daß die Dienol-Gruppe erhalten geblieben ist. Die Oxydation von FeA wird durch Glutathion nicht gehemmt. Die immer im FeA vorhandene Dehydro-A- und 2,3-Diketogulonsäure sind ein Gradmesser für die oxidative Veränderung. Die chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen an reinem FeA sprechen für die Formel $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{FeOH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Das FeA hat sich nach eingehender medizinischer Überprüfung bei der Behandlung akuter und chronischer Blutungsanämien bewährt und ist parenteral und peroral gut verträglich. Aussprache:

Bergner, Stuttgart: Wie ist das Verhalten im alkalischen Gebiet bei Sauerstoff-Ausschluß? *Vortr.*: Es tritt keine Reaktion ein. **W. Specht**, Ludwigstadt/Ofrn.: Es ist vielleicht zweckmäßig, Ultrarotspektren zweck-Erhärtung der Stellung des Fe-Atoms durchzuführen. **H. Mohler**, Zürich: In Berücksichtigung der quantenmechanischen Resonanz dürfte die Bindung zwischen Fe und Ascorbinsäure wohl nicht lokalisiert sein.

K. E. SCHULTE: Die Verwendbarkeit synthetischer Vitamin-C-Schutzstoffe. (Gemeinsam bearbeitet mit A. Schillinger u. W. Weisskopf.)

In Vitamin-C-haltigen Lebensmitteln und den daraus herstellbaren verschiedenenartigen Zubereitungen wird die Oxydation der Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure vorwiegend durch anwesende Fermente und Schwermetalle (Cu, Fe) katalytisch beschleunigt, wobei die Anteile der

oxydationsbeschleunigenden Systeme je nach dem Substrat und der Verarbeitungsweise sehr unterschiedlich sein können. Die durch Schwermetalkatalyse bedingte Oxydation kann nicht nur in wässrigen Ascorbinsäure-Lösungen, sondern auch in biologischem Material durch Substanzen, die die Metall-Ionen in Verbindungen mit einem kleinen Löslichkeitsprodukt überführen (z. B. Triton B bei p_H unter 6,0) oder ein niedrigeres Redoxpotential als L-Ascorbinsäure aufweisen (z. B. Reduktone), verzögert werden. Die fermentative Ascorbinsäure-Oxydation wird durch Verbindungen dieser Art nicht gehemmt, es sei denn, daß gleichzeitig ein niedriges p_H gewährleistet wird. Die Oxydation der Ascorbinsäure kann als Kriterium dienen für andere durch oxydative Vorgänge bedingte Qualitätsveränderungen pflanzlicher Lebensmittel (Farbe, Geschmack), deren Aufklärung und Verhütung neben der Erhaltung des Vitamins C durch die Verwendung von Schutzstoffen anzustreben ist. Die an Modellsubstanzen gewonnenen Ergebnisse werden für die Auffindung weiterer Verbindungen, die als Vitamin-C-Schutzstoff bei Lebensmittelzubereitungen Verwendung finden können, dienlich sein, wobei natürlich nicht nur die chemischen, sondern auch die pharmakologischen Eigenschaften berücksichtigt werden müssen. Es scheint zweckmäßig, diese Stoffe bei der Neufassung einer Konservierungsmittelverordnung durch Erweiterung des Begriffs „Konservierungsmittel“ mit zu berücksichtigen.

H. HÄUSSE R, Frankfurt/M.: *Einwirkung von künstlichen Farbstoffen auf das Fermentsystem der Diastase und des Pepsins.*

Es wurde die Einwirkung von 17 verschiedenen künstlichen Farbstoffen in 0,01 bis 1,0 proz. wässrigen Lösungen auf den diastatischen Abbau der Stärke und des Pepsin-Eiweißabbaus untersucht. Die Versuchsanordnung und die Diastase-Menge war so festgelegt, daß 0,2 cm³ einer 0,1 proz. Diastase-Lösung 10 cm³ einer 10 proz. KartoffelstärkeSuspension bei 65° innerhalb 15 min verflüssigt. Es wurde einmal die Hemmung der Verflüssigung, als auch der Einfluß auf die Verzuckerung durch Nachweis der gebildeten Spaltprodukte mit Fehlingscher Lösung beobachtet.

Die Methode des Pepsin-Eiweißabbaus war so angeordnet, daß 0,5 cm³ einer 1 proz. Pepsin-Lösung (Pepsin sol. Merck) 10 cm³ einer 1 proz. koagulierten Eiweißlösung innerhalb 30 min bis zur Aufhellung abbaut. Die koagulierte Eiweißlösung wurde hergestellt durch Auflösung von Albumen ovi siccum Merck und 10 min Erhitzen im kochenden Wasserbad. Unterbrechung der Enzymeinwirkung geschah jeweils durch 5 min Kochen. Durch stufenphotometrische Messung der Eiweißlösung konnte prozentual das nicht abgebauten Eiweiß (Hemmung der Pepsineinwirkung) verfolgt werden. Die jeweils notwendige Wasserstoffionen-Konzentration wurde durch Pufferung erzielt. Der hemmende Einfluß bzw. das inaktive Verhalten der einzelnen Farbstoffe veranschaulichen klar graphische Darstellungen.

Aussprache:

V. Voss, Wiesbaden: Es ist merkwürdig, daß bei einzelnen Farbstoffen die Verflüssigung und nicht die Verzuckerung gestört wird. Sollte sich bestätigen, daß sich α - und β -Amylasen gegen Farbstoffe verschieden verhalten, so wäre es vielleicht möglich, hier Analysenmethoden für ihre chemische Auszuarbeiten. **H. Popp,** Frankfurt/Main: Die Ergebnisse können Bedeutung haben bei noch unbekannten Veränderungen in Konserven, bei welchen die Farbstoffkomponente nicht in den Fragenkomplex einzubezogen wurde.

H. THALER, München: *Über den Nachweis der künstlichen Färbung von Fetten.*

Da die künstliche Färbung von Lebensmitteln in einem neuen Farben gesetz geregelt werden soll und dabei nur ganz bestimmte Farbstoffe zugelassen sein sollen, ist ein erhöhtes Interesse am Nachweis dieser Substanzen vorhanden. Bes. scheint die chromatographische Adsorptionsanalyse dazu geeignet. In Fortsetzung früherer Untersuchungen⁵¹⁾ des Vortr. wurden Versuche mit Fettfarbstoffen angestellt. Unter Verwendung von Aluminiumoxyd stand., nach Brockmann, und von Frankonit läßt sich ohne Schwierigkeiten eine einwandfreie Trennung bei Anwendung von 5–10 g Fett erzielen. Das Verhalten gegenüber den beiden Adsorbentien kann insbes. gleich als Nachweis-Reaktion für Annatto (Orangen, Farbstoff von Bixa orellana) und für Buttergelb (p-Dimethylaminoazobenzol) dienen. Der Hauptbestandteil des ersteren, das Bixin, wird von Aluminiumoxyd (Lösungsmittel: Benzol) sehr stark adsorbiert im Gegensatz zu Carotin und den Teerfarbstoffen. Bei Anwesenheit von Annatto entsteht eine intensive orangegelbe Färbung der obersten Schichten der Säule. Buttergelb wird von Frankonit mit charakteristischer blutroter Farbe festgehalten. Ähnlich verhält sich das Spritzgelb (p-Aminoazobenzol). Durch Eluieren mit Alkohol schlägt aber die rote Farbe des adsorbierten Spritzgelbs in lehmgelb um, während die des Buttergelbs unverändert bleibt. Farbstoffe wie Sudanorange, Ceresorange I, Sudangelb oder Ceresrot III, die an Frankonit ebenfalls rote Adsorptionszonen bilden, werden bedeutend weniger stark festgehalten und sind leicht mit Benzol oder noch besser mit Alkohol zu eluieren. Zum Nachweis dieser Teerfarbstoffe versetzt man jedoch zweckmäßig das Fett und schüttelt sie mit Chloroform aus. Das Verseifen muß vorsichtig geschehen, da die gesuchten Substanzen sonst zerstört werden. In den Ausschüttelungen ist Annatto nicht mehr nachzuweisen, da er als Alkalosalz einer Polyen-dicarbonsäure nicht in Chloroform, Äther usw. löslich ist. In gewissen Grenzen läßt sich auch die Papierchromatographie verwenden (80 proz. Methylalkohol als Lösungsmittel), doch müssen hierzu die Farbstoffe ebenfalls erst durch Verseifen des Fettes und Ausschütteln mit einem Lösungsmittel konzentriert werden.

⁵¹⁾ H. Thaler, Fette u. Seifen 44, 36 [1937]; Z. Unters. Lebensmittel 75, 130 [1938]; H. Thaler u. K. E. Schulte, ebenda 79, 66 [1940].

Aussprache:

Bergner, Stuttgart: Papierchromatogramme zeigen „Schwänze“, was auf technische Mängel hinweist. 80% Methanol scheint nicht optimal. Versuche mit höheren Alkoholen, Wasser oder Petroläther? Bewährt: Benzinfraktionen in Wasserdampf atmosphäre. Vortr.: „Schwänze“ entstehen mehr durch Papierqualität als durch das Lösungsmittel. Höhere Alkohole sind ungeeignet, da sie zu gute Lösungsmittel für die Farbstoffe sind. **W. Heimann,** Karlsruhe: Carotin-Extrakte – sie enthalten noch andere antioxidativ wirksame Stoffe – inhibieren, wenn sie zur Färbung der Fette verwendet werden, die Ranzigkeit durch Luft-Sauerstoff. **W. Rothe,** Berlin-Grunewald: Nach den Erfahrungen Rothes hat sich die Carotin-Färbung bewährt. **H. W. Voigtländer,** Darmstadt: Sind Bixinester und Azafin gleichfalls derart chromatographisch zu erkennen? Warum soll nur Carotin als natürlicher Fettfarbstoff zur Färbung von Fetten herangezogen werden? Vortr.: Bixinester und Azafin wurden mangels dieser Substanzen nicht geprüft. Es ist aber zu erwarten, daß auch sie chromatographisch gut zu erkennen sind. Gegen die Verwendung des Annatto-Farbstoffes wird von verschiedener Seite angeführt, daß das Rohmaterial im Ursprungsland (Mittelamerika) sehr unsauber gewonnen wird. **H. Steurer,** Hamburg: 1) Farbzusatz von Bixin (rein kryst.) zur Margarine: ca. 10 g auf 1000 kg. 2) Bixin als labiler Körper mit noch unbekannten physiologischen Wirkungen wird vom Forschungsrat z. Zt. abgelehnt.

H. JANECKE, Frankfurt/M.: *Über die Haferphosphatase.*

Der für die Enzymwirkung günstigste p_H -Wert = 5,4. Gegenüber trockenem Erhitzen erwies sich das Enzym als recht resistent. Feuchtes Erhitzen dagegen inaktiviert es bereits bei 54° C. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} und Ag^+ hemmen bzw. inaktivieren das Enzym in Konzentrationen von M/1000 und M/100. Ca^{2+} hemmt nur in der höheren Konzentration. Mg^{2+} ist ohne Einfluß. Durch Behandeln mit Permutit-Na läßt sich das Enzymextrakt vollständig inaktivieren. Ein Kochsalzauszug aus dem Permutit-Adsorbat zu der inaktivierten Lösung gegeben, ergab das einwandfreie Wiederauftreten einer Aktivität, die jedoch geringer war als die ursprüngliche. Zusätzliche Zugabe von Mg^{2+} kann die Aktivität weiter steigern. Ag^+ vermag in einer Konzentration von M/100 die Haferphosphatase vollständig zu hemmen. Gibt man Mg^{2+} in der gleichen Konzentration hinzu, so wird eine Aktivität beobachtet, die etwa 50% von der des unbehandelten Haferextraktes beträgt. Jodessigsäure und Maleinsäure sind ohne Einfluß auf das Enzym. Wasserstoffperoxyd, Natriumazid und Borsäure hemmen in höherer Konzentration deutlich. Cyanid und arsenige Säure bewirken keine Veränderung der Aktivität. – Sämtliche Untersuchungen wurden bei 30° C mit Phenolphthaleinphosphat-Na als Substrat durchgeführt.

A. ROTSCHE, Detmold: *Lebensmittelrechtliche Beurteilung von Backhilfsmitteln und Backzutaten.*

Ausgehend von der Begriffsbestimmung für Backhilfsmittel gemäß § 31 der Anordnung der Verwaltung für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten vom 27. 9. 1948 wird eine auf der praktischen Anwendung in der Bäckerei fußende Abgrenzung beider Kategorien von Backzutaten gegeben. Weitere Quellen heute noch verbindlicher Vorschriften und Richtlinien für Backhilfsmittel und Backzutaten werden erläutert und gleichzeitig auf die Unterschiede in der Lebensmittelgesetzgebung zwischen dem In- und Ausland aufmerksam gemacht.

G. SCHMIDT, Hess. Oldendorf (Weser): *Über die viscosimetrische Polymerisationsgradbestimmung von Pektinstoffen in wässriger Lösung.*

Für die Beurteilung von Pektinstoffen ist der Polymerisationsgrad ausschlaggebend. Er wurde bisher über die Nitrierung bestimmt, um so die Viscositätsmessung in nicht polarer Lösung möglich zu machen. Das Verfahren kam für betriebliche Messungen bisher kaum in Frage.

Es wird nun ein Verfahren beschrieben, das gestattet, den Polymerisationsgrad der Pektins in wässriger Lösung zu bestimmen. Dies wird im wesentlichen dadurch ermöglicht, daß man bei konstantem p_H arbeitet und durch Zugabe von Alkalialzaten den kolloiden Lösungen eine gewisse Viscositätsstabilität gibt. Man erhält reproduzierbare relative Viscositäten, die der Viscositäts-Konzentrations-Funktion nach Schulz-Blaschke genügen und reproduzierbare $Zeta$ -Werte ergeben. Das Verfahren ist mit verhältnismäßig einfachen Mitteln durchführbar. Es wird auf die Technik der vereinfachenden Viscositätsmessung eingegangen. Die zur Bezeichnung des Polymerisationsgrades notwendige k_m -Konstante ($k_m = 10^{-3}$) wurde aus osmotischen Messungen und aus Vergleichsmessungen an nitrierten Pektinen ermittelt.

Aussprache:

A. Bdürle, Karlsruhe: Ist es möglich, durch Bestimmung der Viscosität bei verschiedenen Temperaturen und der Viscositätsdifferenzen, welche dadurch festgestellt werden, auch Verfälschungen nachzuweisen? Vortr.: Ja. **A. Lindner,** München: Kann aus der Viscositätsmessung auf die Herkunft des Pektins oder die Anwesenheit von fremdartigen Zusätzen geschlossen werden? Vortr.: Nur bedingt. Abnorme Werte können durch Fremdstoffe verursacht werden, müssen aber nicht davon herkommen. **A. Beckel,** Düsseldorf: Einmalige Viscositätsmessung ergibt einen Mittelwert. Notwendig ist die Herstellung einer genügenden Anzahl von Fraktionen und Einzel-Polymerisationsgrad-Bestimmungen zur Darstellung der Polymerisationsgrad-Verteilungs-Reihe, welche Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit erkennen läßt. Diese letztere ist nach den Regeln der Großzähl-Forschung aufgliedert und erlaubt fremde Anteile nach Zahl und Menge festzustellen. **W. Kaufmann,** Kiel: Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit ist etwas schwierig. Wie ist die Temperatur-Vorbehandlung der zu messenden Pektin-Lösung? Vortr.: Es wird so lange mit der Messung gewartet, bis die Pektinlösung die Meßtemperatur angenommen hat.

W. SPECHT, Eching a. A.: *Ultraschallreaktionen in Spirituosen (Versuche in techn. Maßstab).*

Die Ultraschallbeschallung von Spirituosen in technischem Maßstab (100–1000 l) erfolgte mit dem Ultrasonator T 300 a Ultrakust (Rotationsstrahler samt Hochfrequenzgenerator, Frequenz 1000 KHz). Die 6 Quarze des Gerätes geben bei voller Leistung ca. 300 Schallwatt ab.

Ergebnisse: Keine Veränderung des Alkoholgehaltes, des pH und des spektralen Verhaltens. Geringfügige Streuung der Gesamtsäurewerte (keine Gefahr der Überoxydation). Kein Abbau von Fruchtsäuren. Erhebliche Veränderungen im Ester-Gehalt. Esteranstieg bis zu 119,8% des Ausgangswertes (Weindestillate) nach 2,5–5 min Ultraschalleinwirkung. Es scheinen Beziehungen zwischen den ultraschallbedingten Ester-Bewegungen und denen des Aldehyds zu bestehen. Bei relativer Konstanz der Gesamtsäure geht mit dem Ester-Anstieg Absinken des Aldehyds und umgekehrt einher (Monopolspirt). Die Ester-Anstiege sind nicht konstant, zeigen teils rückläufige Tendenz, sinken aber innerhalb 4–6 Monaten nicht unter die Ester-Werte ab, die die unbeschallte Spirituose in dieser Zeitspanne bei natürlicher Alterung erreicht, halten sich vielmehr meist erheblich über den Werten der unbeschallten Spirituose. Unter Berücksichtigung des sich gleichzeitig einstellenden merklichen Säure- und Aldehyd-Rückganges trägt sonach die Ultraschallbehandlung zu einer beschleunigten Alterung und Veredelung frischer Spirituosen bei, zumal wiederholt auch ein Abbau von Fuselölen festgestellt werden konnte. Toxikologisch bedeutsame Substanzen ließen sich in den beschallten Ansätzen nicht ermitteln. Überraschenderweise aber waren Spuren Methanol in K-Sprit nach 60 min Ultraschalleinwirkung nicht mehr nachweisbar.

Aussprache:

—: Wurden Peroxyde bei der Beschallung von Spirituosen festgestellt? Vortr.: Die Reaktion des 3-Aminophthalsäurehydrazids fiel positiv aus. Diese Frage ist zu bejahen. —: Welche Aldehyd-Bestimmungsmethode wurde verwendet? Vortr.: Bindung des Sulfits aus einer Kaliumhydro-sulfitlösung bekannten Gehalts durch Aldehyd. Sulfitüberschüß jodometrisch bestimmt. J. Hartmann, München: Wurden zur Messung des Alterungseffektes Redoxpotentialmessungen vorgenommen? Vortr.: Diese Messungen konnten noch nicht durchgeführt werden, sind aber angezeigt. Es scheint, als erfolge im biologischen Versuch durch Ultraschall Peroxydase-mobilisierung.

A. BECKEL, Düsseldorf: Bestimmung von Alkohol und Extrakt unmittelbar aus Lichtbrechung und Dichte.

Aus Dichte ($1000 \cdot d^{20}/4$ (Vak.) = L) und Brechung (Skalenteile des Zeiss-Eintauchrefraktometers bei 20° = B) von Alkohol- und Extrakt-haltigen Flüssigkeiten (Bier, Wein in direkter Bestimmung; Süßwein, Likör nach Verdünnung 1:2 oder 1:4) erhält man als Differenzwert die Kennzahl: $KZ = 1000 + B - L$, welche gemäß besonderen Untersuchungen eine nur vom Alkohol-Gehalt abhängige, unbenannte Größe darstellt. Der Einfluß des Extraktgehaltes ist praktisch durch die vorgenommene Differenzbildung eliminiert. Aus Tabellen, die im Druck vorliegen, kann aus KZ der Alkohol-Gehalt in g/l oder R.H. abgelesen werden. Für reine Alkohol-Wasser-Mischungen ergeben sich als Summenwert wechselnde Grundzahlen $GZ = B + L$, die aus der Tabelle zu entnehmen sind. Ein vorhandener Extraktgehalt erhöht diese alkohol-zugehörige Grundzahl GZ_A linear proportional. Es ist daher möglich, den Gehalt an Extrakt in g/l zu berechnen, indem man von der GZ_w der Flüssigkeit die GZ_A des vorhandenen Alkohol-Gehaltes abzieht und mit dem Faktor 1,287 mal nimmt,

$$E \text{ g/l} = (GZ_w - GZ_A) \cdot 1,287.$$

Diese Methode hat sich in praktischer Erprobung und bei Kontrolluntersuchungen bewährt; sie vermeidet Fehler durch Destillationsverluste und ergab bei Nachprüfungen, z. B. auf Identität oder geringfügige Veränderungen (Alkoholstärke-Einstellung zu Steuer-Zwecken auf 38,00 R.H.) eine Genauigkeit von 0,02 bis 0,03 RH. bei gleichzeitig einfacher und zeitsparender Handhabung.

E. LINDEMANN, Mannheim: Über die Herstellung von Essigsäure aus Essigsäureanhydrid.

Es kommt gelegentlich vor, daß der Handel aus absatztechnischen Gründen Essigsäureanhydrid durch Wasserzusatz auf Essigessenz zu verarbeiten wünscht. In diesem Zusammenhang wurden Versuche über die Verseifungsgeschwindigkeit des Essigsäureanhydrids durchgeführt. Das Verhältnis Essigsäure/Essigsäureanhydrid wurde hierbei jeweils durch Umsetzung des letzteren mit m-Nitranilin und diazotierende Titration des Nitranilin-Überschusses mit NaNO_2 -Lösung ermittelt. Danach läßt sich die Umsetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser einem bestimmten Reaktionstypus nicht zuordnen; sie gehorcht nicht den Gesetzmäßigkeiten der Reaktionen 2. Ordnung. Beim Arbeiten auf 100 proz. Säure können einige Monate, beim Arbeiten auf wäßrige Säure eine Reihe von Tagen oder Stunden verstreichen, ehe das Essigsäureanhydrid praktisch verschwunden ist. Aus Essigsäureanhydrid hergestellte Essigsäuren erscheinen für Genußzwecke vor allem bedenklich, weil sie Verunreinigungen enthalten können, die teils aus dem verwendeten Essigsäureanhydrid stammen, teils bei dessen Verseifung in die Essigsäure hineingelangt sein könnten.

Aussprache:

G. Uly, Hamburg: Als Konservierungsmittel für Seelachs in Öl wurde unter Phantasienamen Essigsäureanhydrid angeboten; vor der Verwendung mußte gewarnt werden.

L. ACKER, Frankfurt/M.: Erfahrungen mit der Molekulardestillation im Laboratorium.

Die Fa. Leybold hat eine kleine Laboratoriumsapparatur zur Molekulardestillation jetzt herausgebracht. Sie arbeitet nach dem Prinzip des fallenden Filmes, ist hochvakuum- und meßtechnisch gut ausgestattet und kann an einem einzigen Gestell montiert werden. Der stündliche Durchsatz beträgt bis zu 50 ml. Vorentgasung ist über einen an der Vorpumpe angebrachten seitlichen Stutzen möglich. Die Apparatur weist gegenüber derjenigen von *Utzinger* einige Vorzüge auf, die

besonders in der leichten Kontrolle des Vakuums, der einfachen Regelung der Heizung und der leichten Handhabung während des Betriebes liegen. Für kleinste Mengen ist jedoch die *Utzinger*-Apparatur vorzuziehen und auch dann, wenn es auf eine genaue Kontrolle der Temperatur auf der Verdampfungsfläche ankommt.

Die Molekulardestillation wurde zur Reinigung von Fettsäuren bei 80° , zur Abtrennung von Sterinen aus Hefeoöl bei 120° herangezogen. Eine Auf trennung der Triglyceride ist bei der geringen Fraktionierwirkung nicht zu erwarten. Jedoch waren bei Sojaöl und Kakao butter die einzelnen Fraktionen merklich durch Verseifungszahl und Jodzahl unterschieden. Weiterhin wurde die Möglichkeit der Abtrennung von Carotin aus Palmöl untersucht. Carotin läßt sich derart nicht wirtschaftlich verwertbar anreichern. Von Interesse war das Verhalten der Phosphatide, das an einer Lösung eines gereinigten Sojaphosphatides in Sojaöl studiert wurde. Dabei ging bei 240 bis 260° ein Teil der Phosphatide über, während die Hauptmenge unter weitgehender Veränderung im Rückstand verblieb. Die gleichen Beobachtungen wurden bei einem phosphatid-reichen Hefeoöl gemacht.

R. GRAU, Kulmbach: 25 Jahre Feder-Zahl.

Die 1925 amtlich empfohlene Feder-Zahl (Fremdwasser in Hackfleisch, Fleischbrühwürsten und Fleischkochwürsten) ist gesichert. Für gesunde und ausgewachsene Schlachttiere ist das Verhältnis von Wasser zu den Proteinstoffen weitgehend konstant. Ausnahmen können junge und unterernährte Tiere betreffen. Auf den Zusammenhang zwischen Störungen im N-Haushalt und dem Wassergehalt bei Unterernährung wird hingewiesen. Die in schlechten Zeiten häufiger auftretenden Ausnahmefälle beruhen auf erhöhter Mitverwendung des Fleisches unterernährter Tiere. Weiterhin tritt bei großem Mangel an fettem Schweinefleisch zwangsläufig fast ausschließliche Verwendung von Rindfleisch, auch zusammen mit Kalbfleisch bei der Herstellung von Fleischbrühwürsten ein, wobei zur Erlangung der gewünschten Saftigkeit mehr Wasser zugegeben werden muß. Die Zusammensetzung ist demnach wesentlich verschieden von der der Friedenswürste. Daß dann trotzdem als Beurteilungsgrundlage die für Friedenswürste festgesetzten Höchstfremdwassergehalte Verwendung finden, hält Vortr. für falsch. Große Verfälschungen mit Wasser sind zu beanstanden, kleinere Überschreitungen mit Vorsicht zu behandeln. Mitverwendung des grobsinnlichen Befundes für die Beurteilung wird empfohlen. Auf den Zusammenhang zwischen Nährwert und Fremdwassergehalt wird erneut hingewiesen.

GDCh-Fachgruppe „Freiberufliche Chemiker“

am 18. Juli 1950

ZWECK, Frankfurt/Main: Die neue Einkommensteuergesetzgebung und die freien Berufe.

Vortr. erläuterte die Änderungen des Einkommensteuergesetzes 1950 gegenüber dem bisherigen Gesetz: für die Mehrzahl der Angehörigen der freien Berufe liegt die wesentliche Verbesserung in der Änderung des Steuertarifs und nicht in den Änderungen des Gesetzwortlauts, die für manchen sogar Verschlechterungen bringen.

Vortr. wandte sich der Einkommensteuerveranlagung für das 2. Halbjahr 1948 und 1949 zu. Entgegen vielfach vertretenen Meinungen sei die durch § 15 des Veranlagungsgesetzes geschaffene Möglichkeit der Zusammenveranlagung der freiberuflichen Einkünfte aus den beiden Veranlagungszeiträumen für fast jeden Steuerpflichtigen von Vorteil. Für 1949 sei als den freiberuflich Tätigen neu eingeräumte Vergünstigung der § 38 EStDV zu beachten: der Steuerpflichtige kann von seinen freiberuflichen (Brutto-) Einnahmen 5% abziehen, und zwar zusätzlich zu den nachweisbaren Betriebsausgaben. Vortr. erörterte dann im einzelnen die für freiberuflich Tätige wichtigsten Arten der Betriebsausgaben, Sonderausgaben und sonstigen Einkünfte.

J. MILCZEWSKY, Stuttgart: Haftung für fehlerhafte Analysen.

Der freiberufliche Chemiker, der für die Wirtschaft Analysen und Begutachtungen vornimmt, tritt in ein zivilrechtliches Vertragsverhältnis zu seinem Auftraggeber. Für den beamteten Chemiker, der als Sachverständiger obrigkeitliche Funktionen ausübt, entstehen ebenfalls zivilrechtliche Folgen, falls er sich einer Verletzung der den Kontrollorganen obliegenden Amtspflichten schuldig macht. Beide sind überdies dem Strafgesetz unterworfen.

Als Schuldner seines Auftraggebers hat der freiberufliche Chemiker Vorsatz und Fahrlässigkeit zu vertreten. Eine Analyse ist fehlerhaft, wenn die Versuchsmethode falsch war oder unrichtige Schlüsse gezogen wurden oder Methode und Auswertung falsch waren. Nach Zivilrecht handelt derjenige fahrlässig, der die im Verkehr erforderliche Sorgfalt außer acht läßt. Das Strafrecht verlangt von dem Verantwortlichen nur diejenige Sorgfalt, zu der er nach seinen persönlichen Verhältnissen verpflichtet und fähig ist.

Selbstverständlich hat der Chemiker seine Analyse mit größter Sorgfalt vorzunehmen und auszuwerten. Er hat dabei die eigenen Fachkenntnisse und Erfahrungen unter Berücksichtigung der allgem. Regeln der chemischen Wissenschaft und des neuesten Standes der Technik zu verwenden sowie die amtlichen Vorschriften und von den maßgeblichen technisch-wissenschaftlichen Organisationen anerkannten Einheitsmethoden zu beachten. Vor Beginn der Untersuchung hat er sich Gewißheit über die Authentizität des Stoffes zu verschaffen. Daß seine Ergebnisse auch für Dritte die Grundlage für Dispositionen großer Tragweite bilden können, rechtfertigt die Anwendung eines besonders strengen Maßstabs an die Sorgfaltspflicht.

Was die Art des Schadensersatzes betrifft, so gilt der Grundsatz der sog. Naturalrestitution (Wiederherstellung desjenigen Zustandes, der bestehen würde, wenn der zum Ersatz verpflichtende Umstand nicht eingetreten wäre). Soweit die Herstellung nicht möglich oder nicht ausreichend ist, hat der Ersatzpflichtige den Gläubiger in Geld zu entschädigen.

Ob und unter welchen Voraussetzungen ist ein Sachverständiger berechtigt oder verpflichtet, ein von ihm als fehlerhaft erkanntes Gutachten — nötigenfalls auch gegen den Willen seines Auftraggebers — zu widerrufen und zwar auch gegenüber Dritten? Wenn die Tätigkeit des Sachverständigen als Dienst an einer größeren Gemeinschaft angesehen wird, kann dieser Konflikt nur zu Gunsten des Dritten entschieden werden, denn die Interessen der Öffentlichkeit gehen privaten Belangen vor.

Auch läßt sich diese Pflicht in geeigneten Fällen aus dem Grundsatz des bürgerlichen Rechts herleiten, wonach derjenige zum Schadensersatz verpflichtet ist, der in einer gegen die guten Sitten verstörenden Weise einem anderen vorsätzlich Schaden zufügt.

E. OEWERDIECK, Berlin: *Chemiker als Wirtschaftsingenieure*.

Für die Betriebsrechnung (für Aufwand und Ertrag der Produktion) müssen die technischen Daten vom Chemiker geliefert werden.

Es ist erforderlich, daß der Chemiker sich auch um die Richtigkeit der Ergebnisse des Rechnungswesens, soweit sie die Produktionssphäre betreffen, kümmert.

Selbst in Betrieben mit einfacher Fertigung sollte auch der Chemiker die Gemeinkostenzahlen und Zuschläge kennen. Aher erst recht in schwierigen Betrieben mit Stufenproduktion und Kuppelprodukten wird es für

den Chemiker lebenswichtig, die Kostenzusammenhänge nicht nur zu verstehen, sondern an ihrer richtigen Feststellung mitzuarbeiten. Er muß nicht nur die Begriffe: fixe Kosten, proportionale Kosten usw. kennen, sondern wissen, wie sich diese Zahlen bei verschiedenen Beschäftigungsgraden in den einzelnen ihm unterstellten Betriebsteilen auswirken. Er muß an der Ermittlung von Standard-Kostenzahlen mitarbeiten.

Die Aufstellung eines sinnvollen Kostenstellenplanes setzt eine Gliederung des Betriebes, vor allen Dingen innerhalb der Produktionssphäre voraus, woran der Chemiker mitarbeiten sollte. Die Kostenkontrolle gegen die Plaurechnung hat künftig zu einem nicht geringen Teile in den Händen der Chemiker zu liegen. Auch marktwirtschaftliche Gründe sind von ihm zu bedenken.

Die so erweiterte Tätigkeit des Wirtschaftsingenieurs bzw. Wirtschaftschemikers würde über den Rahmen der ihm gesetzlich zustehenden Befugnisse hinausgehen. Das Mitwirken bei der Aufstellung von Betriebsabrechnungsbögen, Kalkulationen usw. ist schon eine Hilfeleistung in Steuersachen. Die Kammer der Freischaffenden Ingenieure e.V. hat deshalb durch ihre Fachgruppe Wirtschaftsingenieure, zu der auch die freiberuflichen Chemiker gehören, den zuständigen Stellen einen Vorschlag zur Abänderung des § 107a Abs. 3 Ziff. 2 RAO vorgelegt. Dieser Vorschlag geht dahin, daß in der genannten Bestimmung hinter dem Wort „öffentliche bestellte Wirtschaftsprüfer“ das Wort „Wirtschaftsingenieure“ einzufügen ist.

Die erste Prüfung zum Wirtschaftsingenieur soll im Frühjahr 1951 erfolgen. Vorbereitungskurse sollen in Berlin Anfang September d. J. beginnen (u. U. auch als Fernrepetitorium).

[VB 210]

Vorstandsratssitzung der GDCh

am 11. Juli 1950 in Frankfurt a. M. anlässlich der GDCh-Hauptversammlung
Frankfurt a. M. 1950

(Auszug aus der Niederschrift)

In der Vorstandsratssitzung wurden folgende Beschlüsse gefaßt:

- Der vom Schatzmeister vorgelegte Haushaltsplan für 1951 wurde genehmigt. Die Mitgliedsbeiträge für 1951 werden in der gleichen Höhe wie 1950 erhoben.
- Die GDCh-Hauptversammlung 1951 soll in der 2. Septemberhälfte 1951 veranstaltet werden. Über den endgültigen Tagungsort konnte noch kein Beschuß gefaßt werden. Der Vorstand wurde ermächtigt, über den endgültigen Tagungsort zu entscheiden.
- Im Jahr 1951 soll eine Chemie-Dozenten-Tagung in Berlin veranstaltet werden. Für den Fall, daß die Jahreshauptversammlung nach Berlin gelegt wird, soll die Chemie-Dozenten-Tagung in Münster/Westf. stattfinden.
- Ein Ausschuß aus den Herren Prof. Dr. F. Micheel, Münster, Prof. Dr. W. Hückel, Tübingen, Dr. K. Hamann, Krefeld und Prof. Dr. R. Schwarz, Aachen wird sich mit den Fragen der Verbesserung des Chemie-Unterrichtes an den höheren Schulen befassen.
- Über die Frage, ob die Verkoppelung der GDCh-Mitgliedschaft mit dem Bezug der GDCh-Zeitschriften von der Mehrzahl der Mitglieder gebilligt würde, sollen die Ortsverbände eine Meinungserforschung anstellen.
- Der Vorstand beschloß, den GDCh-Fachgruppen die Ernennung von ausländischen Kollegen zu korrespondierenden Mitgliedern der Fachgruppen zu gestatten, die dadurch nicht Mitglieder der GDCh werden. Die Fachgruppen sind verpflichtet, über jede Ernennung eines korrespondierenden Mitgliedes den GDCh-Vorstand zu unterrichten.
- Es wurde ferner bekanntgegeben, daß die GDCh vom zuständigen Finanzamt als gemeinnützig anerkannt ist und daß die GDCh als Mitglied des Deutschen Verbandes Technisch-wissenschaftlicher Vereine, der in der Liste der besonders anerkannten wissenschaftlichen Einrichtungen eingetragen ist, auch die steuerlichen Vorteile dieser besonders anerkannten Einrichtungen genießt. Dadurch sind Zuwendungen und Spenden an die GDCh im Rahmen der Bestimmungen steuerabzugsfähig. Zum Nachweis der Berechtigungen solchen Steuerabzuges bei den jeweils zuständigen Finanzämtern stellt die GDCh-Geschäftsstelle auf Wunsch den Spendern entsprechende Bescheinigungen aus.
- Der Vorstandrat befaßte sich ferner eingehend mit den Fragen der Finanzierung der Fachgruppenarbeiten und der Ortsverbände. Der korporative Beitrag der GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“ in die „FATIPEC“ (Fédération d'Associations de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale, Paris) wurde gebilligt und gutgeheissen.

Mitgliederversammlung der GDCh

am 12. Juli 1950

Die aus Anlaß der Hauptversammlung in Frankfurt a. M. am 12. Juli 1950 durchgeführte Mitgliederversammlung war verhältnismäßig schwach besucht, da keine grundlegenden Probleme zur Erörterung standen.

Für die satzungsgemäß ausgelosten und mit Ablauf dieses Jahres aus dem Vorstand ausscheidenden Vorstandsmitglieder

Prof. Butenandt, Tübingen,
Dr. Theo Goldschmidt, Essen,
Dr. Heisel, Gersthofen,

sowie für das im Juni verstorbene Vorstandsmitglied

Prof. Eucken, Göttingen,

wählte die Mitgliederversammlung in geheimer Wahl mit großer Mehrheit die vom Vorstand und Vorstandsrat vorgeschlagenen Herren:

Prof. H. Bredereck, Stuttgart, Prof. P. Harteck, Hamburg,
Dr. U. Haberland, Leverkusen, Dr. R. Schmidt, Berlin,
deren Amtsperiode vom 1. Januar 1951 bis 31. Dezember 1953 laufen wird.

Aus dem Jahresbericht über das abgelaufene Geschäftsjahr, den Prof. Dr. Ziegler, Mülheim/Ruhr, als Vorsitzender der GDCh erstattete, sind über die Arbeiten der Gesellschaft folgende Angaben erwähnenswert:

- Der Mitgliederbestand der Gesellschaft hat sich weiterhin günstig entwickelt, der derzeitige Mitgliederbestand beträgt rund 5200. Der seit 1949 verzeichnete erfreuliche Zuwachs von über 1000 Mitgliedern beruht hauptsächlich auf der Wirkung der nunmehr einheitlichen, auf Bundesebene tätigen Gesellschaft Deutscher Chemiker und auf dem Zustrom der Kollegen aus der französischen Besatzungszone und aus Berlin. Trotzdem stehen gerade in diesen beiden Gebieten noch viele Kollegen der GDCh-Arbeit fern.

Zu Ehren der seit der letzten Berichterstattung verstorbenen GDCh-Mitglieder und Kollegen, die mit besonderem Erfolg ihre Lebensarbeit der Chemie gewidmet hatten, erhoben sich die Anwesenden von ihren Sitzen. Unter den Verstorbenen hinterläßt das hochverdiente Vorstandsmitglied Prof. Dr. Arnold Eucken, Göttingen, in den Reihen der GDCh eine besonders schmerzhafte Lücke.

- Die Zahl der Ortsverbände hat sich weiter erhöht. In rund 30 Ortsverbänden wurden in über 250 Veranstaltungen mehr als 350 wissenschaftliche Vorträge gehalten. Einzelne Ortsverbände hatten aus Anlaß besonderer Festtage und Jubiläen verdienter ortsnaher Forscher Festsitzungen mit mehreren Vorträgen veranstaltet. Als größte dieser Veranstaltungen wurde in Bonn aus Anlaß des 75. Geburtstages von Prof. Pfeiffer eine Chemie-Dozenten-Tagung mit großem Erfolg abgehalten¹⁾.

An neuen Ortsverbänden wurden im Berichtsjahr gegründet:
der Ortsverband Berlin, der in Anbetracht der derzeitigen wirtschaftlichen Verhältnisse in Berlin schon eine erfreulich hohe Mitgliederzahl hat und ein reges Vortragsleben aufweist,
der Ortsverband Erlangen, dessen Tätigkeit von der Chemischen Gesellschaft an der Universität Erlangen ausgeübt wird,
der Ortsverband Ludwigshafen,
der Ortsverband Mainz-Wiesbaden durch Erweiterung des bestehenden Ortsverbandes Wiesbaden,
der Ortsverband Süd-Württemberg mit dem Sitz in Tübingen.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 334 [1950].