

der CO-Gruppe unmittelbar benachbart ist,

$$E_{CH_3} = 4812 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}; E_{CH'} = 1604 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}.$$

Im Methyläthylketon sind 5 solche CH'-Bindungen vorhanden. Die Extinktion der zweitnächsten CH<sub>3</sub>'-Gruppe beträgt daher

$$E_{CH_3}'' = E_{CH_3} \cdot CO \cdot CH_3 \cdot CH_3 - 5 \cdot E_{CH'} = 15609 - 8020 = 7589 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}};$$

$$E_{CH''} = 2528 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}.$$

Die integrale Extinktion des Diäthylketons berechnet sich nun zu

$$E_{CH_3} \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot CH_3 = 4 \cdot E_{CH'} + 6 \cdot E_{CH''} = 6416 + 15168 = 21584 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}.$$

Die Abweichung vom gemessenen Wert 21690  $\frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$  beträgt nur 5%.

Aus der integralen Extinktion des Benzols ergibt sich

$$E_{C_6H_6} = 10458 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}; E_{CH} = 2092 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}.$$

Das Vorhandensein der  $\pi$ -Elektronen im Benzolring erhöht also nicht nur die Frequenz der 2. CH-Oberschwingung, sondern

setzt auch ihre Anregungswahrscheinlichkeit gegenüber der bei den Aliphaten um etwa 20% herab. Wie Tabelle 6 zeigt, beeinflussen jedoch einzelne Halogenatome die integrale Extinktion der CH-Bindungen im  $C_6H_5$ -Radikal ebensowenig wie in den aliphatischen Ketten. Sind mehrere Halogenatome vorhanden, so wird  $E_{CH}$  deutlich erniedrigt,

Tabelle 6

Integrale Extinktion der 2. CH-Oberschwingung aromatischer Kohlenwasserstoffe in  $\frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$ .

in der m-Stellung stärker als in der o-Stellung. Auch in der Seitenkette bewirken Halogenatome eine Herabsetzung der Anregungswahrscheinlichkeit der aromatischen CH-Bindung.

Wie wir oben gesehen hatten, überlagern sich bei den aus aromatischen und aliphatischen CH-Bindungen zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen die aromatische und die aliphatische CH-Bande und die Berechnung der Extinktion der  $CH_3$ -Gruppe in der aliphatischen Seitenkette ergibt den gleichen Wert wie bei den Grenzkohlenwasserstoffen. Setzt man nun diesen Wert und den für  $C_6H_5$  aus Benzol erhaltenen in die Extinktionswerte des Methyl-, Äthyl- und Propylbenzols ein, so erhält man für die Extinktion  $E_{CH}$  der  $CH_3$ -Gruppe in der Seitenkette 8039, 7755 und 7768  $\frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$ ; im Mittel  $E_{CH} = 7854 \frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$ . Die Anregungswahrscheinlichkeit der  $CH_3$ -Gruppe ist also in der Seitenkette der aromatischen Kohlenwasserstoffe etwas größer als im Pentan, Hexan und Heptan, besonders, wenn die Seitenkette nur aus dieser Gruppe besteht. Mit  $E_{CH}$ ,  $E_{CH}$

und dem aus der Extinktion des Benzols gewonnenen Wert für  $E_{C_6H_6}$  sind die integralen Extinktionen der drei ersten zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe in Tabelle 7 berechnet.

| Verbindung                        | E <sub>gem.</sub> | Berechnete Werte |                 |                   |
|-----------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|
|                                   |                   | E <sub>ar</sub>  | E <sub>al</sub> | E <sub>ber.</sub> |
| $C_6H_5 \cdot CH_3$ .....         | 18497             | 10458            | 7854            | 18312             |
| $C_6H_5 \cdot CH_2CH_3$ .....     | 23740             | 10458            | 13381           | 23839             |
| $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2CH_3$ ..... | 29280             | 10458            | 18908           | 29366             |
| $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ .....       | 12770             | 10458            | 2370            | 12828             |
| $C_6H_5 \cdot CH_2CN$ .....       | 13857             | 10458            | 3366            | 13824             |

Tabelle 7. Integrale Extinktion der 2. CH-Oberschwingung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit aliphatischer Seitenkette in  $\frac{\text{cm}}{\text{Mol}}$ .

Um dem Einfluß von Cl und CN im Benzalchlorid und Benzylcyanid Rechnung zu tragen, wurde  $E_{CHCl}$  gleich dem halben Wert von  $E_{CHCl_2}$  und  $E_{CH_2CN}$  gleich  $\frac{2}{3}$  des Wertes von  $E_{CH_2CN}$  in Tabelle 5 gesetzt. Aus der vorzüglichen Übereinstimmung der gemessenen und auf diese Weise berechneten integralen Extinktionswerte in Tabelle 7 ist zu schließen, daß dieser Weg zulässig ist, daß also die in der aliphatischen Seitenkette befindlichen negativen Substituenten wohl die Schwingungsfähigkeit der in der Kette vorhandenen aliphatischen, aber nicht wesentlich die der aromatischen CH-Bindungen beeinflussen, wie auch aus der kaum merklichen Verschiebung der aromatischen CH-Bande gegenüber der des Benzols hervorgeht.

Das nahe Ultrarot liefert uns also nicht nur durch die Lage und Gestalt der Absorptionsbanden Hinweise bei der Ermittlung der Konstitution chemischer Verbindungen im flüssigen oder gelösten Zustand, es kann auch zu quantitativen analytischen Zwecken in der organischen Chemie verwendet werden, und zwar auch dann, wenn die Bindungen, deren Oberschwingungen zur Untersuchung gelangen, in verschiedenem Maße gestört sind, so daß sich eng benachbarte, zur gleichen Bindungsart gehörende Einzelbanden überlagern und eine breite, unregelmäßig geformte Gesamtbande bilden, deren Intensität nicht mehr aus dem Extinktionskoeffizienten des Bandenmaximums entnommen werden kann. In solchen Fällen ergibt die integrale Extinktion bei bekannter Molkonzentration ein Maß für die Anzahl der in der Moleköl vorhandenen Bindungen gleicher Art oder, bei Kenntnis der Verbindung, ein Maß für die Molkonzentration.

Eingeg. am 8. März 1950 [A 266]

### Berichtigung

In der Arbeit „Die Plasmainweißkörper im Blickfeld des Chemikers“ (Angew. Chem. 62, 395 [1950]) könnten die Ausführungen unter „Makromolekularer Aufbau“ (S. 397) den Anschein erwecken, als ob der Nachweis mehrerer weniger gestrecker Peptidketten bei Faserproteinen ausschließlich auf die Untersuchungen Astburys zurückgehe. Es sei hier richtiggestellt, daß K. H. Meyer und H. Mark das Verdienst zukommt, schon vor Astbury diesen Nachweis erbracht zu haben (K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1932 [1928]; Naturwiss. 16, 781 [1928]; K. H. Meyer, Biochem. Z. 214, 253 [1929], 433 [1930]. Vgl. auch K. H. Meyer, Nature 164, 33 [1949] u. K. H. Meyer u. H. Mark, Makromol. Chem. 1950). — Ferner muß es auf S. 426, 2. Absatz, Zeile 7 statt „0,5 % aus Antikörpereglobulin“ „95 % aus Antikörpereglobulin“ heißen.

H. E. Schultze

## Versammlungsberichte

### Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie

am 8. September 1950 in Konstanz

Während der diesjährigen Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde e.V. in Konstanz fand eine Sitzung des Zentralausschusses statt. Prof. W. Seith, Münster, eröffnete die Vortragsfolge mit der Begrüßung der Teilnehmer.

W. MARTI, Winterthur: Erfahrungen bei der quantitativen Spektralanalyse niedrig- und hochlegierter Stähle mit Hilfe eines 2 m-Gitterspektrographen.

Vortr. beschreibt das spektrographische Laboratorium der Fa. Gebr. Sulzer, Winterthur, welches qualitative und quantitative Analysen von Gußeisen, niedrig- und hochlegierten Stählen, sowie Nickel- und Kobalt-Legierungen durchführt. Die Ausrüstung besteht aus dem Qu 24, einem 2 m-Gitterspektrographen der Applied Research Lab., Glendale, Cal., zwei Funkenzeugern und dem Zeiss-Schnellphotometer. Da schlechte Gitter Begleiter (Satellyten) oder einseitig abgeflachte Linienprofile (wings) erzeugen können, muß jedes Gitter in Bezug auf Intensitätsverteilung und Liniendefinition als Individuum betrachtet werden. Gegenüber dem Qu 24 wird mit steigender Wellenlänge die zunehmende Überlegenheit der Dispersion und des Auflösungsvermögens an Hand wichtiger Analysenlinien gezeigt: z. B. die Trennung von B: 2496,8 Å und Fe: 2496,5 Å, sowie Cr: 2881,9 Å von Si: 2881,6 Å, sowie V: 3103,3 Å und Ni: 3101,6/9 Å und Fe: 3175,4 Å von Sn: 3175,0 Å. Die Intensität der

Rowlandgeieter beträgt ca. 1% der Mutterlinie. Die Spektren werden auf perforiertem Normalfilm von 500 mm Länge aufgenommen und auf einer Spirale in einer speziellen Entwicklungstrommel mit achsialer und tangentialer Strömung entwickelt und in einer langen Leichtmetallschiene auf dem Schnellphotometer ausgewertet. Die Eichung der Filme erfolgt durch mehrere Neutralfilter, welche sich einige mm vor dem Film befinden und automatisch in den Strahlengang eingeschaltet werden können. Es wurden zwei Entladungsarten ausprobiert:

- 1) Ebene Fläche mit negativer Graphitspitze, C = 10  $\mu$  F, E = 1000 V, R = 5  $\Omega$ , L = 160  $\mu$  Hy, 50/sec.
- 2) mit negativer Silberspitze, C = 5000 pF, E = 18000 V, R = 0, L = 0, 100/sec.

Die erste Entladung bearbeitet gleichmäßig eine Fläche von ca. 8 mm Durchmesser, während die zweite Art bei einem Durchmesser von ca. 3 mm mehr in die Tiefe geht und sich bei Gußeisen und Stäben vorteilhafter erweist. Die Wahl der Eisenlinie wird nach folgenden Gesichtspunkten gewählt: a) möglichst benachbart der Zusatzlinie, b) ohne Koinzidenz mit Linien irgendwelcher Legierungselemente, c) möglichst invariant, d. h. mit möglichst gleicher Anregungsspannung. Die größte Schwierigkeit in der Spektralanalyse hochlegierter Stähle besteht in der Beschaffung genauer Eich- und Standardproben. Vortr. versucht deshalb, Stahlproben von ca. 20 g in einem Quarzrohr von 16 mm l. W. mit 2-3 kW Hochfrequenzheizung herzustellen, rechnet jedoch mit metallurgischen Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde sind exakte Angaben über die Analysengenauigkeit noch nicht möglich.

E. PREUSS, München: Die Spektralanalyse sehr kleiner Substanzmengen<sup>1)</sup>.

Sehr kleine Substanzmengen qualitativ und quantitativ zu analysieren, gelingt oft nur spektralanalytisch. So bei metallkundlichen Untersuchungen, bei denen z. B. sehr kleine Einschlüsse analysiert werden sollen. Hierbei wird die Spektralanalyse im Lichtbogen zwischen gereinigten Kohleelektroden als Substanzträger durchgeführt. Erforderlich sind 1 bis 30 γ Substanz. Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit kann durch geeignete Wahl der Methode und der apparativen Hilfsmittel wie hohe Leuchtdichte, günstiges Verhältnis der Linie zum Untergrund, große Öffnung und Dispersion des Spektrographen, weitgehend erreicht werden. Deshalb wird die Glimmschichtmethode nach Manikopff und Peters unter Ausnutzung der Anreicherung der Elemente in der Kathodenschicht benutzt. Die Substanzen werden mit der Mikrowaage und Mikroskop in die Bohrung der Kohle-Trägerelektrode: 0,5 × 0,5 mm, gebracht. Die geringsten nachweisbaren Mengen betragen 0,01 bis 0,001 γ, d. h. bei Anwendung von 10 γ Substanz noch 0,1 bis 0,01 %. Deshalb kann diese Methode für alle derartigen Untersuchungen empfohlen werden.

Als Beispiel wurde die Analyse von Mineralkörnchen aus einem Meteoriten gezeigt. Die qualitative Prüfung der Troilit-Körnchen: FeS, jeweils 1 bis 10 γ, ergab gegenüber früheren Analysen, die spektrochemisch mit 10 mg oder naßanalytisch mit einigen Gramm durchgeführt waren, infolge der sehr sauberen Abtrennung von anderen Mineralkörnchen wesentlich geringere Gehalte an Nebenbestandteilen. Die zu untersuchende Substanz soll möglichst auf die gleiche Korngröße 0,1–0,2 mm zerkleinert werden. Die quantitative Bestimmung des Ni-Gehaltes in den Nickeleisenkörnchen (bis 30 γ) ergab durch den Vergleich mit Eichschmelzen und Lösungen nach dem Verfahren der homologen Linien Werte von 5 bis 50 % Ni mit einer Genauigkeit von 10 %. Da die Verdampfung derartiger kleiner Substanzmengen unregelmäßig erfolgen kann, wird zur Kontrolle das Intensitätsverhältnis einiger Linien des Grundelementes bestimmt und bei gleichem Intensitätsverhältnis, welches als Absorptionswert bezeichnet wird, auf gleichartige Verdampfung der Probe geschlossen.

Weiterhin wurde die Analyse sehr dünner, im Vakuum auf Glas aufgedampfter Schichten gezeigt, welche eine Dicke unter 1 μ haben, weshalb gleichzeitig noch spektralreine Kohle verdampft und analysiert wird. Da die Substanzen sehr schnell auf der Kohle im Lichtbogen verdampfen, ist es bei verschiedenen Elementen sehr vorteilhaft, das Spektrum direkt mit dem Auge zu beobachten. Hierzu dient eine Lupe in der Brennebene des Spektrographen oder eine besondere Beobachtungskassette, wie sie am Steinheil-Industrie-Spektrographen GI angebracht ist. Das schnelle und sichere Erkennen der Spektrallinien wird durch ein Testspektrum ermöglicht, welches gleichzeitig im Gesichtsfeld erscheint. Diese visuelle Beobachtung kann der photographischen Aufnahme bei verschiedenen qualitativen und halbquantitativen Analysen sehr geringer Substanzmengen vorgezogen werden.

G. LIMMER, München: Über das Steeloskop (Fuess, Berlin).

Um den Nachkriegsverhältnissen Rechnung zu tragen, hat sich Fa. Fuess in Zusammenarbeit mit dem früheren Leiter ihrer Abteilung Optik, Lohengel, bemüht, ein Kleingerät zu entwickeln, welches preisgünstig und möglichst vollwertig sein soll. Dieses Spektroskop kommt als „Steeloskop“ auf den Markt und ist ein kleines Autokollimationssystem hoher Dispersion und recht guter Lichtstärke: der Spalt ist feststehend, Kondensoren und Vergleichsprisma sind angeflanscht, der Analytisch besteht aus einer Tischplatte mit Aussparung, welche einer drehbaren Reinkupferplatte als Gegenelektrode Durchtritt gestattet. Zum Betrieb der Bogenstrecke wird ein kleiner Bogenanreger mitgeliefert, der einen hochfrequenzgezündeten Wechselstrombogen zwischen Materialprobe und Cu-Scheibe erzeugt. Das ganze Gerät kann in einer Kiste leicht überall in den Betrieb genommen werden, wo Untersuchungen durchgeführt werden sollen. Das Steeloskop eignet sich besonders für qualitative und halbquantitative Untersuchungen von Stahl. Der Preis für ein Gerät mit einer Bogenstrecke und einem Analytisch beträgt DM 2100.—.

Weiter hat Fa. Fuess ein Spektrenauswertegerät in Anlehnung an den früheren Meßprojektor mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers entwickelt, welches die Identifizierung von Spektrallinien durch Ausmessung der Wellenlängen ermöglicht und auch die Messung der Linienintensitäten für die quantitative Analyse gestattet.

O. WERNER, Berlin: Beitrag zur Entschwefelung des Nickels.

Die Warmverformbarkeit des Nickels wird weitgehend durch seinen Schwefel-Gehalt beeinflußt. Bereits S-Gehalte von 0,005 % bedingen ein Aufrüßen des Nickels beim Walzen und Schmieden, denn das Nickelsulfid  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  bildet ein bei 644° C schmelzendes Eutektikum, welches sich vorwiegend an den Kristallkorngrenzen abscheidet. Da die Warmformgebung des Nickels bei etwa 1000–1100° C erfolgt, ist das Eutektikum bei diesen Temperaturen bereits geschmolzen und die Korngrenzen verlieren ihren Zusammenhalt. Die Entschwefelungsbehandlung des Nickels besteht in einer Umsetzung des primär vorhandenen Nickel-sulfids mit Magnesium zu Magnesiumsulfid, welches teils in die Schlacke wandert, teils sich in ungefährlicher Form auf den Kornflächen abscheidet. Man kann also je nach der Bindungsform zwischen schädlichem und unschädlichem Schwefel unterscheiden. Die analytische Bestimmung auf naß-chemischem Wege erfaßt den Gesamt-Schwefel, unabhängig von der Bindungsform. Durch Wasserstoff-Reduktion bei 1000° C wird nur der als Nickelsulfid vorliegende Schwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert,

<sup>1)</sup> Vgl. auch E. Preuß: „Die visuelle Spektralanalyse mit dem Testspektrum und der Beobachtungskassette“. Optik 5, 406–413 [1949] und E. Preuß: „Zum spektralanalytischen Nachweis von Thallium“. Biochem. Z. 320, 258–268 [1950].

während der als Magnesiumsulfid vorliegende Schwefel nicht angegriffen wird. Das Wasserstoff-Reduktionsverfahren bietet also die Möglichkeit zur Bestimmung der Menge des vorhandenen schädlichen Schwefels.

Nach einer Vorbehandlung der Schmelze mit Mangan erfolgt die Entschwefelung mit metallischem Mg oder einer Ni-Mg-Vorlegierung. Da die Schmelze eine Temperatur von 1400–1500° C hat, das Mg aber bei 1103° C siedet, ist der Abbrand an Mg erheblich. Um sicher zu sein, daß der volle Entschwefelungs-Effekt eingetreten ist, arbeitet man zweckmäßig mit einem Überschuß von 0,05–0,1 % metallischem Mg.

Während der Entschwefelung der Schmelze kann es von Interesse sein, sich über den Erfolg der Entschwefelung analytisch ein Urteil zu bilden. Bei Verwendung fester Vergleichselektroden bekannter Zusammensetzung bietet die spektralanalytische Bestimmung des Mg im Nickel im Konzentrationsbereich von 0,001–0,1 % Mg keine Schwierigkeiten und kann in 10–15 min durchgeführt werden. Noch weniger Zeit nimmt die halbquantitative Abschätzung des Mg-Gehaltes bei Vorhandensein eines geeigneten Stahlspektroskops genügender Dispersion in Anspruch. Die drei grünen Mg-Linien: 5167,32, 5172,68 und 5183,60 Å sind von den benachbarten Ni-Linien: 5168,66, 5176,56 und 5184,59 Å deutlich getrennt. Bei Anregung des Spektrums im Lichtbogen ist die Mg-Linie: 5183,60 Å bei etwa 0,05 % Mg annähernd intensitätsgleich mit der benachbarten Ni-Linie: 5184,59 Å und bei etwa 0,1 % Mg die Mg-Linie: 5167,32 Å mit der Ni-Linie: 5168,66 Å. Da die Analyse in wenigen Minuten durchführbar ist, sind bei zu niedrigen Mg-Gehalten der Schmelze noch Korrekturen möglich.

G. HAUPP, Bad Harzburg: Vorschläge zur Erstellung eines Berufsbildes für die Ausbildung von Lehrlingen in der Spektrographie.

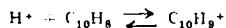
Vortr. geht auf die Diskussion im Anschluß an den Vortrag I. Efinger anlässlich der Tagung des Zentralausschusses in Marburg<sup>2)</sup> ein und vertreibt die Auffassung, daß – bei der evtl. geplanten Abschaffung sämtlicher Anlernberufe – eine eigene Ausbildung der Lehrlinge für die Spektrographie nach gesondertem Berufsbild verfrüht ist und sich nicht lohnt. Vortr. schlägt vor, daß der betreffende Lehrling als Werkstoffprüfer oder als Physik- oder Chemielaborant in die Stammrolle der Handelskammer eingetragen wird. Die Ausbildungsdauer für dieses jeweilige Arbeitsgebiet beträgt 3 1/2 Jahre; gleichzeitig soll eine zusätzliche spektrochemische Ausbildung erfolgen. Nach der Abschlußprüfung soll das Zeugnis des Lehrlings den Vermerk enthalten: „mit besonderen Kenntnissen in Spektrographie“. Vortr. schlägt die zusätzliche Ausbildung in Spektrochemie ähnlich vor, wie sie im Berufsbild des Spektalpräfektur festgelegt ist. In lebhafter Diskussion wird beschlossen, daß sich der Arbeitskreis des Zentralausschusses für Berufsausbildung mit den entsprechenden Bundesstellen und dem Gewerkschaftsbund in Verbindung setzt, um diese Ausbildungsfragen zu klären. I. Efinger. [VB 227]

## Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

vom 26–28. August 1950 in Davos

PL. A. PLATTNER, Zürich: Direkte Substitution im Azulen-Kern.

Der Vergleich von Azulen mit anderen cyclischen und bicyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen zeigt, daß bei der Kombination eines fünf- und sieben-Ringes, wie sie im Azulen vorliegt, stark aromatischer Charakter zu erwarten ist. Damit stimmt die gemessene Resonanzenergie des Azulens überein. Die chemischen Eigenschaften, die den aromatischen Charakter bestätigen, sind nur qualitativer Natur. So ist vor allem auf die große Stabilität (Azulen autoxydiert und polymerisiert nicht und zeigt auch keine Dien-Addition) hinzuweisen. Eine für den aromatischen Zustand einer Verbindung charakteristische Reaktion ist die elektrophile Substitution. Spektroskopisch und mit Hilfe anderer Methoden kann gezeigt werden, daß Azulen ein Proton anzulagern vermag:



Die schlechten Resultate bisheriger chemischer Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Azulen beruhen nach Vortr. darauf, daß viel zu energische Methoden angewendet wurden. Eine der mildesten Substitutionsreaktionen ist die Kuppelung mit Diazoniumsalzen. Azulen und Guajazulen reagieren augenblicklich mit den verschiedensten Diazoniumsalzen unter Bildung dunkel gefärbter Reaktionsprodukte. Azulen läßt sich also außerordentlich leicht substituieren, wobei nach quantenmechanischen Berechnungen für den Eintritt des neuen Substituenten die Kohlenstoffatome 1, 3, 4, 6 und 8 bevorzugt sein dürften. Chemisch wurde bis jetzt die Lage des neu eingeführten Substituenten noch nicht bewiesen.

W. BUSER, Bern: Ein Schnellverfahren zur Trennung von Alkalionen.

Bei der Trennung von Ionen durch Adsorption an Ionen-Austauschern ist der Ionen-Radius ausschlaggebend. Die Haftfestigkeit der Ionen in der Säule nimmt in der Reihenfolge  $\text{Cs} > \text{Pb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$  ab. Die Trennung erfolgt auf Grund dieser Reihe. Um scharfe Trennungen zu erzielen, wurde der Durchlauf durch die Säule nach den bisherigen Methoden sehr klein gehalten (0,3 cm<sup>2</sup>/min). Für radioaktive Isotope mit kurzer Halbwertszeit erstreckt sich daher eine Trennung über eine zu große Zeitspanne. Die vom Vortr. entwickelte Methode erlaubt einen rascheren Durchfluß (3 cm<sup>2</sup>/min) und setzt daher die Zeit zum Auswaschen z. B. von Natrium von 10 h auf 50 min herab. Diese Verbesserung wird durch komplexe Bindung der Alkali-Ionen mit Uramildiessigsäure<sup>3)</sup>

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 411 [1950].

<sup>3)</sup> Vgl. G. Schwarzenbach u. W. Biedermann, Helv. chim. Acta 31, 459 [1948].

und Auswaschen der Alkali-Ionen mit Lösungen von verschiedenem pH-Wert erreicht. Als Adsorptionsmittel wird Amberlite IRC 50 von gleichmäßiger Korngröße und als Elutionsmittel eine wässrige Lösung von Dimethylamin verwendet. Der Gang der Trennungen wurde durch Flammenfärbung verfolgt.

O. KLEMEN T, Zürich/Fribourg: *Sur quelques difficultés rencontrées dans l'établissement des diagrammes moléculaires par la méthode „Valence-Bond“.*

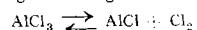
Bei der Aufstellung von Molekulardiagrammen treten zwei besonders schwerwiegende Schwierigkeiten auf, ohne deren Lösung die angewandte Rechnungsmethode nicht zum Ziel führt. Eine dieser Schwierigkeiten betrifft die verschiedenen Resultate, die man je nach den verwendeten unabhängigen Variablen erhält, die andere betrifft die berechneten Diagramme selbst. — Bekanntlich läßt sich die Elektronenverteilung der Wasserstoffmoleköl aus der Eigenfunktion des Systems berechnen. Der Vortr. benutzt einen analogen Weg, indem er von der schon von W. Heiller zur Berechnung der Elektronenverteilung chemisch interessanter Molekülen entwickelten Methode ausgeht. Der Weg ist eindeutig und die erwähnten Schwierigkeiten existieren dabei gar nicht. Diese Methode liefert Diagramme der wahren Elektronendichten, die für verschiedene verwendete unabhängige Variablen gleich sind. Ein Nachteil der Methode sind die komplizierten Rechnungsoperationen.

W. FEITKNECHT und H. BUSER, Bern: *Über den Bau der plättchenförmigen Calcium-aluminathydrate.* (Vorgetr. von W. Feitknecht).

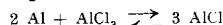
Die plättchenförmigen hexagonalen oder pseudohexagonalen Calcium-aluminathydrate und Calcium-aluminium-hydroxysalze entstehen beim Abbinden des Zementes aus den aluminat-haltigen Bestandteilen. Deshalb besitzen die genannten Verbindungen einiges Interesse und Tilley und Megaw haben bereits an Hydrocalumit (ein natürliches Calcium-aluminathydrat) eine Strukturanalyse ausgeführt. Im Verlaufe der Untersuchung wurden gegen 20 solche Calcium-aluminathydrate hergestellt und röntgenographisch untersucht. Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist  $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlX}(\text{H}_2\text{O})_n$ , wobei X ein einwertiges oder die Hälfte eines zweiwertigen Anions bedeutet. Die Verbindungen besitzen ein Schichtgitter. Schichten von Calciumhydroxyd, in denen je das dritte Calcium-Ion fehlt, wechseln mit Schichten, die die Aluminium-Ionen, die Hydroxyl-Ionen und die Wassermoleküle enthalten. Die Hydroxyl-Ionen lassen sich leicht gegen andere Anionen austauschen, wobei der Schichtenabstand von der Größe des Anions und dem Wasser gehalt abhängig ist. Beim Einbau von großen Anionen vergrößert sich der Abstand der Calcium-Hauptschichten beträchtlich. Es wechseln also Schichten mit reaktiven Ionen mit solchen, die nicht reaktive Ionen enthalten. Die Untersuchung der Tetra-calcium-aluminathydrate ergibt, daß diese Verbindungen als Dicalcium-aluminumhydroxyde  $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_n$  zu bezeichnen sind. Das Hydroxyl-Ion läßt sich bei Verbindungen dieser Art wiederum durch verschiedene Anionen ersetzen, wobei die Verbindung mit  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  besondere Interessant ist. Der Schichtenabstand dieser Verbindung ist ungefähr gleich demjenigen mit den Anionen  $\text{XO}_4^-$ . Dieses sog. Dicalcium-aluminathydrat ( $2\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, m\text{H}_2\text{O}$ ) ist somit ein Dicalcium-aluminum-hydroxyluminat  $\text{Ca}_2(\text{OH})_6\text{Al}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . In die gleiche Gruppe der Calcium-aluminathydrate gehören auch die Calcium-eisen-hydroxysalze.

M. HEISE und K. WIELAND, Zürich:  *$\text{AlCl}_3$ -Radikale im homogenen und heterogenen Gleichgewicht.* (Vorgetr. von M. Heise).

Es wurde das gasförmige Gleichgewicht



und das heterogene Gleichgewicht

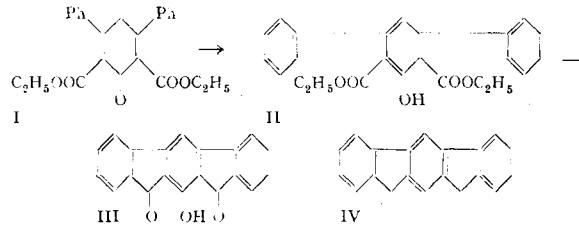


spektroskopisch untersucht. Alle Reaktionsgleichgewichte wurden in Quarzröhren bei verschiedenen Drucken gemessen. Die Banden im Ultraviolet bei 2600 Å weisen auf das zweiatomige Radikal  $\text{AlCl}$  hin. Die aus thermodynamischen Daten berechnete Gleichgewichtskonstante hat für das homogene Gleichgewicht bei 700° K den Wert  $K_{\text{pAlCl}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ mm}$  und bei 1500° K ist  $K_{\text{pAlCl}} = 10^{-3} \text{ mm}$ . Für das heterogene Gleichgewicht lauten die entspr. Zahlen:  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$  resp. 560 mm, d. h. im heterogenen Gleichgewicht sind mehr Radikale vorhanden als im homogenen Gleichgewicht. Die aus den experimentellen Messungen erhaltenen Gleichgewichtskonstanten stimmen jedoch nicht mit den berechneten Werten überein. Nach der Meinung des Vortr. sind für diese Diskrepanz folgende Fehlerquellen in Betracht zu ziehen: Entweder sind die zur Berechnung benutzten Bindungswärmen, die nur auf einer Messung beruhen, falsch, oder das heterogene Gleichgewicht hat sich nicht vollständig eingestellt. Bei Messungen mit dreimal kleinerer Schichtdicke steigt der Extinktionskoeffizient beim heterogenen Gleichgewicht auf das Doppelte an. Dies weist auf Adsorptionserscheinungen an den Wänden des Reaktionsrohres hin, wodurch natürlich der Wert der Gleichgewichtskonstanten beeinflußt wird.

W. DEUSCHEL, Fribourg: *Über die Synthese des Indeno-(2',1':2,3)-fluorens.*

Das zur Synthese des Indeno-fluorens benötigte  $\alpha, \beta$ -ungesättigte cyclische Keton I läßt sich durch Kondensation von Benzal-acetophenon mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester in Gegenwart von Piperidin in

Kondensation von Phenyl-benzoyl-acetylen mit Aceton-dicarbonsäure-diäthylester und Na-Alkoholat ergab nur mäßige Ausbeuten. Der schluß zur Verbindung III erfolgt in Gegenwart von konz. Schwefelsäure.



Dieses Diketo-phenol zeigt mit Alkali tiefrote Farbe, zieht auf Faser und bildet mit Aluminiumoxyd einen Lack, während der entspr. Meäther diese Eigenschaft nicht besitzt. Die beiden Keto-Gruppen lassen sich durch Reduktion nach Wolff-Kishner entfernen, worauf die Zinkstaub-Destillation das Indeno-(2',1':2,3)-fluoren IV erhalten wird. Die Gesamtausbeute, bezogen auf Aceton-dicarbonsäure-diäthylester, beträgt 60% der Theorie. Das Indeno-fluoren läßt sich leicht zum Diindeno-fluoren oxydieren.

H. M. WÜEST und N. ERCOLI, New York: *Activity and biological behaviour of synthetic Vitamin A.* (Vorgetr. von N. Ercoli).

Vitamin A-Alkohol und -Acetat lassen sich nach der neuen Reaktionsmethode mit  $\text{LiAlH}_4$  in guter Ausbeute aus Vitamin A-Säure gewinnen<sup>1)</sup>. Die so erhaltenen Präparate zeigen ohne weitere Reinigung hohe biologische Aktivität im Vergleich mit natürlichem kristallisiertem Vitamin A (Acetat 200000 IE/g entsprechend 70% Reinheit). Die 30–40% Verunreinigung des Rohproduktes bestehen wahrscheinlich aus nicht reduziertem Ausgangsmaterial. Daher wurde auch das biologische Verhalten des Vitamin A-Säureäthylesters  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$  mit demjenigen von synthetischem und natürlichem kristallisiertem Vitamin A verglichen. Die Tests wurden in drei verschiedenen Klassen mit verschiedenen Dosen ausgeführt, wobei für jede Klasse 4 Gruppen zu je 2 jungen Ratten verwendet wurden. Bei den üblichen Dosen (12500 IE) konnten sowohl bei synthetischem Vitamin A als auch beim Vitamin A-Säureester keine Toxizitätserscheinungen festgestellt werden. Die Suche mit hohen täglichen Dosen (1250000 E/kg) zeigte mit synthetischen Präparaten die gleichen Hyperaktivitätserscheinungen wie mit kristallisiertem Vitamin A. Einige Tiere starben frühzeitig, anderer starben und zeigten ein gekräuseltes Fell. Das Wachstum blieb sechs Tage stehen. Röntgenaufnahmen der Tiere zeigten dünne Knochen, die z. T. gebrochen waren. Bei der histopathologischen Untersuchung wurden eine Verkleinerung der Epiphysenplatten festgestellt. Im Knorpelgewebe traten bei den mit synthetischem Vitamin A behandelten Tieren die gleichen Veränderungen auf, wie bei den mit natürlichem Vitamin A behandelten Kontrolltieren. Die Minimaldosis für Hyperaktivität beträgt ungefähr 200000 E/kg. Die Minimaldose für „Beinbrüche“ (spröde Knochen) ungefähr 750000 E/kg.

K. LEU, London: *Über den Mechanismus der Oxydation von Kupfer-Einkristallen.*

Das Wachsen des Oxyd-Filmes auf einer blanken Kupfer-Oberfläche bei Temperaturen über 100° kann nach zwei verschiedenen Gesetzen folgen. Für Temperaturen unter 150° gilt für die zeitliche Zunahme der Oxyd-Schicht ein logarithmisches Zeitgesetz, während bei höheren Temperaturen ein rascheres Zunehmen der Schicht nach einem hyperbolischen Gesetz beobachtet wird. Die auf chemisch gereinigten blanken Cu-O flächen von Einkristallplättchen gebildeten Cu<sub>2</sub>O-Filme wurden mit der Elektronenbeugung untersucht. Die Aufnahmen der nach einem logarithmischen Zeitgesetz gewachsenen Schichten zeigen, daß es sich um einen amorphen Film handelt. Der nach dem parabolischen Gesetz gebildete Oxyd-Film ist dagegen kristallin. Auf den Flächen (110) und (111) zeigen die Krystalle eine deutliche Orientierung parallel zur Grundfläche. Auf (100) sind die Oxyd-Kristalle verschieden orientiert. Bei Oxyd-Schichten die bei 200° entstanden sind, zeigen die Krystalle auch auf (111) und (100) verschiedene Orientierung. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist bei raschem Wachstum nach dem parabolischen Gesetz auf den verschiedenen Krystallflächen deutlich verschieden. (110) und (111) erfolgt raschere Oxydation als auf (100). Beim parabolischen Zeitgesetz ist die Wachstums geschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Sauerstoffs entlang den Krystallkörnern begrenzt. Auf der Fläche (100) ist diese erschwert, daher erfolgt auch Wachstum langsamer. Bei den amorphen Oxydschichten, die nach einem logarithmischen Zeitgesetz wachsen, ist die Wachstums geschwindigkeit durch die Diffusions geschwindigkeit des Sauerstoffs entlang den Körnern begrenzt. — Die Oxydation erfolgt also in diesem Fall nicht, früher als allgemein angenommen wurde, durch die Wanderung der Cu-Ionen durch die Risse der Oxydschicht.

J. P. GHERET, CH. HAENNY et CH. TSCHAPPAT, Lausanne: *Sur le potentiel de dépôt du zinc aux grandes dilutions.* (Vorgetr. von J. P. Gheret).

In gut gepufferten Lösungen wurde das kritische Abscheidungspotential von Zink in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Durch Verwendung des radioaktiven Zinks <sup>65</sup>Zn mit einer Halbwertszeit von 25 Tagen konnten die Experimente bis zu einer Konzentration

keit der Abscheidung als Ordinate gewählt. Zufolge der relativ hohen Überspannung des Wasserstoffs an Blei eignet sich dieses Metall gut als Abscheidungselektrode. Die beobachteten kritischen Abscheidungspotentiale für die Konzentrationen  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$  und  $10^{-10}$  N stimmen denn auch innerhalb der Fehlergrenze mit den aus der Nernstischen Gleichung berechneten Abscheidungspotentialen überein. Auf angeätztem oder elektrolytisch poliertem Kupfer ist das Abscheidungspotential des Zinks in weiten Grenzen unabhängig von der Konzentration. Bei der Verwendung von blanken Platinelektroden wird das Metall ebenfalls früher abgeschieden, als die Berechnung aus der Nernstischen Gleichung ergibt. An den Kupfer- und Platin-Elektroden sind die Resultate wohl durch die frühzeitige Wasserstoff-Entwicklung gestört. H. [VB 224]

### Unitarian Service Committee, Marburg/Lahn

am 18. Juli 1950

F. H. REIN, Göttingen: Das hepatoliene System bei Anoxybosen.

Beim Leben unter Sauerstoff-Mangel treten qualitative und quantitative Veränderungen des Stoffwechsels ein, und durch Vasokonstriktion werden ganze Gebiete des Organismus „abgeschaltet“. Diese Umstellung des Ruhe- und Aktivitäts-Stoffwechsels der Gewebe und Organe wird bei höheren Tieren, von den Selachien (Haifischen) bis zu den Warmblütern durch das System Milz-Leber gesteuert. Bei Leberschädigungen werden schwere Blutverluste nicht ertragen und die Regulation des Sauerstoffverbrauchs bei Zusatz von Kohlensäure zur Atemluft funktioniert nicht mehr. Leberausschaltung, experimentell mit der Eckschen Fistel, führt bei Hypoxybosen zur Myocard-Insuffizienz, die medikamentös durch Strophantin, physiologisch durch einen ganz gleichartig wirkenden, in der Milz vorgebildeten Stoff behoben wird. Dieser Stoff ist artunabhängig, seine Erzeugung ist offenbar eine Urfunktion der Milz, denn sie läßt sich bereits bei dem Haifisch *Scyllium* nachweisen, der sogar als Versuchstier sehr geeignet ist. Der Stoff, der aus der Milz ausgebluteter Kälber gewonnen wird, ist wasserlöslich, dialysabel und thermolabil; es handelt sich nicht um Ferritin, das nicht dialysabel ist, stellt aber möglicherweise ein Eisen-Ferment dar. Bevor seine Natur voll geklärt ist, wird er vorläufig als „Hypoxie-Lienin“ bezeichnet. Die Substanz gelangt mit dem Milz-Venen-Blut in die Leber und ist nur transhepatal wirksam, da sie dort vermutlich irgendwelchen Aktivierungen unterliegt. Das bei körperlichen Anstrengungen beobachtete Phänomen des „second wind“, der Umstellung des Körpers auf die größere geforderte Leistung nach anfänglicher Ermüdung, ist nicht auf die Entspeicherung von Blut aus der Milz, sondern auf diesen „second wind-Stoff“ zurückzuführen, der via Leber die allgemeine Hypoxybione beseitigt. Auch lokale Hypoxybosen werden ermöglicht: die Myocard-Insuffizienz nach Coronar-Abdrosselung wird durch Milzvenenblut behoben; folgende Freigabe der Coronarien bewirkt Überkompensation, der Stoff kreist also längere Zeit im Blut und die Leber kann selbst einige Zeit nach Splenektomie Hypoxie-Lienin bilden. Der „Coronar-Abdrosselungs-Test“ wird zu seinem Nachweis benutzt. Die Verteilung des Blutes im Körper und die vasomotorische Kompensation von Blutungen, hängen von der Funktion des Hepato-Lienalen Systems ab. Die Umstellung des Stoffwechsels zeigt sich in einer Vermehrung der Milchsäure in den Lungen und in einer Verkleinerung des Kreislaufes auf die lebensnotwendigen Organe, in denen durch Gärungsvorgänge Energie gewonnen wird. Während unter normalen Verhältnissen die Milchsäure-Konzentration in Arterien und Venen gleich ist, steigt sie im Venenblut bei Anoxybosen stark an. Die Milchsäure wird in den Lungen verbrannt, wozu ca. 30% des aufgenommenen Sauerstoffs dort verbraucht werden, und zwar im Sauerstoff-Mangel! Um ihn zu ertragen, wird der Gewebe-Stoffwechsel im gedrosselten Gebiet zwar auf unrationellere Arbeit umgeschaltet, aber bleibt damit keine Notfallsfunktion, sondern die Voraussetzung für jede physiologische Vasokonstriktion. — J. [VB 223]

### GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

Wuppertal-Elberfeld 4. Oktober 1950

R. TSCHESCHE, Hamburg: Was wissen wir über den antibakteriellen Wirkungsmechanismus der Sulfonamide?<sup>1)</sup>

Durch Untersuchungen amerikanischer Autoren (Lampen, Miller u. a.) wissen wir, daß eine der wesentlichen biochemischen Wirkungen der Sulfonamide die Störung der Folinsäure-Synthese in den beeinflußbaren Bakterien ist. Über den chemischen Prozeß bestehen zwei Auffassungen. Forrest und Walker vertreten die These, daß in den Bakterien Reduktion gebildet wird, das mit p-Aminobenzoylglutaminsäure zu einem Addukt reagiert, welches weiter mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin zu Pteroylglutaminsäure zusammentritt. In Gegenwart von Sulfonamiden reagieren diese mit dem Redukton und stören so den Aufbau des Vitamins. Vom Vortr. wurde die Vorstellung entwickelt, daß dagegen in den Bakterien der 2-Amino-6,9-dioxypteridinaldehyd-8 entsteht, der mit p-Aminobenzoylglutaminsäure zu einer Schiff'schen Base reagiert, die anschließend an der C=N-Bindung hydriert wird.

Es ließ sich nun zeigen, daß die Annahme von Forrest und Walker wenig wahrscheinlich ist, obwohl der angenommene Prozeß *in vitro* durchführbar ist. Es weisen nämlich die Sulfosäure-Analogen der Pteroylglutaminsäure keinerlei antibakteriellen Effekt auf und Weygand konnte zeigen, daß die drei Komponenten bei *Strept. faecalis R* ohne Einfluß auf das Wachstum bei diesem auf Folinsäure angewiesenen Bakterium sind. Dagegen kann man mit dem erwähnten 9-Oxy-aldehyd ein Wachstum erzielen, und zwar sind in Gegenwart von p-Aminobenzoylglutaminsäure nur  $m\gamma/cm^3$  notwendig. Durch Sulfonamide wird der Wachstumseffekt konkurrierend aufgehoben. Das gleiche Ergebnis konnte auch bei Enterokokken erzielt werden, die normalerweise Pteroylglutaminsäure selbst aufbauen. Weiter wurde gefunden, daß von ca. 20 verschiedenen natürlichen und synthetischen Pteridin-Derivaten etwa 10 in  $\gamma$ -Größenordnung bei *Str. faecalis R* Wachstum hervorbringen, dazu gehört auch Xanthopterin. Bei diesem Pteridin ist jedoch kein konkurrierender Einfluß der Sulfonamide auf die Vermehrung bei Mengen bis zu  $100\gamma/cm^3$  Sulfonamid festzustellen. Für *Str. faecalis R* scheinen wenigstens zwei Wege zur Folinsäure gangbar zu sein, wenn man ihm geeignete Pteridin-Derivate anbietet. Sein Verlangen nach Folinsäure im Nährmedium beruht auf der Unfähigkeit, den Pteridin-Teil des Molekels aufzubauen zu können. Der normale Aufbauweg scheint der über 9-Oxy-folinsäure zu sein, die synthetisch hergestellt werden konnte und in gleicher Größenordnung wie Folinsäure ein Wachstumsfaktor für das genannte Bakterium ist. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Folinsäure-Derivat sich unter den noch nicht identifizierten Faktoren dieser Vitamingruppe finden wird.

Während so die Sulfonamid-Wirkung bei den Bakterien der Gruppe B und C (Einteilung nach Auhagen, Weygand u. a.) einigermaßen geklärt erscheint, liegen die Verhältnisse in der Gruppe A wesentlich komplizierter. Bei diesen Bakterien ist die Sulfonamidhemmung durch Pteroylglutaminsäure nicht aufhebbar. Es ließ sich jedoch zeigen, daß dies bei *Escherichia coli* bei niedrigen Sulfonamid-Konzentrationen ( $12\gamma/cm^3$ ) dann möglich ist, wenn man noch Methionin, Threonin und Purine zusetzt. Vermutlich ist nicht nur die Folinsäure-Bildung p-Aminobenzosäure abhängig, sondern auch die von Methionin, Threonin, vielleicht auch von Serin und Tryptophan. Die Purine und das ebenfalls wirksame Thymin werden vielleicht nach Shive über Formylfolinsäure gebildet. Bei Sulfonamid-Konzentrationen über  $100\gamma/cm^3$  sind jedoch diese Zusätze für ein Wachstum nicht mehr ausreichend, und es wird noch mindestens ein weiterer Prozeß inhibiert, dessen Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Bei der Gewöhnung der Bakterien an Sulfonamid scheint er zuerst wieder restoriert zu werden. T. [VB 225]

<sup>1)</sup> S. a. R. Tschesche: „Über den biochem. Wirkungsmechanismus einiger Chemotherapeutika u. Antiseptika“, diese Ztschr. 62, 153ff. [1950].

## Rundschau

Die untere Zündgrenze bei  $H_2/O_2$ -Gemischen war von Humboldt und Gay-Lussac bei 9%  $H_2$  angegeben worden, 1914 fand Coward<sup>1)</sup> jedoch, daß auch noch zwischen 4 und 9%  $H_2$  Flammen auftreten, die sich allerdings nicht allseitig im Raum, sondern nur vertikal von unten nach oben ausbreiten. K. Clusius hat berechnet, daß beim Verbrennen von 9%  $H_2$  die Temperatur des Gasgemisches um  $670^\circ$  auf ca.  $700^\circ C$  gesteigert wird. Während bei dieser Temperatur der Wasserstoff noch ohne verzögerte Induktion zünden kann, ist das nicht mehr möglich, wenn nur 4% Wasserstoff verbrennen, weil sie nur um  $350^\circ$  zu erwärmen vermögen. Von den vorhandenen 4%  $H_2$  verbrennt aber etwa nur der fünfte Teil, so daß die mittlere Temperatur der Gassäule nur  $90^\circ C$  betragen kann. Bei dieser Temperatur müßte die Flamme von selbst erloschen. Harteck hatte daher angenommen, daß durch partielle Verbrennung an der Zündstelle ein heißer Gasballon entstehe, der konvektiv aufsteige und daß die Flamme durch Wasserstoff erhalten werde, der an die Ballgrenze herandiffundiert und dort verbrennt. Damit war die Frage der Flamme unter 9%  $H_2$ -Gehalt auf ein Diffusionsproblem geführt worden. Clusius konnte den Diffusionsmechanismus nachweisen, indem er Sauerstoff-Wasserstoff-Gemische benutzte, bei denen der Wasserstoff aus einem  $H_2/D_2$ -Gemisch (zu gleichen Teilen) bestand. Da der besser bewegliche leichte Wasserstoff bevorzugt in die Flamme strömen muß, muß man

<sup>1)</sup> J. Chem. Soc. [London] 105, 1859 [1914].

eine Anreicherung von schwerem Wasserstoff im unverbrannten Restgas finden. Experimentell ermittelt man am besten den Trennfaktor

$$F = \frac{(c_D / c_H) \text{ vor dem Versuch}}{(c_D / c_H) \text{ nach dem Versuch}} \quad (c = \text{Konzentration})$$

Alle gefundenen Trennfaktoren liegen unterhalb 1, was man nach den Diffusionsvorgängen erwarten mußte. — (Chimia 4, 151/154 [1950]). — W. (1005)

Die Existenz positiver Brom-Ionen wird von K. Gonda-Hunwald und Mitarb. durch Elektrodialyse einer 4-proz. HOBr-Lösung nachgewiesen. Als Indikator dient eine  $1/100$  m Lösung von Natrium-Fluorescein, als Membran ein mit Collodium imprägniertes Filterpapier. Der elektrodialytische Effekt beginnt langsam und wird nach 15 min sichtbar (Stromstärke 0,5 Amp.). Wird der Mittelraum mit der Reaktionslösung alkalisch gemacht, so wandern OBr<sup>-</sup>-Ionen an die Anode und bilden Eosin. Um eine Abscheidung von Fluorescein zu verhindern, muß bei diesem Versuch der Anodenraum alkalisch gehalten werden. In saurer Lösung dagegen wandert der größere Teil der unterbromigen Säure zur Kathode, d. h. es liegen positive „Bromo“-Ionen vor. (BrOH = Bromohydroxyd). (Nature [London] 166, 68/69 [1950]). — J. (992)