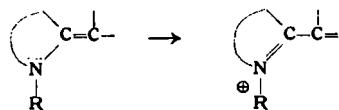
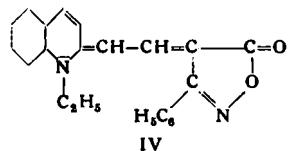


Das Absorptionsmaximum von z. B. I sollte daher bei $\frac{\lambda_{\text{II}} + \lambda_{\text{III}}}{2}$ liegen. In Wirklichkeit absorbiert I aber kurzwelliger. Die Abweichung („Deviation“) vom geforderten Wert hängt von der Natur der Heterobase und der Ketomethylen-Verbindung ab. Unter „Basizität“ eines Hetero-Ringes wird hier die Tendenz verstanden, Elektronen nach



in das konjugierte System hineinzuschicken. Für die „Acidität“ der Keto-methylen-Verbindungen gilt das Umgekehrte. Bei Kombination von Ringen wachsender Basizität mit der gleichen, schwach sauren Keto-methylen-Verbindung nimmt die „Deviation“ ab, d. h. hier ist stets die unpolare Grenzstruktur energieärmer. Entspr. lässt sich beobachten, wenn bei konstanter, schwacher Heterobase der Keto-methylen-Ring variiert wird. Durch Kombination eines stark basischen Hetero-Ringes mit einer stark sauren Methylen-Komponente wie z. B. in IV, entsteht ein Meroeyanin, welches in Pyridin unter Bevorzugung der unpolaren Grenzstruktur eine starke



„Deviation“ zeigt. Auf Zusatz von Wasser tritt enorme Solvatochromie auf, bei der unter bathochromer Verschiebung schließlich ein „isoenergetischer Punkt“ erreicht wird. Bei weiterem Wasseraufzusatz hypsochrome Verschiebung wegen Bevorzugung der polaren Grenzstruktur. Die Änderung der Extinktion wird bei diesem Vorgang als besonders charakteristisch angesehen. Der Solvatochromiumfang ist bei Farbstoffen mit bevorzugter polarer Grenzstruktur besonders groß; er steigt außerdem mit zunehmender Kettenlänge. [VB 709]

GDCh-Ortsverband München

Am 28. Juni 1955

H. KREBS, Bonn: Neue Probleme der anorganischen Kristallchemie.

Die für die organische Chemie allgemein anerkannte Resonanzlehre (Mesomerie) lässt sich auf anorganische Kristallgitter sinngemäß übertragen.

In einem Steinsalzgitter haben die p-Elektronenpaare des Anions das Bestreben, die bei der Ionisation frei gewordenen Quantenzustände am Kation durch homöopolare Bindung wieder zu besetzen. Im SrS z. B. kann in allen mesomeren Strukturen nur jeweils eines der ein Sr^{2+} umgebenden S^{2-} eine solche Bindung eingehen, da am Sr^{2+} nur ein s-Quantenzustand zur Verfügung steht. Im PbS hingegen sind am Pb^{2+} drei p-Quantenzustände frei, in der Hälfte aller möglichen Strukturen ist eine Bindung $\text{Pb}-\text{S}$ homöopolar. Entlang den Gittergeraden [100] entstehen so Resonanzketten, die bis auf die Anordnung der Elektronen ($\text{p}\sigma$ -Typ statt $\text{p}\pi$) denen in organischen konjugierten Systemen analog sind. Schwarze Farbe und Halbleitereigenschaften des PbS sind daher ähnlich zu deuten wie die entspr. Eigenschaften des Graphits.

Isoelektronisch mit dem PbS sind die Elemente As, Sb und Bi, die daher in steinsalzhähnlichen Gittern kristallisieren. In den Zintl-Phasen vom Typ des MgTl bilden die Tl^{2-} ein primitiv kubisches Gitter mit Resonanzketten entlang den Gittergeraden [100]. Im LiTl und LiHg sind die Quantenzustände wie im H_3^+ -Ion nicht voll besetzt. Mehr als 1 Elektron pro Quantenzustand führt im LiBi zu einer tetragonalen Verzerrung des Gitters (p-Elektronenpaar des Bi- entlang [001] ausgerichtet). Im hexagonalen Selen, mit seinem steinsalzhähnlichen Gitter alternieren auf Geraden schräg zu den Schraubenachsen zwei p-Elektronen, die zwei Atome miteinander verbinden, mit einem einsamen p-Elektronenpaar. Hier tritt Resonanzbindung auf mit vier Elektronen in drei p-Quantenzuständen (vgl. He_3^+ -Ion).

Im TiC gehen die d-Elektronen der Dreiergruppe (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) Resonanzbindungen vom π -Typ mit den p-Elektronen des Kohlenstoffs ein. Im NbO^1 bedingen Resonanzbindungen vom σ -Typ zwischen den beiden d-Elektronen der Zweiergruppe und den beiden p-Elektronen des Sauerstoffs eine quadratische Umgebung

¹⁾ G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 248, 1 [1941].

eines jeden Atoms. Die d-Elektronen der Dreiergruppe am Nb und p-Elektronen sowie p-Elektronenpaare am Sauerstoff betätigten Resonanzbindungen (teilweise 3 Elektronen auf 2 Quantenzustände), die den ausgeprägten Antiferromagnetismus der Verbindung zur Folge haben. Stoffe wie TiO und TiN^2 mit ihrer ausgeprägten Lückenstruktur und großen Phasenbreite stellen dann Übergangsglieder zwischen TiC und NbO dar³⁾. [VB 708]

GDCh-Ortsverband Bonn

Am 21. Juni 1955

H. J. ANTWEILER, Bonn: Bewegungen des Elektrolyten durch Gleich- und Wechselströme.

An flüssigen Elektroden treten schnelle Bewegungen des Elektrolyten auf, wenn an den Elektroden Flächen mit unterschiedlicher Grenzflächenspannung entstehen: Elektrolyt und Elektrode bewegen sich von niedriger zur hohen Grenzflächenspannung („Maxima“ der Polarographie). An Gefäßwänden wird ferner außer der üblichen elektro-osmotischen Strömung eine zweite – quer dazu gerichtete – Bewegung des Elektrolyten beobachtet, wenn Flächen mit unterschiedlichem elektrokinetischen Potential aneinanderstoßen („ β -disturbance“ der Elektrophorese). Eine dritte Bewegungsart wurde gefunden, wenn bei Gleich- oder Wechselstromelektrolysen benachbarte Flüssigkeitselemente mit unterschiedlichen Stromdichten belastet werden; der Elektrolyt bewegt sich vom Ort niederer Stromdichte zum Ort höherer Stromdichte. Es ist gleichgültig, ob Stromdichtegradient durch einen Konzentrationsgradienten oder durch eine geeignete Querschnittsveränderung des Stromleiters hervorgerufen wird.

Werden z. B. in ein Becherglas mit n/100 Kaliumchlorid-Lösung Elektroden eingeführt und wird zwischen den Elektroden mit einer feinen Kapillare ein Tropfen destillierten Wassers zum Schweben gebracht, so wird der Tropfen beim Einschalten des Stromes zu einer Linse quer zur Strombahn auseinandergezogen. Umgekehrt wird in destilliertem Wasser ein Tropfen n/50 Kaliumchlorid-Lösung in Richtung der Strombahnen momentan auf das vier- bis fünfzehnmal vergrößert (er vergrößert seinen Radius längs der Strombahn und verkürzt ihn quer zur Strombahn). Wird in einem Standzylinder n/100 Kaliumchlorid-Lösung mit destilliertem Wasser überschichtet und in der Überschichtungsschicht zwei Elektroden angebracht, sobiegt die Überschichtungsschicht beim Einschalten des Stromes um etwa einen Millimeter nach unten durch. Wenn durch Blenden in Elektrolyten der Querschnitt scharf verengt wird, dann werden beim Stromdurchgang an den Verengungsstellen ebenfalls Elektrolytbewegungen bis zu einer Geschwindigkeit von einigen mm/sec beobachtet.

Eine Deutung der Elektrolytbewegungen nach Größe und Richtung kann aus der elektrodynamischen Grundgleichung für die Anziehungskraft (k) zweier paralleler, stromdurchflossener Leiter der Länge l im Abstand r gewonnen werden:

$$k = 2 i_1 i_2 l r^{-1}$$

i_1 und i_2 sind die Stromstärken in dem einen und dem anderen Leiter. Wenn man im stromdurchflossenen Elektrolyten ein beliebiges Raumelement betrachtet, so wird es von den beiden – quer zur Stromrichtung – benachbarten Raumelementen angezogen; die Kraft zum benachbarten Raumelement größerer Stromdichte ist größer als zum benachbarten Raumelement kleinerer Stromdichte; es bleibt somit eine resultierende Kraft zur größeren Stromdichte, die als Ursache der „Stromdichtegradientenströmungen“ anzusehen ist. [VB 719]

GDCh-Ortsverband Aachen

Am 28. Juni 1955

H. DRESIA, Aachen: Über eine radiologische Betriebsanalyse von Kaliumsalzen.

^{40}K , das in allen Kalium-Vorkommen mit einer Häufigkeit von 0,012 % auftritt, ist ein β -Strahler. Durch Messung der emittierten β -Strahlung mit β -Flüssigkeitszählrohren lässt sich das Kalium in Lösungen verhältnismäßig genau (ca. 1 % Meßfehler) und schnell quantitativ bestimmen. Die chemische Zusammensetzung der Lösungen hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Messungen. Die Abhängigkeit von der Dichte der Lösung kann durch wenige Eichmessungen mit Reinsubstanzen quantitativ erfasst werden. Mit Hilfe von zwei oder mehreren großen

²⁾ P. Ehrlich, Z. anorg. allg. Chem. 259, 1 und 260, 19 [1949].

³⁾ Vgl. eingehendere Veröffentlichungen: H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 278, 82 [1955] und Acta Cryst. im Druck; H. Krebs und W. Schottky in: „Halbleiterprobleme“, Vieweg, Braunschweig 1954, S. 25.

Flüssigkeitseintauchzählrohren aus Glas, die alle in der gleichen Durchflußmeßkammer eingebaut und in Parallelschaltung an das gleiche Strahlungsmessergerät angeschlossen sind, ist eine Kalium-Bestimmung innerhalb weniger Minuten als Einzelimpulsmessung möglich. Bei konzentrierten Kaliumsalzlösungen kann das gleiche Meßverfahren zu einem kontinuierlichen Verfahren erweitert werden, bei dem allerdings die Messung mit einem wesentlich größeren Fehler (ca. 3 %) behaftet ist. Erst eine 1000-fache Anreicherung von Uran gegenüber dem mittleren Uran-Gehalt von ca. 10⁻⁴% wird die radiologische Kalium-Bestimmung merklich stören können.

[VB 718]

Hauptversammlung der Max-Planck-Gesellschaft

Am 15. Juli 1955 in Trier

H. KRAUT, Dortmund: Die Erhaltung des Lebens durch die Ernährung.

Vortr. unterschied zunächst in autotrophe und heterotrophe Lebewesen, die heute in ihrem Stoffwechsel aufeinander angewiesen sind. In den natürlichen Kreislauf der Nahrungsstoffe griff der Kulturmensch ein. Um einen echten Kreislauf und damit die Bodenfruchtbarkeit zu erhalten, müßten alle Ausscheidungen von Mensch und Tier sowie alle unverwertbaren Reste auf die Äcker zurückgebracht werden. Da dies nicht geschieht, bleibt nur die Anwendung von Mineral- oder Handelsdünger zur Erhaltung des Lebens übrig. Den künstlichen Düngemitteln wird oft die Schuld an den „Zivilisations- und Aufbrauchkrankheiten“ zugeschrieben, wobei vorausgesetzt wird, daß durch die künstlichen Düngemittel die Qualität der Lebensmittel verschlechtert werde. Ein fast 50 Jahre dauerndes Experiment des Instituts für Acker- und Pflanzenbau in Bonn hat diese Ansicht widerlegt. Erhebliche Leistungsminderung zeigten allein die ausschließlich mit Stallmist gedüngten Flächen, während die mit Handelsdünger und Stallmist gedüngten Flächen die beste Leistungsfähigkeit aufwiesen. Überdies würden die Nahrungsquellen des prähistorischen Europa

nicht einmal ausreichen, um den tausendsten Teil der heutigen Bevölkerung am Leben zu erhalten.

Der Mensch, als heterotrophes Lebewesen, muß sich alles, was er zum Aufbau und zur Erhaltung braucht, von anderen Lebewesen beschaffen. Da das Nahrungsangebot vielseitig ist, ist die richtige Auswahl nach Art und Menge für den einzelnen Menschen nicht einfach. Andererseits haben wir uns von einem „natürlichen“ Leben soweit entfernt, daß wir kontrollieren müssen, ob wir wirklich alles erhalten, was wir benötigen. Ausreichende Aufnahme der essentiellen Aminosäuren, Fettsäuren und Vitamine müssen gewährleistet sein. Änderungen der Lebensgewohnheiten bedingen gewisse Abweichungen von der überkommenen Kostform: Vor 150 Jahren betrug der Brotverbrauch durchschnittlich 750 g je Kopf, d. h. der Mensch bezog fast $\frac{2}{3}$ seines Kalorien- und Eiweißbedarfs aus dem Brot. Inzwischen ist diese Menge auf die Hälfte gesunken, während sich der Fleischkonsum verdreifacht und der Fettverbrauch verdoppelt hat. Durch zunehmende Mechanisierung wird dem Menschen die körperliche Schwerarbeit immer weiter abgenommen. Der Kalorienbedarf sinkt, die Aufmerksamkeits-Anspannung und die nervöse Belastung werden größer. Somit ergibt sich die Notwendigkeit, die Nahrungsauswahl zu verändern und Menge und Zusammensetzung den Bedürfnissen anzupassen. Wie sehr Ernährung und Leistungsfähigkeit zusammenhängen, wurde im zweiten Weltkrieg gezeigt: Die Kohlenproduktion des Ruhrgebietes entsprach dem jeweiligen Kaloriengehalt der Bergmannsration. In der Lenkung der Kriegernährung ist kein wesentlicher Fehler gemacht; schwere Ernährungsschäden sind als Massenerscheinungen ausgeblieben – der Mangel wurde so gut wie möglich verteilt. Der menschliche Körper hat sich überdies der jeweiligen Mangellage angepaßt. Bei längeren Zeitabschnitten war zu beobachten, daß sich jeweils Körpergewicht und Leistung auf einem niedrigen, aber dann annähernd konstanten Niveau einregulierten. Beim Wiederaufbau der durch Unterernährung verlorenen Körperkräfte wird auch bei großem Eiweißüberschuß nicht zunächst Muskeleiweiß gebildet, sondern zuerst das Eiweiß der inneren Organe.

[VB 712]

Verein Österreichischer Ledertechniker

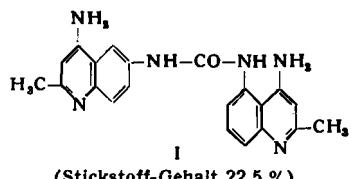
28. bis 25. Juni 1955 in Wien

Der Verein hielt seine 7. Arbeitstagung in Wien an der Bundeslehr- und Versuchsanstalt für Chemische Industrie ab. Den Abschluß des Vortragsprogrammes (16 Vorträge) bildete eine Besichtigung der nach dem Kriege z.T. völlig neu eingerichteten Versuchsanstalt für Lederindustrie unter Führung des Leiters, Prof. Ing. J. A. Sagoschen. Die Wiener Versuchsanstalt hat durch die Aufbaurbeit der letzten Jahre heute wieder den Anschluß an ihre alte Tradition gewonnen.

Aus den Vorträgen:

F. ELSINGER, Wien: Beitrag zur quantitativen Bestimmung reiner Lignin-Extrakte.

Zur Bestimmung von Ligninsulfosäure ist die Filtermethode unbrauchbar, da Quellung und teilweise Lösen des Hautpulvers gefunden wurden. Da auch die Schüttelmethode die Ligninsulfosäure-Präparate nicht ideal erfaßt, wurden Versuche mit organischen Basen, insbes. mit „Surfen“ (I), einem Harnstoff-Akkomeling, begonnen. Ligninsulfosäure kann mit Surfen in salzsaurer Lösung in der Kälte bei ca. pH 2,0 gefällt werden.



Der Niederschlag wird durch kurzes Aufkochen in einen besser filtrierbaren Zustand gebracht. Die Fällung hat einen Lignin-Gehalt von 61–62 %, der durch Bestimmung des Stickstoff-Gehaltes genau ermittelt werden kann.

F. WITKE, Wien: Papierchromatographische Versuche mit Gerbextrakten.

Es wurde untersucht, ob verschiedene Gerbmittel bzw. -Gemische papierchromatographisch identifiziert werden können. Man arbeitete mit Schleicher-Schüll-Papieren 2045a und 2043b, die horizontal zwischen Glasplatten lagen. Entwickelt wurden die Chromatogramme mit Butanol-Essigsäure-Wasser-Lösungen, die aus einer Pipette aufgetragen wurden. Zum besseren Erkennen der

Chromatogramme wurde z.T. mit Eisenchlorid, Silbernitrat, Paulyscher Diazo-Lösung oder auch mit basischen Farbstoffen übersprührt. Im allgemeinen kam man jedoch mit einer Ammoniak-Bedämpfung und Betrachten bei UV-Licht aus. Bei der Analyse von Kastanien- und Eichenextrakten wurden deutliche Ringchromatogramme erhalten. Es konnten auch erhebliche Unterschiede bei Gerbstoffextrakten verschiedener Herkunft festgestellt werden. Teilweise wurden, bes. bei Kastanienextrakten, rote Farbstoffzusätze, die offenbar zur Schönung dienen sollen, festgestellt. Insgesamt ist es jedoch nicht möglich, auf diese Weise Mischungen verschiedener Gerbmittel bzw. Gerbmittel verschiedener Herkunft eindeutig zu analysieren, da sich die R_f-Werte der einzelnen Komponenten überlagern.

G. MARKGRAF, Ludwigshafen: Die Entfärbung von naturgefärbiem Pelzwerk.

Die Bleiche ist möglich mit Reduktionsmitteln und mit Oxydationsmitteln. Reduktionsmittel sind allein weniger geeignet, da die Aufhellung bestenfalls 20 % erreicht. Besser geeignet sind Oxydationsmittel, speziell Wasserstoffperoxyd. Chlor und Permanganat werden nicht gern genommen, da leicht Haarschädigungen eintreten. Zum Schutz des Leders werden Pelzfelle ausreichend mit Formaldehyd vorbehandelt. Die Bleiche mit Wasserstoffperoxyd wird eingeleitet entweder durch das Einlegen der Pelze in stark alkalische Bäder (Töten) und anschließende Wasserstoffperoxyd-Behandlung oder – dies gilt besonders für sehr dunkelgefärbte Ware – es folgt eine Beize mit zweiwertigen Eisensalzen, schwach alkalische Wasserstoffperoxyd-Behandlung und anschließend Behandlung mit Reduktionsmitteln, z. B. Blankit. Eine Beize mit hohen Mengen Eisensalzen wirkt sich schädlich aus, optimale Ergebnisse werden bis 20 g/l FeSO₄ erhalten. Eine Stabilisierung des Eisensalzes gegen Hydrolyse gelingt durch Zusatz von wein- bzw. phosphorsauren Salzen. Kochsalz-Zusätze zum im allgemeinen schwach alkalischen Bleichbad wirken egalisierend.

K. FABER, Leverkusen: Moderne Oberleder-Herstellungsverfahren.

Durch die besonders in USA geübte Nachgerbung verschiedenster Chrom-gegerbter Leder und durch die hierbei auftretenden Veränderungen des Chromledercharakters wurde insbes. für stark abfallige Rohhäute die Nachgerbung mit Harzgerbstoffen – Stickstoff-haltige Kondensationsprodukte auf der Basis Dicyan-