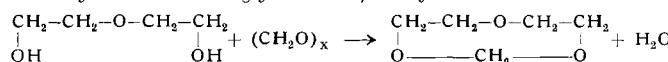


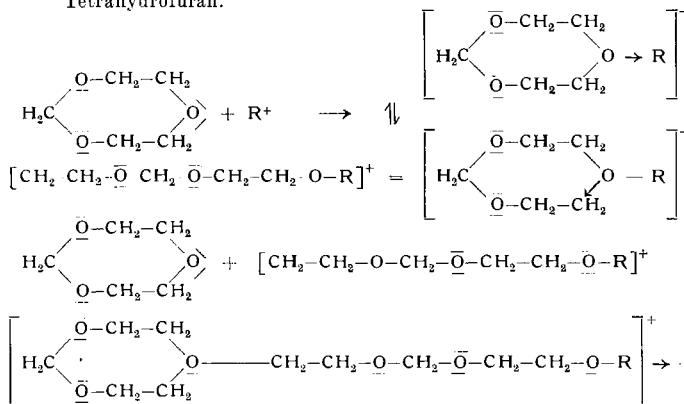
Zur Frage der Tabak-Analytik wurde u. a. das bei der Wasserdampfdestillation zur Nicotin-Bestimmung als Alkalisationsmittel verwendete Magnesiumoxyd als unzureichend befunden und das Natriumhydroxyd bzw. Kaliumcarbonat entgegen Literaturangaben empfohlen. Bei den fermentierten Tabaken als Eiweiß zu bestimmende Stoffe stellen nur Gruppen von Stickstoff-Substanzen dar. Die Tabake sind bei etwa 500 °C zu veraschen, wobei die Auslaugmethode bzw. die Behandlung der Asche mit Wasser gute Dienste leistet. Zur schnellen Orientierung über die Inhaltsstoffe des Tabaks werden papierchromatographische Methoden angewendet. Bei der Papierchromatographie der Alkaloide wurden die Rutttersche Rundfiltermethode und das bei der aufsteigenden Methode verwendete Bromcyan-Anilin als Entwickler vorteilhaft kombiniert. Die Methode ermöglicht eine einwandfreie Trennung der Alkaloide Nicotin, Nornicotin und Anabasin in kurzer Zeit.

H. FROMMELT, Leipzig: Über Polydiglykolformal.

Durch die Kondensation von Diäthenglykol und Paraformaldehyd erhält man Diglykolformal, ein cyclisches Acetal



Als Katalysatoren finden p-Toluolsulfosäure und Wofatit X Verwendung. Das Monomere eignet sich allein oder im Gemisch mit anderen Lösungsmitteln als Löser für Eukolloide. Diglykolformal lässt sich mit Hilfe von Säuren, am besten HClO_4 , polymerisieren. Die Polymerisation ist eine Ionenkettenpolymerisation analog der von Meerwein beschriebenen Polymerisation von Tetrahydrofuran.



Polydiglykolformal stellt eine weiße und je nach dem K-Wert wachsartige bis plastische Masse dar (F_p 35–45 °C, nimmt mit dem Mol.-Gew. zu) und ist in fast allen organischen Lösungsmitteln und Wasser löslich.

Durch den Zusatz von Aminen (Monoäthanolamin) lässt sich die sonst bei höheren Temperaturen und extremen pH -Werten instabile Makromolekel bis 200 °C stabilisieren. Dieser Zusatz bewirkt außerdem durch Verknüpfung und Vernetzung kleinerer Ketten auch eine bedeutende Erhöhung des Molekulargewichtes. So konnte der K-Wert durch 0,1 % Monoäthanolamin von 30 auf 60 erhöht werden. Polydiglykolformal findet als Textilhilfsmittel, Flotationsmittel und Bindemittel für Aquarellfarben sowie zum Transparentmachen von Papierchromatogrammen Verwendung. Seine Hauptbedeutung liegt auf dem Gebiet der Filmindustrie und der Medizin.

P. FIJOLKA, I. LENZ und F. RUNGE, Berlin: Endgruppenbestimmung an Polyester.

An Polyester der Malein- und Fumarsäure sowie verschiedener gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren wurde die Carboxyl-Endgruppe durch potentiometrische Titration mit Natriumäthylat bestimmt. Als Lösungsmittel wurden sorgfältig entwässerte Ketone (Aceton, Cyclohexanon), Benzol und Chloroform, meist mit einem Zusatz von absolutem Äthanol verwandt.

In der gleichen Lösung etwa noch vorhandene freie Säuren, deren Dissoziationskonstanten von der des zu titrierenden Esters genügend verschieden sind, können — in gewissen Grenzen — in einem Arbeitsgang miterfaßt werden. Die Anwendung der Methode ist bei Estern höheren Molekulargewichts dadurch begrenzt, daß der Carboxylgruppen-Gehalt pro Gewichtseinheit und die Löslichkeit gleichzeitig mit wachsender Kettenlänge absinken. An Maleinatpolyestern, die pro Esterkette im Mittel eine Carboxyl- und eine Hydroxyl-Gruppe trugen, wurden Titrationen bis zu einem Molekulargewicht von 30 000, also einem Carboxylgruppen-Gehalt von 0,15 Gewichtsprozent, mit einer Streubreite von maximal $\pm 3\%$ ausgeführt. [VB 851]

Kolloquium der T. H. Aachen

am 20. November 1956

K. BRODERSEN, Tübingen: Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen.

Die lange Zeit umstrittene Konstitution der Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen, wie Millonsche Base, Präzipitate u. a., konnte durch röntgenographische Strukturbestimmungen (MacGillavry und Bijvoet, Rüdorff und Brodersen, Lipscomb) und IR-spektroskopische Untersuchungen (Brodersen und Becher) weitgehend geklärt werden. In allen bisher untersuchten Substanzen liegt vierbindiger Stickstoff vor, der durch sp^3 -Bindungen mit den Hg- bzw. H-Atomen verknüpft ist. Die Halogene befinden sich als Anionen in Gitterlücken. In den schmelzbaren Präzipitaten, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder J) bilden sich lineare, isolierte $\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3$ -Gruppen aus; bei den unschmelzbaren Präzipitaten, $[\text{HgNH}_2]\text{X}$, sind am Stickstoff gewinkelte $[-\text{Hg}-\text{NH}_2]_\infty$ -Ketten vorhanden; das Quecksilber(II)-imidobromid, Hg_2NHBr_2 , enthält eine $[\text{Hg}_2(\text{NH})_2]$ -Blattstruktur und neben Brom-Ionen noch $(\text{HgBr}_3)^-$ -Gruppen; dreidimensionale $[\text{Hg}_2\text{N}]$ -Netzwerke findet man bei der Millonschen Base, $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und deren Salzen, $[\text{Hg}_2\text{N}]X$.

Auch in Quecksilber(II)-hydrazin-Verbindungen liegen nach IR-spektroskopischen Untersuchungen vierbindige Stickstoff-Atome vor. Die Anlagerungsverbindungen des Typs $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)]\text{X}_2$ enthalten isolierte Gruppen $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{NH}_2$, neben vierbindigen N-Atomen auch dreibindige. Lange $[-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{NH}_2-]$ -Ketten liegen in den Anlagerungsverbindungen $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)]\text{X}_2$ vor. Eine $[\text{Hg}_2\text{N}_2\text{H}_2]$ -Blattstruktur ergibt sich aus röntgenographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen bei Quecksilber(II)-hydrazinochlorid, $[\text{Hg}_2\text{N}_2\text{H}_2]\text{Cl}_2$.

Die Konstitution von Anlagerungs- und Substitutionsverbindungen aus Quecksilber(II)-salzen und Aminen wird auf Grund dieser Untersuchungen ähnlich aufzufassen sein. So ergibt z. B. die IR-spektroskopische Untersuchung der Äthylendiammin-Sublimat-Verbindung, $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)]\text{Cl}_2$, lange $[-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2-]$ -Ketten. [VB 852]

Technische Universität Berlin-Charlottenburg

Am 15. Oktober 1956 fand anlässlich des 75. Geburtstages von Prof. Dr. Jean D'Ans ein Fest-Kolloquium statt.

R. KÜHN, Hannover: Die Bedeutung der Brom-Methode für die Erforschung der Salzlagerstätten.

Bei der Erforschung der Salzlagerstätten sind vornehmlich, in gleich bedeutender Weise, Chemie, Geologie und Mineralogie beteiligt und aufeinander angewiesen; ein Egoismus einzelner Disziplinen hierbei ist verfehlt. In diesem Sinne ist die besprochene Brom-Methode als ein ganz hervorragendes und sehr beweiskräftiges Hilfsmittel bei der Erforschung der Salzlagerstätten anzusehen, sollte aber im Verein mit den anderen üblichen chemischen, mineralogisch-petrographischen und geologischen Untersuchungsmethoden angewandt werden.

J. D'Ans hat vorgeschlagen, Brom als geochemisches Leitelement bei der Untersuchung von Bildung und Umbildung ozeanischer Salzlagerstätten zu benutzen. Seit 1938 sind von ihm und seinen Mitarbeitern hiermit viele neue Erkenntnisse für die Deutung der Genese ozeanischer Salzablagerungen, auch ihrer einzelnen Minerale, erhalten und mit hohem Nutzen praktisch angewandt worden¹⁾.

Die Grundlage der Brom-Methode ist, daß die chloridischen Salze, die in den ozeanischen Salzlagerstätten vorherrschen, aus dem geringen Brom-Gehalt des Meerwassers gesetzmäßig einen kleinen Anteil isomorph statt Cl aufnehmen. Paragenetisch auskristallisierte Chloride weisen ein ganz bestimmtes Brom-Verhältnis zueinander auf; durch spätere Umbildungen werden diese paragenetischen Brom-Verhältnisse gestört. Bei der ungestörten Eindunstung der Meeresmutterlauge steigt der Brom-Gehalt infolge Anreicherung in der Mutterlauge gesetzmäßig an; Störungen, etwa Einschwemmungen verdünnterer Meeresmutterlasuren, werden durch gewisse Ungleichmäßigkeiten des Brom-Gehaltes der Salze markiert. Wird ein Salzgestein von Laugen durchleuchtet und unter Durchbewegung teilweise umkristallisiert, so können gemäß dem D'Anschen Cl-Br-Ionen austauschseffekt die Brom-

¹⁾ J. D'Ans, Naturwissenschaften 34, 295 [1947]; Chemie d. Stein- u. Kalisalze, in G. Späckeler: Lehrbuch des Kali- u. Steinsalzbergbaus, Verlag Knapp, Halle 1950; J. D'Ans u. P. Höfer, diese Ztschr. 47, 71 [1934]; J. D'Ans u. R. Kühn, Z. Kali 34, 43, 59, 77 [1940]; 38, 167 [1944]; R. Kühn, Neues Jb. Mineral., Mh. 1957, 1, Z. Dtsch. geol. Ges. 105, 4. Teil, 646 [1953]; Fortschr. Mineral., 32, 90 [1953]; Z. Kali u. Steinsalz H. 9, 3 [1955]; Kalium-Symp. 1955, 51. Bern 1956; Exkursion Kaliwerk Neu-hof/Ellers. 34. Jahrestag. d. Dtsch. Mineralog. Ges. 17, 1956; R. Kühn u. I. Schaecke, Z. Kali u. Steinsalz H. 11, 33 [1955]; J. H. van der Meulen, Chem. Weekbl. 28, 82, 238 [1941]; 31, 558; U. Storck, Z. Kali u. Steinsalz H. 6, 21 [1954].

Gehalte geändert werden, indem Cl/Br-Ionen zwischen festem Salz und an sich gesättigter Salzlösung in Richtung auf das Brom-Gleichgewicht ausgetauscht werden.

Besonders von Baar²⁾ ist im Süduhrgebiet der Brom-Gehalt als „Leitfossil“ bei der Ausdeutung von Bohrprofilen benutzt worden. Baar kann auf etwa 1 m genau — auf Grund von Brom-Analysen am erbohrten Salz — sagen, wieweit eine Bohrung noch vom Kalilager entfernt steht. Eine wissenschaftliche Anwendung ist die Berechnung der Meerestiefe des Zechsteinmeeres aus dem Brom-Gehalt der Salze. In der Kaliregion dient die Brom-Methode dazu, primäre und nichtprimäre Salze klar zu unterscheiden.

Es gelang, die Brom-Gehalte quantitativ abzuleiten, wodurch die unterlegten Umbildungsvorgänge einen zusätzlichen Beweis ihres tatsächlichen Verlaufs erhielten. Z. B. ist der Koenenit mancher hannoverscher Hartsalze bei der Umbildung eines ursprünglichen Carnallits zu diesem Hartsalz unverändert übernommen worden, kenntlich noch am hohen und zu Steinsalz paragenetischen Brom-Gehalt. Infiltrationen in Salzgesteinen lassen sich am Brom-Gehalt von Mutterlaugenresten, die mit absolutem Alkohol aus dem zerkleinerten Salzgestein extrahiert wurden, nachweisen. Aber ebenso kann die Brom-Methode entscheidend bei der Untersuchung von Laugenvorkommen helfen. Von den neuerdings von Bloch und Schnerb³⁾ bei der Untersuchung der flüssigen Salzlagerstätte von Palästina, des Toten Meeres, mit der Brom-Methode gewonnenen Befunden wurde berichtet. [VB 866]

Chemisches Kolloquium der Freien Universität Berlin

am 22. November 1956

E. HAYEK, Innsbruck: Reaktionen im System Metalloxyd-Salzlösung.

In Bezug auf die Stabilität der im System Metalloxyd-Salzlösung auftretenden festen Phasen gegen Hydrolyse werden vier Möglichkeiten unterschieden:

- 1.) Bildung neutraler oder basischer Salze, die durch reines Wasser hydrolysiert werden (z. B. Kupferchloride).
- 2.) Bildung löslicher basischer Salze, die (bei 20 °C) nicht hydrolysiert werden (z. B. Pb(ClO₄)₂·2Pb(OH)₂).
- 3.) Bildung eines Neutralsalzes als schwerlösliches und nicht hydrolysierbares Produkt (z. B. PbWO₄).
- 4.) Bildung eines basischen Salzes als schwerlösliches und nicht hydrolysierbares Produkt (z. B. Ca₅(PO₄)₃OH).

Hieraus ergeben sich Hinweise für Darstellung definierter Produkte in diesen Systemen. Ein neues Verfahren, welches häufig zu

²⁾ A. Baar, D. Bergakademie 4, 138 [1952]; Bergbau-Techn. 4, 284 [1954]; 5, 40 [1955].

³⁾ M. R. Bloch u. J. Schnerb, Bull. Res. Council Israel 3, 151 [1953].

Rundschau

⁹⁰Strontium-Niederschläge aus Atombombenversuchen. Ch. I. Campbell hat auf die Unsicherheiten hingewiesen, die in den Überlegungen von Libby über die Akkumulation von ⁹⁰Sr in der Stratosphäre und am Erdboden enthalten sind, insbesondere die Tatsache, daß nur die Atombombenversuche bis 1955 einbezogen wurden. Verf. berechnet unter Voraussetzung gleichmäßiger Verteilung in der Stratosphäre für den Fall einer ⁹⁰Sr-Erzeugung von 2,5 μC pro Quadratmeile und Jahr, was ungefähr der Schätzung von Libby für die letzten drei Jahre entspricht, eine maximale Akkumulation von 80 μC pro Quadratmeile am Erdboden, d. h. mehr als das 10fache des von Libby auf Grund der Explosionen bis 1955 errechneten Wertes. Damit würde für den Fall der Inkorporation bei der Bevölkerung etwa 1/10 der für die Gewerbehygiene als zulässig angesehenen Menge erreicht, also praktisch die Grenze, die für die Gesamtbevölkerung heute — allerdings ebenfalls noch mit Unsicherheiten behaftet — aus genetischen Gründen im Gegensatz zur Gewerbehygiene als Toleranzwert angesehen wird. (Science [Washington] 124, 894 [1956]). — Sn. (Rd 455)

Radioaktivitätsverteilung in Flüssen. R. C. Palange, G. G. Robeck und C. Henderson untersuchten Wasserproben und Organismen aus dem Columbia-Fluß unterhalb der Hanford-Werke auf ihre Aktivität. Die höchste β-Aktivität (1,9 · 10⁻⁵ μC/cm³ im Wasser, 8 · 10⁻² μC/g im Plankton) fand sich unmittelbar unterhalb der Reaktorstation. Bis zur Mündung über 350 Meilen unterhalb blieb die Verseuchung messbar über dem Untergrund, der 10⁻⁸ μC/cm³ Wasser und 10⁻⁶ μC/g für Wasserorganismen betrug. Die Aktivität nimmt ihren Weg vom Wasser über das Plankton, Algen, Tiere am Grunde des Wassers, junge Fische bis zu den

gut kristallisierten Neutral- oder basischen Salzen führt, ergibt sich durch Ausfällung aus alkalischer Komplexsalz-Lösung als Folge der Verminderung des pH-Wertes in homogener Lösung.

Die Anwendung dieser Erkenntnisse auf die verwickelten Vorgänge bei der Chromatographie von anorganischen Ionen ohne Komplexbildner oder fremdes Lösungsmittel ergibt, daß diese überwiegend als Sukzessivfällung aufzufassen ist. Hierfür spricht insbesonders die Analogie der Reihung der Kationen an allen pH-erhöhenden Säulen, ferner, daß die Reihung der Anionen an verschiedenen Oxydsäulen, die ausführlicher untersucht wurde, vollkommen voneinander verschieden ist, wobei sich in der Regel basische oder Neutralsalze des Säulenkations mit dem in Lösung verwendeten Anion bilden.

am 23. November 1956

E. HAYEK, Innsbruck: Apatite als synthetische und biologische Produkte.

Um die verwickelten Vorgänge bei der Bildung der Knochen- und Zahnsubstanz zu klären, muß das Verhalten der einfachsten reinen Verbindungen in den entsprechenden Systemen bekannt sein. Als solche sind CaHPO₄ wasserfrei und mit 2 H₂O sowie Hydroxylapatit Ca₅(PO₄)₃OH anzusprechen, während Tricalciumphosphat unter biologischen Bedingungen in reiner Form nicht existenzfähig ist. Es bildet sich aber in Gegenwart eines gewissen Magnesium-Gehaltes (Trautz). Dieses Fällungsprodukt entspricht röntgenographisch dem β-Tricalciumphosphat, ein Hydrat existiert nicht.

Kristalliner Hydroxylapatit bildet sich bei 100 °C aus Lösungen im pH-Bereich von etwa 6 bis 14. Die Präparate zeigen sich elektronenmikroskopisch als sechsseitige Säulen wie das makroskopisch kristalline Hydrothermalprodukt¹⁾. Bei 20—40 °C rasch entstandene Fällungsprodukte haben eine Teilchengröße von 100 bis 1000 Å und zeigen auch bei Entstehung im alkalischen Bereich bis pH 11 ein noch erheblich geringeres Ca/P-Verhältnis als Hydroxylapatit. Die Ursache hierfür ist das bei allen Fällungen stets mitentstehende HPO₄²⁻-Ion.

Modelle für die Knochenstruktur beruhen meist auf unzureichenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen natürlicher Produkte und haben irrtümlich die Formen von CaHPO₄·2H₂O-Kristallen zum Vorbild. Die besser ausgebildeten Zahnsäurekristalle entsprechen morphologisch eher dem synthetischen Hydroxylapatit. Die bei Karies festgestellten Neubildungen (Helmcke) dürften CaHPO₄ sein und sich oberhalb des Beständigkeitsgebiets des Dihydrates bilden. Möglicherweise wird der Calcificationsprozeß durch eine der Kontraktion von Kollagen durch pH-Erniedrigung entsprechende pH-Änderung durch Zug-Druck-Beanspruchungen beeinflußt. [VB 879]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 326 [1955].

ausgewachsenen Fischen. Bei diesen war die Aktivität in dem eßbaren Muskelfleisch und der Haut nur 1/10 von der in den inneren Organen und den Gräten. Die radiochemische Analyse ergab, daß hauptsächlich kurzlebige β-Strahler vorhanden sind, wie ⁶⁴Cu, ⁶⁶Mn, ²⁴Na, ⁷⁶As, ³¹Si, ³³P, letzteres besonders in den Fischen, wo es über 90 % der Gesamtkaktivität ausmachte gegenüber nur 2 % im Wasser. (Ind. Engng. Chem. 48, 1847 [1956]). — Sn. (Rd 456)

Boltwoodit, ein neues Uran-Mineral, beschreiben Cl. Frondel und Jun Ito. Es wurde in der Delta-Mine, Utah, aufgefunden und hat nach der chemischen Analyse und der spektroskopischen Untersuchung annähernd die Zusammensetzung K₂(UO₂)₂(SiO₃)₁(OH)₂ · 5 H₂O. Es ist das einzige bekannte U-Mineral, das ein Alkalimetall als wesentliches Kation aufweist. Strukturell steht es zu dem Mg-Uranylsilicat Sklodowskit in Beziehung. Boltwoodit ist gelb, optisch biaxial (−), zeigt || Extinktion und schwachen Pleochroismus; n X, 1,668 (farblos), n Y, 1,696? (gelb), n Z, 1,703 (gelb), orthorhombisch oder monoklin, d ca. 3,6. Das schwach fluoreszierende Mineral kommt zusammen mit Bequerelit, Gips und Brochantit vor. (Science [Washington] 124, 931 [1956]). — Ma. (Rd 458)

Simplotit, ein neues Vanadium-Mineral, beschrieben M. E. Thompson, C. H. Roach und R. Meyrowitz. Das Mineral, ein Ca-Tetravanadit der Formel CaV₄O₉ · 5 H₂O, wurde in mehreren Vanadium-Uran-Minen des Colorado-Plateaus gefunden, wo es in halbkugeligen Aggregaten dunkelgrüner Kristalle vorkommt. Die Farbe schwankt von fast schwarz bis gelbgrün. Simplotit ist monoklin und pseudotetragonal, Inhalt der Elementarzelle 4 CaV₄O₉ · 5 H₂O. (Science [Washington] 123, 1078 [1956]). — Ma. (Rd 479)