

**H. JEBSEN-MARWEDEL**, Gelsenkirchen: *Störungen der Glasschmelze durch Eisen-haltige Einschlüsse von Fremdkörpern in feuerfestem Material.*

Ein gefürchteter Fehler bei der Glasherstellung ist die Blasenbildung. Die Ursachen liegen meistens Tage vor dem Sichtbarwerden des Schadens. Die Bekämpfung bzw. Verhütung dieser Fehler ist eine Hauptaufgabe der Glasindustrie.

Die Ursache der Blasenbildung ist in Mineralbestandteilen zu suchen; die in unerwünschter Weise mit der Schmelze reagieren. Solche Substanzen sind z. B. Siliciumcarbid, Pyrit oder metallisches Eisen. Vortr. zeigte Versuche mit Ton, in den kleine Eisen- oder Pyrit-Körner eingelagert waren. Während des Brennens verwandeln sich die Fremdkörper in oxydisches Eisen und reagieren als solches mit dem Ton unter Blasenbildung. Die Blasenstellen bedeuten immer eine lokale Schwächung des Materials. Um sie zu vermeiden, müssen besonders die Aufbereitungsanlagen und die maschinellen Einrichtungen überwacht werden. An anschaulichen Lichtbildern unterstrich Vortr. seinen Wunsch an die feuerfeste Industrie, die Glasindustrie in Zukunft vor solchen Schäden zu bewahren und nach Möglichkeit solches Steinmaterial zu liefern, das frei von schädlichen Bestandteilen ist.

**C. KRÖGER**, Clausthal: *Gemenge-Reaktionen und Glasschmelze.*

Die physikalischen und chemischen Grundlagen, die beim Erschmelzen der Gläser zu berücksichtigen sind, lassen sich nur an silicatischen Zustandsdiagrammen verfolgen. Wenn die Diagramme auch nur Gleichgewichtsverhältnisse angeben, die man bei den praktischen Versuchen meistens nicht erreicht, so können doch aus Reaktionsgeschwindigkeit und Diagramm Rückschlüsse auf Umfang, Richtung und Stabilitätsgebiet gezogen werden. Aufklärung über das System Alkalioxyd-Kalk-Kiesel säure brachten Arbeiten in den USA. Zustandsdiagramme werden vor allem im Ausland erforscht.

Da bei der Glasherstellung Soda und Natriumsulfat verwendet werden, sind auch die entsprechenden Systeme zu betrachten:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ . Die dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten wurden an Hand von p-t-Diagrammen besprochen. Ebenfalls wurden die Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, erläutert:  $\text{CO}_2$ -Druck, Mischungsverhältnis, Korngröße, Temperatur, Bildung von Eutektikas, Wirkung des Wasserdampfes und Wirkung der Beimengungen. Die Apparaturen, mit denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, wurden im Lichtbild gezeigt.

H. S. [VB 383]

## Rundschau

**Neue Koordinationsverbindungen des einwertigen Kupfers mit tertärem Arsin** erhielt R. S. Nyholm. Methyl-diphenylarsin bildet je nach den Reaktionsbedingungen mit Kupfer(I)-salzen 4 Typen von Koordinationsverbindungen mit 1,2,3 und 4 Molekülen des tert. Arsins je Moleköl Kupfer(I)-Verbindung: Typ I,  $\text{CuX}, \text{AsR}_3$ , der tetramer vorliegt, und Typ II der empirischen Zusammensetzung  $\text{CuX}, 2\text{AsR}_3$ , dem im festen Zustand wahrscheinlich die Struktur  $[\text{Cu}(\text{AsR}_3)_4][\text{CuX}_2]$  zukommt, sind bereits bekannt. Der neue Typ III,  $\text{CuX}, 3\text{AsR}_3$ , umfaßt Verbindungen, die Nichtelektrolyten darstellen und in Lösung dissoziieren ( $\text{CuCl}, 3 \text{As} \cdot \text{CH}_3[\text{C}_6\text{H}_5]_2$ , Fp 117°;  $\text{CuJ}, 3\text{As} \cdot \text{CH}_3[\text{C}_6\text{H}_5]_2$ , Fp 128°). Die neuen Verbindungen vom Typ IV,  $\text{CuX}, 4\text{AsR}_3$  ( $\text{X} = \text{J}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3$ ; z. B.  $\text{CuClO}_4, 4\text{AsCH}_3[\text{C}_6\text{H}_5]_2$ , Fp 187°), sind Salze. Das Perchlorat ist in nitrobenzolischer Lösung ein guter Leiter, das Nitrat eine in Wasser schwerlösliche, dagegen in verschiedenen organischen Solventien gut lösliche Substanz. Alle Verbindungen sind an der Luft stabil und stellen in Lösung starke Reduktionsmittel dar. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 1257). —Ma. (528)

**Die chromatographische Trennung von Niob und Tantal an Cellulose** beschreiben F. H. Burstall, P. Swain, A. F. Williams und G. A. Wood. Nach Überführung der Metalle in die Fluoride, Adsorption an Cellulosebrei wird zunächst Ta mit Methyläthyl-keton, das mit Wasser gesättigt ist, extrahiert und anschließend Nb mit dem gleichen Lösungsmittel, dem 7,5%  $\text{H}_2\text{F}_2$  (wässrige 40 proz. Lösung) zugesetzt sind. Solange die Ta-Menge die des Nb nicht überschreitet, gelingt eine scharfe und quantitative Trennung. Die Methode eignet sich zur Abtrennung der Seltenen Erden aus ihren Mischungen mit anderen Metall-Ionen und zur Bestimmung von Nb und Ta in Mineralien und Legierungen. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 1497). —Ma. (529)

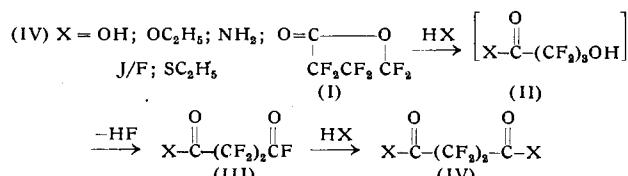
**Zur Fällung und maßanalytischen Bestimmung des Phosphats** neben störenden Fremdionen verwenden F. Huditz und H. Flaschka die komplexbildende Äthyldiamin-tetraessigsäure (Komplexon II), die fast alle Metalle, mit Ausnahme der typischen Anionenbildner, sowie  $\text{Be}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  maskiert. Die Bindung des Magnesiums ist nur gering, dagegen wird das hauptsächlich störende Calcium sehr fest komplexbunden. Phosphat wird in der Komplexon-Lösung durch Magnesium als Doppelsalz gefällt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, gelöst und das Magnesium bei  $\text{pH} 8-10$  gegen Eriochromschwarz T mit Komplexon direkt titriert. Bei höheren Konzentrationen, bei denen beim Alkalisieren wieder Magnesium-ammoniumphosphat ausfällt, würde, setzt man der sauren Auflösung der Phosphatfällung eine gemessene Menge 0,1 m Komplexon-Lösung zu, macht alkalisch und titriert den Überschuß mit 0,1 n  $\text{MgCl}_2$ -Lösung zum Umschlag blau-weinrot. Die Komplexon-Maskierung kann ohne weiteres mit der durch Citronensäure zur Bindung von Eisen, Aluminium und Titan kombiniert werden; Beryllium wird durch Sulfosalicylsäure entfernt. Die Analysenfehler liegen in der zweiten Dezimalen. (Z. analyt. Chem. 135, 333 [1952]). —J. (538)

**Die Darstellung isomerer Silico-molybdänsäuren** beschreibt J. D. H. Strickland. Die  $\alpha$ -Heteropolysäure erhält man durch Lösen von 24,5 g Molybdäntrioxyd in 20 proz. NaOH zur Neutralität. Dann gibt man 75 ml konz. HCl zu, verdünnt auf 250 ml und fügt

eine Lösung von 3,2 g krist. Natriumsilicat in 50 ml Wasser unter starkem Rühren hinzu. Nach 15 min schüttelt man in kleinen Portionen mit Äther aus, versetzt den Äther-Komplex mit  $1/5$  seines Volumens Wasser und dampft vorsichtig den Äther ab. Die Lösung wird im Exsikkator zur Trockne gebracht. Falls sie sich bei der Darstellung grün färbt, wird sie durch etwas Bromwasser wieder oxydiert. Die  $\alpha$ -Silico-molybdänsäure hat ein Absorptionsmaximum bei 305  $\mu\text{m}$ . Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid entstehen zwei blaue Verbindungen, in denen das Si:Mo-Verhältnis wie in der ursprünglichen Säure 1:12 ist. Potentiometrisch wurde gezeigt, daß im einen Fall 4 Elektronen zur Silico-molybdänsäure Säure ( $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ) aufgenommen werden, im anderen 5 Elektronen, dabei entsteht die  $\alpha$ -Untersilico-molybdäne Säure. Wird eine Molybdat-Lösung in Gegenwart von zwei Äquivalenten Säure mit einer Lösung von Kiesel säure umgesetzt, entsteht nicht die  $\alpha$ -Säure, sondern ihr Isomeres, die  $\beta$ -Silico-molybdänsäure, die im Sichtbaren wesentlich stärker, im UV schwächer absorbiert. Es wird angenommen, daß der Unterschied in einer Isomeren des Anions liegt, das sich spontan in das der  $\alpha$ -Säure umwandelt. Bei der Reduktion entsteht nur die  $\beta$ -Silico-molybdäne Säure. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 862; 868 [1952]). —J. (549)

**Eine Methode zur Darstellung von grauem Zinn** geben E. S. Hedges und J. Y. Higgs an. Im Prinzip wird hierbei reines, 99,99 proz. Metall kalt verformt und unterhalb der  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlungstemperatur (13,2°) der Rekristallisation überlassen. Z. B. setzt man einen von Trockeneis umgebenen Sn-Zylinder (ca. 6 mm Durchmesser und Höhe) einem Druck von 4 t aus und bewahrt ihn anschließend in einem mit festem  $\text{CO}_2$  gekühlten Gefäß auf, wobei innerhalb 12–24 h praktisch vollständige Umwandlung in die graue Modifikation eintritt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit der Reinheit des Zinns zu. (Nature [London] 169, 621 [1952]). —Ma. (553)

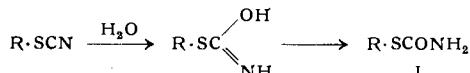
**Perfluor-butylacton (I)** entsteht bei der thermischen Zersetzung des Silber-hexafluoroglutats bei 120° unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in etwa 50% Ausbeute. Es ist eine wasserklare Flüssigkeit, Kp 18°, Fp -59°,  $d_{4}^{22.2} 1,6889$ . Dieser neue sehr reaktionsfähige Lacton-Typ reagiert, wie M. Hauptschein, Ch. S. Stokes und A. V. Grosse mitteilen, mit Wasser, Alkohol, Ammoniak, Jodwasserstoff und Äthylmercaptan zu Perfluorbernsteinsäure, bzw. ihrem Äthylester, Amid, gemischem Fluorid-Jodid und dibasischem Thiol nach folgender allgemeiner Formel



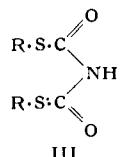
Die Verbindung Diäthyl-dithio-tetrafluoro-bernsteinsäure (IV) Kp 108°, Fp 10°,  $n_D^{19} 1,4519$  ist der erste Thiolester einer fluorierten zweibasischen Säure. Die thermische Spaltung des Silbersalzes der Perfluor-adipinsäure gibt nicht das Valerolacton, sondern ganz normal das entsprechende Dijodid, Kp 150°. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1947 [1952]). —J. (539)

**Die Aktinometrie von geringen Licht-Intensitäten mit Malachitgrün-Leukocyanid**, die *Harris, Kaminsky und Simard* (J. Amer. Chem. Soc. 57, 1151, 1154 [1935]) eingeführt hatten, wird von *J. G. Calvert* und *H. J. L. Rechen* für die genaueste Methode zur Messung des UV-Lichtes bei Intensitäten unter  $10^{13}$  Quanten/sec gehalten. Das Malachitgrün-Leukocyanid stellt man aus einer 1 proz. Malachitgrün-oxalat-Lösung her, die mit KCN gefällt wird. Die Fällung wird filtriert, in HCl gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Die ausgefallene Base kristallisiert man bei Rotlicht mehrmals aus Aceton um. Fp 176/77°. Die Aktinometer-Flüssigkeit ist eine Lösung der Substanz in angesäuertem Alkohol. Die Farbstärke folgt dem *Beerschen Gesetz*. Bei hohen Intensitäten ist das Aktinometer wegen der starken Eigenabsorption des entstehenden Farbstoffes nicht brauchbar. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 2101 [1952]). —J. (548)

**Thiocarbamate (I) aus Rhodaniden (II)** erhält man nach *R. Riemschneider, F. Wojahn und G. Orlick* in guter Ausbeute durch Einwirkung von 95 proz. Schwefelsäure auf II und anschließende Hydrolyse der Reaktionsprodukte. Diese Methode ist meist



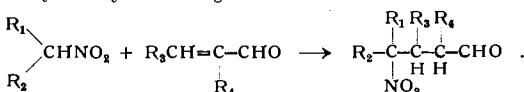
den älteren überlegen. Die Grenzen der Anwendbarkeit der Reaktion wurden ermittelt. Durch Einwirkung von  $P_2O_5$  auf I-Verbindungen gelangt man in einer Stufe zu III, dessen Konsti-



tution durch Spaltung mittels alkohol.  $NH_3$  in Biuret und  $R \cdot SH$  sichergestellt wurde (Pharmazie 4, 460 [1949]; J. Amer. chem. Soc. 73, 5907 [1951]; VI Congresso Nazionale di Chimica — XXIII Congrès de Chimie Industrielle in Mailand 17. Sept. 1950).

[Rd 578]

**Die Reaktion von  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Aldehyden mit prim. und sek. Nitroparaffinen** wurde von *D. T. Warner und O. A. Moe* untersucht. In Gegenwart basischer Katalysatoren entstehen  $\alpha$ -Nitro-butyraldehyde der allgemeinen Formel



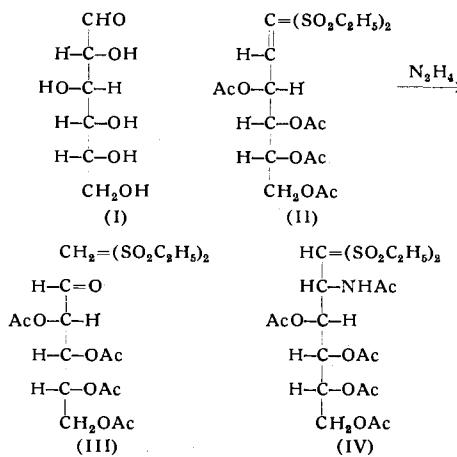
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Kp	mm °C	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	Ausb.	Dinitro-phenylhydrazone Fp °C
(1)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	0,1	58—60	1,4443	33%	133/34
(2)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	0,5	60—66	1,4444	20%	137
(3)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	0,1	58—60	1,4513	34%	110/11
(4)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	0,25	52—53	1,4413	30%	101/02
(5)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	0,2	50—51	1,4390	31%	107/18
(6)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	0,23	60—75	1,4501	15%	125/26
									120/21

$\gamma$ -Nitrocapro-aldehyd (4) wurde zum entspr. 4-Amino-1-hexanol reduziert. Da diese Verbindung sich nicht mit Perjodat oxydieren ließ, konnten benachbarte Oxy- und Amino-Gruppen ausgeschlossen und damit die Struktur bewiesen werden. Erhärte wurde sie dadurch, daß bei der energetischen Reduktion unter den Reaktionsprodukten  $\alpha$ -Äthyl-pyrrolidin gefunden wurde. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1064 [1952]). —J. (550)

**Die Synthese des Trimethylhydrochinons, eines Bausteins des  $\alpha$ -Tocopherols**, verbesserten *A. Pongratz und K. L. Zirm* indem sie die Stellung 5 in der Pseudocumol-Moleköl durch die Sulfo-Gruppe besetzt halten; es folgt Nitrierung im sulfonierten Milieu (konz. Schwefelsäure) zu 3,6-Dinitro-pseudocumol-5-sulfosäure, die bei energetischer Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter gleichzeitiger Eliminierung der Sulfogruppe 3,6-Pseudocumylon liefert, das in bekannter Weise über Pseudocumonin in Trimethylhydrochinon verwandelt werden kann. (Österr. P. A. Nr. A 5324/12 e<sup>2</sup> V. 22. 10. 1951; Monatsh. Chem. 83, 13—17 [1952]). —P. (530)

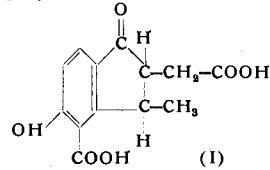
**Eine neue Methode des Zucker-Abbaus über die Zucker-disulfone** teilen *D. L. McDonald und H. O. L. Fischer* mit. Durch Oxydation der Zucker-diäthyl-mercaptopal-pentaacetate mit Perphthalsäure in Äther erhält man z. B. aus der D-Glucose (I) das D-Arabo-3,4,5,6-

tetraacetoxy-1,1-bis-(äthansulfonyl)-hexan-1 (II). Wird dieses mit Hydrazin-hydrat in Methanol-Lösung behandelt und das Hydrazon mit Benzaldehyd gespalten, entsteht aus dem ungesättigten Disulfon glatt in ca. 90 proz. Ausbeute der nächst niedrigere Zucker, die D-Arabinose (III). Analog entsteht aus D-Galactose die D-Lyxose. Die entsprechenden Ausbeuten nach dem Verfahren von *Ruff* sind 45 %, beim *Wohlschen Abbau* 65 %. Durch Addition von Ammoniak an die Doppelbindung der Disulfone erhält man ein Disulfon-Derivat der Glucosamin-Serie (IV).



(J. Amer. Chem. Soc. 74, 2087 [1952]). —J. (547)

**Terracinsäure durch alkalischen Abbau von Terramycin**, dem Antibioticum aus *Streptomyces rimosus*, bildet sich neben molaren Mengen Ammoniak und Dimethylamin als Stickstoff-freie Säure. Die optisch inaktive Terracinsäure, die von *R. Pasternack* und Mitarbeitern als 4-Carboxy-5-oxy-3-methyl-indanon-2-essigsäure (I),  $C_{12}H_{12}O_6$ , Fp 233/34°, identifiziert wurde, geht beim Erhitzen in Wasser unter  $CO_2$ -Abspaltung in Decarboxy-terracinsäure,  $C_{11}H_{12}O_4$ , Fp 169/70°, über. Weiter entstehen 7-Oxy-3-methyl-phthalid, ein Phenol  $C_{12}H_{10}O_3$  und eine aliphatische Carbonsäure. Bei der Alkalischmelze erhält man Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure und Bernsteinäsure. Für die Strukturermittlung der Terracinsäure waren besonders vergleichende UV- und IR-Messungen ausschlußreich. Das UV-Spektrum des 5-Oxyindanons ist praktisch identisch mit dem der Decarboxy-terracinsäure  $E_{280} \text{ m}\mu 4,143$ ;  $E_{270} \text{ m}\mu 4,142$ ;  $E_{262} \text{ m}\mu 4,078$ .



(J. Amer. Chem. Soc. 74, 1926; 1928 [1952]). —J. (543)

**Uridin-5'-phosphorsäure-Derivate** — ein neuer Typus von Nukleotiden. Nachdem *Caputto, Leloir* und Mitarb.<sup>1)</sup> das die Umlagerung von Galactose-1-phosphorsäure zu Glucose-1-phosphorsäure katalysierende Coferment als Uridinpyrophosphorsäure-glucose indentifizieren konnten, gelang *Park* die Isolierung ähnlicher Substanzen aus *Staphylococcus aureus*, in dem sie sich unter der Einwirkung von Penicillin anhäufen. Sie konnten durch Extraktion mit Trichloressigsäure, Fraktionierung mit Alkohol und Reinigung mit Amberlit angereichert und durch Verteilungschromatographie zwischen wäßrigem Phenol und Phosphat-Puffer in 3 Komponenten zerlegt werden. Ihre Konstitution ist dadurch bemerkenswert, daß sie (in Acetal-artiger Bindung über das Pyrophosphat) einen acetylierten Aminozucker enthalten, der wahrscheinlich noch eine Carboxyl-Gruppe trägt. Während diese bei der ersten Komponente frei ist, dient sie in den beiden anderen zur Verknüpfung mit Aminosäuren. Die 2. Komponente enthält L-Alanin, die 3. ein Peptid, das auffälligerweise teilweise aus „unnatürlichen“ Aminosäuren, nämlich L-Lysin, D-Glutaminsäure und 3 D,L-Alanin-Resten zusammengesetzt ist. Da die Anwesenheit von Penicillin schon in 30—45 min zu einer 50fachen Anreicherung der neuen Nukleotide führt, muß ihre Umwandlung unter normalen Bedingungen sehr rasch vonstatten gehen. Ihre Bedeutung dürfte weniger im Aufbau der Nukleinsäuren liegen, sondern — analog zur Co-Galakt-Waldenase<sup>1)</sup> — Reaktionen am Aminozucker-Rest betreffen. (J. biol. Chemistry 194, 877, 855, 897 [1952]). —Mö. (561)

<sup>1)</sup> S. diese Ztschr. 62, 488 [1950].