

H.-R. PRESCH, München: Zur Anwendung von Radio-Isotopen in der balneologischen Forschung.

Der Gehalt vieler Mineralquellen an Elementen, die in kleinen Mengen spezifisch wirksam sind, zeigt deren Bedeutung für die Balneologie. Aus dem Jod-Schwefelbad Wiessee wird über die Wirkung von Trink- und Bädokuren mittels des Radiojod-Speicherungstestes an Kurpatienten berichtet. In Badeversuchen wurde die Resorption von Radio-Jod zu messen versucht. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß neben dem Jod vor allem dem Schwefel und dem Eisen eine große Bedeutung zukommt.

K.-E. QUENTIN, München: Die Bedeutung der Schwefelbindungsformen für die Balneotherapie mit Schwefelwässern.

Untersuchungen über die Art des Vorkommens von Schwefel in Schwefelwässern ergaben, daß ein Gemisch verschiedener Schwefel-haltiger Verbindungen vorliegen kann. Redox-Vorgänge bedingen eine Umlagerung der einzelnen Verbindungen ineinander. Ferner ist mit dem Vorkommen von Schwefelwasserstoff, elementarem Schwefel, Thiosulfat, Polysulfiden, Polythionsäuren, Sulfid und Sulfat zu rechnen, woraus sich eine Verschiedenheit in der Wirkung der Schwefelwässer ergeben kann. Außerdem sind bei der Erklärung der Wirkung die übrigen Mineralstoffe zu berücksichtigen. Es ist noch unbekannt, ob der anorganische Schwefel nach der Resorption durch die Haut eine organische Bindung (z. B. als Eiweißschwefel) eingehen kann. Versuche mit radioaktivem ^{35}S in Verbindung mit papierchromatographischen Methoden erscheinen für eine Klärung dieser Frage aussichtsreich. Die früher übliche Bestimmung des Blut-Schwefels und der Sulfat-Ausscheidung vor und nach der Balneotherapie ist infolge der zu geringen Mengenunterschiede unbefriedigend.

R. PIERUCCINI, Messina: Das Problem der chemischen und physikalischen Untersuchung von Heilschlamm.

In Italien werden drei Typen von Heilschlamm angewandt: Tiefsee-Schlamm, Schlamm aus küstennahen Meeren und Süßwassersee-Schlamm. Es handelt sich um praktisch amorphe Körper, welche umsetzungsfähig und dem Ionenaustausch zugänglich sind. Es sind jene Schlamm vorzuziehen, welche bei der Röntgenstrukturanalyse oder der Differentialthermoanalyse keine nennenswerten Mengen von Tonmineralien erkennen lassen.

Die Umwandlungsprozesse der Sedimentgesteine werden in vier aufeinanderfolgende Stadien eingeteilt. Die Erscheinungen spielen sich in sehr großen Zeiträumen ab, welche keinesfalls mit den Zeiten vergleichbar sind, in welchen die Schlamm mit den Thermalwässern in Berührung bleiben. In diesen überaus kurzen Reaktionszeiten können die physikalischen Veränderungen und der Ionenaustausch praktisch vernachlässigt werden. Dagegen sind tiefgreifende Veränderungen infolge der dauernden mechanischen Rührung und der Oxydation durch den Luftauerstoff wahrscheinlich, so daß es anzuzweifeln ist, ob die Heilwirkung wirklich auf das Mineralwasser oder auf typische Veränderungen der Schlamm-eigenschaften zurückzuführen ist.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin

am 14. Januar 1958

R. KOLLATH, Hamburg: Neue Apparaturen zur Beschleunigung von Elektronen und Ionen.

Nach einer Übersicht über die Entwicklung der Teilchen-Beschleuniger (Geräte zur Beschleunigung von geladenen Teilchen auf extrem große Energien) wird die bisher übliche Ausbildung des magnetischen Führungsfeldes in den Kreisbeschleunigern besprochen (Betatronfeld und seine Eigenschaften): Die gleichzeitige radiale und axiale Richtungsfokussierung bringt es automatisch mit sich, daß in den sehr großen Maschinen sehr große Querschnitte der Beschleunigungsröhren und damit entsprechend ausgedehnte und kostspielige Magnetfelder verwendet werden müssen, wenn ausreichende Strahlintensitäten erhalten werden sollen. Ein neuer Konstruktionsgedanke von D. E. Courant (USA), bei dem radiale und axiale Fokussierung nicht gleichzeitig, sondern abwechselnd hintereinander ausgeführt werden, erlaubt die Verwendung wesentlich stärker fokussierender Felder und damit eine wesentliche Reduktion des Röhrenquerschnittes, also auch der Kosten. Statt eines 3000 MeV Protonen-Synchrotrons scheint nach der neuen Bauart eine zehnmal größere Maschine bei etwa gleichen Kosten gebaut werden zu können (nach Livingston/USA). Es ist in Aussicht genommen, das im Rahmen der Europäischen Forschungsstätte geplante Protonen-Synchrotron („Europatron“) mit dieser neuen Feldform für ca. 30000 MeV zu projektieren. K. [VB 447]

S. W. SOUCI, München: Die analytische Untersuchung des Badetorfes.

Der Badetorf enthält zahlreiche, nur geringfügig verschiedene Stoffe. Neben genuinen Pflanzenstoffen kommen deren Humifizierungsprodukte und Übergangsformen vor. Deshalb muß sich die Badetorfanalyse auf die gruppenweise Abtrennung einzelner Fraktionen beschränken. In Deutschland waren hierfür zwei verschiedene Analysengänge im Gebrauch, die nunmehr durch Arbeiten am Balneologischen Institut bei der Universität München vereinheitlicht werden sollen.

Die Huminsäuren werden aus dem Badetorf durch NaOH oder Acetyl bromid isoliert. Bei der NaOH-Methode ist die Vorbehandlung von Einfluß, ferner ist mit sekundären Zersetzungsprodukten zu rechnen. Aber selbst schonend durch Peptisation mit NaF hergestellte Huminsäure-Präparate erweisen sich nach elektrophoretischer Trennung als heterogen zusammengesetzt. Neben der bekannten adstringierenden und agglutinierenden Wirkung der Huminsäure wurde neuerdings eine Hemmwirkung auf die Depolymerisation der Hyaluronsäure durch Hyaluronidase nachgewiesen.

Um vergleichbare Analysen der Badetorfe nach den neuesten Methoden zu erstellen, ist die durch das „Peloid-Komitee“ der „International Society of Medical Hydrology“ und durch den Peloidausschuß des Deutschen Bäderverbandes in die Wege geleitete Analysennormung dringend erforderlich.

W. GRÜNDER, Belgrad: Erfahrung bei der Herstellung hochwertiger Moorbäder.

Der Rohtorf wird in einem Stachelwalzwerk zerkleinert und aufgelockert, sodann in einem mit Dampf beheizten Hochleistungsmischer mit im Verfahrensgang gewonnenem Braunwasser homogenisiert, wobei sich die Wasserzugabe nach der optimalen Wasserkapazität richtet. Eine Mischerfüllung von ca. 4 m³ kann in 30–40 min auf 43 °C gebracht werden. Der Dickschlamm wird dann auf einem hochtourigen Vibrator mit Harfensiebbespannung (Längsdrabtabstand 2 mm) abgesiebt. Dadurch tritt eine noch weitergehende Auflockerung ein und teilweise Aufteilung in Peloid-Einzeltelchen. Der Siebdurchgang wird in einem Bassin aufgefangen und mit einer Zahnradschleuse zu den Wannen ins Badehaus befördert. Die Füllzeit einer Wanne (200 l) beträgt bei großen Leitungsquerschnitten 1,5 bis 2 min, die Badtemperatur 40 °C. Der Siebrückhalt wird einem langsam laufenden Rührwerk zugeführt, um die Peloidteilchen mit Frischwasser von Holz, Wurzelwerk und Steinen abzuspülen. Ein Schwingsieb trennt dann Holz und Wurzeln vom Braunwasser ab, das dem Hauptmischer nach Bedarf zugeführt wird. Der Rückstand vom Schwingsieb kann nach dem Trocknen als Kesselfeuerungsmaterial verwendet werden. Bei engeren Abständen der Harfensiebbespannung kann man den Anteil an feinen und feinsten Peloiden und damit die Wirksamkeit der Moorbäder erhöhen.

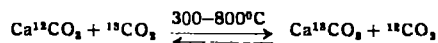
S. [VB 448]

GDCh-Ortsverband Aachen

am 24. November 1952

R. HAUL, Pretoria: Thermische Zersetzung und Isotopenaustausch an Carbonat-Kristallen.

Für ein weiteres Verständnis des Vorganges der thermischen Zersetzung von Carbonat-Kristallen ist die Frage von Bedeutung, in welchem Maße und in welcher Weise eine Beweglichkeit von Carbonat-Gruppen bzw. CO₂-Molekeln in Carbonat-Gittern möglich ist. Bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung von Dolomitkristallen hatte sich unter Anwendung einer Reihe von Versuchsmethoden¹⁾ u. a. aus den Röntgenbefunden ergeben, daß bei partieller Zersetzung zu MgO und CaCO₃ letzteres unmittelbar aus dem Dolomitgitter entstehen kann. Hiermit sind auch die Ergebnisse von Isotopenaustauschversuchen im Einklang, bei denen der Austausch zwischen Dolomit bzw. partiell zersetztem Dolomit und ¹³CO₂ untersucht wurde. In Fortführung dieser Versuche wurde nun die Austauschreaktion zwischen Calcitkristallen und gasförmigem Kohlendioxyd untersucht:



¹⁾ R. A. W. Haul u. Mitarb., Nature [London] 167, 241; 167, 727 [1951]; Acta Crystallogr. 3, 250 [1952]; Amer. Mineral. 37, 166 [1952]; Naturwiss. 38, 283 [1951]; J. Appl. Chem. 2, 298 [1952]; Proc. Phys. Soc. LXV, 528 [1952]; Z. anorg. Chem. 269, 120 [1952].

Hierbei wurde der CO_2 -Druck stets oberhalb des entsprechenden Dissoziationsdruckes von Calcit gehalten. Der Verlauf des Austausches wurde mit einem Nier-Massenspektrographen verfolgt.

Der Vorgang verläuft in zwei deutlich voneinander unterschiedenen Stufen: ein rascher Austausch am Anfang, wobei die äußeren Begrenzungsflächen und Grenzflächen im Innern des Kristalls beteiligt sind, und ein langsamerer Austausch infolge Diffusion in das Kristallgitter. Aus den Messungen ergibt sich u. a. für den Diffusionskoeffizienten im Kristall: $D = 1.8 \times 10^{-10} \times e^{-\frac{28000}{RT}}$.

Es ist interessant, diesen Wert mit Diffusionskoeffizienten zu vergleichen, die Lindner²⁾ für Kationen in Oxyden ermittelt hat, z. B. Ca^{2+} in CaO : $D = 0.4 \times e^{-\frac{81000}{RT}}$. Eine entsprechende Messung für Ca^{2+} in CaCO_3 wird zur Zeit ausgeführt. Beim Vergleich der Diffusionskoeffizienten fällt der Unterschied sowohl in den D_0 -Werten als auch in der Aktivierungsenergie auf. Diese Verhältnisse wurden näher diskutiert und für den Austausch folgender Mechanismus als wahrscheinlich vorgeschlagen. Von Grenzflächen ausgehend erfolgt ein zeitlicher Zerfall von Carbonat-Ionen des Calcits, wobei jeweils eine CO_2 -Molekel frei wird und ein Sauerstoff-Ion am Gitterplatz verbleibt, so daß der Ladungszustand des Gitters unverändert ist. Diese CO_2 -Molekel kann dann auf einen in entsprechender Weise frei gewordenen benachbarten Gitterplatz übergehen unter Rückbildung eines Carbonat-Ions usw. Dieser Vorgang ist wahrscheinlicher als ein Mechanismus, bei dem Carbonat-Ionen als solche im Gitter diffundieren. Die Messungen werden fortgesetzt.

H. [VB 444]

GDCh-Ortsverband Hamburg

am 2. Dezember 1952

R. A. W. HAUL, Pretoria: *Beweglichkeit von Molekeln in und an Grenzflächen von Festkörpern.*

Zunächst wurde ein kurzer allgemeiner Überblick über die Diffusionserscheinungen gegeben. Danach wurden die besonderen Verhältnisse bei der Grenzflächen-Diffusion erörtert³⁾ und Ergebnisse eigener Untersuchungen mitgeteilt.

Die größere Beweglichkeit der Molekeln in Grenzflächen gegenüber denen im Phaseninnern zeigte sich deutlich bei Isotopenaustauschversuchen zwischen Calcit-Kristallen und gasförmigem $^{13}\text{CO}_2$. Dies ergibt sich u. a. aus Messungen an Calcit-Kristallen mit verschiedener, aber bekannter Oberflächengröße (BET-Methode). Bei Temperaturen bis etwa 300 °C nimmt praktisch nur eine Monoschicht des Kristalls am Austausch teil. Mit steigender Temperatur tritt dann Diffusion ins Kristallinnere ein⁴⁾.

Die Beweglichkeit von Fremdmolekeln an Grenzflächen wurde durch Messung von Adsorptionsgeschwindigkeiten von n-Butan in Preßlingen aus Linde-Silika mit Hilfe einer hierfür besonders konstruierten Sorptionswaage gemessen. Hieraus wurden unter Berücksichtigung des Beitrages der Knudsen'schen Molekularströmung Koeffizienten für die aktivierte Diffusion der an den Porenoberflächen adsorbierten Molekeln ermittelt.

Es wurde der Einfluß der Porosität des Adsorbens, der Belegung der Oberfläche mit dem Adsorbenden und der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten untersucht. Z. B. ergeben sich für eine Porosität von 0.53 und eine Oberflächenbelegung (γ) von 0.9 der Monoschicht-Kapazität (γ_m in Millimol/g) folgende Diffusionskoeffizienten: -14.4 °C: $5.05 \cdot 10^{-6}$; -44.2 °C: $1.90 \cdot 10^{-5}$; -79.5 °C: $0.60 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Hieraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 3000 cal/mol entsprechend 47 % der Adsorptionsenergie. Mit zunehmender Oberflächen-Belegung nimmt der Diffusionskoeffizient beträchtlich zu.

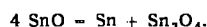
H. [VB 445]

Chemisches Kolloquium der TH. Braunschweig

am 2. Februar 1953

H. SPANDAU und T. ULLRICH, Braunschweig: *Zum thermischen Verhalten des Zinnmonoxydes* (vorgetr. von H. Spandau).

Für das thermische Verhalten des SnO sind drei Temperaturbereiche zu unterscheiden: Unterhalb 400 °C ist SnO in Form blau-schwarzer, stark glänzender Kristalle mit tetragonal-flächenzentriertem Gitter beständig. Zwischen 400–1040 °C wird SnO in Rein- N_2 -Atmosphäre in einer relativ langsam verlaufenden Reaktion thermisch zersetzt nach der Gleichung:



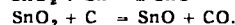
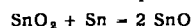
Oberhalb 1040 °C ist SnO bei Abwesenheit von Sauerstoff in flüssiger Phase und in der Gasphase beständig und kann durch

²⁾ R. Lindner, Acta Chem. Scand. 6, 468 [1952].

³⁾ E. Wicke, Angew. Chem. B. 19, 94 [1947]; R. Haul, diese Ztschr. 62, 10 [1950]; P. C. Carman, Proc. Roy. Soc. A. 209, 38 [1951]; R. M. Barrer u. J. A. Barrie, ebenda 213, 250 [1952].

⁴⁾ Siehe Vortragsreferat R. Haul, diese Ztschr. 65, 194 [1953].

schnelles Erhitzen von festem SnO (Überspringen des Zerfallsgebietes) sowie nach Reaktionen, die den für SiO und GeO bekannten Bildungsreaktionen entsprechen, dargestellt werden:

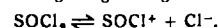


Die Erstarrungstemperatur des flüssigen SnO liegt bei 1040 °C, sie fällt zusammen mit der Entmischungstemperatur. Aus Dampfdruck-Messungen nach der Ruff'schen Federwaagen-Methode zwischen 670 und 1425 °C (entspr. Drucken von 10^{-4} bis 1 Atm.) ergibt sich der Siedepunkt des SnO unter Normaldruck in N_2 zu 1425 °C, die mittlere Verdampfungswärme zu 38,5 kcal/Mol und die Trouton'sche Konstante in guter Übereinstimmung mit ihrem Normalwert zu 22,6 cal/Mol/°K. Demgemäß scheint die SnO-Molekel in flüssiger und gasförmiger Phase keine Assoziationsstendenz zu besitzen.

Durch Luftsauerstoff wird SnO oberhalb 220 °C zu SnO_2 oxydiert. Flüssiges SnO reagiert mit SiO_2 und SiO_2 -haltigem keramischem Material unter Bildung von goldgelbem, glasig erstarrendem, röntgenamorphem Zinn(II)-silicat $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$, Fp 900 °C. Gasförmiges SnO reagiert mit Al_2O_3 oberhalb 1500 °C unter Bildung eines Zinn-Aluminium-Spinells $\text{SnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mit typischem, kubischem Spinell-Gitter (Gitterkonstante $a = 8,12 \text{ \AA}$). Auch BeO und MgO sind nicht indifferent gegenüber flüssigem bzw. gasförmigem SnO, ihre Reaktionsprodukte sind aber z. Zt. noch nicht aufgeklärt.

H. SPANDAU und E. BRUNNECK, Braunschweig: *Ionenreaktionen in Thionylchlorid* (vorgetr. von E. Brunneck).

Wasserfreies Thionylchlorid ist ein protonenfreies ionisierendes Lösungsmittel mit sehr geringer Eigendissoziation nach:



Seine Eigenleitfähigkeit hat bei 20 °C den Wert $3,5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, während Lösungen gewisser Elektrolyte in SOCl_2 spezifische Leitfähigkeiten von $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ erreichen. Bei den löslichen Elektrolyten handelt es sich um schwache oder mittelstarke Elektrolyte, deren Äquivalentleitfähigkeiten für unendliche Verdünnung erst bei außergewöhnlich kleinen Konzentrationen erreicht werden. Im Solvosystem des SOCl_2 sind die Chloride der Elemente der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems und substituierte Ammoniumchloride Solvobasen, organische Amine und Ketone Ansolvobasen, SbCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , AlCl_3 , SnCl_4 , SO_2 u. a. Ansolvosäuren, TiCl_4 , PCl_5 amphotere Elektrolyte.

Der Reaktionsverlauf zahlreicher Ionenreaktionen in SOCl_2 , insbes. solcher vom Typ der Solvoneutralisationen wurde durch konduktometrische Titration aufgeklärt⁶⁾. Die gleichen Reaktionen konnten auch durch potentiometrische Titrations verfolgt werden; dafür eignen sich gebremste Elektroden aus Mo, Pt, Ag oder Cu, die offenbar als Elektroden 2. Art wirken und auf die Änderung der Chlorionen-Konzentration der Lösungen bei Solvoneutralisationen in SOCl_2 ansprechen.

Molekulargewichts-Bestimmungen in SOCl_2 nach der ebullioskopischen Methode ergaben: ebullioskopische Konstante = 3,89 °C/Mol; organische Nichteinktrolyte (z. B. Diphenyl, Naphthalin, Azobenzol) sind monomolekular gelöst; der in der Siedehitze sehr gut lösliche Schwefel liegt als S_8 vor; ebullioskopische Messungen der Elektrolyte bestätigen die Ergebnisse der Leitfähigkeits-Untersuchungen.

S. [VB 452]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 22. Oktober 1952

W. AWE, Braunschweig: *Beiträge zur Doppelbindungsregel von Staudinger-Schmidl.*

Vortr. referierte über Spaltungsreaktionen, die im Sinne der Doppelbindungsregel gedeutet werden können⁶⁾. Eigene Arbeiten zeigten die Abspaltung von CH_4 bzw. seiner Homologen, die unter dem Einfluß von Grignard-Reagenzien auf DDT und Analoga und Umwandlungsreaktionen⁷⁾ eintritt. Weitere eigene Arbeiten an C_6 -substituierten Berbin-Derivaten mit ungesättigten Seitenketten⁷⁾. z. T. erstmalig dargestellt⁸⁾, wurden diskutiert. Insbes. konnten derartige Spaltungen an Allyl- und Benzyl-Abkömmlingen gezeigt werden, die bei einfacher Substitution des Berbin-Ringes mit diesen ungesättigten Seitenketten unter dem Einfluß dehydrierender Agenzien ablaufen und zur Rückbildung der seitenkettenfreien Ausgangsstoffe führten.

⁶⁾ H. Spandau u. E. Brunneck, Z. anorgan. allgem. Chem. 270, 201 [1952].

⁷⁾ Literatur s. W. Awe, Arch. Pharmaz. 276, 253 [1938].

⁸⁾ W. Awe, diese Ztschr. 62, 91 u. 482 [1950]; Naturwiss. 38, 349 [1951]; Arch. Pharmaz. 282, 97 [1944]; 284, 352 [1951].

⁹⁾ Dissertat. O. Hertel, unpubliziert.