

Verein der Textilchemiker und Coloristen (VTCC)

vom 1.-3. Mai 1952 in Bad Neuenahr

Die sehr gut besuchte Tagung (über 500 Teilnehmer) stand unter keinem besonderen Hauptthema. Die Diskussionsleitung hatte der Präsident des VTCC Prof. Dr.-Ing. E. Elöd. Den Festvortrag hielt Ministerialdirektor Dipl.-Ing. Brandt über „Die Bedeutung der Forschung für die Wirtschaft“.

E. ELÖD, Badenweiler: *Die Mikrostruktur der Chemiefasern.*

Vortr. berichtete über eigene Arbeiten, die radiale Dichteverteilung an Cellulosefasern zu messen. In einer topochemischen Reaktion gelingt es, die Fasern von außen her ringförmig zu acetylieren. Durch geeignete Lösungsmittel lassen sich diese Ringe „abschälen“. An diesen so abgeschälten Fasern konnten zum ersten Mal radiale Unterschiede in der Dichte (Packungsdichte) gemessen werden. In Lichtbildern bewies Vortr., daß unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen die Acetylierung topochemisch verläuft. Durch hintereinander folgende Anfärbungen der mikroskopischen Querschnitte mit einem substantiven roten Farbstoff und einem blauen Acetatseiden-Farbstoff lassen sich die acetylierten (blauen) Randzonen vom nichtveresterten (roten) Kern sichtbar unterscheiden. Mit Hilfe dieser Anfärbungen kann der Verlauf der Reaktion bei verschiedenen langen Einwirkungen des Acetylierungsmittels und ebenso der Ablösevorgang des „Abschälens“ mikroskopisch verfolgt werden.

I. B. SPEAKMAN, Leeds (England): *Neue Fortschritte in der Chemie der Wolle.*

C. PINTÉ, Lyon (Frankreich): *Quellung und Quellungsanisotropie von Kunstseide.*

A. AGSTER, Reutlingen: *Über die Titan-Mattierung von Chemiefasern. I.*

Bei spinnmattierten Cellulosefasern beobachtet man oft, daß nach der ersten Wäsche Festigkeitsverluste auftreten. Offenbar ist das Mattierungsmittel TiO_2 für einen photochemischen Abbau verantwortlich. Vortr. beschrieb zwei Anschauungen für den Reaktionsmechanismus:

1) Durch einen reinen Lichteffect wird ein photolytischer Abbau eingeleitet. 2) Eine Photooxydation bedingt die Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff. Maßgebend dürfte aber die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes sein. Licht kürzerer Wellenlängen kann C—C- und C—O-Bindungen spalten, ohne daß H_2O und O_2 zugegen sind. Der Abbau hängt ausschließlich von der Zahl der aufgenommenen Lichtquanten ab. Bei Licht längerer Wellenlängen muß noch chemische Energie hinzutreten, um die Photooxydation in Gang zu bringen.

Eingelagertes TiO_2 zerstreut nicht nur das Licht diffus, sondern begünstigt katalytisch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Man hat z. B. bei Untersuchung von Titanweißlacken gefunden, daß sich an der Oberfläche der Kristalle atomarer Sauerstoff bildet.

Im Vergleich zu nachmattierten Fasern zeigen spinnmattierte erhöhte Festigkeitsverluste. Auch scheint sich von einem bestimmten Mattierungsgrad an die Lichtwirkung einzuschränken.

Vortr. berichtete über Waschversuche mit verschiedenen Waschmitteln, wobei mattierte Gewebe immer einen erhöhten Schädigungsgrad aufwiesen. Spuren von Eisen- und Kupfersalzen erweisen sich als Sauerstoff-Überträger und erhöhen damit den Schädigungsgrad vor allem im sauren Medium.

Gewebe, die dem Sonnenlicht ausgesetzt sind, sollten nach Möglichkeit nicht mattiert sein. Grobtitige Fasern und grobe Garne schränken die Lichtwirkung an mattierte Geweben weitgehend ein. Verunreinigungen, z. B. durch Fe-Salze, die leicht durch ungenügend gereinigtes Waschwasser hineinkommen können, müssen tunlichst vermieden werden. Dagegen wirkt sich der Zusatz von Cr- und Mn-Salzen, die am besten imprägniert werden, als Antikatalysatoren günstig aus. Die Fasern sollen mit Natriumphosphat neutralisiert werden, um Veredlung an saurer Ware zu vermeiden. Fe wird dabei gleichzeitig komplex gebunden. Größere TiO_2 -Kristalle üben keine so große Schädigung aus. Hier ist jedoch durch die Spindüsen eine Grenze gesetzt. Schließlich erweist sich die Beimischung von lichtbeständigen Fasern als günstig.

G. SCHWEN, Ludwigshafen: *Über die Titan-Mattierung an Chemiefasern. II.*

Vortr. untersuchte den Einfluß von Belichtung und Wäsche auf die Faserfestigkeit von mattierte und unmattierte Viscosereyon und Viscosesezsellwollgeweben. Die Belichtungen wurden streng nach den Prüfungsbedingungen für die Lichteinheit von Farbstoffen durchgeführt (geschlossener Glaskasten, Sonneneinwirkung). Die Ergebnisse entsprachen denen von A. Agster

(s. o.): Mattierte Fasern zeigten bei der Messung des Durchschnittspolymerisationsgrades einen Abfall gegenüber den unmattierte. In Bezug auf die Reißfestigkeit unterschieden sich mattierte und unmattierte Fasern bei diesen Versuchen nicht!

Die Feuchtigkeit ist von erheblichem Einfluß auf die Belichtungsergebnisse. So scheinen im Belichtungskasten extrem niedere Feuchtigkeitsbedingungen geherrscht zu haben.

Gewaschen wurde mit verschiedenen Konzentrationen an aktivem Sauerstoff, wobei sich bei hohen Konzentrationen eine kleine Verringerung der Faserfestigkeit sowohl bei mattierte als auch bei unmattierte Kunstseidenfasern nachweisen ließ. Belichtungsproben zeigten auch hier den gleichen Festigkeitsverlust. Die Imprägnation mit antikatalytisch wirkenden Stoffen konnte nicht zur Geltung kommen.

Vortr. referierte anschließend über die Lichteinheit von Farbstoffen auf Titan-mattierte Geweben. Eine Reihe substantiver Farbstoffe erleiden eine Einbuße dieser Eigenschaften um 1–2 Grad. Bei anderen wieder führt eine Belichtung in nassem Zustand zu schnellem Verschleßen im Sonnenlicht. Mattiertes Acetatreyon zeigt ebenfalls eine bedeutende Abhängigkeit von der Belichtung. Durch geeignete Antikatalysatoren kann sie jedoch eingeschränkt bzw. ganz aufgehoben werden. Perlon- und Nylonfasern zeigen bei der Anwesenheit von TiO_2 eine besondere Empfindlichkeit gegen Lichteinwirkung.

Aussprache:

E. Elöd, Badenweiler: Wichtig ist die Definition der Versuchsbedingungen. — Die Wasserreinigung für textile Arbeiten muß nach besonderen Gesichtspunkten geschehen. Schwefel-Spuren in der Viscose machen sich als Sauerstoff-Überträger unangenehm bemerkbar. Die USA verwenden Oxalsäure in Wäschereien als Komplex-Bildner. — Köster, Leverkusen: Bei Belichtung von Färbungen auf mattierte Geweben wurden vor Jahren gleiche Ergebnisse erzielt: nasse Gewebe verschossen mitunter in Minuten, während Belichtungen trockener Gewebe sich kaum auswirkten. Obwohl auch in späteren Jahren keine Titan-Mattierung mit Antikatalysatoren zur Untersuchung verwandt wurde, konnten die Versuche nicht in dem Maße bestätigt werden. Köster führt dies auf die veränderte Form des TiO_2 zurück. J. Müller, Krefeld: Mikroskopische Untersuchungen ließen an stark belichteten Stellen (Bindungsköpfe) Trübungen erkennen, die auf CO_2 -Gasbläschen zurückgeführt wurden. An diesen Stellen konnte starker Rückgang der Festigkeit gemessen werden. Werther, Leverkusen: Von den drei Modifikationen des TiO_2 ist der Rutil dem Anatas wegen seiner Lichtstabilität überlegen. — Als Gegenkatalysatoren wirken Cr-, Mn- und Co-Salze. — Eine Einwirkung beginnt meßbar erst bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 58–60 %. — Stabilisierte Anatas-Produkte führen zu genereller Besserung. Sinkt die Korngröße unter einen bestimmten Wert, resultiert erhöhte Aktivität. Der Anatas kann sehr viel kleiner gewonnen werden; er zeigt deshalb größere Wirkung. Reumuth, Ludwigshafen: Färbungen mit Neocarmin machen die Schädigungszonen um das Pigment herum sichtbar.

H. ZAHN, Heidelberg: *Feinbau und Chemie der Naturseide.*

Bei erschöpfender Einwirkung von Dinitro-difluorbenzol auf Seide beobachtet man eine Gewichtszunahme des Fibroins um 10 %. Die Tyrosinphenol-Gruppen reagieren dabei quantitativ. Von den basischen Seitenketten setzen sich sämtliche Histidin-Gruppen, aber nur etwa 80 % der Lysin-Gruppen um. Hydrolysiert man anschließend, so gelingt es, einen großen Teil des ursprünglichen Tyrosins als O-Dinitrophenyl-tyrosin-hydrochlorid zu isolieren. Andere Hydrolysenprodukte konnten bisher nicht isoliert werden. Der Einbau bifunktioneller Molekeln verbessert die Eigenschaften der Seide, wenn kein einseitiger Abbau vorliegt. Die Quellung geht zurück und damit wird der Angriff von Bakterien gestoppt. Es sinkt die Alkalilöslichkeit, die Löslichkeit in Salzsäure und in Kupfer(II)-äthylendiamin. Bilden sich dagegen keine Querbrücken, so steigt die Alkalilöslichkeit. Vortr. zeigt an Papierchromatogrammen, daß auch nitrierte Seide mit Hilfe dieser Arbeitsmethode analysiert werden kann.

Aussprache:

H. Rath, Reutlingen: Mit Kohlensuboxyd können in ähnlicher Reaktion alkoholische Gruppen der Cellulose vernetzt werden. Es entstehen Malonesterbrücken.

W. KLING, Düsseldorf: *Zur Morphologie der Baumwollfaser.*

Vortr. stellte ein neues Strukturmodell der Baumwolle auf. Die Primärwand besteht aus einer Wachs-Pektinschicht. Durch stufenweise Behandlung mit Alkalien gelingt es, Diagonalstreifen von Cellulosefibrillen freizulegen und mit Hilfe der Abdruckmethode elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen. Bei weiterer Einwirkung von Alkalien liegt ein Netzwerk von Fibrillen frei, die außen längs gestreckt, weiter innen aber quer dazu orientiert sind.

Die Sekundärwand kommt bei Anwendung von stärkerer NaOH zum Vorschein. Ihre Bauelemente sind in der Längsrichtung orientiert. Fibrillen, die bei chemischem und bakteriellem Abbau

übrig bleiben, stellen den kristallinen Anteil dar. Seine räumliche Anordnung muß offen bleiben. Elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen können durch die Abdruckmethode auch von Pflanzenfasern erhalten werden. Nach dem Anätzen mit Cuoxam sind Gruppen von Fibrillen erkennbar; schließlich bleiben Inseln von resistenten Fibrillenbündeln übrig, die nicht konzentrisch angeordnet sind. Chemische Reaktionen spielen sich in den dazwischen liegenden lockeren Stellen ab.

Aussprache:

E. Elöd, Badenweiler: Welches Bild ergibt mercerisierte Baumwolle? Vortr.: Es verwischen sich die Längsfurchen; konzentrische Schichten sind auch hier nicht zu erkennen. H. Zahn, Heidelberg: Führt bakteriologischer Abbau zu bestimmten Fibrillenlängen? Vortr.: Es sind noch keine entsprechenden Versuche gemacht worden. E. Elöd, Badenweiler: Die Bruchstücke der Faserenden sind zugespitzt. Vortr.: Diese Erscheinung steht tatsächlich im Widerspruch zu den bisherigen Anschauungen.

R. CASTY, Basel: *Von der Theorie zur Praxis des Färbens der Wolle mit sauren Chromkomplex-Farbstoffen.*

Die gebräuchlichsten Komplexe sind die wasserlöslichen 1:1-Komplexe, die 1 Atom Cr auf eine Molekel Farbstoff enthalten. Sie sind als saure Chromkomplex-Farbstoffe unter den Namen Neolan- bzw. Palatinechtfarbstoffe bekannt. Nichtionisierte basische Gruppen und salzartige Bindungen an aktivierte Amino-Gruppen bewirken die Affinität zur Faser. Die komplexe Bindung des Cr wird durch niedrige pH-Werte (im Optimum 2) gelockert. Zwischen $pH = 3$ bis 5 ist die Färbung unegal. Vortr. gab einen Berechnungsschlüssel für die Schwefelsäure-Menge im Färbebad an, wobei er berücksichtigte, daß Wolle 4 % H_2SO_4 aufnimmt und sich ein Gleichgewicht im System Wolle/ H_2SO_4 / H_2O ausbildet. Bei der Berechnung muß das Flottenverhältnis berücksichtigt werden. Das Wasser wird zweckmäßig nicht mit Calgon enthärtet, da es Cr stärker komplex zu binden vermag und dadurch der Farbstoffmolekel das Cr entzieht. pH-Messungen zur Kontrolle der Färbäder sind erforderlich. Bei zu großen Säurekonzentrationen werden die Farbsäuren frei, deren Schwerlöslichkeit später reibunechte Färbungen verursacht.

W. STARK, Höchst a. M.: *Polyvinylacetat und seine Derivate als Basis für Textilhilfsmittel.*

Vortr. zeigte die Bedeutung von Polymerisationsprodukten und Mischpolymerisaten als Textilhilfsmittel, z. B. als waschfeste Appreturen. Polyvinylalkohol ist ein geeignetes Schleichtmittel für Perlon und Nylon. Seine Viskosität kann durch Zusatz von Borsäure erhöht werden. Die Umsetzung von Polyvinylalkoholen mit Aldehyden führt zu Kunststoffen, die ähnliche Eigenschaften wie die Phenoplaste aufweisen.

Aussprache:

E. Elöd, Badenweiler: Durch Zusatz von Borsäure kommt man wahrscheinlich zu ähnlichen Verbindungen wie zwischen Glycerin und Borsäure.

J. RATH, Frankfurt a. M.: *Potentiometrische Kontrolle von Küpenbädern.*

Vortr. beschrieb die in den USA unter dem Namen „Marhen-Verfahren“ bekannte Kontrolle von Küpenbädern, die gestattet, den Hydrosulfit-Gehalt in den Bädern zu steuern. So konnten in einem Kontinuerverfahren pro 24 h 500 kg Hydrosulfit eingespart werden. Kontrolltitrationen ließen erkennen, daß dauernd nur die theoretisch notwendige Menge vorhanden war. Es läßt sich so die Gefahr der Überreduktion vermeiden.

M. RICHTER, Berlin-Dahlem: *Die Bedeutung der bedingtgleichen Farben für die coloristische Praxis.*

Farben können als gleich empfunden werden, auch wenn sie physikalisch-optisch nicht gleich sind. Man spricht von bedingtgleichen Farben, wenn sie – spektral zwar verschieden zusammengesetzt – unter verschiedenen Belichtungsbedingungen gleich erscheinen. Die wichtigste Voraussetzung für die Beurteilung von gleichen Färbungen an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten – in der coloristischen Praxis kommen diese Fälle häufig vor – ist eine an beiden Orten gleiche Lichtquelle. Da selbst das Tageslicht in seiner Zusammensetzung schwankt, ist die Betrachtung auch hier an Bedingungen geknüpft. Beim Übergang zu künstlichen Lichtquellen müssen die Bedingungen noch schärfer gefaßt werden. In der Normlichtart C ist eine international anerkannte Lichtquelle gegeben, die den gestellten Forderungen entspricht. Ferner ist bei Beurteilung von bedingtgleichen Farben wichtig, daß die Beobachter das gleiche physiologische Farbsehvermögen besitzen. Vortr. beschrieb ein Gerät, das Anomatskop, das das Farbsehvermögen messen läßt.

Aussprache:

Kirst, Offenbach: Ändert sich das Farbsehvermögen im Laufe des Lebens? Vortr.: Ja, es treten Alterserscheinungen auf, die in einer leichten Gelbfärbung der Augenlinse bestehen. G. [VB 375]

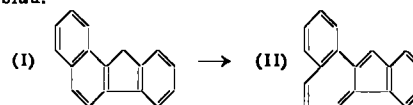
GDCh-Ortsverband Freiburg

am 21. Mai 1952

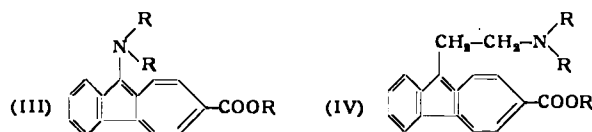
W. TREIBS, Leipzig: *Synthesen und natürliche Vorkommen einiger kondensierter, mehrcyclischer Siebenringsysteme.*

Synthesen und Eigenschaften von Derivaten des von W. Treibs und J. Klinkhammer erstmalig synthetisierten 1,2-4,5-Dibenzsuberan-Systems, sowie Versuche, Abkömmlinge des Benzsuberans durch Friessche Verschiebung von Phenyl-alkyl-glutarsäureestern und Ringschluß darzustellen, wurden beschrieben.

Die wichtigsten Aufbaumethoden und Eigenschaften von mehrkernigen Azulen wurden geschildert, darunter Synthesen von Azo-, Alkoxy-, Azaazulen und von tri- und tetracyclischen Azulen. Aus dem 1,2-Benzfluoren (I) konnte durch Buchner-Synthese das erste „vollaromatische“, überaus beständige, kristallisierte, tetracyclische 1,2-4,5-Dibenzazulen (II) dargestellt werden, dessen Absorption gegenüber der des 1,2-Benzazulens nach Rot verschoben ist. Die Absorptionsmaxima seines 7-Carb-äthoxy-Abkömmlings liegen von allen bekannten Azulen am weitesten im langwelligen Spektrum. Die Farbe dieses Derivates ist in Lösung grünblau.



Aus Fluoren konnten erstmalig zusammen mit W. Ziegenbein und R. Böhm Carbonsäureester von Aminoazulen erhalten werden, nämlich des 3-Dialkylamino-1,2-benzazulens (III) und des 3-Dialkylamino-äthyl-1,2-benzazulens (IV). Während die Amino-Gruppe direkt am Azulen-System eine stark bathochrome Wirkung ausübt, ist sie in der Seitenkette bei IV ohne farbverschiebenden Einfluß.



Die Basen bilden Salze mit organischen und anorganischen Säuren.

Halogene (Brom und Jod) sind entgegen den bisherigen Erfahrungen als Dehydrierungsmittel für Hydroazulene wohl geeignet, ohne daß Umlagerungen eintreten. Sie gestatten die Überführungen auch solcher Azulen-Bildner in Azulene, die mit den bisherigen Dehydrierungsmitteln nicht gelangen, wie z. B. von Patchoulen und von Germacrol in Guajazulen und von Heptindol in 3-Aza-1,2-Benzazulen.

Auch das bicyclische Caryophyllen und sein Oxydo-Derivat konnten mittels Jod zu Guajazulen dehydriert werden, ein Übergang, der mit den vorgeschlagenen Formeln nicht zu vereinbaren ist.

Die Konstitutionsaufklärung einiger natürlicher Azulen-Bildner, besonders des Aromadendrens, Kessylalkohols, Germacrols und Patchoulialkohols wurde beschrieben. I. [VB 369]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 15. Mai 1952

F. PATAT, Basel: *Makromolekulare Voraussetzungen des biologischen Wachstums.*

Der Vortrag beschränkt sich auf die energetische Seite des Problems. Es wird gezeigt, daß aus dem Energieinhalt sowie aus der Aufnahme und Abgabe von Energie nach der Quanten-Theorie einerseits die Stabilität, andererseits die Temperaturempfindlichkeit der biologischen Elementareinheiten (Viren, Gene) verstanden werden können. Die gleichen energetischen Gründe ergeben auch die Voraussetzungen für Reaktionsmöglichkeiten, wie sie normale Molekeln mittleren Molekulargewichts nicht besitzen. Unter Hinzuziehung der Tatsache, daß sich biologische Elementareinheiten nur auf lebendem Substrat ernähren, wird als Arbeitshypothese ein möglicher Ablauf des biologischen Wachstums skizziert, der im Prinzip der experimentellen Prüfung zugänglich ist.

Abschließend wird die besondere Tragfähigkeit der Planckschen Quanten-Theorie für alle biologischen Probleme herausgestellt und betont, daß das bis jetzt vorliegende spärliche experimentelle Material keinerlei zwingenden Hinweis auf neue Naturgesetze gibt.

P. [VB 376]

Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

am 28. März 1952

A. RIECHE, Wolfen: Die organischen Peroxyde und ihre Bedeutung für die Autoxydationsvorgänge.

Nach einem Rückblick auf die vor fast 25 Jahren vom Vortr. begonnenen Arbeiten über Peroxyde und Ozonide wird der heutige Stand der Forschung erörtert. Bemerkenswert ist u. a., daß die 1931 und später veröffentlichten Ergebnisse des Vortr. über die Konstitution und Spaltung der Ozonide, auch die Möglichkeit der Synthese von Isozoniden aus Peroxyden inzwischen im wesentlichen bestätigt worden sind. Danach sind „Ozonide“ noch nicht gefaßte, labile Zwischenformen, die über eine Art Diradikalbildung zur Sprengung der C-C-Bindung führen, wobei die Bruchstücke sich zum Isozonid als erster, faßbarer Zwischenstufe der Ozonisierung umlagern können.

Nach Versuchen von Criegee braucht die Stabilisierung nicht immer über Isozonide zu verlaufen, sondern kann gleich zu den bekannten Bruchstücken der Ozon-Spaltung führen.

Der heutige Stand der Kenntnis des Ablaufs der Oxydations-

vorgänge wird an Beispielen besprochen und gezeigt, daß sie meist dem Schema folgen:

- 1) Bildung einer sehr labilen Anlagerungsverbindung von O_2 .
- 2) Addition von Wasserstoff und organischen Resten an O_2 („Zwischenschieben“ des O_2 zwischen eine aktivierte CH-Bindung). Hierbei tritt intermediär Bildung von Alkylhydroperoxyden ein.
- 3) Sekundäre Umwandlung der Peroxyde, häufig unter Sprengung einer C-C-Bindung.

Die Autoxydationen unterliegen fast alle einem Radikal-Kettenmechanismus. Das für die Paraffin-Oxydation seinerzeit gegebene Schema gilt nur in seinem ersten Teil (Alkylhydroperoxyd-Bildung). Auf Grund neuer Untersuchungen, insbes. von Langbeek, mündet die Paraffin-Oxydation in ihrem weiteren Verlauf in den schon früher erörterten Mechanismus der Keton-Oxydation.

Schließlich wird, unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Schumacher, ein mit H. Stetter bearbeitetes Verfahren zur Herstellung von Dichlor-acetylchlorid aus Trichloräthylen und Chlor-acetylchlorid aus asymmetrischem Dichloräthylen mittels induzierter Photooxydation ($Cl_2 + O_2$) in flüssiger Phase besprochen.

R. [VB 380]

Rundschau

Bei der thermischen Zersetzung von Chromtrioxyd entsteht als Endprodukt Cr_2O_3 . Als Zwischenstufen isolierten R. S. Schwarz, I. Fankuchen und R. Ward die Suboxyde Cr_3O_8 , Cr_2O_5 und CrO_2 . Diese Verbindungen können recht rein erhalten werden, wenn man Sauerstoff-Druck und Temperatur variiert:

Temperatur	O_2 -Druck	Zeit	Produkt
322°	15 Atü	120 min	Cr_3O_8
545°	60 Atü	10 min	Cr_2O_5
545°	270 Atü	120 min	CrO_2 (+ Spuren Cr_3O_8)

Cr_3O_8 ist in Wasser leicht löslich und zerfällt darin in CrO_4^{2-} - und Cr^{3+} -Ionen; CrO_2 hat Rutil-Struktur. Oxyd-Phasen mit veränderlicher Zusammensetzung und gleitendem Sauerstoff-Gehalt konnten nicht gefunden werden. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1670 [1952]). —J. (490)

Chromsalze des Typs $M_2Cr_2O_7$ mit sämtlichen Alkalimetallen (M) stellen L. Suchow, I. Fankuchen und R. Ward dar durch 2 h Schmelzen von Mischungen der entspr. Dichromate mit Chromtrioxyd bei 350°. Das Reaktionsprodukt, das durch Auslaugen vom überschüssigen Dichromat befreit wird, stellt schwarze, glänzende, in Wasser und Königswasser unlösliche Kristalle dar, deren Einzelzelle der Zusammensetzung $M_2Cr_6O_{18}$ entspricht. Während die durchschnittliche Oxydationsstufe des Chroms + 5 ist, zeigen die Röntgenstruktur-Untersuchungen, daß 2 der Chrom-Atome in der Elementarzelle sich von den anderen 6 unterscheiden, so daß eine Formulierung als Kalium-Chrom(III)-orthochromat ($K_2Cr_2(CrO_4)_4$) oder Kalium-chromyl-dichromat ($K(CrO_3)_3(Cr_2O_7)_2$) mit 3- und 6wertigem Chrom anzunehmen ist, wofür auch die Farbe und der metallische Charakter der Verbindungen spricht. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1678 [1952]). —J. (489)

Chlortrifluorid als Fluorierungsmittel schlagen E. G. Rochow und Ira Kukin vor. ClF_3 , Kp 11,3°, ist in Bomben im Handel erhältlich und kann an Stelle von Fluor bei der Fluorierung von Metallchloriden und Kohlenwasserstoffen verwendet werden: Trockenes Cobalt(II)-chlorid wird in einem Monel-Metall-Rohr auf 250° erhitzt und Chlortrifluorid darübergeleitet, bis alles in Cobalt(III)-fluorid umgesetzt ist, d. h. bis kein Chlor mehr entweicht. Wird nun über das Cobalt(III)-fluorid ein Kohlenwasserstoff geleitet, entsteht der entspr. Fluor-Kohlenwasserstoff unter Reduktion des CoF_3 zu CoF_2 . Dies kann dann wieder mit Chlortrifluorid oxydiert werden, was binnen 5 min geschehen ist, und der Prozeß halbkontinuierlich fortgeführt werden. Die kontinuierliche Fluorierung durch Überleiten eines Gemisches von Kohlenwasserstoff und Chlortrifluorid über den erhitzten Cobalt(III)-fluorid-Katalysator gelang nicht und ergab nur teerige Produkte. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1615 [1952]). —J. (497)

Über die Stannometrie und ihre Anwendungen berichten Z. G. Szabó und E. Sugár. Reduktionen mit Zinn(II)-chlorid verlaufen vollständig einheitlich, so daß dadurch zahlreiche Substanzen mit höherem Redox-Potential als + 0,3 V quantitativ bestimmt werden können. Als Maßflüssigkeit dient salzsaure 0,1 n-Zinn(II)-

chlorid-Lösung, die in einem Vorrats-Gefäß, das mit einem automatisch wirkenden CO_2 -Entwickler verbunden ist, monatelang ohne nennenswerte Titeränderung haltbar ist. Das Verfahren wurde ausgearbeitet für die Bestimmung von Eisen (Indikator Rhodanid/Phosphomolybdat; Genauigkeit $\pm 0,2\%$), Chromat, Vanadat (Diphenylamin; $\pm 0,3\%$), Jodid, Jodat (Stärke; $\pm 0,4\%$), Bromat (Brom-Ausscheidung; $\pm 0,3\%$) und Eisen(III)-cyanid (ohne Indikator; $\pm 0,3\%$). Die Methode ist außerordentlich bequem und wird nur von wenigen Ionen gestört. (Anal. Chim. Acta 6, 293 [1952]). —J. (495)

Dreiwertiges Mangan als oxydimetrisches Reagens untersuchten R. Belcher und T. S. West. Ein stabiles Mangan(III)-Salz ist das Phosphat; die Mn^{3+} -Ionen werden durch Pyrophosphat-Zusatz zwischen pH 4,6 und 6 so weit beständig, daß der Titer nach sechs Wochen noch unverändert ist. $Mn(III)$ -Salze sind tiefrot und können ohne Indikator zur Titration von Eisen(II)-salzen, Vanadium, Nitrit und Arsenit verwendet werden. Das Redoxpotential beträgt + 1,22 V. In stark salzsauren Lösungen läßt sich $Fe(II)$ -Salz mit Diphenylamin-sulfosaurem Barium als Indikator volumetrisch mit großer Genauigkeit bestimmen. Die Titration verläuft stets glatter als mit Permanganat, das in Gegenwart von Salzsäure bekanntlich zu hohe Werte gibt. (Anal. Chim. Acta 6, 392 [1952]). —J. (496)

Eine Lösung von Methyl-diäthylamin in Xylol extrahiert Niob aus Tantal aus stark salzsaure Lösung quantitativ, wie G. W. Leddicotte und F. L. Moore berichten. Aus der organischen Phase wird es dann mit verd. Mineralsäuren ausgeschüttelt. Methyl-diäthylamin, ein wasserunlösliches tertiäres Amin, bildet in Wasser ebenfalls unlösliche, wohl aber in organischen Solventien lösliche Metallverbindungen. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1618 [1952]). —J. (494)

Eine Bestimmungsmethode für Beryllium in biologischem Material, die wegen der Toxizität des Berylliums von Interesse ist, wird von T. Y. Toribara und P. S. Chen jr. angegeben. Es wurde mit dem radioaktiven 9Be teilweise trägerfrei, teils mit 1–20 µg Träger-Beryllium, gearbeitet. Organe, Urin und Knochen werden trocken oder naß verascht, wobei in beiden Fällen im Gegensatz zu früheren Beobachtungen (J. Cholak u. D. M. Hubbard, Analyt. Chemistry 20, 73 [1948]) keine Verluste an Be beobachtet wurden. Nach Zentrifugieren der stark sauren Aufschlußlösung zur Abtrennung der Masse des $CaSO_4$ werden Fe^{3+} usw. durch Elektrolyse an einer Hg-Kathode abgeschieden, der pH des Elektrolyten auf 4–5 gebracht und das Be mit Acetylaceton und Benzol extrahiert. Durch Rückschütteln mit 5 n HCl wird das Acetylacetonat des Be zersetzt. Be befindet sich jetzt in der salzsauren Lösung und wird nach Zerstören von Resten organischer Substanz mit Hilfe von Morin bestimmt. Hierbei stört Al, das das Be begleitet, nicht. (Analyt. Chemistry 24, 539 [1952]). —Bd. (531)

Eine schnelle potentiometrische Bestimmung von Chlor-Ionen in niedrigen Konzentrationen wird von W. J. Blaedel, W. B. Lewis und J. W. Thomas beschrieben. Die Methode gestattet noch 0,7 µg Cl^- /10 ml zu erkennen, wobei die Lösung etwa 1 m an H_2SO_4 oder Na_2SO_4 sein darf. Der relative Fehler der Bestim-