

Das Titan-tetrachlorid wird mit geschmolzenem Magnesium in eisernen Gefäßen unter Helium von atmosphärischem Druck bei etwa 850° C reduziert. Man läßt das Chlorid einfließen oder bringt es gasförmig in den Reaktionsraum. Der erhaltene Titan-Schwamm wird durch Erhitzen auf 850–925° C im Hochvakuum aufgetrennt, wobei sich das Chlorid verflüchtigt und der Metallschwamm stark sintert.

Der Metallschwamm wird fast ausschließlich im Lichtbogenofen eingeschmolzen, wobei das Metallbad die Anode bildet, während die Kathode meist aus einer Wolfram-Spitze besteht. Es ist möglich, in reinen Graphit-Tiegel einzuschmelzen, wenn die Anwesenheit von Kohlenstoff im Metall nicht stört. In allen Fällen wird dem Schmelzen unter Edelgas der Vorzug gegeben. Blöcke von 500 Kilo Gewicht sind im Lichtbogenofen im wassergekühlten Kupfer-Rohr geschmolzen worden.

Titan übertrifft rostfreien Stahl an Korrosionsbeständigkeit (Seewasser, Mineralsäuren, Eisen- und Kupferchlorid-Lösungen, nasses Chlor). Legierungen annähernd derselben Festigkeit und Dehnung des austenitischen, rostfreien Stahles sind bekannt. Sie sind etwa 40% leichter als der Stahl und bewähren sich besonders zwischen 200 und 400° C. Die Tageserzeugung von Titan beträgt 4 t, doch wird gegen Ende 1952 die 3500 t Jahreskapazität wohl überschritten werden.

Zirkon wird hergestellt wie Titan, doch erfordert die Sublimation des Chlorides bei 331° C besondere Maßnahmen. Im Chlorid enthaltenes Oxyd sowie das enthaltene Eisen-trichlorid wird durch Sublimation unter Wasserstoff und Kondensation des Zirkonchlorids an wassergekühlten Eisenspiralrohren getrennt.

Das Metall ist auf einigen Gebieten korrosionsbeständiger als Titan. Es widersteht dem Angriff von Salz- und Salpetersäure jeder Konzentration, warm und kalt, doch wird es von 60 proz. Schwefelsäure bei 100° C angegriffen. Es eignet sich besonders für Tiegel zum alkalischen Aufschluß im Laboratorium. Tantal ist dem Zirkon in mancher Hinsicht überlegen, doch ist es teurer.

K. [VB 359]

## Chemisches Kolloquium der Humboldt-Universität Berlin

am 14. März 1952

H. FUNK, Halle: Umsetzung wasserfreier Metallhalogenide mit organischen Verbindungen.

Bei der Umsetzung wasserfreier Metallhalogenide mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen können neben Addukten in bestimmten Fällen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff auch Substitutionsverbindungen erhalten werden.

Als organische Komponenten kommen besonders wasserfreie Essigsäure, Ameisensäure, Alkohole, Phenole u. a. in Betracht.

$\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  liefern mit den Säuren dreikernige Komplexe verschiedener Zusammensetzung, die teilweise Nichtelektrolyte sind.  $\text{AlCl}_3$  liefert derartige Komplexe auch mit Methyl- und Äthylalkohol, die in diesem Fall aber durch Wasser zerstellt werden.

Die Umsetzung zwischen Phenol und Metallhalogeniden verläuft in manchen Fällen bereits bei Zimmertemperatur ganz glatt unter lebhafter Halogenwasserstoffentwicklung. Bei den gut kristallisierten Reaktionsprodukten kann man verschiedene Typen erkennen, die sich durch ihre größere oder geringere Hydrolysierbarkeit unterscheiden. In dieser Hinsicht ist die außerordentliche Beständigkeit der Wolframphenolate gegenüber Säuren und Laugen und ihre leichte Löslichkeit in indifferenten organischen Lösungsmitteln besonders erwähnenswert. F. [VB 361]

## Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

am 21. Februar 1952

O. WESTPHAL, Säckingen (Baden) und Freiburg i. Br.: Bakterienreizstoffe und ihre Wirkungsweise.

Aus gramnegativen Bakterien konnte der Vortr. mit O. Lüderitz mit Hilfe des Phenol/Wasser-Verfahrens<sup>1)</sup> die Polysaccharide lösen und durch fraktionierte Fällungsverfahren oder Elektrophorese hochreinigen. Die so erhaltenen protein- und nucleinsäure-freien Polysaccharide sind die wirksamsten Pyrogene: sie erzeugen beim Menschen schon nach intravenösen Dosen von 0,1–0,5 γ innerhalb weniger Stunden regelmäßig Fieber, typische Verschiebungen im weißen Blutbild und eine Stimulierung des Hypophysen-Nebennieren-Systems. Am Beispiel des Polysaccharids aus einem *Coli*-Keim zeigte der Vortr. den Gang der Analyse. Gemeinsam mit G. Schramm (Tübingen) wurde das Verhalten der Substanz in der Ultrazentrifuge untersucht. Hieraus

<sup>1)</sup> O. Westphal, O. Lüderitz u. F. Bister, Z. Naturforsch. 7b, 148 [1952].

wie aus Aufnahmen im Elektronenmikroskop ergab sich ein sehr hohes Teilchengewicht. Die kugelförmige Grundeinheit vom Molekulargewicht ~ 3–4 Millionen lagert sich vielfach zu perlenkettenartigen Gebilden zusammen. Auch die Polysaccharide anderer gramnegativer Keime ergaben ähnlich hohe Teilchengewichte.

Die Bausteinanalyse wurde hauptsächlich papierchromatographisch vorgenommen. Bei den orientierenden qualitativen Analysen der sauren Hydrolysate bewährte sich u. a. die Rundfilteranalyse in Sektoren<sup>2)</sup>. Die quantitative Bestimmung der Zuckerbausteine wurde in Anlehnung an die Methode von K. Wallenfels<sup>3)</sup> mit Triphenyl-tetrazoliumchlorid ausgeführt. Die Abhängigkeit der Extinktion des gebildeten Formazans (Pyridin-Extrakte) von der Menge aufgetragener Vergleichszucker ist über weite Bereiche linear. Bei dem *Coli*-Polysaccharid wurden folgende Zucker qualitativ ermittelt und quantitativ bestimmt: Rhamnose, Xylose, Glucose, Galaktose (wenig) und N-Acetyl-glucosamin, zusammen 84–89%, davon allein Rhamnose 48–51%. Der Rhamnose-Wert konnte unabhängig durch Bestimmung des C-Methyl nach Kuhn-Roth gesichert werden (50,8%). Außer diesen Bausteinen enthält die Substanz 7–8% Esterphosphat. Der bislang unaufgeklärte Rest (5–10%) scheint lipid-artiger Natur zu sein. – Bei anderen Polysacchariden (aus *Abortus equi*, *Enteritis Breslau*, *B. thymposum* u. a.) wurden im Hydrolysat papierchromatographisch schnell wandernde Zucker mit höheren Rf-Werten als jenen der Methylpentosen, z. T. in erheblicher Menge, aufgefunden; sie scheinen keine Kunstprodukte (etwa durch Epimerisierung) zu sein. Ihre Isolierung in Substanz ist im Gange.

Verschiedene Abbauverfahren, vor allem der oxydative Abbau einiger Bakterienpolysaccharide mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gestattet die Herausarbeitung hochwirksamer, dialysabler Bruchstücke, deren biologische Eigenschaften geschildert werden. Weitere chemische Abwandlungen, z. B. Acylierungen, führen zu Produkten mit selektiven Reizstoffeigenschaften, welche therapeutisch von Interesse sind.

Versuche mit W. Keiderling (Freiburg) und E. Eichenberger (Bern) zeigen, daß die Reizwirkung der Bakterienpolysaccharide auf den Organismus offenbar durch primäre Bindung an gewisse Körperzellen, vermutlich über eine Veränderung der Zellgrenzflächenspannung, zustande kommt. Durch diese Bindung werden Zellreizungen verursacht, deren Folgen man z. B. bei lokaler Reizstoff-Applikation am Tier oder Menschen beobachten kann: es kommt zu „entzündlichen Prozessen“, bei denen u. a. durch proteolytische Vorgänge körpereigene, sekundäre Reizstoffe entstehen. Diese dirigieren das weitere humorale Geschehen. Bei den sekundären Reizstoffen handelt es sich teilweise um dialysable Polypeptide, welche Vortr. aus verschiedenem Material isolierte, und die ihrerseits nach parenteraler Applikation am Tier und Menschen Fieber bzw. typische Blutbildveränderungen usw. auslösen, ähnlich den von V. Menkin<sup>4)</sup> seit Jahren bearbeiteten Entzündungsstoffen. So konnten polypeptidische Stoffe aus Exudaten und auch aus Urin dargestellt werden, welche beim Kaninchen bereits mit < 10 γ/kg intravenös optimal aktiv sind. Ihre Reindarstellung erfordert die Ausarbeitung von Trennverfahren für Polypeptide, die noch wenig bearbeitet sind. Elektrophoretische Methoden (mit B. Kickhöfen) scheinen besonders brauchbar.

Die weitere Bearbeitung primärer (bakterieller) und sekundärer (endogener) Reizstoffe hat nicht nur chemisches Interesse, sondern vor allem auch medizinisches. Für eine gezielte Therapie mit Reizstoffen scheinen sich sowohl Bakterienpolysaccharide und ihre chemischen Abwandlungsprodukte wie auch relativ niedermolekulare, reine (körpereigene) Polypeptide und Polypeptid-Derivate zu eignen.

W. [VB 364]

## GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 26. März 1952

H. THALER, München: Die Färbung von Lebensmitteln und ihr Nachweis.

Zum Färben von Lebensmitteln wurden früher Farbdrogen (Safran usw.) verwendet, dagegen sind heute überwiegend künstliche Farbstoffe im Gebrauch. Das Färben soll dem Lebensmittel ein angenehmes, die Eßlust anregendes Äußeres geben, deshalb erscheint die Forderung, die künstliche Färbung ganz zu unterlassen, zu weit zu gehen.

Die Fachkommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoff-Problems des Deutschen Forschungsrates hat in der Resolution vom April 1950 sowie der 1. Mitteilung vom 12. Febr. 1951 eine Liste von Farbstoffen aufgestellt, die nach eingehender Prüfung

<sup>2)</sup> O. Lüderitz u. O. Westphal, ebenda 7b, 136 [1952].

<sup>3)</sup> Naturwiss. 37, 491 [1950].

<sup>4)</sup> V. Menkin: Newer Concepts of Inflammation; Charles C. Thomas Publ., Springfield, Ill. 1950.

fung als physiologisch unschädlich erkannt worden sind und die zum Färben von Lebensmitteln verwendet werden dürfen. Eine 2. Liste enthält Farbstoffe, die unter Vorbehalt zugelassen sind. Ein Teil von ihnen ist inzwischen in die erste Liste übernommen worden. Diese soll als Grundlage für eine im Vorbereitung befindliche Verordnung über das Färben von Lebensmitteln dienen.

Der Analytiker wird damit in Zukunft nicht nur die künstliche Färbung, sondern auch den Farbstoff selbst, ob zugelassen oder nicht, feststellen müssen. Durch Verbindung von Säulenchromatographie mit Papierchromatographie konnte der Vortragende einen sehr empfindlichen Nachweis für Annatto und Buttergelb<sup>1)</sup> in Speisefetten sowie einen Analysengang für 13 Fettfarbstoffe ausarbeiten.

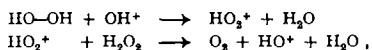
<sup>1)</sup> H. Thaler u. R. Scheler, Z. Lebensmittelunters. Forschg. 93, 220, 286 [1951].

Bei wasserlöslichen Farbstoffen hat sich besonders die Papierchromatographie bewährt. Der  $R_f$ -Wert der Farbstoffe ist charakteristisch, nimmt aber beim längeren Stehen der Lösungen, vermutlich durch Molekельvergrößerung, beträchtlich ab. Durch Trocknen des Farbfleckes auf dem Papier kann der frühere Zustand wieder hergestellt werden. Begleitstoffe wie Säuren, Alkalien, Neutralsalze usw. können den  $R_f$ -Wert stark beeinflussen. So wirken sich bei Verwendung von Pufferlösungen außer dem  $pH$  auch die darin enthaltenen Salze aus. Mit Phosphat- und Boratpuffer von gleichem  $pH$  werden verschiedene  $R_f$ -Werte erhalten. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist eine Charakterisierung der zugelassenen Farbstoffe und ihre Unterscheidung von anderen Teerfarben sehr wohl möglich. Tüpfelreaktionen und das Verhalten unter der Quarzlampe dienen zur Sicherung der Ergebnisse.

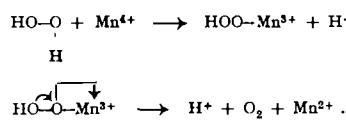
T. [VB 362]

## Rundschau

**Die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd** in mit schwerem Sauerstoff angereichertem Wasser (12% Überschuß  $^{18}O$ ) untersuchten C. A. Bunton und D. R. Llewellyn. Sie fanden, daß stets der gesamte entwickelte Sauerstoff aus dem Hydroperoxyd stammt, daß also kein Isotopenaustausch stattfindet, und kommen zu dem Schluß, daß  $\text{OH}^+$ -Ionen nicht auftreten. Die Peroxyd-Bindung wird auch nicht gelöst bei der Bildung der Sulfoxonopersäure  $\text{HO}-\text{SO}_2\text{H}$  oder bei der Zersetzung durch Perchlorsäure. Wurde die Zersetzung kinetisch verfolgt, fand man, daß das leichte Isotop bei Gegenwart von Fe-Ion, Pd oder Pt schneller abgespalten wird als etwa mit Permanganat. Das läßt auf zwei Mechanismen schließen, im ersten Falle ein Ein-Elektronen-Sprung nach



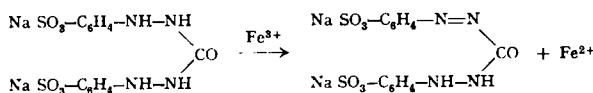
wobei das H-Atom vom  $^{18}O$  weniger fest gebunden wird als vom  $^{16}O$ ; im anderen Falle muß man sich, nach Bildung eines intermEDIären Metallperoxydes, die Übertragung zweier Elektronen vorstellen etwa nach



(Research 5, 142 [1952]). —J. (478)

**Zum Nachweis von Chlorid** (1 γ) neben der 1000fachen Menge der anderen Halogenide verwenden C. Mahr und W. Brömer die Oxydation der letzteren durch Cer(IV)-sulfat, während Chlor-Ion unangegriffen bleibt. Die Hauptmenge Jodid, Cyanid und Eisen(II)-cyanid müssen zuvor entfernt werden. Dazu fällt man zunächst als Bleisalz und verkoehlt nach dem Entbleien und Zusatz von Nitrit in saurer Lösung die beiden anderen. In Gegenwart von Chlorat fällt man die Halogenide als Silbersalze und weist Chlor im Aufschluß der Fällung nach, indem man die saure Lösung mit überschüssigem Cer(IV)-sulfat versetzt und 5 min kräftig kocht. Ag- oder Mn-Ionen dürfen nicht zugegen sein, da sie auch die Oxydation des Chlorids katalysieren. (Z. Analyt. Chem. 135, 105 [1952]). —J. (483)

**Die merkurimetrische Titration von Chlorid** gelingt J. S. Parsons und J. H. You mit dem leicht wasserlöslichen Diphenyl-carbazid-dinatrium-disulfonat (I) als Indikator. Dies wird vor der Titration zum gelben Diphenyl-carbazon-disulfonat oxydiert, das einen violetten Quecksilber-Komplex bildet, so daß der Endpunkt scharf zu erkennen ist, besonders in grünen Lösungen, wobei man Nickel-nitrat als Farbschirm verwendet.



Der reversible Farbumschlag geht von Grün über Grau nach Purpur. Die Probe, ca. 1–2 Mol, wird in 50–60 ml Wasser gelöst, das  $pH$  mit Salpetersäure genau auf 1,8–2,0 eingestellt und dazu der Indikator gegeben. Dieser besteht aus 10 ml Wasser, 0,25 ml 2 proz. Diphenyl-carbazid-disulfosäurem Natrium und 1 ml einer Mischung aus 58 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 0,51 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 0,6 ml konz. Salpetersäure in 100 ml Wasser. Die Probe wird sodann mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitrat-Lösung auf Purpurblau titriert. Der Endpunkt ist scharf und tritt einen Tropfen nach einer warnenden grauen Färbung ein. Während die Temperatur keinen

Einfluß auf die Titration hat, wird sie durch einige Kationen und Anionen gestört, nämlich Cu, Pb, Cd, Co, Phosphat und Oxalat. Die Standard-Abweichungen der Bestimmungen betragen sonst  $\pm 0,16\%$ . (Analyt. Chim. Acta 6, 217 [1952]). —J. (472)

**Die Bestimmung kleiner Mengen Wismut im Blei** ist für die Analyse technischen Bleis von Interesse. H. Bode und G. Henrich schütteln das Wismut aus 0,1 n salpetersaurer Lösung als Kupferronat mit Chloroform aus, in dem der entsprechende Blei-Komplex praktisch unlöslich ist. Aus dem Chloroform wird das Wismut mit 2 n Schwefelsäure extrahiert und als Jod-Komplex kolorimetrisch bestimmt. Die Probe, die 20 bis 250 γ Bi in 10 g Legierung enthalten kann, wird in halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst, bei Gegenwart von Antimon oder Zinn Weinsäure zugesetzt, im Scheidetrichter durch Auffüllen mit Wasser auf einen Gehalt von 10 g Metall in 25 ml und durch Abstumpfen mit Ammoniak auf  $pH$  1 eingestellt. Dann gibt man 1 ml 1 proz. wäßriger Kupferron-Lösung zu, schüttelt mit 5 ml Chloroform durch und wiederholt das noch 2 mal. Die Chloroform-Extrakte werden mit Wasser gewaschen und 2 mal mit 10 ml 2 n Schwefelsäure ausgeschüttelt. Man füllt in 25 ml Meßkolben, versetzt mit einigen Tropfen gesättigter frischer Schwefeliger Säure und 4 ml 20 proz. Kaliumjodid-Lösung, füllt auf und kolorimetriert. Das Verfahren ist bis zu einem Wismut-Gehalt von 10<sup>-6</sup>% brauchbar. (Z. Analyt. Chem. 135, 98 [1952]). —J. (476)

**Der Vanadium-Gehalt der Chromsalze** stammt aus dem Chrom-eisenstein und liegt im allgemeinen bei ca. 0,16%. Er stört besonders bei der Chrom-Gerberei durch Verfärbung des Leders und bei der Herstellung von Chrom-Farben, die dann im Farbton ungleichmäßig ausfallen. Das Vanadium läßt sich, wie T. S. Perrin, J. W. Jenkins und R. G. Banner mitteilen, als Bleivanadat entfernen und zu ca. 85% daraus gewinnen, während in der Chroniat-Lösung weniger als 0,02% zurückbleiben. Das Chromerz wird mit Alkali geröstet, der Aufschluß gelöst und mit Schwefelsäure neutralisiert, bis das Aluminiumhydroxyd ausgefallen ist. Diese neutrale Lösung wird bei 80° mit Bleisulfat-Schlamm verrührt, filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Der Niederschlag, der aus Blichromat und -Vanadat besteht, wird mit 25 proz. Schwefelsäure extrahiert. Das entstandene Bleisulfat geht in den Prozeß zurück, während die Chrom- und Vanadium-haltige Lösung mit einem Oxydationsmittel versetzt oder mit Lauge auf  $pH$  2 eingestellt wird. Bei 70° fällt dann das Vanadium gut filterbar als  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$  aus. Die Chromsäure-Lösung wird zur Neutralisation des Chromerz-Aufschlusses verwendet. Auf diese Weise arbeitet das Verfahren sehr rationell ohne nennenswerte Verluste an Blei oder Säure. (Ind. Engng. Chem. 44, 401 [1952]). —J. (480)

**Die Kolloid-Titration, ein neues Titrations-Verfahren** zwischen polymeren Ionen, wurde von H. Terayama ausgearbeitet. Die Kombination zwischen kationischen und anionischen Polyelektrolyten findet momentan und stöchiometrisch statt, auch in sehr verdünnten Lösungen. Diese, einer acidimetrischen Titration analogen Eigenschaften ermöglichen es, ein Kolloid mit einem Kolloid zu titrieren, wobei als Indikator die Erscheinung der Metachromasie dienen kann. Das ist der Farbwechsel, den ein Farbstoff erfährt, der an ein makromolekulares Ion gebunden wird, gegenüber seiner Lösungs-Farbe. Freie Poly-Ionen sind aber nach Erreichung des Endpunktes in der Probe vorhanden. Solche Farbstoffe sind z. B. Toluidinblau, Brillant-Kresylgrün, Neumethylenblau. Negative Kolloide sind die Polysaccharid-Sulfonsäuren und -Phosphorsäuren, Nucleinsäuren, Lignin, Carboxymethyl-cellu-