

E. FISCHER, Kleinwanzleben: *Das Verhalten der Leguminosen gegen Acenaphthen.*

Acenaphthen besitzt z. B. für Gramineen eine starke Spindelgiftwirkung, für verschiedene Leguminosenarten jedoch eine sehr unterschiedliche. Wurzeln von Lupinen zeigten als Ausdruck der Spindelgiftwirkung starke Keulenbildung, wohingegen z. B. Pisum-Wurzeln keine Störung zeigten. Empfindlicher als die Wurzeln erwiesen sich immer Hypokotyl und Sproßvegetationspunkt. So konnten bei *Vicia faba*, die nach der Behandlung an den Wurzeln keinerlei Spindelstörungen zeigten, bei Behandlung des Vegetationspunktes viele Spindelstörungen festgestellt werden. Die unterschiedliche Wirkung dürfte nach Votr. durch die ungleiche Aufnahmebereitschaft der Zellen bedingt sein, da auch die Aufnahme anderer bekannter Spindelgifte (z. B.  $\gamma$ -HCH) wegen ihrer Wasserunlöslichkeit nur über die Lipoidphase der Zelle geschehen kann, das Vorhandensein von genügend Lipoiden also die Voraussetzung für das Eindringen dieser Stoffe ist. Auch Acenaphthen soll insektizide Eigenschaften (Stubenfliegen) besitzen.

H. BORRISS, Greifswald: *Über einen Krümmungstest zum spezifischen Nachweis kleinster Wuchsstoffmengen.*

Es wurde ein Test entwickelt, der auf der Krümmung dekapitierter und schräg zugespitzter, einseitig mit Wuchsstoff versorgter Hypokotyle von *Agrostemma githago* beruht. Dieser sog. „Agrostemma-Test“ erwies sich als sehr spezifisch. Von allen geprüften Substanzen, darunter auch synthetische Wuchsstoffe, wie Indolylbuttersäure oder Naphthyllessigsäure löste nur der genuine Wuchsstoff, die  $\beta$ -Indolyllessigsäure, merkliche negative Krümmungen aus. Die Empfindlichkeit des Testes konnte durch Pufferung der zu prüfenden Lösungen auf  $p_H$  5,6 und Vorbehandlung (Vorbelichtung nach Dekapitation mit anschließender Dunkeladaptation) weiter auf mindestens das 10fache des Standard-Avenatestes

gesteigert werden. So konnten bei einer Konzentration von  $1 \mu l$ , d. h. einer Menge von weniger als  $5 \cdot 10^{-12} g$  Heteroauxin mit diesem Test noch deutliche Krümmungen erzeugt werden.

[VB 734]

## GDCh-Ortsverband Gießen

am 15. November 1955

G. HESSE und H. SCHILDKNECHT, Erlangen: *Bewegungshormone bei Mimosa pudica.*

Für das Bewegungshormon der Mimosoideen war früher eine Redukton-Struktur wahrscheinlich gemacht worden. Papierchromatographische Untersuchung des Kochsaftes von *Mimosa spagazzini* gab sieben Zonen, die auf das Weygand-Reagenz ( $TiCl_3$ ) ansprechen. Vier davon waren im Test an *Mimosa pudica* hochwirksam. Eine stimmt im  $R_f$ -Wert und allen Reaktionen mit Trioseredukton überein. Dieses hat tatsächlich eine hohe und typische Hormonwirkung, die 500 mal so groß ist wie bei dem bisher wirksamsten reinen Stoff, dem Alanin. Quantitativ kann es allerdings nur zu ca. 0,1 % an der Gesamtwirkung beteiligt sein und fehlt bei *Mimosa pudica* ganz. Es wird als ein „Nebenhormon“ betrachtet. Die anderen wirksamen Fraktionen sind auch bei *M. pudica* nachweisbar. In Übereinstimmung mit pflanzenphysiologischen Beobachtungen wird als Ursache der Bewegungen ein Flüssigkeitsaustritt aus den Zellen der Gelenkpolster angesehen, der zwei Ursachen haben kann: eine Viscositätsminderung des Zellsaftes und eine Permeabilitätserhöhung der Zellwände. H. v. Euler und M. L. Stein haben kürzlich festgestellt, daß verschiedene Reduktone die Viscosität von Pektin-Lösungen herabsetzen und die Durchlässigkeit der Membranen verschiedener Zellen erhöhen, besonders in Gegenwart von Hydroperoxyd. Letzteres bildet sich mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Oxydation des Hormons durch den Assimilations-Sauerstoff.

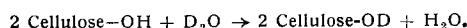
[VB 742]

## Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure

28. Juni bis 1. Juli 1955 in Baden-Baden

H. CORTE und H. SCHASCHKE, Mannheim: *Physikalische Natur der Papierfestigkeit.*

Die Kräfte, die die Cellulose-Fasern in einem Papierblatt zusammenhalten, rühren im wesentlichen von Wasserstoffbrücken-Bindungen her. Diese bilden sich zwischen Hydroxyl-Gruppen benachbarter Fasern. Ein experimenteller Nachweis der Wasserstoffbrücken-Bindungen wird durch die Untersuchung der Deuterierungsreaktion geliefert:



Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion des  $D_2O$  mit freien Hydroxyl-Gruppen unterscheiden sich von den Gleichgewichtskonstanten der Reaktion des  $D_2O$  mit gebundenen Hydroxyl-Gruppen. Durch Messung der Gleichgewichtskonstanten läßt sich die Anzahl der freien und der durch Wasserstoff-Brücken gebundenen Hydroxyl-Gruppen bestimmen. Wenn eine bestimmte Menge  $D_2O$  auf die Cellulose eingewirkt hatte, wurde nach Gleichgewichtseinstellung die Zusammensetzung des Gasraumes über der Cellulose mit Hilfe der Leitfähigkeit gemessen. Die Gleichgewichtskonstante änderte sich allmählich. Es war daher unmöglich anzugeben, wann alle freien OH deuteriert sind und von wann ab die Deuterierung der durch Wasserstoff-Brücken gebundenen OH eintritt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Aussagen auf Grund von Ultrarotspektren. Die Wasserstoffbrücken-Bindungen manifestieren sich nicht in konkreten Linien, sondern in Bändern. Die Energie der Wasserstoffbrücken-Bindung kann also eine kontinuierliche Folge von Werten annehmen. Es gibt alle möglichen Zwischenstufen zwischen freiem und gebundenem OH. Die aus Ultrarotspektren errechenbare mittlere Bindungsenergie der Wasserstoff-Brücken wird mit der Zerreibarbeit von Papierstreifen verglichen. Beide Werte liegen in der gleichen Größenordnung.

B. STEENBERG und J. KUBÁT, Stockholm: *Einige Beiträge zur Theorie des Sortierens von Faserstoffsuspensionen.*

Es wird versucht, das Sortieren von Faserstoffsuspensionen mathematisch zu erfassen. Ein Siebelement wird von einer Faser definierter Dimensionen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit passiert. Wenn die Konzentration der Faserstoffsuspension genügend klein ist, behindern sich die Fasern gegenseitig nicht und haben allesamt nach genügend langer Zeit das Sieb durchströmt. Zur Prüfung der Theorie wurden Auswaschversuche vorgenommen. In einem zylindrischen Gefäß befand sich eine

Suspension, die bewegt wurde. Der Gefäßinhalt konnte durch ein Sieb ausfließen, wobei das Flüssigkeitsniveau konstant gehalten wurde. Aus der zeitlichen Änderung der Faserkonzentration im Durchlauf läßt sich die Durchtrittswahrscheinlichkeit angeben. Der Versuch wurde für Fasern verschiedener Länge angestellt und lieferte die Beziehung zwischen Durchtrittswahrscheinlichkeit und Faserlänge. Bei anderen Sortiervorgängen bildet sich auf dem Sieb ein Faserfilz. In diesem Falle muß man bei der Rechnung die Wechselwirkung der Fasern berücksichtigen und die Durchtrittswahrscheinlichkeit konzentrationsabhängig machen. Man benützt dabei ein Ausschlußprinzip, das dem in der *Fermi-Dirac*-Statistik üblichen Prinzip entspricht. Es ließen sich auch Modellversuche für Sortiervorgänge mit Wechselwirkung ausführen und auswerten. Wenn zwischen den Fasern Wechselwirkung herrscht, differenziert sich die Durchtrittswahrscheinlichkeit verschieden langer Fasern stärker, als wenn keine Wechselwirkung vorliegt. Es wird weiter auf die in manchen Sortierern vorliegende Rückströmung hingewiesen (verursacht durch bewegliche Teile des Sortierers). Eindickende Sortierer stellen eine denkbare Anordnung zur Ausnutzung dieses Effektes dar.

G. JAYME und K. NEUSCHÄFFER, Darmstadt: *Über wasserlösliche Cellulose-Nickel-Komplexe.*

Bei der Suche nach Cellulose-Metallkomplexen von der Art der Cellulose-Lösung in Kupferoxyd-Ammoniak oder Kupfer-Äthylendiamin wurden entspr. Cellulose-Nickel-Komplexe entdeckt. Es gelang, ein genügend reaktionsfähiges Nickelhydroxyd durch Behandeln von Nickel mit entspr. konz. Ammoniak zwischen 60 bis 75 °C herzustellen. Die Löslichkeit der Cellulose hängt von dem Nickel- und dem Basengehalt des Reagens ab. Diese Löslichkeitsgrenzen wurden für „Nioxam“, Nickeloxyd-ammoniak, und „Nioxen“, Nickeloxyd-äthylendiamin, festgestellt. Man kann z. B. eine 5 % ige Lösung von Cellulose in Nioxam bei einem bestimmten Verhältnis  $Ni:NH_3$  herstellen. Die Cellulose-Nioxam- bzw. -Nioxen-Lösungen sind weniger Sauerstoff-empfindlich als die entspr. Kupfer-Verbindungen. Sie sind hochviscos, und ihre Viscosität hängt ähnlich wie bei Cuoxam-Lösungen vom Polymerisationsgrad ab. Die Km-Konstanten der Kupfer- und Nickel-Verbindung liegen in der gleichen Größenordnung. Nioxam läßt sich als Quellungsmittel bei der Herstellung mikroskopischer Präparate benützen. Wenn man aus der Nioxam-Lösung Cellulose mit Wasser, Methanol, Äthanol oder Propanol wieder ausfällt, bleiben in der gefällten Cellulose verschiedene Nickel-Mengen

zurück. Diese Restmengen hängen außer von dem angewandten Fällungsmittel von der Konzentration der Lösung ab. Es war unmöglich, eine bestimmte stöchiometrische Formel für die Cellulose-Nickel-Komplexe anzugeben. Möglicherweise liegt ein Gleichgewicht zwischen Komplex, Cellulose und Nioxam vor, das sich je nach den äußeren Bedingungen verschieben kann. Interessant ist, daß auch Proteinfasern in Nioxam und Nioxen löslich sind.

A. v. WACEK und H. KÖRPER, Graz: Über den kurzzeitigen Sulfitaufschluß und das Zusammenwirken chemischer und mechanischer Faktoren auf den Abbau der Cellulose.

Hackschnitzel verschiedener Größe wurden in einem Bombenrohr mit Natriumbisulfid-Lösung als Kochsäure aufgeschlossen. Ziel der Untersuchungen war es, die Herauslösung des Lignins und den Abbau der Cellulose unter verschiedenen Bedingungen zu verfolgen. Der Polymerisationsgrad (als Maß des Abbaugrades) wurde an direkt nitriferten Proben bestimmt. Bei den Versuchen wurde beobachtet, daß während der ersten Stunden der Kochung weder Lignin entfernt, noch Cellulose abgebaut wird. Der DP-Abfall setzt zeitlich deutlich später ein als der Beginn der Lignin-Herauslösung. Wenn die Hackschnitzel bei ihrer Bereitung mechanisch stark beansprucht werden, fällt der DP stärker ab. Es wurde ein Mahlautoklav konstruiert, um während der ganzen Dauer der Kochung eine mechanische Einwirkung aufrechtzuerhalten. Durch das Zusammenwirken der Mahlung und des chemischen Aufschlusses werden die Fasern stark geschädigt. Mikrobilder zeigen, daß Lignin-Leisten stehen bleiben und die Cellulose-reiche Sekundärwand zwischen diesen Leisten herausgelöst wird (Umkehrung des Aufschlusses). Es scheint so zu sein, daß die Primärwand und die Tertiärwand (von innen) die Sekundärwand vor dem Angriff der Kochsäure bewahren, solange sie unversehrt sind.

G. CENTOLA, Mailand: Struktur von Papier- und Zellglas-Folien.

Röntgenaufnahmen an Cellulose- und Papierfolien lassen nach Art und Lage der Interferenzen eine bevorzugte Orientierung der Cellulose-Lamellen zur Folienebene erkennen. Die Intensität der Röntgenstrahlen wurde nach einer neuen Meßmethode mit Hilfe eines Geiger-Zählers registriert. Der Grad der Orientierung hängt von dem Lösungszustand der Cellulose vor der Fällung und dem Walzendruck ab, der bei der Bildung der Folien herrscht. Bei Papierfolien beobachtet man außerdem, daß der Mahlgrad das Ausmaß der Orientierung beeinflusst. Dies führt zu der Annahme, daß bei der Mahlung die Aufspaltung der Cellulose in bandförmige Fibrillen gleichbedeutend mit einer Aufspaltung in Lamellenpakete ist. Setzt man bei der Mahlung substantive Farbstoffe (z. B. Kongorot) zu, so entwickelt sich mit zunehmendem Mahlgrad eine höhere Festigkeit, als bei einer Mahlung ohne substantive Farbstoffe. Die Adsorption setzt die zwischen den Fibrillenbändern wirkenden Kräfte herab und erleichtert die Aufspaltung der Cellulose.

E. ADLER, Göteborg: Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Lignin-Chemie.

Besonderes Interesse beansprucht das sog. Björkman-Lignin. Es wird aus feingemahlenem Holzmehl mittels Dioxan extrahiert. Die Schwingmahlung geschieht dabei unter Verwendung nicht-queullender Flüssigkeiten. Das Björkman-Lignin fällt im Gegensatz zum Lignin von Brauns in guter Ausbeute an. Bei einem Teil der nachstehenden Untersuchungen wurde Björkman-Lignin verwendet. Die Sulfonierbarkeit des Lignins richtet sich nach dem Verätherungsgrad der Guajaacylcarbinol-Gruppierungen. Eine Molekel, die gleichzeitig in der phenolischen und der benzylalkoholischen Hydroxyl-Gruppe veräthert ist, läßt sich am schwersten sulfonieren. Unverätherte Guajaacylcarbinol-Gruppierungen kann man nach Gierer mit Hilfe der Indophenol-Reaktion nachweisen. Die Methylierungsreaktion mit Methylalkohol und Salzsäure greift ebenfalls an Gruppen verschiedener Reaktionsfähigkeit an. Dies geht aus dem kinetischen Verlauf der Reaktion hervor und ist gleichfalls auf verschiedenen Verätherungsgrad zurückzuführen. Nach diesen Versuchen kann eine Phenyleumaran-Struktur als Hauptstruktur des Lignins ausgeschlossen werden. Es ist wahrscheinlicher, daß im Lignin eine Guajaacylglycerin- $\beta$ -guajaacyl-äther-Struktur vorliegt (ätherartige Verknüpfung über das  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Propan-Seitenkette). Bei der Frage nach der Anzahl der Verknüpfungen führten neue Untersuchungen über die Anzahl der als freie phenolische OH vorliegenden Endgruppen weiter. Bei der Oxydation mit  $\text{NaJO}_4$  reagieren die in  $\text{C}_4$ - und  $\text{C}_5$ -Stellung stehende freie Hydroxyl- und Methoxyl-Gruppe; es wird ein  $\text{CH}_3\text{OH}$  abgespalten. Diese Reaktion wurde zeitlich verfolgt, wobei sich ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem abgespaltenen  $\text{CH}_3\text{OH}$  und dem analysierten Methoxyl-Gehalt bzw.

zwischen dem freien OH und dem Methoxyl einstellte. Diese Verhältniszahlen betragen beim Brauns-Lignin 0,46 und beim Björkman-Lignin 0,29. Auf 2 bis 3 Methoxyl-Gruppen entfällt also 1 freies Hydroxyl. Vortr. entwarf auf Grund dieser Ergebnisse ein mutmaßliches Bild von der Struktur mehrerer miteinander verknüpfter Phenylpropan-Bausteine.

H. MARK, Brooklyn, N. Y.: Abbau von Cellulose in homogener Lösung.

Es kann zu Fehlern führen, wenn bei Versuchen über den Abbau hochpolymerer Substanzen der Abbaugrad durch Viscositätsmessungen bestimmt wird. Durch diese mißt man das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades, während die Anzahl der Molekel-spaltungen in Beziehung zum Zahlenmittel steht. Bei neueren Versuchen über den hydrolytischen Abbau der Cellulose in homogener Lösung (in Phosphorsäure) wurden deshalb osmotische Messungen nach verbesserten Methoden vorgenommen. Es wurden Osmometer-Membranen aus säurefesten Kunststoffen (Hostafilon) oder aus genügend säurefest gemachter Cellulose verwendet. Cellulose-Membranen lassen sich mit Hilfe von Formaldehyd vernetzen. Besonders eignet sich dazu Trimethylol-phosphinoxid, das aus Phosphin und Formaldehyd hergestellt wird und mit dessen Lösung man die Membranen imprägniert. Diese werden dann genügend lange Zeit säurebeständig. Es gelang auch ein Osmometer zu entwickeln, in dem in 10 bis 20 min eine osmotische Messung möglich ist. Bei dieser Osmometerkonstruktion wird ein etwa dem osmotischen Druck entspr. Unterdruck an einem kapillar ausgebildeten Osmometersehenkel angelegt und solange variiert, bis das Lösungsmittelniveau sich auf eine bestimmte Höhenmarke einstellt. In solchen Osmometern ließen sich die Abbauvorgänge direkt verfolgen. Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß der hydrolytische Abbau nach einer Reaktion 1. Ordnung abläuft. Während der ganzen Versuchszeit wird nur eine einzige Geschwindigkeitskonstante festgestellt. Ihr Zahlenwert ist von Präparat zu Präparat verschieden. Die Geschwindigkeitskonstante ist selbst für niedermolekulare Zellstoffpräparate größer als für Baumwoll-Linters. Lichtstreuungsmessungen zeigten den gleichen Befund. Ein beobachteter Wiederanstieg der Meßwerte während des Abbaus ist noch nicht endgültig geklärt. Aus den Versuchsergebnissen läßt sich die Anwesenheit sehr schnell spaltbarer Bindungen in der Cellulose-Molekel nicht ablesen. Dagegen ist es möglich, daß leichter spaltbare Bindungen vorhanden sind, deren Zahl von Probe zu Probe schwankt.

G. V. SCHULZ, Mainz: Die Einwirkung von Luftsauerstoff auf Cellulose und Cellulose-Fasern.

Staudinger und Mitarbeiter haben gefunden, daß die Reißfestigkeit synthetischer Fasern mit abnehmendem Polymerisationsgrad langsamer abnimmt als im Falle der natürlichen Cellulose-Fasern. Dies gibt zu der Vermutung Anlaß, daß die Spaltstellen, die beim Abbau der natürlichen und synthetischen Fasern auftreten, einmal an bestimmten Stellen der Cellulose-Molekelstränge gehäuft und zum anderen bei benachbarten Molekeln gegeneinander versetzt sind. Es wurden nun die stöchiometrischen Verhältnisse beim oxydativen Abbau untersucht. Dabei ergab sich, daß pro Spaltstelle 3  $\text{O}_2$  aufgenommen werden; es entsteht eine Carboxyl-Gruppe und es entweicht 1  $\text{CO}_2$ . Die von Staudinger vorgeschlagenen Modellvorstellungen über den Mechanismus des Abbaus weichen insofern von den gefundenen Ergebnissen ab, als nach Staudinger nur 2  $\text{O}_2$  pro Spaltstelle benötigt werden. Es bleibt also noch festzustellen, welche Gruppe der Glucose von der 3. Sauerstoff-Molekel oxydiert worden ist. Elektronenmikroskopisch zeigt sich, daß beim Abbau Fibrillenstränge in etwa gleich lange Bruchstücke zerfallen. Die Länge dieser Bruchstücke liegt in gleicher Größenordnung wie die aus dem gleichzeitig gemessenen Polymerisationsgrad errechenbare Molekellänge. Danach sollte man annehmen, daß die Spaltstellen an bestimmten Querschnitten der Fibrillenstränge gehäuft auftreten. Diese Stellen können entweder morphologisch oder chemisch für eine Spaltung besonders prädestiniert sein. Es ist zu erwägen, ob beide Möglichkeiten gleichzeitig eine Rolle spielen. Bei der Betrachtung von Molekulargewichtsverteilungskurven von Zellstoffen beobachtet man Maxima bei ganz bestimmten Polymerisationsgraden z. B. bei 1000, 500 und 250. Dieser Befund spricht dafür, daß in Abständen von 1000 bzw. 500 oder 250 leichter spaltbare Bindungen vorliegen. Bei Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit des oxydativen Abbaus findet man weitere Stützen für diese Annahme. Die Geschwindigkeitskonstante, die sich nach einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung errechnen läßt, fällt zu Beginn des Abbaus stark ab und nimmt erst später einen konstanten Wert an, der der Spaltung normaler  $\beta$ -glucosidischer Bindungen entspricht.

H. SACHSSE, Wiesbaden: Über die Forschungsarbeit der Zellstoff-Fabrik Waldhof.

Für Forschungsaufgaben werden im Durchschnitt für die Zellstoff- und die Papierabteilung 1,5–2 %, für chemische Produkte 5 % und für Pharmazeutika 10 % des Umsatzes der betreffenden Absatzgruppen bereitgestellt.

Auf einen Akademiker entfallen im Mittel acht Hilfskräfte jeglicher Art, er kostet im Durchschnitt pro Jahr 120 000.— DM. Die bearbeiteten Probleme müssen so beschaffen sein, daß die aufgewendeten Kosten durch die Erträge der neuen oder verbesserten Arbeitsweisen in 5–10 Jahren zurückgezahlt sind. Nur 5–10 % des gesamten Forschungsaufwandes sind für die Grundlagenforschung bestimmt.

Die anfallenden Fragestellungen werden von den Arbeitsgruppen im Labor bearbeitet, vom Labor in den halbertechnischen Maßstab und von dort in den Betriebsmaßstab übertragen. Dadurch wird ein guter Kontakt zwischen Forschung und Betrieb gewährleistet: Die Betriebsnähe vermittelt dem Forscher eine Reihe von Betriebsproblemen, und er muß in der Praxis des Betriebes für das eintreten, was er im Labor entworfen hat. Leitfaden bei jeglicher Entwicklungsarbeit muß die Wirtschaftlichkeit sein. Es wird daher besonderer Wert auf die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit neuer oder verbesserter Verfahren gelegt.

Auf dem Gebiet der Kunstfasernstoffe zielen die Arbeiten des Forschungslabors auf die Nutzbarmachung des Rohstoffs Buche ab. Es wurde ein verbessertes Gerät zur Sortierung von Papier-

zellstoffen, ein Hydrozyklon, entwickelt, der serienmäßig hergestellt wird. Untersuchungen über die Bleiche sollten die wirtschaftlich und qualitätsmäßig optimalen Verfahren herausstellen.

Waldhof hat in den letzten Jahren sehr intensiv den Halbzellstoffaufschluß bearbeitet. Der erzeugte Halbzellstoff geht z. Zt. in die Eigenverarbeitung. Auf dem Gebiet der Papierforschung steht die Papierversuchsmaschine im Mittelpunkt. Mit ihrer Hilfe werden Untersuchungen über die Verarbeitbarkeit fremdländischer Faserrohstoffe, eigener Halbzellstoff- und Zellstoffsorten zu Papieren angestellt, die verschiedensten Verwendungszwecken dienen sollen. Von physikalisch-ingenieurtechnischen Problemen sollen die Entwicklung der Hydrozyklone und praktische Studien über Schaltung von Sortiersystemen, über Mahlung, Entwässerung, Trocknung und Vereinfachung der Papierprüfung genannt werden. Viel Mühe verwendet man auch auf die Weiterentwicklung kunststoffbestrichener Papiere. Es wurde eine mikrophotographische Methode ausgearbeitet, um die Beschaffenheit von Kunststoffaufträgen zu untersuchen. Vortr. berichtete ferner über die organischen Produkte, die Erzeugung eines Kunstharzes für die Gummi-Industrie aus Ligninsulfonsäure, die Verarbeitung von Hefe zu Vitaminpräparaten, Nueleinsäure, Ergosterin und Adenosintriphosphorsäure. Er schloß mit der Feststellung, daß „die Freude am Werk die Quelle der Initiative und des Einfalls“ sei und daß „auf dem Gebiet der Forschung der Eigenart und Eigenwilligkeit des Individuums der erforderliche Spielraum einzuräumen ist“.

[VB 720]

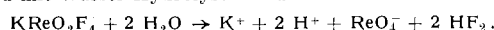
## Rundschau

Ein neues Prinzip der Gasanalyse unter Anwendung der durch  $\alpha$ -Partikeln bewirkten Ionisierung beschreiben P. F. Deister, K. W. McHenry und R. H. Wilhelm. Das zu untersuchende Gasgemisch, das aus zwei oder drei Komponenten bestehen kann, befindet sich in einem Glasrohr, in dem eine Ionisationskammer eingebaut ist. Diese besteht aus einem Messingring von 1–3 cm Durchmesser, in dessen Mitte auf einem Streifen Silberblech etwas RaD angebracht ist. RaD zerfällt mit 22 Jahren Halbwertszeit über RaE in Po, das seinerseits mit 140 Tagen Halbwertszeit unter Aussendung von  $\alpha$ -Strahlen zu inaktivem  $^{206}\text{Pb}$  zerfällt. Diese  $\alpha$ -Strahlen ionisieren das zu untersuchende Gas. Der entscheidende Vorteil dieser Strahlenquelle gegenüber anderen besteht darin, daß die auftretende  $\beta$ -Strahlung so weich ist, daß schon 0,5 mm Messing als Abschirmung ausreichend sind und daß keine gasförmigen Zerfallsprodukte entstehen. Legt man nun zwischen dem Messingring (+) und dem Silberblech (–) eine Gleichspannung von etwa 500 V an, so wird die Stärke des zwischen den beiden Elektroden fließenden Stromes, falls Temperatur und Druck konstant gehalten werden, nur von der Natur des in der Ionisationskammer befindlichen Gases abhängen. Der Abstand der beiden Elektroden voneinander muß dabei kleiner sein, als die Reichweite der  $\alpha$ -Partikeln in den im Untersuchungsgemisch vorhandenen Gasen. Da die Ansprechzeit dieser Anordnung auf eine Änderung des fließenden Stromes in der Größenordnung von  $10^{-3}$  sec liegt, kann das Gerät auch zur laufenden Kontrolle der Zusammensetzung strömender Gase verwendet werden. Die Eichung des Gerätes geschieht mit Mischungen bekannter Zusammensetzung und muß von Zeit zu Zeit, wegen des Absinkens der Energie der Strahlenquelle wiederholt werden. Zur Untersuchung von Zweikomponentensystemen genügt eine derartige Ionisationskammer. Soll eine ternäre Mischung analysiert werden, so ist eine weitere Ionisationskammer erforderlich, die andere Maße besitzt und gegebenenfalls mit einer anderen Spannung betrieben wird. Die Genauigkeit der Anzeige beträgt für binäre Mischungen 0,2–0,3 Mol % bei ternären Gemischen ist sie geringer und stark abhängig von der Natur und der Menge der jeweils vorhandenen Komponenten. (Analyt. Chemistry 27, 1366 [1955]). —Bd. (Rd 729)

Kleine Mengen Sulfat bestimmen J. S. Fritz und S. S. Yamamura durch Titration mit 0,005 m Ba-Perechlorat-Lösung unter Verwendung von Thorin (2-(2-Oxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-phenylarsinsäure) als Indikator. Der Endpunkt ist scharf, sofern in einer Lösung gearbeitet wird, die etwa 80 Vol % Äthanol, Methanol oder 2-Propanol enthält und einen scheinbaren  $\text{pH}$ -Wert von 2,5–4,0 besitzt. Da auch eine Reihe anderer Kationen mit dem Indikator in alkoholhaltiger Lösung dieser Konzentration farbige Verbindungen bilden, wird man zweckmäßig die zu titrierende Lösung zunächst durch einen in der H-Form vorliegenden Kationenaustauscher gegeben. Von den üblichen Anionen stören Nitrat-, Fluorid- und besonders Sulfid- und Phosphat-Ion. Durch Zugabe von festem  $\text{MgCO}_3$  zu der Probe lassen sich Phosphat-Ionen unter bestimmten Bedingungen so vollständig abscheiden, daß sie nicht mehr stören. Die Methode wird für die Bestimmung von Sulfat in

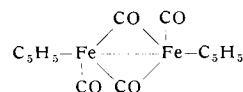
Brauch- und Trinkwasser empfohlen. Beleganalysen mit 10 ml oder weniger, bei denen 0,12 bis 12 mg Sulfat bestimmt wurden, zeigen eine Abweichung von durchschnittlich 1 % gegenüber den gravimetrisch an 500 ml der gleichen Proben erhaltenen Werten. Dauer der Bestimmung 3–5 Minuten. (Analyt. Chemistry 27, 1461–1464 [1955]). —Bd. (Rd 728)

Komplexe Oxyfluoride von 7wertigem Rhenium erhielt R. D. Peacock. Während Oxyfluorid-Komplexe von Mo und W gut untersucht sind, waren die Re-Verbindungen bisher unbekannt. Komplexe Oxyfluoride des 7wertigen Re mit der allgemeinen Formel  $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_3\text{F}_4$  und  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{ReO}_3\text{F}_4)_2$  entstehen bei Einwirkung von  $\text{BrF}_3$  auf Metallperrhenate (K, Rb, Cs, Ag, Ba) bereits bei Raumtemperatur unter Freiwerden von  $\text{O}_2$  und  $\text{Br}_2$ . Ein vollständiger Ersatz von O durch F unter Bildung O-freier Verbindungen tritt unter den angewandten Bedingungen nicht ein. K-Tetrafluorperrhenat, erhalten durch Eindampfen der  $\text{KReO}_4$ -Lösung in  $\text{BrF}_3$ , bildet eine cremefarbene Substanz, die sehr hygroskopisch ist und mit Wasser Hydrolyse erleidet:



Da Ca- und Sr-Perrhenat nicht vollständig in  $\text{BrF}_3$  löslich sind, waren die Komplexe nicht rein erhältlich. Die Tetrafluorperrhenate können als Derivate von  $\text{ReO}_3\text{F}_3$  aufgefaßt werden, in denen die Koordinationszahl des Re auf 6 erhöht ist. (J. chem. Soc. [London] 1955, 602). —Ma. (Rd 719)

Dicyclopentadienyl-dieisen-tetracarbonyl untersuchten B. F. Hallam, O. S. Mills und P. L. Pauson. Die Verbindung entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von Eisenpentacarbonyl und Dicyclopentadien. Die monoklinen Kristalle besitzen zwei Molekeln pro Einheitszelle; jede Molekel besitzt ein Symmetriezentrum, wodurch die Formel  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe})_2(\text{CO})_4$  bewiesen wird. Die Struktur ist wahrscheinlich folgende:



Das Vorhandensein einer Eisen-Eisenbindung erklärt das diamagnetische Verhalten. Bei Oxydation mit Schwefelsäure oder Sauerstoff entsteht ein Kation  $(\text{H}_5\text{C}_5-\text{Fe}(\text{CO})_2)^+$ , dessen Halogensalze kristallin zu erhalten sind. (J. inorg. nucl. Chem. 1, 313 [1955]). —Be. (Rd 725)

Die Vorgänge in einer Methylnitrit-Flamme studierte P. Gray. Das durch ein Glasrohr strömende Methylnitrit brennt an der Luft mit leuchtender, grau-gelber Flamme. Im Inneren der Flamme beobachtet man eine orange-rote Zone, die bei Drosselung der Gaszufuhr langsam in die Rohrmündung zurückweicht und schließlich im Glasrohr als flache Scheibe erscheint. Diese bei verdunkeltem Raum leicht zu erkennende Flamme benötigt keinen Sauerstoff und liefert als Verbrennungsprodukte neben Formaldehyd einen harzigen Teer und ferner Stickoxyd. Bemerkenswert ist