

3.—7. Oktober 1956 in Aachen

Das Programm bot 51 Referate, Besichtigungen von historischen Denkmälern, Museen und Industriewerken, eine Buchausstellung zur Geschichte des Badewesens in Aachen und eine ganztägige Exkursion nach Maastricht und Spa.

Aus den Vorträgen:

H. WOLTER, Völklingen: Zur Harnstoff-Synthese von Friedrich Wöhler.

Die Harnstoff-Synthese Wöhlers war kein Zufall. Viele Arbeiten mit Cyan und seinen Abkömmlingen gingen ihr voraus. In der deutschen Literatur wird wenig beachtet, daß die Harnstoff-Bildung aus Ammonium(iso)cyanat bereits von Wöhler im ersten Halbjahr 1824 zu Stockholm beobachtet worden war. Scheeles und Berzelius' Untersuchungen über das Cyan waren die Grundlagen für seine Arbeiten. Sie führten schließlich zur Entdeckung der Oxalsäure und zur Beobachtung von Harnstoff-Kristallen bei der Umlagerung aus Ammoniumcyanat. Eindeutig im klaren über diese Vorgänge war sich Wöhler aber erst 1828 in Berlin. Jene Ergebnisse wurden 1824 in den Abhandlungen der Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm veröffentlicht.

Wöhler empfahl schon die Anwendung von Hitze und Druck als reaktionsfördernd bei der Harnstoff-Herstellung. Die Methode der Druckerhitzung von Ammoniumcarbonat wurde von Bosch schließlich 1913 entwickelt. Wöhler wies schließlich noch auf die moderne Benutzung von Harnstoff-Addukten hin.

G. RATH, Bonn: Die Mineralquellenanalyse im 17. Jahrhundert.

In der Untersuchung der Mineralquellen, deren Beginn man in das 16. Jahrhundert datieren kann, wurde im 17. Jahrhundert ein nicht unbedeutender Fortschritt erzielt. Die bekannten Abdampfungs- und Destillierapparate waren verfeinert worden und erlaubten es, das Verhältnis des Wassers zu den nicht flüchtigen Bestandteilen mit größerer Genauigkeit als vorher anzugeben. Die Unvollkommenheit der Instrumente zur Messung des spezifischen Gewichtes wurde durch die Aufmerksamkeit der Beobachter wettgemacht. Neben den physikalischen Methoden waren die Forscher in zunehmendem Maße — vor allem durch die Erkenntnisse Robert Boyles — mit chemischen Reagentien vertraut geworden. Andreas Libavius, van Helmont, Boyle, Lister, Duclos und Hjörne sind die Namen, die bei der Entwicklung der Mineralquellenanalyse im 17. Jahrhundert an erster Stelle genannt werden müssen. Gleichwohl war das Wissen um die chemischen Verbindungen und Prozesse immer noch unzureichend; die qualitative Analyse konnte sich deshalb nur auf eine ungefähre Unterscheidung der Inhaltsstoffe der Quellen erstrecken. Versuche, diese auch quantitativ zu erfassen, mußten an der Unzulänglichkeit der Untersuchungsmethoden scheitern.

G. KERSTEIN, Hameln: Die Anfänge der modernen Mineralquellenanalyse.

Im 18. und 19. Jahrhundert übernehmen vorwiegend die Apotheker die Analyse der Mineralquellen. Fortschritte der allgemeinen Chemie, wie die Entdeckung neuer Elemente, die Entwicklung neuer Nachweismethoden, die Ionendarstellung, die Einzelleistungen von Männern wie Joh. Philipp Seip — seine Arbeiten wurden die Grundlage für die Quellenanalyse in der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts — August Vetter und Oelsner förderten den systematischen Ausbau der Heilquellenanalyse.

K. VOGEL, München: Zur Geschichte der Mathematik in Byzanz.

Die mathematikgeschichtliche Bedeutung von Byzanz lag nicht darin, die Erkenntnisse der hellenistischen Zeit wesentlich zu erweitern, sondern in dem Verdienst seiner Gelehrten, die unsterblichen Werke der großen Klassiker sorgsam bewahrt und hinübergerettet zu haben bis zu einer Zeit, in der auch das Abendland für mathematische Wissenschaften aufnahmefähig war. Es lassen sich drei Perioden wissenschaftlicher Bestrebungen in Byzanz unterscheiden, jede beginnend mit einer Zeit der Blüte, der immer wieder ein deutlicher Verfall folgt. Die erste (6.—8. Jhdt.) ist die Zeit des Übergangs von hellenistischer zu byzantinischer Mathematik, in der Eutokios und Isidoros für die Erhaltung der Werke von Apollonios und Archimedes von großer Bedeutung sind und Anthemios durch eigene Leistungen hervorragt. Die zweite Periode (9.—12. Jhdt.) ist die Zeit der Übernahme griechischer Wissenschaft durch die Araber, die später Lehrmeister des Abendlandes wurden. Am Anfang steht überragend Leon, ohne den die Überlieferung der klassischen Werke im Urtext, die (vom 12. Jhdt. an) an das Abendland über Sizilien und Italien geschieht, undenkbar wäre. Bei ihm ist auch — lange vor Leonardo von Pisa und Vieta — die

Verwendung allgemeiner Buchstabenzahlen festzustellen. In der dritten Periode (13.—15. Jhdt.) sieht man am Anfang ein Aufblühen auch der mathematischen Studien unter den Palaiologen und später (Mitte des 14. Jhds.) eine kurze persisch-byzantinische Renaissance. Freilich, ein Eindringen in die Gedanken der großen Klassiker war nur wenigen vorbehalten, während für Logistik und Geometrie sowie für das Quadrivium stets Interesse bestand, schon wegen der Bedeutung für das tägliche Leben sowie als Vorbereitung zur Philosophie. Für die Klärung der Beziehungen zwischen Ost und West sowie zur Erhellung der Frage des Eindringens der indischen Methoden sind weitere Texteditionen und Forschungen notwendig.

E. SIEBEL, Stuttgart: Aus der Geschichte des Materialprüfungswesens.

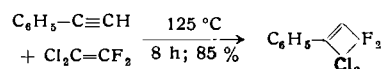
Erste Versuche zur Materialprüfung wurden schon um 1600 ausgeführt (Biegeversuche Galileis). Zu wesentlichen Einzelleistungen in den folgenden Zeitabschnitten kam es durch Reaumur, Perronet u. a. Im 19. Jahrhundert schließlich konnte das Materialprüfungswesen systematisch ausgebaut werden. Männer wie Kirkaldy, August Wöhler, Martens, Bauschinger trugen wesentlich dazu bei. Staatliche Prüfanstalten — etwa in Berlin-Lichterfelde, München, Zürich — private Institutionen, besonders in England — förderten die Methodik und ihre Einheitlichkeit. [VB 854]

Münchener Chemische Gesellschaft

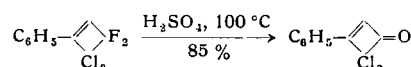
am 20. November 1956

J. D. ROBERTS, Pasadena (USA): Neue Verbindungen mit kleinen Ringen.

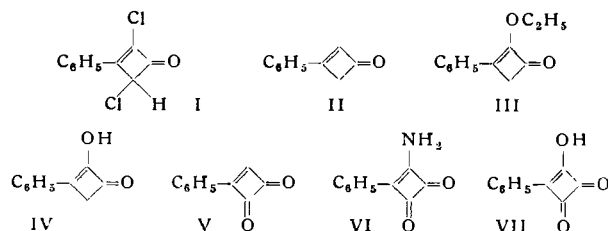
Cyclo-Additionen von 2 Molekeln Äthylen oder Äthylen + Acetylen würden ideale Synthesen des Cyclo-butans und Cyclobutens bieten. Dieses Syntheseprinzip ist im Gültigkeitsbereich beschränkt; die Dimerisation der Zimtsäuren, Allene, Ketene, Fluor-chlor-äthylene usf. bilden hübsche Beispiele. Am Anfang der vorliegenden Untersuchung stand die Beobachtung von Coffmann (1947), daß sich Tetra-fluor-äthylen an die Dreifachbindung des Vinyl-acetylen zum Cyclobuten-Derivat anlagert. Vortr. fand, daß sich 1,1-Difluor-2,2-dichlor-äthylen sowie Trifluor-chlor-äthylen glatt an Phenyl-acetylen anlagern nach



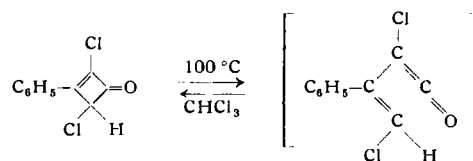
An diesem Addukt konnte die allyl-ständige gem. Difluor-Gruppe mit konz. Schwefelsäure entfernt werden, wobei man in die Cyclobutenou-Reihe gelangt:



Mit Hilfe verschiedener Folgen von Cyclo-Additionen und Schwefelsäure-Hydrolysen, Allyl-Umlagerungen und Substitutionen konnten folgende Verbindungen hergestellt werden:



Optisch aktives I zeigt eine thermische Racemisierung, die nicht über eine Enolisierung, also über ein Hydroxy-cyclobutadien erfolgt; vielmehr liegt ihr eine reversible Ringöffnung zu einem Vinyl-keten zugrunde:



IV liegt vollständig als Enol vor, dessen $pK_a \sim 6$ um vier Einheiten kleiner ist als der pK_a des 1-Hydroxy-cyclohexen-(1)-ons (6). V ist eine leuchtend gelbe, schön kristallisierte Verbindung, deren Konstitution durch chemische Befunde wie durch Röntgen-

beugungsdaten sichergestellt wurde. Vorläufige thermochemische Daten weisen dem Cyclobuten-dion-System eine beachtliche Mesomerie-Energie in der Größenordnung von 25–40 kcal zu. V kann als „Chinon“ des unbekannten Cyclobutadien-Systems betrachtet werden; die Reduktion zum entsprechenden „Hydrochinon“ gelang allerdings nicht.

Während VI eine farblose, neutrale Verbindung ist, gab sich VII als eine ungewöhnlich starke Säure ($K_a \sim 0,5$) zu erkennen; der farblosen Säure VII entsprach ein gelbes Natriumsalz.

Das weitere Studium dieser Verbindungen soll neue Erkenntnisse zu Spannungs- und Konjugationseigenschaften wie auch zur Reaktivität kleiner Ringe vermitteln. [VB 863]

Rundschau

Der Nachweis von ^{10}Be , welches als ein Spaltprodukt von Stickstoff- und Sauerstoff-Kernen, entstanden durch die Einwirkung der kosmischen Höhenstrahlung, zu gelten hat, gelang jetzt J. R. Arnold in verschiedenen aus dem Pazifik stammenden Tiefseesedimenten. Die Existenz dieses Kernes wurde schon vor längerer Zeit vorausgesagt. ^{10}Be wird wahrscheinlich analog dem Tritium und ^{14}C durch den Regen aus der Atmosphäre herausgewaschen. Der in den Ozean gelangende Anteil wird sich über eine echte Auflösung im Meerwasser partiell sedimentieren. — Der Nachweis des langlebigen ^{10}Be ist außerordentlich schwierig, da die zu messende Radioaktivität sehr gering und es notwendig ist, jeweils mehrere 100 g Tiefseeboden auf Beryllium (unter Zugabe einer kleinen Menge von Beryllium-Träger) aufzuarbeiten. In den 7 untersuchten Proben betrug die Zählrohraktivität im Mittel etwa 0,2 Teilchen pro Minute. Dies entspricht, umgerechnet auf den cm^3 Sediment, einer Aktivität von nur $\sim 6 \times 10^{-3}$ Zerfällen pro Minute. — Der Entdeckung darf man eine gewisse praktische Bedeutung zumessen, da sich das ^{10}Be zufolge seiner langen Halbwertszeit von $2,5 \cdot 10^6$ Jahren gut zu geologischen Altersbestimmungen verwenden lassen sollte und man gegebenenfalls auch Aussagen über die wichtige Frage der zeitlichen Konstanz der kosmischen Strahlung machen könnte. (Science [Washington] 124, 584 [1956]). — Mz. (Rd 442)

Die Reindarstellung der seltenen Isotope ^{21}Ne (99,6 %), ^{36}Ar (99,9 %) und ^{38}Ar (99,6 %) durch das Trennrohrverfahren beschreiben K. Clusius und Mitarb. Aus 60 l Neon wurde ein Konzentrat gewonnen mit maximal 12,6 % ^{21}Ne ; die weitere Anreicherung gelingt durch Zusatz deuterierter Methane (CD_4/HCD_3 , H_2CD_2) als Hilfs gas, wobei schließlich die Randisotope ^{22}Ne und ^{20}Ne beseitigt werden konnten und ein ^{21}Ne zurückbleibt, das nur noch 0,2 % der beiden Randisotope enthält. Die Anreicherung entspricht einem Trennfaktor von 96700. Aus 1000 l Argon wurde ein Konzentrat mit 14,4 % ^{36}Ar -Gehalt gewonnen. Die weitere Konzentration gelingt durch Zusatz eines Gemisches von DCl/HCl als Hilfs gas. Im Falle ^{38}Ar beträgt der totale Trennfaktor 296000, für ^{36}Ar 790000. Der Fremdgaszusatz erlaubt in beiden Fällen u. a. die Verwendung größerer Trennanlagen bei beschränkten Gas mengen. (Z. Naturforsch. 11a, 702, 709 [1956]). — Gä. (Rd 415)

Cellophan besitzt die optischen Eigenschaften eines Halbwellenlängen-Plättchens, wie E. F. Fahy und M. A. MacConaill zufällig an handelsüblichem Cellophan entdeckten. (Viertel- und Halbwellenlängen-Plättchen dienen zu Untersuchungen über und mit polarisiertem Licht). Ob die gefundenen Eigenschaften mit der Schichtdicke des Cellophans, in Verbindung mit ordentlichem und außerordentlichem Strahl erklärt werden können, lassen die Autoren offen, da bei der Herstellung von Cellophan wohl kaum eine so exakte Kontrolle gleichmäßiger Schichtdicke ausgeübt wird. Für einen reinen Oberflächeneffekt wiederum bilden die Eigenschaften achromatischer Halbwellenlängen-Plättchen keine ausreichende Erklärung. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (Nature [London] 178, 1072 [1956]). — Gä. (Rd 447)

Hochgereinigtes Silicium für Halbleiterzwecke stellen B. Rubin und Mitarbeiter auf folgendem Weg her: Jod-Dampf von 110°C streicht über auf 810°C erhitztes Silicium. Das gebildete SiJ_4 wird aus gereinigtem Toluol umkristallisiert, anschließend bei 100°C sublimiert. Weitere Reinigung gelingt durch Zonenschmelzverfahren, wobei schließlich ein SiJ_4 mit nur $5 \cdot 10^{-9}$ % Verunreinigungen anfällt, das dann bei 1000°C im Vakuum thermisch zerlegt wird. (Chem. Engng. News 34, 5007 [1956]). — Gä. (Rd 467)

Zur qualitativen Analyse von Gasen durch Gas-Chromatographie wurde eine Methode von J. S. Lewis, H. W. Patton und W. I. Kaye ausgearbeitet. Innerhalb einer homologen Reihe von Verbindungen genügt bei einer gegebenen Kolonne und unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Durchgangszeit durch die Kolonne, um einen Stoff zu charakterisieren. Wenn es sich hingegen um Gemische von Stoffen aus verschiedenen homologen Reihen handelt, ist das nicht mehr der Fall. Trennt

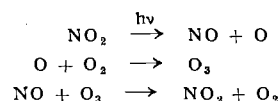
man jedoch Anteile der Probe an zwei Kolonnen unterschiedlicher Charakteristik und trägt die an den beiden Kolonnen für jeden Stoff erhaltenen Durchgangszeiten gegeneinander auf, so erhält man für jeweils eine homologe Reihe eine charakteristische Kurve. Ein solches Diagramm kann, wenn es einmal für ein gegebenes Kolonnenpaar bestimmt ist, zur Feststellung der qualitativen Zusammensetzung einer Gasprobe verwendet werden. Verff. benutzen Kolonnen, die einmal mit Triäthylphosphat zum anderen mit einem hochsiedenden Vakuumöl, jeweils auf Kieselgur als Trägermaterial, beschickt sind. Es gelingt auf diese Weise Alkane, Cycloalkane, Ester, Aldehyde, Ketone und Alkohole in Gemischen zu identifizieren. (Analytic. Chem. 28, 1370 [1956]). — Bd. (Rd 439)

„Kapillar-Filter“ veränderlicher Porenweite stellt L. Akobjanoff aus Bündeln parallel gelegter Textilfasern her, die er in ein Stückchen Schlauch einführt. Die Porenweite (etwa $0,01 \mu$) — einheitlich und von bekannter Größe — läßt sich nicht nur durch die Dicke der Fasern (etwa $2\text{—}20 \mu$) variieren, sondern auch innerhalb gewisser Grenzen durch eine Schlauchklammer. Als Filtermaterial eignen sich Daeron, Orlon, Nylon, Glas, Kunstseide und Casein. Durch die Druckklammer kann auch die Filtrier- (und Diffusions-) Geschwindigkeit reguliert werden. Alle Fasern bilden mit H_2O — entweder durch Aufnahme oder durch Adsorption — nach einiger Zeit eine stationäre Phase aus, nach der der Wasserablauf in der Zeiteinheit sich nicht mehr ändert. (Nature [London] 178, 1041 [1956]). — Gä. (Rd 448)

Den Einfluß hohen Druckes (bis zu 12000 atm) auf die Ionisation schwacher Elektrolyte in nichtwäßrigen Lösungsmitteln untersuchen S. D. Hamann und W. Strauß. Sie fanden, daß die Dissoziationskonstante K von Piperidin in Methanol von $2,8 \cdot 10^{-6}$ bei 1 atm auf $3100 \cdot 10^{-6}$ bei 12000 atm (45°C) ansteigt. Die Ursache dürfte z. T. die größere DK des Methanols bei hohen Drucken sein, zum anderen aber auch in der Änderung der Ionenradien durch den hohen Druck bedingt sein. Für das System Piperidin/ H_2O bei 1 atm beträgt K $1,2 \cdot 10^{-3}$ (45°C). Man könnte daher sagen, daß Methanol bei 12000 atm ein besser ionisierendes Lösungsmittel ist als H_2O bei 1 atm. (Discuss. Faraday Soc., 20/21. Sept. 1956). — Gä. (Rd 418)

Als Chemilumineszenz-Indikator für Neutralisationstiteration kann nach L. Erdey und L. Buzds „Lophin“ (2,4,5-Triphenyl-imidazol) verwendet werden. Es läßt sich bequem durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von gleichem Molgehalt an Benzil und Benzaldehyd mit Ammoniak darstellen. Lophin wird als 0,4 proz. alkoholische oder 1 proz. Aceton-Lösung verwendet. Der Chemilumineszenz-Bereich wurde potentiometrisch bestimmt. Danach setzt die Lichtabgabe in Gegenwart eines Oxydationsmittels (H_2O_2) und eines Katalysators ($[\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$) bei p_{H} 8,9 bis 9,4, also im gleichen p_{H} -Bereich wie der Umschlag des Phenolphthaleins, ein und wird bei zunehmendem p_{H} noch intensiver. Der mittlere Fehler beträgt für 1 n-Lösung $\pm 0,4$ %, bei 0,1 n-Lösung 1–2 %. (Analyt. chim. Acta 15, 322 [1956]). — Eb. (Rd 450)

Die Chemie des Smogs. Nachdem Smog- und Ozon-Bildung miteinander in Korrelation gebracht werden konnten und auch die bei Sonnen- bzw. UV-Bestrahlung von Kohlenwasserstoff/ NO_2 -Gemischen auftretenden Reaktionsprodukte in ihren funktionellen Gruppen aufgeklärt waren, verblieb die Klärung des Chemismus. Gestützt auf experimentelle Ergebnisse werden heute folgende (radikalischen) Mechanismen postuliert:



Daß in der Atmosphäre trotzdem Ozon auftritt wird auf die Reaktion freier organischer Radikale mit Stickoxyd zurückgeführt, dies somit für die Reaktion mit O_3 ausfällt. Dies wurde erhärtet durch das Auffinden einer Substanz, die sich als Acetyl-