

Chloroform aus der wässrigen Lösung entfernt und als feine Suspension in die Chloroform-Schicht überführt werden. Bei Zugabe einer entspr. Menge einer anionischen, maskierten Chrombrühe von gleichem Chrom-Gehalt und gleicher Basizität ist dagegen keine oder nur teilweise Entfärbung möglich. Aus dem Verbrauch an kationischer Chrom-Lösung, welche zur Ausfällung der in der wässrigen Lösung verbliebenen Restfarbe erforderlich ist, kann auf den Grad der Maskierung geschlossen werden.

H. ERDMANN, Darmstadt: *Messung von Alterungsvorgängen in Chrombrühen*.

Die in ausgeruhten Chromsalzlösungen verschiedener Konzentration und Temperatur bestehenden Gleichgewichte wurden durch konduktometrische Titrationen untersucht. Damit wurde eine Klärung der langsam verlaufenden Gleichgewichtsverschiebungen bei Veränderung der äußeren Bedingungen (Alterungsvorgang) ermöglicht. Die konduktometrisch ermittelten Konstitutionen der an den Gleichgewichten beteiligten Chromkomplexe wurden diskutiert.

G. OTTO, Ludwigshafen: *Über neue Anwendungen der Kombinationsgerbung mit Chrom- und Aluminiumsalzen*.

Nach umfangreichen Versuchen des Vortr. ergeben sich für die Technik der Aluminium-Chrom-Kombinationsgerbung folgende Schlüsse: 1. Die Griffverhärtung kann durch Mitverwendung kationischer Fettungsmitte vermieden werden. 2. Eine Nachgerbung von Chromleder mit basischen Aluminiumsalzen ist besonders für Velourleder wegen der erzielten, sehr reißfesten und gut färbaren Faser von Vorteil.

R. WUDISCH, Meppel: *Grundsätzliches über das Pasten, insbesondere von Oberleder*.

Die Vorteile des Pastens (Klebetrockenverfahren) liegen im Maßgewinn der erhaltenen Leder, einem glatteren Narben und einem besseren Aussehen. Um die bei diesem Verfahren auftretenden Fehler (flache, dürre Leder) zu überwinden, muß eine satte, kochbare Chromgerbung mit mindestens 2,5% Chromoxyd durchgeführt und durch Wahl geeigneter Fettlicker für eine Oberflächenfettung gesorgt werden. Bei der Trocknung darf die Feuchtigkeit der Luft nicht unter 50 - 60% heruntersinken.

A. KÜNTZEL, Darmstadt: *Über die Entstehung von Acrolein bei der Oxydation von Sämisichgerbertran*.

Es wurden Beweise dafür geliefert, daß bei der Autoxydation von Gerbertran Acrolein entsteht. Es entsteht durch die Oxydation bestimmter, mehrfach ungesättigter Tranfettsäuren. Unter den Bedingungen der Autoxydation im Mackey-Apparat tritt die früher von älteren Autoren vermutete Acrolein-Bildung aus dem Glyzerinanteil des Tranes nicht auf. Mit der Feststellung der Acrolein-Entstehung aus dem Fettsäureanteil des Tranes wurde das noch fehlende Glied in der Beweiskette für die bisher noch unbewiesene Aldehyd-Gerbungstheorie der Sämisichgerbung geliefert. Es wurde eine Methode zur Bestimmung des technologischen Wertes eines Gerbertranes durch eine quantitative Acrolein-Bestimmung im Zusammenhang mit der Aufnahme der Oxydationstemperatur im Mackey-Apparat vorgeschlagen. Die flüchtigen Oxydationsprodukte sollen in vorgelegten Waschflaschen abgefangen und das Acrolein als Nitrophenylhydrazone gefällt und gravimetrisch bestimmt werden.

F. STATHER, Freiberg/Sa.: *Langsame oder schnelle Gerbverfahren bei der Herstellung pflanzlich gegerbter Unterleder?*

Vortr. ergänzte und erläuterte seine bereits veröffentlichte Arbeit³⁾ und nahm Stellung zu einem später darüber erschienenen Referat⁴⁾.

H. HERFELD, Freiberg/Sa.: *Über Harzgerbungen mit Methylol-Verbindungen stickstoff-haltiger Basen*.

Ein modernes Gerbverfahren ist die Gerbung mit den Methylol-Verbindungen stickstoff-haltiger, organischer Basen. Verwendet werden Monomethylol-harnstoff, Dimethylol-harnstoff und Melamin, ebenso die

³⁾ F. Stather, Gesammelte Abhandl. des dtsh. Lederinst., Freiberg/Sa., 4, 45 [1950].

⁴⁾ A. Künzitz, Leder 1951, 32, 83.

entsprechenden Verbindungen des Thioharnstoffs. Die Monomeren werden in die Haut eingebracht, erst dann geschieht die Kondensation durch Formaldehyd und Säure. Eine zu hohe Kondensation, die dem Leder einen kunststoffartigen Charakter verleihen würde, ist nicht zu befürchten, da die Kondensationstemperatur naturgemäß niedrig gehalten werden muß. Die Verbindung mit der Haut wird durch die in dem Kondensationsprodukt verbleibenden NH- und CH₂OH-Gruppen vorgenommen.

Q. [VB 315]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 18. September 1951

LEHFELDT, Heppenheim: *Der Ultraschall, seine Erzeugung und Anwendung in der Technik*¹⁾.

Die wichtigsten physikalischen Kennzeichen des Ultraschalls im Spezialfall der Kompressionswelle in einer Flüssigkeit wurden erläutert. Bei der Energiedichte von 10 Watt/cm² und einer Frequenz von 800 kHz entstehen Beschleunigungskräfte, die mehr als hunderttausendmal größer sind als die der Erdbeschleunigung; es entstehen Druckgradienten von mehr als 100 Atm./cm, es können ferner im Falle der Kavitation lokale Drucküberhöhung von mehr als 1000 Atm. auftreten. Die Frequenzabhängigkeit der Erscheinungen wurde diskutiert. Resonanzerscheinungen sind in dem bisher technisch verfügbaren Frequenzbereich nicht zu erwarten. Die Erzeugung von Ultraschallenergie geschieht bei den tiefsten Frequenzen mechanisch, während bei rund 100 kHz das Magnetostruktionsverfahren und bei den höchsten Frequenzen der piezoelektrische Schwingen verwertet werden.

Der Ultraschall dient zur Beschleunigung von Extraktionen (Erdbodenanalyse, Analyse von Ölfrüchten), zur Homogenisierung, Reaktionsbeschleunigung und zur Verbesserung von Dispersionen. Er wirkt bei hohen Energien depolymerisierend und ermöglicht z. B. die Abspaltung von Chlor bei Tetrachlorkohlenstoff. Seine oxydative Wirkung beruht auf der Erzeugung von Wasserstoffperoxyd. Lufthaltige Flüssigkeiten werden sofort entgaszt.

M. HENGST, Berlin: *Großzahl-Methodik in Wissenschaft und Praxis*.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich auf allen Gebieten der Naturwissenschaft und Technik die Erkenntnis durchgesetzt, daß die Merkmale der natürlichen und technischen Substanzen statistische Größen sind, die von Probe zu Probe variieren. Dementsprechend kann ein bestimmtes Merkmal auch nur durch ein Wertekollektiv charakterisiert werden.

Vortr. zeigte, wie die Großzahl-Methodik ohne komplizierte Rechnungen, allein graph., derartige Kollektive auf Einheitlichkeit prüft, in Normalkollektive zerlegt und ihre Streuung bestimmt. Als Vergleichsmaßstab dient hierbei die Gaussche Fehlerkurve, in die sich asymmetrische Häufigkeitsverteilungen oft durch eine logarithmische Merkmalstransformation überführen lassen.

Ob der „Buckel“ einer Häufigkeitskurve „echt“ ist oder nicht, kann nicht durch statistische Berechnungen allein entschieden werden. Man muß vielmehr versuchen, den graphisch oder rechnerisch aufgefundenen Teilkollektiven einer Häufigkeitskurve reale Teilkollektive des Untersuchungsmaterials zuzuordnen. Nur wenn eine solche Zuordnung gelingt, sind die Buckel einer Häufigkeitskurve als „echt“ anzusprechen.

Mit besonderem Erfolg ist die Großzahl-Methodik bei der Steuerung und Rationalisierung solcher technologischer Prozesse angewandt worden, die mit großen Schwankungen der Eigenschaften der Rohstoffe, Zwischenprodukte und Fertigfabrikate rechnen müssen und bei denen man sich vielfach überhaupt noch nicht darüber im klaren ist, wie ungleichmäßig ein und derselbe Arbeitsprozeß ablaufen kann.

Mit Hilfe der Großzahl-Methodik lassen sich auch Gütevorschriften und Abnahmeverbedingungen für Rohstoffe und Fertigfabrikate aufstellen, betriebseigene Normen und ihre Toleranzen festlegen, verborgene Verlustquellen aufdecken und Richtlinien für einen gleichmäßigen Ablauf des Fabrikationsprozesses gewinnen. Daneben gibt die Großzahl-Methodik Hinweise, wo die Arbeit einsetzen muß, um möglichst rasch noch ungeklärte Vorgänge des Fabrikationsprozesses aufzuklären.

Q. [VB 314]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 486 [1951].

Rundschau

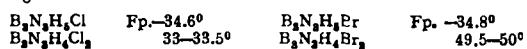
Zur quantitativen Trennung des Goldes von Platin und den Platin-Metallen schlagen J. R. A. Andersson und M. Lederer die Verteilung-chromatographie vor. Als Lösemittel dient mit n-Salzsäure gesättigter Äther, der von den Chloriden nur das des Goldes löst. Die Probe-Lösung wird auf einen Streifen dickes Filterpapier gegeben und das Solvens hindurchlaufen gelassen, bis das Gold extrahiert ist. Die Platin-Metalle bilden einen distinkten Fleck auf dem Papier-Streifen. Die ätherische Aurichlorid-Lösung wird eingedampft, in Kaliumcyanid-Lösung aufgenommen und das Gold elektrolytisch abgeschieden. Die Filterstreifen sind 250 mm lang, 25 mm breit und aus 6 mm dickem Material geschnitten. Sie können 2 ml Probelösung in einem Flecken von 25 mm Durchmesser aufnehmen. (Analyst. Chim. Acta 5, 321 [1951]). —J. (205)

[Knochen und Zähne entkalkte man mit Äthylendiamin-tetraessigsäure. Sie bildet mit einer großen Zahl Metall-Ionen lösliche, nicht-ionisierte Chelate. Die Komplexe werden besonders in alkalischem Milieu gebildet und sind über einen weiten pH-Bereich stabil. L. M. Sreebny und G. Nikiforuk verwenden diese Verbindungen mit Vorteil zur Entkalkung von Hartgewebe zwischen pH 5.0 und 10.8. Die Färbbarkeit und der

Erhaltungszustand der Detailstrukturen sind ausgezeichnet. Die Entkalkungszeit ist nur unbedeutend länger, als mit 5 proz. Salpetersäure. (Science [New York] 113, 560 [1951]). —J. (201)

Einen empfindlichen Chromatographie-Test für Wasser in Alkohol gibt J. E. C. Stringer an. Man läßt den Alkohol in einem Papierstreifen aufsteigen, der imprägniert ist in einer unteren Zone von 6 mm Breite mit einer 3 proz. Eisen(II)-sulfat-Lösung und in einer gleich breiten oberen mit 1 proz. Kalium-eisen(III)-cyanid-Lösung. (Nach dem Imprägnieren wurden die Streifen getrocknet, sie sind unbegrenzt haltbar). Die beiden Salze sind in Alkohol nicht löslich. Wenn der aufsteigende Alkohol aber Wasser enthält wird Eisen(II)-Salz aus der unteren Zone in die obere gebracht werden und dort Turnbulls Blau bilden. Dessen Ausdehnung und Intensität ist abhängig von der Wassermenge. Die Methode läßt sich zu einer halbquantitativen Wasserbestimmung modifizieren, wenn man den Alkohol stets bis zu einer bestimmten Höhe über der unteren Zone steigen läßt und vorher auf die gleiche Weise mit Alkohol verschiedenen Wasser-Gehalts eine Standardreihe aufgenommen hat. (Nature [London] 167, 1071 [1951]). —J. (202)

Borazol, $B_3N_3H_6$, ohne Hochdruck- und Hochvakuumapparaturen wird nach *G. W. Schaeffer* und *H. J. Schlesinger* bei der Einwirkung von Lithium-borhydrid auf Ammonium-chlorid bei Temp. um 300° erhalten. Die Reaktion verläuft in Abwesenheit von Lösemitteln und bei Zusatz von Glaspulver, um Verbacken zu verhindern, nach: $3 LiBH_4 + 3 NH_4Cl \rightarrow B_3N_3H_6 + 9 H_2 + 3 LiCl$. Die Ausbeuten betragen nur 35%, die Methode ist aber wegen der genannten einfachen Reaktionsbedingungen bequem, auch deshalb, weil das unerfreuliche freie Diboran, B_2H_6 , dabei nicht verwendet wird. Während Borazol mit weiterem Lithium-borhydrid oder auch mit Diboran nicht nennenswert reagiert, entsteht durch Einwirkung von bei der Reaktion entstehendem Ammoniak ein Di-ammoniat des Diborans, $B_2H_6 \cdot 2 NH_3$, eines der Nebenprodukte, die die Ausbeute vermutlich so niedrig halten. Bei über $275^\circ C$ zersetzt Ammoniak das Borazol weitgehend. Bor-halogenide reagieren mit Borazol zu den bereits von *Wiberg* (Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 209 [1940]) beobachteten B-mono- und -di-halogeno-Borazolen, bei Zimmertemperatur gasförmigen Verbindungen:



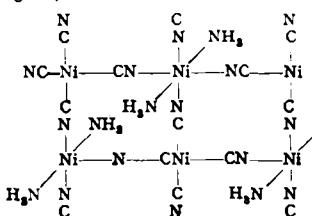
(J. Amer. Chem. Soc. 73, 1612 [1951]). — J. (195)

Über einen papierchromatographischen Nachweis von Kupfer neben Kobalt berichten *H. v. Hahn*, *E. Sorkin* und *H. Erlenmeyer*. Als bestes Lösemittel erwies sich die nicht-wäßrige Phase eines Gemisches aus 10 Butanol, 5 Eisessig, 2 Acetessigester und 15 Wasser. Mit ihm sind sehr scharfe aufsteigende Chromatogramme bei 24 h Entwicklungsdauer zu erzielen. Für den Nachweis der Kupfer- und Kobalt-Ionen wurde Violursäure (Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 24, 878, 1213 [1947]) verwandt. Kobalt gibt mit ihr einen grünen, Kupfer einen haltbaren gelbbraunen Farbfleck. Beide Metalle sind in Mengen von 0,3 γ mit Sicherheit nachweisbar. Bemerkenswert ist das Verhalten des Kobalts im Chromatogramm, das in drei nahe beieinanderliegenden, aber distinkten Flecken erscheint, die vermutlich verschiedenen Solvat-Komplexen des Kobalts zuzuordnen sind. (Vgl. Schwarzenbach, diese Ztschr. 62, 218 [1950]). Die Rf-Werte der verschiedenen Zonen betragen: Cu^{2+} 0,64; Co^{2+} 0,51, 0,48, 0,40. (Experientia 7, 258 [1951]). — J. (181)

Die exakte Bestimmung von Sauerstoff mit alkalischer Pyrogallol-Lösung ist nach *M. V. Kilday* möglich, wenn 1) die gesättigte KOH-Lösung direkt zu Pyrogallol-Kristallen gegeben wird, wobei das Gefäß von der Atmosphäre abgeschlossen ist und mit Eiswasser gekühlt wird, 2) eine Pipette verwandt wird, in der das Gas fein verteilt wenigstens von 18 cm^3 alkalischer Pyrogallol-Lösung adsorbiert wird, 3) das Einleiten der Gasprobe in die Adsorptionslösung mit nicht weniger als $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ geschieht, 4) die Temperatur der Pyrogallol-Lösung 30° nicht übersteigt und 5) die Lösung nur so lange gebraucht wird, bis $12 \text{ cm}^3 O_2$ je cm^3 Pyrogallol-Lösung gebunden sind. Bei Beachtung dieser Vorsichtsmaßnahmen bleibt die CO-Bildung < 0,1%. Es können Gase mit > 50% O_2 ohne Verdünnung analysiert werden. (Petroleum Process. 6, 169 [1951]). E.— (149)

Charakteristische UR-Absorptions-Banden der Cyclo-paraffine im $10 \mu\text{m}$ Infra-Rot gibt *L. W. Morrison* an. Alle Cyclo-pentan-Derivate besitzen eine Bande in der Gegend von 977 cm^{-1} . Die Cyclohexane weisen zwei Bänder auf, eine im Gebiet von 952 bis 966 cm^{-1} , eine weitere im Bereich zwischen 1025 und 1055 cm^{-1} . Die chlorierten Cyclo-paraffine (Gammexan usw.) zeigen die gleichen Absorptionsbanden. Die cyclischen Ketone folgen dieser Regel nicht. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1614). — J. (206)

Clathrate sind Verbindungen, in die Substanzen eingeschlossen werden können, deren Dimensionen denen der durch die Riesen-Molekel gebildeten freien Räume entsprechen. Untersucht wurden von *H. M. Powell* die Verbindungen dieser Art, die Chinon mit SO_2 , CH_3CN , CH_3OH , C_2H_2 und CO_2 bildet (vgl. diese Ztschr. 60, 259 [1948] sowie auch 62, 299 [1950]), Stoffen, die alle ungefähr die gleiche Molekel-Größe haben und so in die „Käfige“ des aus (Chinon)_n-Einheiten aufgebauten Gitters hineinpassen. Auch mit Edelgasen entstehen kristallisierte Clathrate dieses Typs. Der Druck braucht 10 Atm. nicht zu überschreiten. Eine Reihe von Verbindungen, die mit ammoniakalischer Nickelcyanid-Lösung und einer kleinen Gruppe organischer Substanzen entstehen, sind ebenfalls Clathrate. Die Grenzzusammensetzung ist $Ni(CN)_3 \cdot M$, worin M = Benzol, Thiophen, Furan, Pyrrol, Anilin oder Phenol sein kann. Die Metall-C≡N-Metall-Struktur bildet passende Käfig-Stäbe. Röntgenuntersuchungen zeigten, daß die Riesen-Molekel den Aufbau



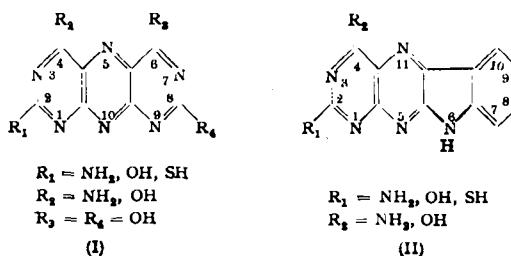
eines Netzes hat, bei dem jedes zweite Nickel zwei Ammoniak trägt, oberhalb und unterhalb des Gitters. Eine Hälfte der Nickel-Atome ist also von 4 C-Atomen planar, die andere von 6 N-Atomen, die ein Oktaeder bilden, umgeben. Die Molekel hat viel Zwischenraum, Durch Einschluß der Verbindungen M in die Käfige zwischen den Schichten entsteht eine

Struktur, die als Ganzes gut gepackt ist. Das Verhalten solcher Verbindungen läßt sich bei chemischen Reinigungs-Prozessen, zur Abscheidung, Identifizierung und in der quantitativen Analyse verwenden. Sie stellen aussichtsreiche Verfahren dar, um reine Substanzen herzustellen, da z. B. Benzol über das Clathrat mit ammoniakalischer Nickelcyanid-Lösung von Cyclohexan, Toluol usw. gereinigt werden kann. Einmalige Kristallisation der Verbindung gab ein Benzol von 99.992 ± 0.004 Mol% Reinheit. Thiophen, das ebenfalls ein Clathrat gibt, ist darin in weit geringerer Menge enthalten. Die Clathrate lassen sich auch zur Reinigung der Edelgase heranziehen: aus Xenon/Krypton-Gemischen 3:1 wurde bei einmaligem Arbeits-Gang ein solches mit dem Verhältnis 1:3 erhalten. Das Ideal dieser Art chemischer Arbeit wäre, einen „Anzug“ für jeden Verbindungs-Typ zu schneidern. (Nature [London] 168, 11 [1951]). — J. (188)

Ionen-Austauscher zum Abtrennen niedermolekularer Substanzen aus Polymeren, z. B. um den Grad der Substitution von Viscose-Lösungen (Cellulose-xanthogenat) während des Viscose-Prozesses zu untersuchen. Die Methode beruht auf der Ionisierungs-Stärke der Moleküle, die bei kleinen größer ist, als bei Hochpolymeren. Stark geladene Partikel werden natürlich vom Austauscher-Harz stärker zurückgehalten, als wenig- oder ungeladene. 3 g der Viscose werden, nach Angabe von *O. Samuelson* und *F. Gärtner*, mit 250 ml Wasser verdünnt, durch die Kolonne (Amberlite IRA-400, 150 mm lang, 9 mm Ø) geschickt mit einer Geschwindigkeit von 5–8 ml/min und mit 100 ml Wasser nachgewaschen. Die niedermolekularen Nebenprodukte werden quantitativ zurückgehalten, die Cellulose passiert die Kolonne und kann in den vereinigten Eluaten bestimmt werden. Die Methode ist besonders einfach und arbeitet rasch. Die Werte sind genauer, als die mit anderen Verfahren erhaltenen. Hochmolekulare Anionen werden von den niedrig-molekularen durch Anionen-Austauscher getrennt; von solchen, der schwach-basischen Typen, in saurem bis neutralem Gebiet. Bei den stark-basischen Austauschern auf Basis von quaternären Ammonium-Basen kann man auch im Alkalischen arbeiten. (Acta Chem. Scand. 5, 597 [1951]). — J. (199)

Über die Rolle des Lösemittels bei Reduktionen mit Lithium-aluminimumhydrid berichtet *N. L. Paddock*. Die Reaktionen des $LiAlH_4$ sind im allgemeinen eine Hydrid-Anions und stehen in enger Analogie zu den Grignardierungen. Es wurde deshalb angenommen, daß der bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ geschwindigkeitsbestimmende Schritt die bimolekulare nucleophile Substitution durch ein Hydrid-Ion oder einen $-K$ -Komplex ist. Dabei wurde aber das Lösemittel nicht berücksichtigt. Werden die kovalenten Halogenide PCl_3 , BCl_3 und $SiCl_4$ mit $LiAlH_4$ umgesetzt, so führt die Reaktion im ersten Fall bei Gegenwart von Äther momentan quantitativ zu Phosphin – eine sehr gute Darstellungsmethode –; ohne Äther sinkt die Ausbeute auf 0,25%. BCl_3 oder $SiCl_4$ können mit $LiAlH_4$ unter Rückfluß gekocht werden, ohne daß Reaktion eintritt. Wird zur gekühlten Mischung jedoch Äther zugegeben, setzt die Reaktion stürmisch beim Schmelzpunkt des Äthers ein und gibt gute Ausbeuten an Diboran bzw. Silan (96%). Mit Elektronendonator tritt Reaktion auch ohne Lösemittel ein. Es ist also, wie bei Grignard-Reagentien ein Donator-Solvens notwendig. Es wird angenommen, daß in Lösung ein Gleichgewicht $AlH_4^- \rightleftharpoons H^- + AlH_3$ besteht; der Äther koordiniert sich mit dem AlH_3 und verschiebt dadurch die Reaktion nach rechts. Dann muß aber die Reduktion durch Wasserstoff-Anion und nicht durch das Komplex-Ion AlH_4^- erfolgen. (Nature [London] 167, 1070 [1951]). — J. (204)

Neue Heterocyclen, 7,9-Diaza-alloxazin (pyrimido(4:5-b)-pteridin, I) und Indo-pteridin (8-Indolo(2:3-b)-pteridin, II) erhielt *E. M. Gal* bei der Kondensation von o-Diamino-pyrimidinen mit Alloxan bzw. Isatin. Die Synthese wird in 4n Essigsäure in Gegenwart von Borsäure oder Schwefelsäure oder im wasserfreien Medium, Eisessig, ausgeführt. Die Struktur



der neuen Verbindungen wurde durch den Abbau erhärtet. Die Substanzen sind sehr schwer löslich, besonders die Derivate von (I) und deshalb schwer zu reinigen. Sie schmelzen nicht bis 300° . Ein Teil von ihnen bildet beständige Hydrate. Ihre Natrium-Salze sind in siedendem Wasser löslich; die Lösungen ändern ihre Farbe beim Ansäuern. Zwischen $pH = 4$ und 5 fallen die freien Basen aus. Die Alkali-Salze und deren Lösungen zeigen starke blaue bis gelbe Fluoreszenz. 7,9-Diaza-alloxazin hat Absorptionsmaxima bei 390 und $250 \mu\text{m}$, Indo-pteridin bei 400 , 360 und $250 \mu\text{m}$. (Experientia 7, 261 [1951]). — J. (180)

Die Extraktion von Olefinen ist nach dem A. P. 2523681 der Shell mit einer Lösung aus 1 Gew.-Tl. $AgNO_3$ + 2 Gew.-Tl. Phenol, die 10 bis 22% Wasser enthält, möglich. Aus einem Benzin mit 42 Vol-% C_6 -Olefinen konnten mit 0,15–0,40 Tl. Lösungsmittel bei Raumtemperatur 11,4% Olefine mit 95 proz. Reinheit extrahiert werden. (Petroleum Process. 6, 525 [1951]). — E. (129)

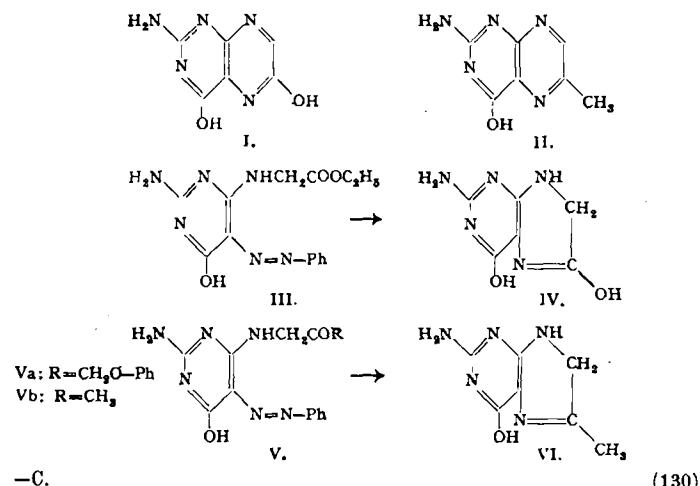
Bei der Polymerisation von asym. Dichloräthylen in K-Laurat-Emulsion mit Persulfat findet H. Wiener, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel der Persulfat-Konzentration und mit der ersten Potenz der Konzentration des im Wasser gelösten Monomeren variiert, von der in der Emulsion dispergierten Monomeren-Menge aber unabhängig ist. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt mit steigender K-Laurat-Menge bis zu einer Grenzkonzentration zu. Die Löslichkeit von monomeren $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ in mit K-Laurat hergestellten Dispersionen von polymeren $(\text{CH}_2=\text{CCl}_2)_n$ ist etwa 5 mal höher als die Löslichkeit des Monomeren in den reinen K-Laurat-Lösungen (in Wasser). (J. Polymer. Sci. 7, 1 [1951]). — Bu.

(234)

Eine Endgruppen-Bestimmung mit Radio-Isotopen an Polysacchariden gibt H. R. Isbell an. Polysaccharide haben zwei Arten von Endgruppen. Eine reduzierende Carbonyl- und eine nicht reduzierende Alkohol-Gruppe. An die reduzierende Endgruppe kann ^{14}C -markiertes Cyanid zur Cyanhydrin-Synthese angelagert werden. Man erhält aus dem endständig stehenden reduzierenden 6-C-Zucker eine nichtreduzierende, Radiokohlenstoff enthaltende 7-C-Einheit mit einem Carboxyl, das die Reindarstellung des Materials durch basische Ionenaustauscherharze gestattet. Nach Elution mit verdünntem Ammoniak gewinnt man ein hochgereinigtes Material, in dem die Aktivität des Kohlenstoffs bestimmt wird. Man erhält damit das Durchschnitts-Molekulargewicht des Polysaccharids und, bei bekanntem MG., den Gehalt an reduzierenden Gruppen. Die Methode hat sich als geeignet erwiesen bei der Untersuchung von teilweise hydrolysierten Polysacchariden relativ niedrigen Molekulargewichts und bei biosynthetischen Versuchen. (Science [New York] 113, 532 [1951]). — J.

(200)

Die Synthese von Xanthopterin (I) und 2-Amino-4-oxy-6-methylpteridin (II) gelang W. R. Boon und T. Leigh. Durch Reduktion von 2-Amino-6-oxy-5-phenyl-azo-4-pyrimidyl-aminoessigsäure-äthylester (III) ($\text{Fp} 238^\circ$) mit Zn-Staub in Eisessig erhält man Dihydro-xanthopterin (IV). Analog gelangt man durch Reduktion von 2-Amino-6-oxy-4-(ω -phenoxy-acetylaminino)-5-phenylazopyrimidin (Va) oder 2-Amino-6-oxy-5-phenyl-azo-4-pyrimidylaminoacetone (Vb) zu 2-Amino-7,8-dihydro-4-oxy-6-methylpteridin (VI). IV und VI lassen sich leicht mit alkalischem KMnO_4 zu (I) und (II) oxydieren. (J. Chem. Soc. [London] 1951, 1497).



(130)

Nobelpreis für Chemie 1951. Die Verleihung des Nobelpreises 1951 für Chemie an McMillan und Seaborg¹⁾ für ihre „epochemachende Entdeckung neuer chemischer Grundstoffe“ stellt das erfolgreiche Bemühen dieser Forscher um einen Problemkreis heraus, der nach der Entdeckung der künstlich radioaktiven Isotope der bekannten Elemente immer mehr in den Vordergrund des Interesses gerückt war. Analog zu den dortigen Erfahrungen war zu erwarten, daß auch die Aktivierung von Uran durch Neutronenbeschluß oder andere Kernreaktionen zu neuen radioaktiven Stoffen führen müßte, die aber hier den Bereich der bisher bekannten chemischen Elemente überschreiten würden. Die zunächst von Fermi und später von Hahn, Meitner und Straßmann durchgeführten Untersuchungen hatten nämlich schon früher zu Substanzen geführt, die man dem Stand der damaligen Kenntnisse entsprechend zeitweilig als „Transurane“ ansprechen zu können glaubte. Die chemische Identifikation dieser Stoffe als Elemente niedriger Ordnungszahlen (Ba usw.) widerlegte jedoch diese Vermutung und erbrachte dafür den Nachweis für die als Uran-spaltung bekannte Erscheinung (Hahn, Straßmann 1940). Der von diesen Forschern eingehend untersuchte, mit 23-Minuten abklingende β -Zerfall einer durch Neutronen aktivierten Uranprobe sollte zu einem Vertreter des Elementes 93 führen (Hahn, Straßmann 1936-37). Die Isolierung dieses Folgeproduktes – heute als ^{239}Np bezeichnet – gelang jedoch nach erheblich intensiver Aktivierung, als es Hahn in Deutschland möglich gewesen war, erst McMillan und Abelson (1940); es erwies sich als ein β -Strahler mit 2, 3 Tagen Halbwertszeit, dessen Folgeprodukt seinerseits ein Element mit der Ordnungszahl 94 sein mußte. Die Strahlung dieser Substanz – ^{239}Pu – heute als Substanz der Plutonium-Atombombe bekannt – konnte damals noch nicht nachgewiesen werden; ihre Existenz ließ sich erst beim Vorliegen größerer Mengen Pu-Mengen durch Seaborg sicherstellen. Dafür gelang es aber McMillan nach den in Radiochemie üblichen Methoden die chemischen Eigenschaften des Np systematisch zu

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 99, 127, 345 [1950].

untersuchen, ihre bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der des Urans sicherzustellen und damit eine schon lange vorher ausgesprochene Vermutung zu stärken, daß in der Nähe des Urans im periodischen System der Elemente eine neue, den seltenen Erden vergleichbare Gruppe aufräte. Später ist es dann gelungen, noch weitere Isotope des Elementes Np sicherzustellen, unter denen sich das Isotop mit der Masse 237 durch eine sehr lange Halbwertszeit auszeichnet. Mit wägbaren Substanzmengen dieses Isotops sind die von McMillan zunächst nur mit unwägbaren Mengen festgestellten Eigenarten des Neptunioms dann noch sehr viel genauer untersucht worden. Von dem erwähnten Isotop 239 des Elementes 94 war aus allgemeineren physikalischen Erwägungen heraus zu erwarten, daß es als Atomsprengstoff höchster Brisanz verwendet werden könnte. Durch diese Erwartung ist das Interesse an der Reindarstellung und großtechnischen Verwendung dieses Elementes in hohem Maße gefördert worden. Seine chemischen Eigenschaften wurden von Seaborg zunächst am Isotop 238 – einem α -Strahler mit 50 Jahren Halbwertszeit – nach radiochemischen Methoden untersucht, dann aber der großtechnischen Fragestellung wegen zusätzlich auch noch mit wägbaren Mengen des Isotops 239, das hierzu in mühseligen, langen Bestrahlungen mit den größten amerikanischen Cyklotronanlagen erzeugt worden war. Auf Grund dieser vielfach nur mit Mikrogrammen angestellten Untersuchungen sind großtechnische Anlagen erbaut worden, in denen das inzwischen in den Piles in großer Menge (kg) anfallende Plutonium aufgearbeitet wird. Ähnlich wie beim Pu konnte Seaborg die chemischen Eigenschaften des Elementes 95 Americium und 96 Curium sicherstellen. Auch hier findet sich die Vermutung über den Gruppencharakter dieser Elemente bestätigt. Darüber hinaus konnte Seaborg Eigenarten im Zerfall der Transurane aufklären und den Radium-, Thorium- und Actinium-Reihen entsprechend auch hier längere Zerfallsreihen aufdecken.

(Als Literatur sei auf die zusammenfassende Darstellung von O. Hahn: Künstliche neue Elemente; Verlag Chemie 1948 und die von W. E. Stephens: Nuclear Fission and atomic energy, Science Press Lancaster Pa, 1948 verwiesen.)

Nobelpreis für Physik 1951. Die Auslösung von Kernprozessen durch den Beschluß stabiler Kerne mit geladenen Teilchen ist an eine ausreichende Energie dieser Teilchen gebunden. Jeder Atomkern ist von einem elektrischen Feld (Coulomb-Feld) umgeben, gegen das ein auf den Kern eindringendes Teilchen nur dann anlaufen kann, wenn es vorher genügend hoch beschleunigt worden ist. Aus diesem Grunde konnten zunächst zur Auslösung von Kernreaktionen nur die sehr energiereichen α -Teilchen verwendet werden (Rutherford), die beim radioaktiven Zerfall des Radiums und des Thoriums frei werden. Cockcroft und Walton, zwei englische Physiker, waren die ersten, die im Cavendish-Laboratorium künstlich hoch beschleunigte Teilchen herstellten; sie benutzten dazu einen Kaskadengenerator, bei dem eine hochtransformierte Wechselspannung mehrfach gleichgerichtet, mehrfach zur Aufladung einer Kondensatorkette herangezogen wird. Die so aufgeladenen Kondensatoren ergeben dann – gleichstromseitig in Serien geschaltet – eine Gleichspannung in der Größe um 1 MeV. Mit Hilfe des Kaskadengenerators konnten Cockcroft und Walton die verschiedenen Kernprozesse auffinden und systematisch untersuchen. Sie legten damit den Grundstein zu einem Forschungsgebiet, das – inzwischen umfassend erweitert – heute ganz allgemein als Kernphysik bekannt ist. Cockrofts und Waltons Pionierleistung ist nunmehr durch die Verleihung des Nobelpreises für Physik 1951 geehrt worden.

Im Zuge der weiteren Entwicklung der Kernphysik wurde es notwendig, immer energiereichere Geschoßteilchen zu verwenden. Zu ihrer künstlichen Erzeugung sind verschiedene Anordnungen bekannt geworden; unter ihnen nimmt das von McMillan entwickelte Synchrotron den vordersten Platz ein. Hier wird wie in einem Cyklotron das als Geschoß dienende Teilchen – Proton, Deutron oder α -Teilchen – nicht nur einmal, sondern viele Male hintereinander beschleunigt dadurch, daß das Teilchen, durch ein Magnetfeld zu einer Kreisbahn gezwungen, mehrfach ein elektrisches Beschleunigungsfeld durchlaufen muß. Bei konstantem Magnetfeld und konstanter Frequenz der an der Beschleunigungsstrecke anliegenden Spannung (Cyklotron) lassen sich wegen des relativistischen Anwachens der Masse des beschleunigten Teilchens nur begrenzte Energien erreichen. Diese Grenze kann durch das von McMillan angegebene Prinzip, Magnetfeld und Frequenz der Beschleunigungsspannung in passender Weise gleichzeitig zu verändern, wenigstens im Impulsbetrieb beträchtlich herausgeschoben werden. Mit dem Synchrotron ist besonders jenes physikalische Arbeitsgebiet der Kernphysik der systematischen Durchforschung zugänglich geworden, das sich mit der Struktur der Kernbestandteile und den zwischen den Kernbestandteilen wirkenden Kräfte befaßt. Die systematische künstliche Erzeugung von Mesonen und die Aufklärung verschiedener, diese Teilchen betreffender Erscheinungen darf als erste Frucht der mit dem Synchrotron durchgeführten Untersuchungen gelten. Die Leistung McMillans ist zusammen mit seinen Verdiensten um die Entdeckung des Neptunioms durch die teilweise Verleihung des Nobelpreises für Chemie 1951 gewürdigt worden.

Den Nobelpreis 1951 für Medizin und Physiologie erhielt Dr. Max Theiler, Internat. Health Division of the Rockefeller Foundation, New York. M. Theiler, 1899 als Sohn eines Schweizer Tierarztes in Südafrika geboren, ist besonders durch seine Forschungen über den Erreger des Gelben Fiebers bekannt geworden. Er erkannte, daß nicht die Mücke der Virusträger sei, sondern andere Tiere, z. B. Affen oder Ratten. Aus infizierten Tieren und schließlich über Hühnerembryonen gelang es ihm 1937, ein wirksames Vaccin zu präparieren, mit dem während des Krieges 8 Millionen Soldaten der Alliierten erfolgreich geimpft werden konnten. Das Nobelkomitee bezeichnete auch andere Arbeiten Theilers, insbesondere zur Erforschung der spinalen Kinderlähmung, als bahnbrechend.