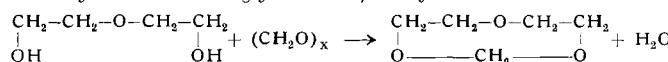


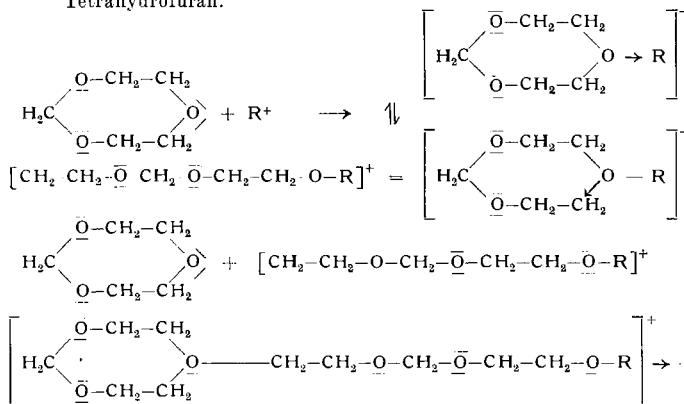
Zur Frage der Tabak-Analytik wurde u. a. das bei der Wasserdampfdestillation zur Nicotin-Bestimmung als Alkalisationsmittel verwendete Magnesiumoxyd als unzureichend befunden und das Natriumhydroxyd bzw. Kaliumcarbonat entgegen Literaturangaben empfohlen. Bei den fermentierten Tabaken als Eiweiß zu bestimmende 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 Diäthylenglykol 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].