

Es hat sich gezeigt, daß die Zusammensetzung des Vielstoff-Gemisches, das bei der pyrogenen Zersetzung entsteht, in erster Linie von der Temperatur abhängig ist und die Art der Kohle — selbst Stein- oder Braunkohle — nur von sekundärem Einfluß ist.

Fachgruppen-Tagungen

GDCh-Fachgruppe „Gewerblicher Rechtsschutz“

H. DERSIN, München: Das Patentbeschränkungsverfahren gemäß § 36a Patentgesetz.

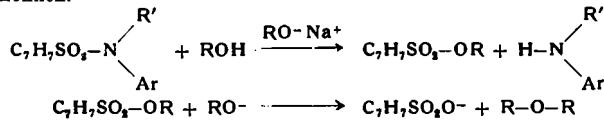
Aussprache:

1.) *W. Treibs*, Leipzig: Hält thermische Gleichgewichte ohne Katalysatoren für wenig wahrscheinlich, da Großversuche gemeinsam mit Böhnen dieser Behauptung widersprechen. 2.) *J. P. Schumacher*: Geht bei 600 °C n-Hexan in Benzol über? Die Bildung von Benzol aus Hexan verläuft nur in Anwesenheit von Katalysatoren wie Platin. Da die C—H-Bindung bedeutend stärker ist als die C—C-Bindung, würde man erwarten, daß ohne Katalysator keine Dehydrierung, sondern eine Krackung des Hexans stattfinde. 3.) *R. Tannenberger*, Großdeuben (Krs. Leipzig): Ist die Ausdehnung der Betrachtungen auf den Einfluß der katalytischen Eigenschaften der Aschensubstanz auf das Entstehen der im Teer vorhandenen Körperklassen von Interesse und ist eine Übertragung auf vorbehandelte (entaschte) Kohlen beabsichtigt? *Vorfr.* Zu 1.): Die Bildung der aromatischen Oxy-Verbindungen beim Schwelen ist irreversibel, ebenso diejenige der Aromaten beim Verkochen. Wahrscheinlich werden beim Schwelen Paraffine, Olefine, Naphthene gleicher C-Zahl und die dazugehörigen Aromaten in sochem Mengenverhältnis gebildet, wie es das chemische Gleichgewicht bei ungefähr 600 °C verlangt. Zu 2.): Die flüchtigen Substanzen beim Schwelen der Kohle entstehen unter den Bedingungen der heterogenen Katalyse. Zu 3.): Auch durch Vorbehandlung der Kohle kann die Zusammensetzung der flüchtigen Schwelprodukte beeinflußt werden. Es kann unter reduzierten Bedingungen durch Zusatz entspr. Stoffe oder nach Tränken mit Öl oder auf andere Weise geschwelt werden.

D. KLAMANN, Berlin: Eine neue Methode der alkalischen Sulfonamid-Spaltung.

p-Toluolsulfonyl-Derivate sek. Amine werden durch Alkoholate glatt in Sulfonsäure und Amin zerlegt, sofern dessen Stickstoff mindestens einen aromatischen Rest trägt. Mit Ausnahme der niedrigsten N,N-Dialkylamide (vor allem des N,N-Dimethyl-p-toluol-sulfonamids) werden Sulfonyl-Verbindungen sek. dialiphatischer und prim. aliphatischer oder aromatischer Amine sowie p-Toluol-sulfonamid unter analogen Bedingungen praktisch nicht angegriffen. Die Toluolsulfonyl-Verbindungen cyclischer, Arylenthaldeuer Amine (z. B. Carbazol, Indolin) werden glatt zerlegt, diejenigen ohne Aryl-Rest zeigen Besonderheiten.

Die Reaktion führt unter nucleophilem Angriff des Alkoholat-Ions zunächst zum Sulfonsäureester und stellt somit die bisher nicht bekannte Überführung von Sulfonamiden in die entspr. Sulfonsäureester dar. Der Ester reagiert weiter zum Natriumsulfonat und dem betreffenden Äther, die beide isoliert werden können.



Der nucleophile Austausch am Schwefel der N-Aryl-substituierten Sulfonamide wird durch eine Positivierung des Stickstoff-Atoms infolge Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares desselben mit dem aromatischen Kern stark begünstigt bzw. ermöglicht. Entsprechende p-Substituenten dieses Kernes (CH_3O , CH_3 , Cl , NO_2) erschweren oder erleichtern die Spaltung, während die bei der Salzbildung der sek. Amide auftretende Negativierung des Stickstoffs diese völlig unterbindet.

Der Unterschied im Reaktionsverhalten der einzelnen Klassen der tertiären Sulfonamide gestattet eine Trennung von sek. Aminen auf chemischem Wege. Die Beständigkeit von Sulfonyl-Verbindungen primärer Amine ermöglicht eine in zahlreichen Fällen (z. B. bei der häufig auftretenden Schwerlöslichkeit der Alkalialzate sek. Sulfonamide) günstige Modifizierung der *Hinsberg*-Methode bei der Trennung der prim. und sek. Amine.

L. HORNER und *W. KIRMSE*, Mainz: Die Umsetzung von primären, sekundären und tertiären Aminen mit Peroxyden als Redoxvorgang (vorgetr. von *L. Horner*).

Bei prim. und sek. Aminen folgt nach vorausgehendem Elektronenübergang die Ablösung des Protons vom Stickstoff. Es entstehen R_3N^- bzw. RHN^- -Radikale, welche mit NO unter Bildung von Nitrosaminen abgefangen werden können. Die Nitrosamine der prim. aromatischen Amine sind in Chloroform löslich und kuppeln erst nach Behandeln mit Säure. Bei den aliphatischen Aminen tritt das Benzoxyl-Radikal mit den Stickstoff-Radikalen zusammen zu Derivaten des O-Acylhydroxylamins ($R_3N^- \cdot OCOR'$). Bei aromatischen Aminen findet aber Kernsubstitution und zwischenmolekulare Dehydrierung (über Hydrazobenzol zu Azo-benzol) statt.

Die Kernsubstitution tritt bevorzugt in o-Stellung ein und führt durch Umlagerung der primär gebildeten O-Acylamino-phenole zu N-Acylamino-phenolen. Sind die reaktionsfähigen o- und p-Stellungen besetzt (z. B. Mesidin) so kommt es über Chinolimine zur Bildung von Ammoniak und Chinolestern.

Es werden die dem Patentinhaber durch den in das Patentgesetz in der Fassung vom 18. Juli 1953 neu aufgenommenen § 36a gegebenen Möglichkeiten der freiwilligen Beschränkung des Patents erörtert, insbes. die Frage, ob bei vorliegendem Antrag des Patentinhabers seitens des Patentamts eine Neuheitsprüfung vorgenommen bzw. Abgrenzungshilfe durch Anführung von Literaturstellen geleistet werden soll oder ob lediglich eine formale Prüfung des Beschränkungsantrags auf Zulässigkeit erfolgen soll.

A. v. KREISLER und HELLA-M. BRECKHEIMER, Köln: *Der Schutz chemischer Zwischenstoffe* (vorgetr. von A. v. Kreisler).

Das Bedürfnis, Zwischenstoffe mit eigenem Wert geschützt zu erhalten, wird anerkannt. Die Herstellung solcher Zwischenstoffe und deren Verarbeitung zu Endstoffen bildet regelmäßig eine einheitliche Erfindung. Es ist daher zu begrüßen, daß sie nunmehr in dem gleichen Patent, auch in nebengeordneten Ansprüchen, geschützt werden können. Man braucht sich nunmehr auf die spätere Anerkennung des Elementenschutzes für die Herstellung des Zwischenstoffen nicht mehr zu verlassen.

Auch der Zwischenstoff ohne eigenen Wert sollte dann im Rahmen des Schutzes für die Herstellung des Endstoffes geschützt werden, wenn das Teilverfahren zu seiner Herstellung selbständig patentfähig ist.

Hingegen kann der Zwischenstoff ohne eigenen Wert auch im Rahmen der Herstellung des Endstoffes für sich nicht geschützt werden, wenn das Verfahren zu seiner Herstellung nicht patentfähig, z. B. ein reines Analogieverfahren ist. Seiner Herstellung kommt in diesem Falle auch kein Elementenschutz zu.

Das Problem des Schutzen des Zwischenstoffes neben dem Endstoff führt zwangsläufig zum Problem des Schutzes des mehrstufigen chemischen Verfahrens. Es wird vorgeschlagen, zukünftig nur für Zusammenfassungen von zeitlich aufeinanderfolgend wirkenden Elementen den Ausdruck „Aggregation“ zu benutzen. Aggregationen sind nur dann patentfähig, wenn eine der Stufen, also eines der Elemente, neu und patentfähig ist; übertragen auf das Problem der Zwischenstoffe, nur wenn das Verfahren zur Herstellung des Zwischenstoffes patentfähig ist oder als Analogieverfahren zu einem Zwischenstoff mit eigenem Wert führt. Unter den verschiedenen besprochenen Entscheidungen der beiden chemischen Senate aus den letzten 1½ Jahren besteht eine erfreuliche Harmonie.

K. W. EISHOLD, Höchst: Über den Stand von Stoffschutzfragen bei chemischen Erfindungen.

In der Erkenntnis, daß das deutsche Patentgesetz wie auch die Patentgesetze in den meisten anderen Ländern den Erfindern von neuen chemischen Stoffen nicht den vollen Patentschutz gewähren, setzt sich immer mehr die Ansicht durch, daß die Erteilung von Patenten für neue chemische Stoffe den Erfindern tatsächlich einen besseren Schutz gibt.

Die fehlende Einheitlichkeit des Schutzes chemischer Produkte in internationaler Hinsicht hat schwerwiegende Nachteile. Es bestehen sehr starke Bedenken gegen Vorbehalte und Einschränkungen etwa durch Gewährung von Zwangslizenzen in den einzelnen Ländern bei einer allgemeinen Regelung der Patentierbarkeit chemischer Produkte im Unionsvertrag. Vortr. diskutiert, ob es zu vertreten ist, sich dafür einzusetzen, daß in Deutschland die Patentierbarkeit von neuen chemischen Stoffen gesetzlich geregelt wird, ohne daß in absehbarer Zeit eine befriedigende internationale Regelung erzielt werden kann.

R. STORKEBAUM, Höchst: *Die Benutzung von Warenzeichen in Werbedrucksachen, wissenschaftlichen Veröffentlichungen und dgl.*

Der Gebrauch des Warenzeichens ist im wissenschaftlichen Schrifttum frei und muß frei sein — im Wettbewerb dagegen ist der Gebrauch nur dem Inhaber vorbehalten; jeder Gebrauch durch Dritte ist Mißbrauch und führt zu Schutzminderung. Frühere deutsche Amts- und Gerichtsmeinung: wissenschaftlicher Gebrauch ist „neutral“ und schadet dem Warenzeichencharakter nicht. Im meisten Ausland (und jetzt auch in Deutschland) gilt hinweisloser Gebrauch durch Wissenschaft als schutzmindernd und fördert Entwicklung zum Freizeichen. Daher besteht in den meisten Ländern Entgegenhaltung wissenschaftlicher Werke als Eintragungshindernis. Das Deutsche Patentamt erklärt in derartigen Fällen das Warenzeichen zum Freizeichen, läßt aber Eintragung (als formelle Hülle eines nicht mehr geltend zu machenden Rechts) bestehen.

Es wird ein Ausblick auf die korrekte und zweckmäßige Art der gekennzeichneten Verwendung des Warenzeichens durch den Inhaber selbst gegeben.

HILDEGARD DANILOF, Ludwigshafen: *Die Dokumentation chemischer Patentliteratur.*

Zu der steigenden Zahl patentierter Erfindungen kommt der anwachsende Inhalt der einzelnen Patentschrift, die Zusammenhänge und Kombination mit Bekanntem aufnimmt, um sämtliche Möglichkeiten abzudecken. Diese Fülle von Einzelheiten muß aussagebereit festgehalten werden, wenn Patentkarteien zur Neutestsprüfung und zur Beschaffung von Streitmaterial brauchbar sein sollen. Darum können die Sachverzeichnisse der Referatenorgane dem Patentbearbeiter nur in begrenztem Umfang dienen.

Zur Lösung des Problems bieten sich zwei Maßnahmen an:

- 1.) Gemeinschaftsarbeit der chemischen Industrie und gegebenenfalls weiterer Kreise mit einem Austausch vervielfältigter Kartekarten und Vergleichslisten für äquivalente Patente.
- 2.) Anwendung mechanisierter Dokumentationsverfahren, die rationelles Recherchieren nach patentierten und untergeordneten Merkmalen ermöglichen.

Eine derartige Organisierung der Patentdokumentation würde gleicherweise Patentbearbeiter und Wissenschaftler entlasten.

Es wird über eigene Erfahrungen mit Randloch- und Hollerithkarten sowie dem „Unitorm-Index to U. S. Chemical Patents“ berichtet. (Erscheint ausführlicher demnächst in *Angew. Chemie*).

GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“
am 14. September 1955

W. BRÜGEL, Ludwigshafen: *Anwendung der UR-Spektroskopie zur Strukturbestimmung von Hochmolekularen.*

Vortr. gab eine zusammenfassende Übersicht.

F. WÜRSTLIN, Ludwigshafen: *Ester monofunktioneller Alkohole als PVC-Weichmacher.*

Es wird über Teilergebnisse einer Untersuchungsreihe berichtet, mit dem Ziel, die Bauprinzipien der PVC-Weichmacher abzuleiten aus Reihenuntersuchungen an Weichmachern und Lösungsmitteln mit systematisch geänderter chemischer Konstitution. Bei den verschiedenen Substanzen wird das Lösevermögen, die Verträglichkeit und die Weichmacherwirksamkeit untersucht. Da die Ester-Gruppe in den meisten gebräuchlichen Weichmachern verantwortlich ist für Lösevermögen und Verträglichkeit werden zuerst aliphatische Mono- und Dicarbonsäureester weitgehend variiert, um die Grenzen für eine Anwendung als Weichmacher erkennen zu können. Dabei zeigt sich, daß das Lösevermögen und die Verträglichkeit sehr schnell nachläßt, wenn der unpolare aliphatische Anteil über vier CH_2 -Gruppen pro Ester-Gruppe ansteigt. Bei aliphatischen Monocarbonsäureestern endet das Lösevermögen schon bei einem Molekulargewicht von etwa 200, bei aliphatischen Dicarbonsäureestern bei einem Molekulargewicht von etwa 400. Damit ergibt sich eine Reihe brauchbarer Weichmacher, die sich durch günstige Werte der Weichmacherwirksamkeit auszeichnen, wegen des begrenzten Lösevermögens und manchmal Verträglichkeit aber nur noch beschränkt anwendbar sind.

Der zu große unpolare Anteil kann wieder zugunsten eines beseren Lösevermögens ausgeglichen werden durch Einbau zusätzlicher polarer Gruppen wie Äther- bzw. Thioäther-Dipolen. Auch der polarisierbare Benzol-Ring der Phthalsäureester oder der $\text{C}-\text{Cl}$ -Dipol von Chlor-alkanolen wirkt sich verbessernd auf Lösevermögen und Verträglichkeit aus, wobei dies allerdings auf Kosten der Weichmacherwirksamkeit geht.

Aussprache:

P. Schmidt, Marl/Recklinghausen: Phthalester zeigen bei C_4 -Alkohol nach Vortr. ein Maximum des Lösungsmögens bzw. ein Minimum der Geliertemperatur (nach Goldstein und Ehlers). Aus der Praxis und Messungen im Brabender Plastographen ist jedoch bekannt, daß mit fallender C-Zahl der Alkoholkomponente auch unter C₁ die Löslichkeit der Phthalatester zunimmt. Vortr.: weist auf 2 USA-Arbeiten hin, bei denen ebenfalls ein Maximum des Lösevermögens gefunden wurde. Trommsdorf, Darmstadt: Wie verhalten sich Weichmachergemische? Ist eine Mischung mit z. B. C₄ und C₅ im Alkohol-Rest so, wie ein Weichmacher mit C₅-Alkohol? Vortr.: Ja, man kann im allgem. gleiche Eigenschaften erwarten.

GDCh-Fachgruppen „Lebensmittelchemie“
und „Wasserchemie“
am 15. September 1955

A. KAES, Düsseldorf: *Über Grundsätzliches zur Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Brauchwasser.*

In den meisten Fällen ist die Ortsbesichtigung einer Wassergewinnungsanlage wichtig. An Trink- und Brauchwasser sind bezüglich der Wassergüte grundsätzlich die gleichen Anforderungen zu stellen. Bei diesen Wässern steht die Fahndung nach den sog.

„Verschmutzungssindikatoren“ im Vordergrund. Nur durch möglichst zahlreiche Einzelbestimmungen kann der beste und sicherste Aufschluß über die tatsächlichen Verhältnisse gewonnen werden.

Da sich die chemische Zusammensetzung und die bakteriologische Beschaffenheit eines Wassers aus vielen Ursachen heraus oft ändern können, ist es nicht möglich auf Grund einer einmaligen Probeentnahme bzw. Untersuchung ein endgültiges oder abschließendes Urteil über ein Wasser bzw. eine Wassergewinnungsanlage zu geben. Der Beurteilung des Wassers kommt insoweit die größte Bedeutung zu, als sie die Antwort auf eine bestimmte Frage geben soll. Von dem erfahrenen Spezialisten kann in der Regel eine klare und unzweideutige Antwort erwartet werden.

Aussprache:

H. Lüneburg, Bremerhaven: Das Indol-Verfahren gibt nach eigener Erfahrung eine 10fach gesteigerte Genauigkeit bei der Bestimmung des Nitrits gegenüber dem geläufigen Sulfanil-Verfahren.

W. HUSMANN, Essen: *Über Grundsätzliches zur Untersuchung und Beurteilung von Abwasser, Kläranlagen und Vorflutern.*

Die chemische Untersuchung und Beurteilung der verschiedenen Gewässer, der häuslichen und industriellen Abwässer erfordert, soweit es die Untersuchungsmethodik angeht, eine besonders gute Kenntnis der Materie. Das gleiche gilt auch für Grundwässer, wenn es sich darum handelt, ihre Aggressivität für Eisen und Beton festzustellen. An einzelnen Beispielen wurde gezeigt, wie bei der Gewässer- und Abwasseruntersuchung Probenahmen vorzunehmen und welche Untersuchungsmethoden unter Berücksichtigung der jeweiligen Verhältnisse anzuwenden sind. Neben diesen Untersuchungen wurden auch Anforderungen und Leistungskontrollen mechanischer und biologischer Abwasserreinigungsanlagen besprochen.

GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie“
am 15. September 1955

W. DIEMAIR, Frankfurt/M.: *Wo stehen wir in der Lebensmittelorschung?*

Die Lebensmittelforschung muß in eine funktionelle Betrachtungsweise der Lebensmittel eintreten. Neben den chemisch-physiologischen Arbeitsrichtungen muß auch die technologische eingeschlagen werden, um die Grundlagen der industriellen Lebensmittelverarbeitung kennen zu lernen und daraus die notwendigen Folgen für die Untersuchung, Beurteilung usw. ziehen zu können. Die neuzeitliche Forschung zeichnet sich demnach in der Forschungsmethodik ebenso wie in der Technologie der Gewinnung, Veredelung, Haltbarmachung und schließlich in einer biologischen Ausrichtung der Verarbeitungsvorgänge ab.

Zwischen den bisherigen lebensmittelchemischen Problemstellungen und den heutigen konnte eine gewisse Lücke geschlossen werden. Es scheint ein Übergang vom Bereich der statischen althergebrachten Lebensmittelanalytik in das Gebiet der dynamischen Lebensmittelwissenschaft eingetreten zu sein, die unter Einbezug der modernen physikalischen und physikalisch-chemischen Verfahren tiefer in die Grenzgebiete der physiologischen Chemie, der Biochemie und der Kolloidchemie eintritt und die Erkenntnisse einbaut in die Lebensmittelchemie als einen Faktor der Ernährungskunde.

H. D. CREMER, Mainz: *Ernährung und „Zivilisationskrankheiten“.*

(Erscheint in Heft 1/1956 dieser Zeitschrift als Aufsatz.)

K. G. BERGNER, Stuttgart: *Fragen der Metallkorrosion in der Lebensmittelchemie.*

Die für die Lebensmitteltechnologie wichtigsten Korrosionerscheinungen an Metallen werden bekannten Grundtypen der Korrosion — Verzunderung und Reiboxydation, Korrosion in wässrigen Lösungen unter Wasserstoff-Entwicklung oder unter Verbrauch von Oxydationsmitteln, atmosphärische Korrosion — zugeordnet. Materialfehler gehören bei dem hohen Stande der Metallindustrie zu den Seltenheiten (unter 5 % der untersuchten Fälle). Ursachen und Theorie der verschiedenen Formen der Korrosion werden besprochen. Von den Beispielen seien erwähnt: Die Korrosion von Messern aus rostfreiem Stahl durch Zusammentreffen mehrerer ungünstiger Umstände: Zerstörung der passivierenden Oxydhaut durch Oxalsäure aus pflanzlichen Lebensmitteln und höher Chlorid-haltiges Leitungswasser. Der starke Zinn-Angriff durch Obstsäfte beim Stehen unter Luftzutritt in geöffneter unlackierter Dose. In Versuchen stieg der Zinn-Gehalt des Saftes von 20 bis 41 mg/kg sogleich nach dem Öffnen, auf 490

bis über 600 mg/kg am 6. Tag an. Die Verwendung lackierter Weißblechdosen erscheint in solchen Fällen erforderlich, oder der deutliche Hinweis, daß derartige Dosen sofort nach dem Öffnen zu entleeren sind.

J. EISENBRAND, Saarbrücken: Beitrag zur Bestimmung des Coffeins in verschiedenen Lebensmitteln.

Es wird ein Mikroverfahren zur Bestimmung des Coffeins mitgeteilt, welches Vortr. zusammen mit *D. Pfeil* entwickelt hat, beruhend auf der Isolierung und quantitativen Bestimmung des Coffeins mit Hilfe seiner hohen Lichtabsorptionsbande im Ultravioletten. 10 γ/ml und weniger können mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \gamma$ bestimmt werden. Die Methode eignet sich besonders für rasche Serienuntersuchungen in Kaffeezubereitungen und Limonaden.

Aussprache:

Thaler, München: Fragt, ob eine Störung durch Chlorogensäure beobachtet wurde. *Vortr.*: Eine Notwendigkeit die Chlorogensäure zu entfernen wurde bei unserem Verfahren bis jetzt nicht festgestellt.

W. HEIMANN, Karlsruhe: Über den Einfluß von Naturfarbstoffen auf pflanzliche Wirkstoffe.

(Erscheint in Biochem. Z.).

H. KAISER, Stuttgart: Der Abbau des Paraldehyds während der Körperpassage und sein toxisologischer Nachweis (gemeinsam mit *W. Lang*).

Zwei Vergiftungsfälle mit Paraldehyd hintereinander machten es notwendig, besondere Nachweismethoden für Paraldehyd zu finden. Für den qualitativen Nachweis wurde die *Griebelsche Mikrobecher-Methode* in der Modifikation von *Kaiser-Wetzel* für den Nachweis von Aceton aus Harn herangezogen. Es gelang, nach der Spaltung in Acetaldehyd mit p-Nitro-phenylhydrazin einwandfrei Acetaldehyd-p-Nitro-phenylhydrazen zu erhalten. Dieser Nachweis gelang aus wenigen Kubikzentimetern Harn.

Für die quantitative Bestimmung war es möglich, die kolorimetrische Methode nach *Stotz* heranzuziehen, wobei die Feststellung noch in 1 ml einer Harnverdünnung 1:10 gelang. Es war möglich, in einem Fall im Harn eine Menge von 65 mg% festzustellen, im Blut eine solche von 80 mg%, in der Leber von 33 mg%, im Gehirn von 42 mg%, in der Magenwand von 47 mg%, in der Niere von 42 mg% und im Mageninhalt von 333 mg%. Ein anderer Fall verhielt sich ganz ähnlich.

Da Paraldehyd nach den bisherigen Angaben der Literatur zum größten Teil im Körper abgebaut und nicht ausgeschieden wird, wurde auch diese Tatsache durch Vergleichsversuche an verschiedenen Patienten, die kontrollierte Mengen von Paraldehyd erhielten, einwandfrei verfolgt. Hierbei konnte die Erfahrung gemacht werden, daß bei einem Leberschaden die Ausscheidung viel geringer ist als bei einem Menschen mit gesunder Leber. Für psychiatrische Kliniken dürften die Befunde von großer Bedeutung sein, zumal in Heilanstalten Paraldehyd immer noch ein sehr beliebtes Beruhigungs- und Schlafmittel ist. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Aussprache:

B. Flaschenräger, Alexandria (Ägypten): Zur Schlafmittelwirkung des Paraldehyds kann diskutiert werden: 1.) Wirkung des ungespaltenen Paraldehyds als Narkotikum entsprechend seiner Fettlöslichkeit. 2.) Spaltung in Acetaldehyd, der aber viel zu toxisch ist. Acetaldehyd im statu nascenti könnte mit Hilfe des Co-Enzyms A und Oxalessigsäure über den Citronensäure-Cyclus entgiftet werden. 3.) Entgiftung durch rasches Ausscheiden im Harn infolge guter Wasserlöslichkeit (heutige Ansicht). 4.) Es sollte aber doch nach einem Produkt der Methyl-Oxydation der ungespaltenen Moleköl oder nach Glyoxylsäure und Oxalsäure gesucht werden. 5.) Erhöhung der Essigsäure im Harn wäre Beweis für geringe Spaltung des Paraldehyds vor Methyl-Oxydation. Für die Toxizität ist zu berücksichtigen, ob der Patient Paraldehyd in den leeren Magen bekommt, da die Salzsäure des Magens etwa bei Hyperacidität oder nach Aufnahme von Säuren (Obstsaften) den Paraldehyd in größerer Menge als sonst in Acetaldehyd depolymerisieren kann.

H. DAMM, Düsseldorf: Der mikrobiologische Nachweis von Konservierungsmitteln.

(kein Referat eingegangen)

H. THALER, München: Die Extraktstoffe des Kaffees.

Die Frage, welcher Art die im Aufguß aus gerösteten Kaffeebohnen enthaltenen Extraktstoffe sind, ist bis jetzt nur wenig bearbeitet worden. Lediglich über einzelne Substanzen, wie Coffein, Trigonellin oder Chlorogensäure ist man gut unterrichtet. Selbst über die Menge dieser Substanzen sind z.T. recht widersprüchliche Angaben zu finden. Die Extraktionsmenge hängt von der Art des Kaffees, vom Röstgrad und von der Korngröße ab. Grob gemah-

lener Kaffee („drip grind“) lieferte z. B. im Filter nur die Hälfte, manchmal sogar nur $\frac{1}{3}$ jener Extraktmenge, die bei feiner Mahlung in Lösung ging. Zum anderen ist die Extraktionsmenge von dem Verhältnis von Kaffee zu Wasser abhängig, wie Versuche mit einer Espressomaschine ergaben. Diese Maschine arbeitet mit kochendem, also nicht überhitztem und unter Überdruck stehendem Wasser. Im Verhältnis 1:130 extrahiert lieferte ein Rio-Kaffee damit 30,0% Extrakt, ein Mocca 30,4%, ein Columbia 30,9% und ein Angola sogar 36,6%. Ein Coffein-freier Kaffee gab allerdings nur 24% Extrakt. Die Erhöhung der Wassermenge auf das Verhältnis 1:200 ergab keine größere Ausbeute. Die Extraktion der gleichen Kaffeesorten im Soxhlet bei etwa 86 °C lieferte ähnliche Werte, nur war zur erschöpfenden Extraktion mehr Wasser nötig. Mit Wasser von 80–100 °C können demnach 25 bis 37% des gerösteten Kaffees gelöst werden. Die Hauptmenge der löslichen Stoffe wird bereits mit verhältnismäßig wenig Wasser entfernt, während der Rest von etwa 2–3% sich nur sehr langsam löst. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die Elution adsorbiert Substanzen.

Die Frage, welche Stoffe außer den Mineralstoffen, dem Coffein, Trigonellin, der Chlorogensäure und einigen anderen aus der gerösteten Bohne herausgelöst werden, ist noch ungeklärt. Die beiden wesentlichen Bestandteile des Rohkaffees, Eiweiß und Kohlehydrate, haben mannigfache Möglichkeiten, beim Rösten zu reagieren. Caramolisierung und *Maillard*-Reaktion dürften jedenfalls die wichtigsten Umsetzungsprozesse darstellen. Es sind aber auch Abbauprodukte von Aminosäuren nachzuweisen. Ebenso findet man niedrigpolymere Kohlehydrate, deren Bausteine Mannose und Galactose sind, wobei es allerdings nicht sicher ist, ob sie wirklich frei oder vielleicht in irgendeiner Form gebunden vorliegen.

A. PURR, München: Fremdfettbestimmung in Kakaoerzeugnissen.

Durch spektrophotometrische Meßverfahren wurde eine quantitative Bestimmungsmethode für Fremdfettkombinationen ausgearbeitet³⁰; ihr liegt der beobachtete Löslichkeitsunterschied von Kakaobutter- und Fremdfett-glyceriden in tiefgekühltem Aceton (Kältefraktionierung) zugrunde, was einen für die einzelnen Fremdfett-Gruppen unterschiedlichen Verdünnungseffekt der Farbstoffkomponente, also unterschiedliche Extinktionskoeffizienten zur Folge hat. Die biologische Streuung der natürlichen Farbstoffe (Carotinoide) wird ausgeschaltet durch Zugabe von 0,001% Tetraphenyl-butatrien zur Fettprobe, anschließender Kältefraktionierung der acetonigen Lösung und Verseifung der 3. Glycerid-Fraktion. Gemessen wird das jeweilige Intensitätsverhältnis $\frac{J_0}{J}$ des Tetraphenylbutatriens.

Die Auswertung geschah so, daß beim Absorptions-Maximum von 423 m μ mit 5 proz. klaren Lösungen der Fettsäuren in Chloroform und unter sonst reproduzierbaren Bedingungen (Temperatur usw.) für die einzelne Fremdfett-Gruppe eine Eichkurve erstellt wird, welche den natürlichen Extinktionsmodul $k' = \frac{E}{d} = \epsilon \cdot c$ im Absorptionsmaximum mit der Konzentration verbindet.

R. HAMM, Kulmbach: Neuere Untersuchungen zu Biochemie des Fleisches.

Durch Behandeln des Fleisches mit Kationenaustauscher (Lewatit S 100, Na^+ -Form) gelang es, die relative Bindungsfestigkeit verschiedener Kationen im Rindermuskel zu ermitteln. Diese nimmt sowohl bei den strukturellen Proteinen (Actin, Myosin, Actomyosin), als auch bei den wasserlöslichen Myogenen in der Reihenfolge $\text{Mg} = \text{Zn} = \text{Ca}$ zu. Eisen wird dank seiner festen Bindung im Myoglobin nicht ausgetauscht. Für die bei Austauschbehandlung bei $\text{pH} > 6$ zu beobachtende starke Hydratations-Erhöhung ist in erster Linie die Eliminierung des Calciums maßgebend. Der Hydratations-Effekt nimmt mit sinkendem pH -Wert ab und ist am isoelektrischen Punkt des Muskeleweißes ($\text{pH} 5$) gleich Null. Es ließ sich zeigen, daß Ca und Mg dort weniger fest gebunden vorliegen als bei höheren pH -Werten. Der Ionenaustausch beeinflußt den isoelektrischen Punkt des Muskeleweißes nicht wesentlich. Phosphate üben auf Lewatit-behandeltes Fleisch einen weniger stark hydratationserhöhenden Effekt aus, als auf unbehandeltes Material.

Die Extrahierbarkeit der zweiwertigen Kationen nimmt in der Reihenfolge $\text{Mg} = \text{Zn} = \text{Ca}$ ab. Durch Austausch der mehrwertigen Kationen gegen Alkali-Ionen nimmt die Geschwindigkeit der Oxydation von Oxy-myoglobin zu Metmyoglobin im Gewebe ab. – Es lassen sich Beziehungen zur Qualität des Fleisches ableiten.

³⁰ A. Purr, Fette, Seifen, Anstrichmittel 56, 823 [1954]; 57, 121, 173 [1955].

**GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“
am 15. September 1955**

E. ROSSMANN, München: Gedenkrede auf Prof. Eibner.

F. SCHLENKER, Wiesbaden: Über Metall-verstärkte Leinöle.

Aus dem ungesättigten System der beiden Sauerstoff-aktiven Säurekomponenten des Leinöls entstehen bei der Verfilmung leicht enolisierbare Oxyne, die durch die α -Oxyoxo-Gruppe bzw. durch das α -Dienol charakterisiert sind. Derartige ketolische Oxyne bilden mit Al-Alkoholat Komplex-Salze und werden durch die Aluminium-Zahl (Al Z) angezeigt. Bei der Ölverfilmung können die prim. Oxydationsprodukte durch Al-Alkoholat abgefangen werden. Als Folge des Al-Einbaues wird einerseits eine Moleköl-Vergrößerung hervorgerufen, andererseits werden im Vergleich zum normalen Öl die Sauerstoff-Aufnahme, die Gewichtsänderung und die Abspaltung flüchtiger Fettsäuren gemindert.

Es wird versucht zu zeigen, wie man zu einer Entscheidung zwischen der Treibsschen Ringperoxyd-Bildung und der Hydroperoxyd-Theorie bei den Aufangsoxydations-Produkten des Leinöls kommen kann. Nach Arbeiten von E. Eigenberger über ketolartige Oxyne und der Verfolgung des Autoxydationsprozesses von natürlichem Leinöl mit Hilfe der Aluminium-Zahl scheint sich nach Konjugierung und Bildung des Peroxyd-Radikals ein Gleichgewichtszustand zwischen konjugiertem Hydroperoxyd und nicht konjugiertem Äthylenperoxyd auszubilden, wobei letzteres in der Folgereaktion zum α -Ketol stabilisiert wird. Während bei der normalen Leinöltrocknung der Reaktionsmechanismus zugunsten des Hydroperoxyds abzulaufen scheint, ist anzunehmen, daß in Gegenwart von Al-Alkoholat die Reaktionsfolge nach der Seite des nicht konjugierten Äthylenperoxyds bzw. der daraus gebildeten α -Ketole verschoben ist.

Bei der Siccativwirkung ist zwischen Sauerstoff-Anlagerung, Molekölvergrößerung und Filmabbau zu unterscheiden. Eine „ideale“ Siccativsubstanz muß neben der Katalyse der Sauerstoff-Aufnahme auch einen zu raschen Abbau des hochmolekularen Filmgefüges vermeiden. Diese Forderung ist durch bestimmte Metall-Verbindungen bis zu einem gewissen Grade erfüllbar.

J. REESE, Wiesbaden: Cycloautschuke.

Entsprechend den Herstellungsbedingungen weisen die Cycloautschuke untereinander große Unterschiede auf, die mit der Jodzahl, dem Molekulargewicht, der Viscosität und dem Sinterpunkt erfaßt werden können. Sie enthalten nur $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ der Doppelbindungen des Ausgangsmaterials und diese wahrscheinlich in den Ringen, wie spektroskopische Befunde erweisen. Die derzeitigen Auffassungen über die Konstitution der Cycloautschuke und den Mechanismus der Cyclisierung werden dargelegt.

Gleichzeitig mit der Cyclisierung müssen unter dem Einfluß von Katalysatoren und höheren Temperaturen Depolymerisationsvorgänge stattfinden. Die dabei neu gebildeten Doppelbindungen scheinen besonders reaktionsfähig zu sein. Sie addieren u. a. auch Phenol, das überdies bei der Cyclisierung eine günstige Inhibitorkwirkung entfaltet. Entsprechend hergestellte Cycloautschuke eignen sich hervorragend zur Herstellung von Korrosionsschutzlacken. Die gute Benzinslöslichkeit, Verträglichkeit mit anderen Lackrohstoffen, Füllkraft und Wärmebeständigkeit bedingen eine leichte Verarbeitbarkeit. Cycloautschuk-Filme trocknen nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch auf, indem die noch vorhandenen Doppelbindungen mit Sauerstoff reagieren und eine mehrdimensionale Vernetzung herbeiführen. Dieser Vorgang kann durch Siccativ oder Inhibitoren gesteuert werden.

E. ROSSMANN, München: Kunstmaltechnik und Künstlerfarben.

Eine kleine Zahl von erprobten alten Techniken wird heute in der Malerei angewandt, in keinem Verhältnis stehend zu der anstrich-technischen Entwicklung der letzten Jahrzehnte. Der Grund liegt in der bewußt sehr konservativen Einstellung aller Beteiligten.

Schnell lassen sich in der Maltechnik alle errungenen Stufen der Technik einführen, die Vereinfachung schwieriger oder zeitraubender Arbeitsmethoden bedeuten. Dagegen ist man in der Frage der Materialumstellung, soweit sie die Malschicht betrifft, weitgehend skeptisch gegen neue Produkte. In der Verbesserung von Malgründen und Bildträgern ist schon viel geschehen.

Wünsche nach neuen Produkten wagt man oft nicht zu stellen, weil man sie für nicht erfüllbar hält, oft auch sich gar nicht im klaren ist, daß es wesentlich bessere Möglichkeiten geben könnte.

Verwendung neuerer Malmaterialien hat zur Voraussetzung, daß die Materialien dem Künstler ohne Verkaufsinteresse vor

Augen geführt, von Fachleuten der Malerei eingehend geprüft und durch exakte experimentelle Belege in ihrer Beständigkeit hinreichend qualifiziert sind.

F. WILBORN f. J. MORGNER, Berlin: Zur Kinetik der katalysierten Autoxydation eines mittelpolymeren Diolefins.

Bei Anlagerung einer Moleköl Sauerstoff an das mittelpolymeren Diolein „Pervinan“ verschwindet eine Doppelbindung, es besteht lineare Abhängigkeit. Die zeitliche Abnahme der Doppelbindungen verläuft nach einer Gleichung erster Ordnung. Der Sauerstoff-Hochgehalt im vollständig verfilmten Polydiolein liegt um 23 %. Nach monatelanger Beobachtung konnte nur eine unerhebliche weitere Erhöhung festgestellt werden. Durch vergleichende Peroxyd-Bestimmungen im Film wurde die durch die Trockenzeiten festgestellte Wirkungsskala der Metall-Katalysatoren im wesentlichen bestätigt. Phenole und Amine inhibieren in verschiedenem Grade die Verfilmung. Oxybenzol zeigte im Gegensatz zu seinem Verhalten in Leinöl keine oxydationsverzögernde Wirkung. Die maximale Sauerstoff-Aufnahme nimmt mit Temperaturerhöhung ab, im gleichen Maße nehmen die – im Vergleich zu Leinöl geringen – Spaltungsreaktionen zu. An flüchtigen Spaltprodukten und solchen im Film wurden Kohlendioxyd, Wasser, Ameisensäure und Tricarboxylsäure nachgewiesen. Der Pervinanoxyn-Film verliert mit steigendem Sauerstoff-Gehalt seine elastischen und plastischen Eigenschaften. Die Thermoplastizität geht bereits nach einem Sauerstoff-Gehalt von 6 % verloren. Die Refraktion steigt mit der Sauerstoffaufnahme linear an.

J. D'ANS, Berlin: Mennige als rostschützendes Pigment.

Von den drei Bleioxyden weist die Mennige eine besonders hohe Korrosions-hemmende Wirkung auf. Das braun-schwarze Bleidioxyd hat eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit, wodurch es mit dem Eisen dieses zerstörende Lokalelement bilden kann. An kathodischen Stellen kann es zur elektrochemischen Bildung von metallischem Blei kommen. Die Mennige zeigt diese Erscheinung in abgeschwächtem Maße. Ihre elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering, so daß kein Lokalelement mit ihr gebildet wird. Metallisches Blei ist in den in Frage kommenden wässrigen Lösungen unedler als Eisen. Die Mennige kann kathodisch aber auch anodisch, hier durch die Eisen(II)-Ionen, reduziert werden; es bildet sich Blei-hydroxyd, das auf dem Eisen Schutzschichten von schwerlöslichen Blei-Verbindungen bildet. Verletzte Stellen des Anstriches vernarben daher durch die dort auftretenden Lokalelemente im Eisen. Dieses Ineinandergreifen von elektro-chemischen Wechselwirkungen und chemischen Vorgängen wird ausgelöst durch den Gehalt an PbIV in der Mennige. Elektrochemische Messungen haben die Beobachtungen und die gezogenen Folgerungen bestätigt.

Die gewonnenen Anschauungen erlauben auch das günstige Verhalten des Blei-cyanamides zu erklären, obwohl es die elektro-chemischen Wechselwirkungen nicht geben kann. Ferner erhält man Anhaltspunkte, um einen Teil der Korrosions-hemmenden Eigenschaften der „Wash primer“ zu deuten.

Aussprache:

R. Singer, Kopenhagen: Mayne berichtete auf der skandinavischen Korrosionskonferenz in Kopenhagen 1954 über ähnliche Arbeiten. Danach wurden wasserlösliche Bleisalze zweibasischer organischer Säuren im Mennige-Leinölfilm gebildet, z.B. Blei-azelainat und -sebacat. Diese wirken antikorrosiv. F. Weber, Bonn: Freilager-Versuche, zum Teil bis zu 7 Jahre, haben eine deutliche Überlegenheit von Schwerspat gegenüber Eisenoxyd als Verschnittmittel ergeben.

**GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“
15. September 1955**

E. ASMUS, Münster: Über die photometrische Bestimmung von Pyridin, β und γ -Picolin in Teerbasenfraktionen.

Die modifizierte Zincke-Königsche Reaktion, bei der an Stelle des Pyridins gegebenenfalls die verschiedenen Picoline treten und statt eines prim. aromatischen Amins Barbitursäure verwendet wird, wurde dazu benutzt, um eine photometrische Bestimmungsmethode für Pyridin in der α -Picolin-Fraktion sowie von β - und γ -Picolin in der β -Picolin-Fraktion und einigen technisch reinen Produkten auszuarbeiten.

Als Maß für die Menge der zu bestimmenden Basen, dient der Extinktionsmodul einer Lösung, die den aus der Base gebildeten und für diese charakteristischen Polymethin-Farbstoff enthält. Außerdem wurden die interessierenden Polymethin-Farbstoffe rein dargestellt und ihre Absorptionsspektren durchgemessen.

H. SPECKER und E. BANKMANN, Dortmund: Beitrag zur Aluminium-Gallium-Trennung (vorgetr. von H. Specker).

Eine Trennung von Gallium und Aluminium durch Fällung ist sehr umständlich. Schneller und einfacher geht die Trennung durch Ausschütteln des Galliumchlorids mit Diäthyläther bzw. höheren Äthern, wie sie von Werner Fischer³¹) vorgeschlagen ist.

³¹) Werner Fischer u. S. Lauter, DBP. 801986 [1949].

Auch das Gallium-thiocyanat läßt sich mit Diäthyläther extrahieren. Bei kleinen Thiocyanat-Konzentrationen ist der Verteilungskoeffizient für eine analytisch brauchbare Trennung noch zu klein; bei höheren (7 m) dagegen wird zwar mehr als 99 % Gallium extrahiert, aber gleichzeitig gehen über 20 % Aluminium mit in die organische Phase. Das ist für ein Schnellverfahren, besonders im Hinblick auf eine folgende spektrochemische Spurenanalyse zu umständlich; außerdem stört die hohe Salzkonzentration. Diese Nachteile lassen sich durch Zusatz von Tetrahydrofuran zu Diäthyläther beheben. Bei einem Volumenverhältnis von 3 Teilen Tetrahydrofuran und 2 Teilen Äther (gesamt 50 ml) ist der Verteilungskoeffizient von Galliumthiocyanat um mehr als zwei Zehnerpotenzen größer als mit Diäthyläther allein. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säure bleibt das Aluminium in der wässrigen Phase. Die Analysenergebnisse zeigen, daß durch eine Ausschüttelungsoperation eine ausreichende Trennung der Elemente Gallium und Aluminium möglich ist. Besonders günstig sind die Trennungen bei extremem Aluminium-Überschuß und in der Spurenanalyse.

Aussprache:

Joseph Fischer, Frankfurt: Wie verhalten sich die Verunreinigungen des technischen Aluminiums bei der Ga-Bestimmung? *H. Danz*, Offenbach: Wie weit bleibt die Zusammensetzung von 20 Ti. Äther + 30 Ti. Tetrahydrofuran beim Ausschütteln erhalten? *Vortr.*: Eisen-(11), Kobalt, Zinn, Zink und Kupfer gehen mit dem Gallium in die organische Schicht, während die Alkalien, Erdalkalinen, Nickel, Mangan u. a. in der wässrigen Phase bleiben. — Das Volumen des organischen Lösungsmittels ändert sich bei der Ausschüttelung; es ist abhängig von der Säure- und Thiocyanat-Konzentration. Bei den von uns verwendeten Konzentrationen vergrößert es sich um 2 bis 5 ml bei 50 ml Ausgangsvolumen.

E. BLASIUS und G. OLBRICH, Berlin-Charlottenburg: Komplexonaustauscher, Herstellung und analytische Verwendung.

Bei der Verwendung komplex wirksamer Harze, die einerseits die Eigenschaften der Komplexone (Ausbildung unterschiedlich starker Kationenkomplexe) andererseits die Eigenschaften chromatographischer Adsorbentien (Trennung durch einen vielstufigen Sorptions- und Desorptionsprozeß) in sich vereinigen, werden eine Anzahl guter Kationentrennungen erzielt. Der komplexwirksame Bestandteil wird entweder als feste Lösung oder als Bauelement dem Harzkörper eingefügt. Allgemein ist die feste Lösung für Komplexone vom Typ der Iminodiessigsäuren weniger geeignet. Die Kapazität ist gering. Lediglich der Einbau des *o*-Cyclohexandiamintetraessigsäure erlaubte die Trennung analytischer Mengen Erdalkalien von Alkalien. Von den bi- und polyfunktionalen Substanzen, die als Bauelement in das Harz eingeführt werden können, wurden die Anthranilsäure-diessigsäure und die bisher nicht bekannte, neu hergestellte *m*-Phenyldiamin-tetraessigsäure näher untersucht. Mit einem Anthranil-diessigsäureharz konnte Li^+ von Mg^{2+} getrennt werden. Aus der Lage der Neutralisationskurven der reinen *m*-Phenyldiamin-tetraessigsäure und der bei Gegenwart mehrwertiger Metallionen war zu erkennen, daß das Komplexon für die meisten Kationen ein relativ starker Komplexbildner ist. Jedoch sind die Metallkomplexe schwächer als diejenigen, die mit Äthylendiamin-tetraessigsäure und *o*-Cyclohexandiamin-tetraessigsäure erhalten werden. Aus *m*-Phenyldiamin-tetraessigsäure, Resorcin und Formaldehyd wurde ein Harz kondensiert und mit ihm u. a. folgende analytische Untersuchungen ausgeführt. 1.) Trennung und Bestimmung der Alkaliionen neben Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Hierzu wurde eine Schliff-doppelsäule verwendet, in deren oberen Teil der Komplexaustauscher in der Säureform und in deren unteren Teil ein stark basischer Anionenaustauscher in der Hydroxyl-Form eingefüllt wurde. Bei Gegenwart von Co^{2+} und Ni^{2+} erwies sich ein Zusatz definierter Mengen von Natriumacetat zur Analysenlösung günstig. Die mit sehr verd. HCl aus der oberen Säule herausgewaschenen Alkalichloride setzten in der unteren äquivalente Mengen OH^- -Ionen in Freiheit, die titriert wurden. Fehlergrenze $\pm 0,3\%$. Nach dem Zerlegen der Apparatur wurden die Schwermetalle durch 2 n HCl abgelöst. 2.) Auf einer längeren Säule (95,1 cm) wurden die Ionen Co^{2+} und Ni^{2+} durch Auswaschen mit 0,01 n HCl quantitativ getrennt. Die Reihenfolge war: Co^{2+} , Metallionen-freie Lösung, Ni^{2+} . Die Untersuchungen, die auch für weitere Systeme überlegene Trenneffekte erwarten lassen, werden fortgesetzt.

H. HAHN, Kiel: Über eine indirekte polarographische Bestimmungsmethode kleiner Mengen Selen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Selen wird die ammoniakalische Selenit-Lösung ($p_{\text{H}} \sim 10$) bei Anwesenheit einer bekannten, überschüssigen Menge Thallium(I)-nitrat-Lösung unter geeigneten Bedingungen mit Hydrazinsulfat reduziert. Dabei fällt das Selen quantitativ als TiSe aus. Das überschüssige Thallium wird polarographisch bestimmt und der Selen-Gehalt aus der Menge des verbrauchten Thalliums berechnet. Die Methode arbeitet bei Selen-

Mengen von 20–100 µg mit einer Genauigkeit von \pm 5 %, bei höheren Selen-Gehalten mit einer steigenden Genauigkeit bis zu \pm 1 %.

G. ACKERMANN, Dresden: *Halbmikromethoden in der qualitativen anorganischen Analyse.*

Da das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen eine Reihe von Vorteilen aufweist, von denen man heute in Forschung und Technik regen Gebrauch macht, wird empfohlen, auch den Unterricht in der qualitativen Analyse auf Halbmikromethoden umzustellen. Die vom bisher üblichen abweichende Arbeitstechnik (Zugabe der Flüssigkeit mit Tropfern, Phasentrennung durch Zentrifugieren) ist leicht zu erlernen. Der bei Verwendung der Halbmikromethoden auftretende Zeitgewinn sowie die Einsparung an Reagenzien sind beachtlich.

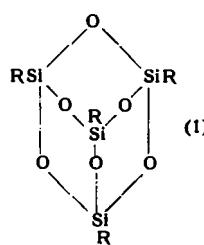
Es wird empfohlen, auch gleichzeitig mit der Einführung der Halbmikromethoden den bisher üblichen Analysengang (Schwefelwasserstoff-Gang) zugunsten eines abgekürzten Untersuchungsverfahrens zu verlassen, bei dem in sinnvoller Weise die Vorteile der alten Methoden mit denen der neuen Wege gepaart sind. Aus pädagogischen Gründen soll die Zahl der im Unterricht verwendeten organischen Spezialreagenzien möglichst niedrig gehalten werden, um den Anfängern das Eindringen in die qualitative Analyse nicht unnötig zu erschweren.

K. MÜLLER, Ludwigshafen: Die Bestimmung der Kohlenstoff-Dreifachbindung.

(kein Referat eingegangen)

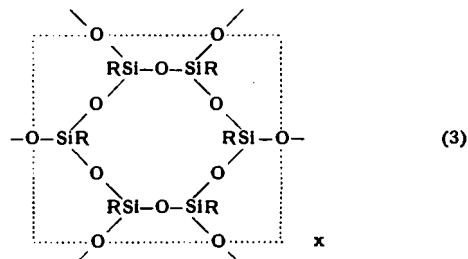
E. WIBERG und W. SIMMLER, München: Über eine neue Klasse von Siliconen mit Urotropin-Struktur (vorgetr. vom E. Wibera).

Während die Hydrolyse von Dialkyl-dichlor-silanen R_2SiCl_2 sowohl zu niedermolekularen Ringen $[R_2SiO]_n$ wie zu hochmolekularen Ketten $[R_2SiO]_x$ führt, wurden bei der Hydrolyse von Alkyl-trichlor-silanen $RSiCl_3$ bisher nur hochmolekulare Blattstrukturen $[RSiO_{1.5}]_n$ erhalten, obwohl auch hier niedermolekulare Formen $[RSiO_{1.5}]_n$, z. B. von Urotropin-Struktur ($n = 4$) denkbar sind.

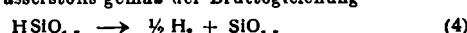


theoretisch erforderlichen Menge Wasser hydrolysiert. Die genannten Darstellungsbedingungen ergeben sich zwangsläufig aus theoretischen Überlegungen. Näher beschrieben werden die Verbindungen $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{SiO}_{1.5}]_4$ und $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{SiO}_{1.5}]_4$. Zu ihrer Benennung geht man zweckmäßig vom — bisher noch unbekannten — Silico-Adamantan $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ („Silamantan“) aus, indem man die vorhandenen Substituenten nach dem Vorbild der organischen Adamantane gemäß dem Aza-Nomenklaturprinzip zum Ausdruck bringt.

Mit abnehmender Größe der Liganden R tritt bei der Hydrolyse von Alkyl-trichlor-silanen $RSiCl_3$ in ätherischer Lösung die Bildung hochmolekularer Kondensationsprodukte $[RSiO_{1.6}]_x$ in den Vordergrund, denen man eine Blattstruktur



zuerteilen muß. Ein besonders sinnfälliger Beweis für diese Blattstruktur (3) ist die Glimmer-Gestalt der bei der Hydrolyse von Silico-Chloroform HSiCl_3 sich ausscheidenden $[\text{HSiO}_1\text{.}6\text{.}x]$ -Kristalle. Beim Erhitzen auf 1000 °C gehen diese Kristalle unter Abspaltung des gesamten Wasserstoffs gemäß der Bruttogleichung



in ein goldbraunes, kristallines Silicium-sesquioxyd $[\text{SiO}_{1.5}]_x$ über, das sich seiner Zusammensetzung nach zwischen die bisher allein bekannten Oxyde $[\text{SiO}]_x$ und $[\text{SiO}_2]_x$ einreihet. [VB 733]