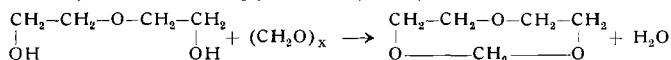


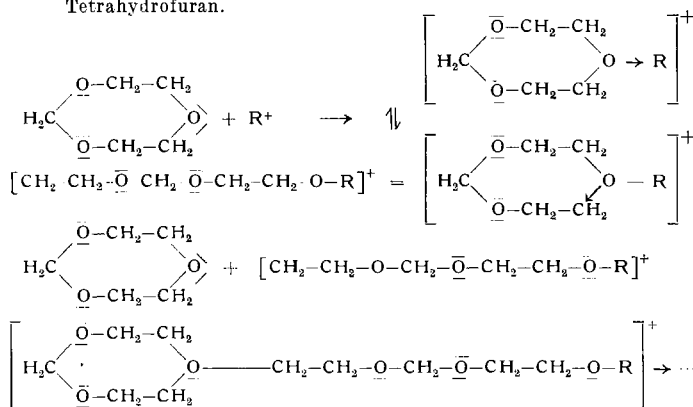
Zur Frage der Tabak-Analytik wurde u. a. das bei der Wasserdampfdestillation zur Nicotin-Bestimmung als Alkalisationsmittel verwendete Magnesiumoxyd als unzureichend befunden und das Natriumhydroxyd bzw. Kaliumcarbonat entgegen Literaturangaben empfohlen. Bei den fermentierten Tabaken als Eiweiß zu bestimmende 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 *Ruttersche* 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 Diäthylenglykol und Paraformaldehyd erhält man Diglykollormal, 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. Diglykolfornal lässt sich mit Hilfe von Säuren, am besten HClO_4 , polymerisieren. Die Polymerisation ist eine Ionenkettenpolymerisation analog der von *Meerwein* beschriebenen Polymerisation von Tetrahydrofuran.



Polydiglykolfomal stellt eine weiße und je nach dem K-Wert wachsartige bis plastische Masse dar (Fp 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 p_H -Werten instabile Makromolekel bei 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 Papierechromatogrammen Verwendung. Seine Hauptbedeutung liegt auf dem Gebiet der Filmindustrie und der Medizin.

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

An Polyestern 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 Titrationsen 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*, *Rüdorf* 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, $[Hg(NH_3)_2]_2X_2$, (X = Cl, Br oder J) bilden sich lineare, isolierte $H_3N-Hg-NH_3$ -Gruppen aus; bei den unschmelzbaren Präzipitaten, $[HgN_2]X$, sind am Stickstoff gewinkelte $[-Hg-NH_2]_{\infty}$ -Ketten vorhanden; das Quecksilber(II)-imidobromid, Hg_2NHBr_2 , enthält eine $[Hg_3(NH)_2]$ -Blattstruktur und neben Brom-Ionen noch $(HgBr_3)^-$ -Gruppen; dreidimensionale $[Hg_3N]$ -Netzwerke findet man bei der *Millonschen* Base, $[Hg_2N]OH \cdot 2 H_2O$, und deren Salzen, $[Hg_2N]X$.

Auch in Quecksilber(II)-hydrazin-Verbindungen liegen nach IR-spektroskopischen Untersuchungen verbindige Stickstoff-Atome vor. Die Anlagerungsverbindungen des Typs $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{X}_2$ enthalten isolierte Gruppen $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{NH}_2$, neben verbindigen 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, $[Hg(H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)_2]Cl_2$, lange $[-Hg-NH_2-CH_2-CH_2-NH_2-]$ -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 Meeresmutterlauge(n), werden durch gewisse Ungleichmäßigkeiten des Brom-Gehaltes der Salze markiert. Wird ein Salzgestein von Lauge(n) durchleuchtet und unter Durchbewegung teilweise umkristallisiert, so können gemäß dem *D'Anschen* Cl-Br-Ionenaustauscheffekt die Brom-

¹⁾ J. D'Ans, *Naturwissenschaften* 34, 295 [1947]; *Chemie d. Steinsalze*, in *G. Spackeler: Lehrbuch des Kali- u. Steinsalzbergbaues*. 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 Neuhof/Ellers*. 3. Jahrestag, d. Dtsch. Mineralog. Ges. 17. 9. 1956; R. Kühn u. I. Schaaek, *Z. Kali u. Steinsalz* H. 11, 33 [1955]; J. H. van der Meulen, *Chem. Weekbl.* 28, 82, 238 [1941]; 37, 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 Südhazargebiet 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, wie weit 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 Koenit 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. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$).
- 3.) Bildung eines Neutralsalzes als schwerstlösliches und nicht hydrolysierbares Produkt (z. B. PbWO_4).
- 4.) Bildung eines basischen Salzes als schwerstlösliches und nicht hydrolysierbares Produkt (z. B. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).

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].

gut kristallisierten Neutral- oder basischen Salzen führt, ergibt sich durch Ausfällung aus alkalischer Komplexsalz-Lösung als Folge der Verminderung des p_{H} -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 insbesondere die Analogie der Reihung der Kationen an allen p_{H} -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 Zahnschubstanz zu klären, muß das Verhalten der einfachsten reinen Verbindungen in den entsprechenden Systemen bekannt sein. Als solche sind CaHPO_4 wasserfrei und mit 2 H_2O sowie Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 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 p_{H} -Bereich von etwa 6 bis 14. Die Präparate zeigen sich elektronenmikroskopisch als sechsstufige 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 bei p_{H} 11 ein noch erheblich geringeres Ca/P-Verhältnis als Hydroxylapatit. Die Ursache hierfür ist das bei allen Fällungen stets mitentstehende HPO_4^{2-} -Ion.

Modelle für die Knochenstruktur beruhen meist auf unzureichenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen natürlicher Produkte und haben irrtümlich die Formen von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen zum Vorbild. Die besser ausgebildeten Zahneinzelkristalle entsprechen morphologisch eher dem synthetischen Hydroxylapatit. Die bei Karies festgestellten Neubildungen (Helmcke) dürften CaHPO_4 sein und sich oberhalb des Beständigkeitsgebiets des Dihydrates bilden. Möglicherweise wird der Calcificationsprozeß durch eine der Kontraktion von Kollagen durch p_{H} -Erniedrigung entsprechende p_{H} -Änderung durch Zug-Druck-Beanspruchungen beeinflusst. [VB 879]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 326 [1955].

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. Verfl. 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 ($1,9 \cdot 10^{-5} \mu\text{C}/\text{cm}^3$ im Wasser, $8 \cdot 10^{-2} \mu\text{C}/\text{g}$ im Plankton) fand sich unmittelbar unterhalb der Reaktorstation. Bis zur Mündung über 350 Meilen unterhalb blieb die Verseuchung meßbar über dem Untergrund, der $10^{-8} \mu\text{C}/\text{cm}^3$ Wasser und $10^{-6} \mu\text{C}/\text{g}$ für Wasserorganismen betrug. Die Aktivität nimmt ihren Weg vom Wasser über das Plankton, Algen, Tiere am Grunde des Wassers, junge Fische bis zu den

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, ⁵⁶Mn, ²⁴Na, ⁷⁶As, ³¹Si, ³²P, letzteres besonders in den Fischen, wo es über 90 % der Gesamtaktivität 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 $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)_1(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Es ist das einzige bekannte U-Mineral, das ein Alkalimetall als wesentliches Kation aufweist. Strukturell steht es zu dem Mg-Uranylilicat Sklodowskit in Beziehung. Boltwoodit ist gelb, optisch biaxial (—), zeigt Extinktion und schwachen Pleochroismus; $n_{\text{X}} 1,668$ (farblos), $n_{\text{Y}} 1,696$ (gelb), $n_{\text{Z}} 1,703$ (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 Cat-tetranvanadit der Formel $\text{CaV}_4\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wurde in mehreren Vanadium-Uran-Minen des Colorado-Plateaus gefunden, wo es in halbkugelförmigen Aggregaten dunkelgrüner Kristalle vorkommt. Die Farbe schwankt von fast schwarz bis gelbgrün. Simplotit ist monoklin und pseudotetragonal, Inhalt der Elementarzelle $4 \text{ CaV}_4\text{O}_{15} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. (Science [Washington] 123, 1078 [1956]). —Ma. (Rd 479)