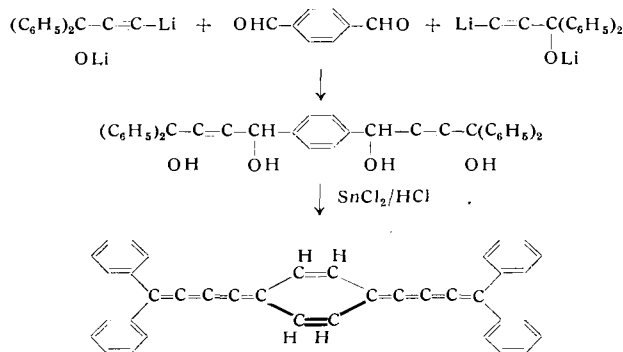


Synthese eines Bis-pentatetraens¹⁾

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dipl.-Chem. HERBERT FISCHER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Kumulene mit 4 Doppelbindungen zwischen 5 C-Atomen (Pentatetraene) sind noch nicht beschrieben²⁾. Wir erhielten beim Umsatz von Terephthalaldehyd mit der Di-Li-Verbindung des Äthynyl-benzhydrols ein Tetraol (Fp 235 °C), das auf Zusatz von Stephen-Reagens einen tiefroten in Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff C₃₆H₂₄ (60 % d.Th.) vom Fp 435 °C ergibt. Auf Grund des Kumulen-Spektrums (λ_{\max} in m μ (ϵ): 285 (37000), 370 (28000), 475 (64000), 507 (79000)) besteht Anlaß zu der Annahme, daß es sich dabei um ein Bis-pentatetraen handelt:



Der neue Kohlenwasserstoff ist diamagnetisch und überraschend beständig. Durchleiten von Sauerstoff (3 h) durch die siedende benzolische Lösung führt auch unter Belichtung nur geringe Farbaufhellung herbei.

Aus 9.10-Diformyl-anthracen (an Stelle von Terephthalaldehyd) entsteht analog ein in smaragdgrünen Nadeln kristallisierender

Kohlenwasserstoff mit starkem metallähnlichem Oberflächenglanz, der sich in Benzol mit tiefblauer Farbe (λ_{\max} in m μ : 290, 380, 408, 595, 625) löst.

Eingegangen am 31. Oktober 1958 [Z 692]

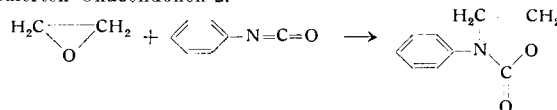
¹⁾ IX. Mitt. über Kumulene; VIII. Mitt.: R. Kuhn u. H. Krauch, Chem. Ber. 88, 309 [1955]. — ²⁾ Entsprechend substituierte Pentatetraene sollten, wie Allene, in optisch aktiven Formen darstellbar sein.

Darstellung von Oxazolidonen-2

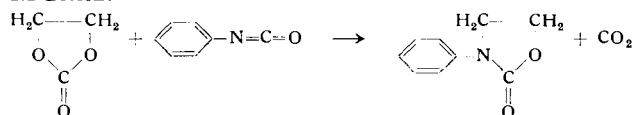
Von K. GULBINS und Prof. Dr. K. HAMANN¹⁾

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Epoxyde reagieren mit Isocyanaten unter Bildung von 3-substituierten Oxazolidonen-2.



Statt der Epoxyde können auch solche Verbindungen genommen werden, die Epoxyde absplalten, wie Carbonate oder Sulfite von 1.2-Diolen:



Durch Variation der Epoxyde oder cyclischen Carbonate können Substituenten auch in 4- und/oder 5-Stellung eingeführt werden. Die Reaktion gelang in den meisten Fällen ohne Lösungsmittel zwischen 180 und 210 °C. Die Reaktionszeiten betrugen zwischen 1 und 40 h. Die Reaktion läßt sich durch geringe Mengen tert. Basen wie Pyridin, Tribenzylamin, durch Lewis-Säuren wie ZnCl₂, FeCl₃ sowie durch LiCl katalysieren. Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen lassen sich so herabsetzen. Die Reaktion kann auf andere ungesättigte Systeme übertragen werden.

¹⁾ Diplomarbeit K. Gulbins, Stuttgart 1957; DBP.-Anm. F 23510 v. 18. 7. 1957.

Epoxyd bzw. Carbonat	Isocyanat	Katalysator	Temp. °C	Dauer	Ausb. %	Produkt	Fp °C
Äthylenoxyd	Phenylisocyanat	Pyridin	180	22	20	3-Phenyl-oxazolidon-2	118–121
Phenoxy-propenoxyd	Phenylisocyanat	—	210	15	87,5	3-Phenyl-4-phenoxy-methyl-oxazolidon-2 bzw. Isomer.	137–138
Glykolcarbonat	Phenylisocyanat	—	180	12	81	3-Phenyloxazolidon-2	118–121
1.2-Propylenglykolcarbonat	Phenylisocyanat	LiCl	200	24	67	3-Phenyl-4-methyloxazolidon-2 bzw. Isomeres	79–81
Glykolcarbonat	Phenylisocyanat-4-carbonsäureäthylester	LiCl	180	10,6	92	3-Phenyl-(4-carbäthoxy)-oxazolidon-2	109–110
1.2-Propylenglykol-carbonat	Phenylisocyanat-4-carbonsäureäthylester	LiCl	200	10	89	3-Phenyl-(4-carbäthoxy-4-methyloxazolidon-2 bzw. Isomeres	97–98
Glykolcarbonat	Cyclohexyl-isocyanat	LiCl	175	18	95	3-Cyclohexyl-oxazolidon-2	33–33,5

Tabelle 1. Umsetzung von Epoxyden und cyclischen Carbonaten mit Isocyanaten

Eingegangen am 5. November 1958 [Z 694]

Versammlungsberichte

Chemische Werke Hüls

am 17. September 1958 in Marl

K. D. GUNDERMANN, Münster: Synthesen mit α -Chlor-acrylsäure-Derivaten.

Nach einem Überblick über die bisher durch Addition von Mercaptanen¹⁾, Alkoholen, Phthalimid²⁾ an α -Chlor-acrylnitril und α -Chlor-acrylsäure-ester erhaltenen Verbindungen und deren Umsetzungen wurde die Dimerisierung der α -Alkylmercapto-acrylsäure-ester³⁾ behandelt. Letztere dimerisieren nicht wie die entspr. Nitrile zu Cyclobutan-Derivaten⁴⁾, sondern ergeben unter „Kopf-Kopf“-Verknüpfung Produkte, aus welchen bei saurer Hydrolyse α -Alkylmercapto- α' -keto-adipinsäure, bei Einwirkung von starkem Alkali das Salz der entspr. α -Alkylmercapto-muconsäure und schließlich bei reduktiver Entschwefelung Adipinsäure-ester entstehen. Diese Befunde lassen sich sowohl mit einer Dihydro-pyran-Struktur der dimeren α -Alkylmercapto-acrylester (entstanden

durch eine Art Dien-Synthese), als auch mit einer Dihydro-muconsäure-Struktur der letzteren vereinbaren. Die Einwirkung von Diazomethan auf α -Methylmercapto-acrylester führt zu einem instabilen 3-Methylmercapto-pyrazolin-carbonsäure-3-ester, der sich bei Zimmertemperatur unter Mercaptan-Abspaltung in Pyrazol-carbonsäure-3-ester, bei 50 bis 60 °C unter Stickstoff-Abspaltung in einen Ester umwandelt, dem nach Siedepunktverhalten, IR-Spektrum und Vergleich mit α -Methylmercapto-eroton-ester die Struktur eines 1-Methylmercapto-cyclopropan-1-carbonsäure-esters zukommt.

Bei den α -Chlor- β -alkoxy-propionitrilen treten bei Substitution des Cl-Atoms offenbar keine Umlagerungen der Alkoxy-Gruppen ein (im Gegensatz zu den entspr. Alkylmercapto-Derivaten), sondern unter geeigneten Reaktionsbedingungen wird die Alkoxy-Gruppe substituiert. So werden bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf α -Chlor- β -methoxy-propionitril und anschließender Hydrolyse des Aminierungsproduktes mit HCl oder HBr neben viel Verharzungsprodukt in ca. 20 Proz. Ausbeute α -Amino- β -chlor- bzw. α -Amino- β -brom-propionsäure erhalten, die sich wahrscheinlich über das noch unbekannte Äthylenimin-carbonsäure-(2)-nitril bilden. [VB 108]

¹⁾ K. D. Gundermann, Chem. Ber. 90, 72 [1957].

²⁾ K. D. Gundermann u. G. Holtmann, ebenda 91, 160 [1958].

³⁾ K. D. Gundermann u. R. Thomas, ebenda 91, 1330 [1958].

⁴⁾ K. D. Gundermann, diese Ztschr. 70, 400 [1958].

Therapie-Kongreß und Heilmittelausstellung

31. August bis 6. September 1958 in Karlsruhe

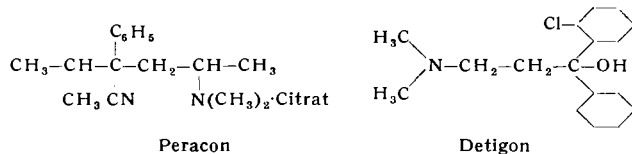
Die Vorträge beim diesjährigen Therapiekongreß sollten offensichtlich weniger neue Dinge bringen, als vielmehr das Wissen der praktischen Ärzte um moderne Fragestellungen vertiefen und ergänzen. So stellte F. O. Höring fest, daß es bis heute keine ätiotrope Therapie der Viruserkrankungen der Lunge und des Zentralnervensystems gebe. „Wenn die Mutter eines Grippe-erkrankten Kindes eine Chemotherapie verlangt, so ist dies verständlich und entschuldbar; wenn die Industrie einer Chemotherapie der Grippe das Wort redet, so ist dies zwar verständlich, aber nicht entschuldbar; wenn aber ein Arzt oder der Verfasser eines Lehrbuches diese Ansicht vertritt, so ist dies weder verständlich noch entschuldbar.“ Über perorale Antidiabetica referierte G. Stötter und kam hierbei zum Schluß, daß die zwei wesentlichen Vertreter dieser Gruppe Invenol® oder Nadisan® und Rastinon® oder Artosin® heute als unentbehrliche Bestandteile des Arzneischatzes anzusehen seien. Neuerdings wieder empfohlene Guanidin-Derivate wurden von ihm nachdrücklich abgelehnt, da es sich hierbei um Stoffwechselgifte handele, die den oxydativen Stoffwechsel zugunsten der Glykolyse hemmen. H. J. Mohr zeigte, daß die verschiedentlich behauptete cancerogene Wirkung von Kunststoffen nicht auf diese selbst, sondern auf eine mechanische Reizwirkung der implantierten Stücke zurückgeführt werden muß, da man mit entsprechenden Formstücken aus Silber, Gold, Elfenbein oder Tantal, die sich beim Menschen im Verlaufe vieler Jahrzehnte als sicher nicht cancerogen wirksam bewährt hätten, die gleiche Wirkung im Tierexperiment erzielen könne.

Die Arzneimittelausstellung bot neben der großen Zahl bereits bekannter Präparate, die teilweise zu neuen Kombinationspräparaten zusammengestellt waren, eine erhebliche Anzahl neuer Therapeutica.

Auf dem Sulfonamid-Gebiet scheint die Entwicklung in Richtung auf lang wirksame Präparate mit höchstens zweimaliger Dosierung pro Tag weiter zu gehen. So wird von der Ciba A.G. 3-Sulfanilamido-2-phenyl-pyrazol unter dem Namen Orisul® angeboten. Die Anwendung dieses Präparates im 12-Std.-Rhythmus soll genügen, um therapeutisch völlig ausreichende Konzentrationen im Blut zu erreichen. 3-Sulfanilamido-6-methoxy-pyridazin erlaubt sogar eine Sulfonamidtherapie im 24-Std.-Rhythmus. Diese Verbindung wird von Lederle unter dem Namen Lederkyn® und von Parke, Davis & Company als Davosin® in den Handel gebracht. Die lang anhaltende Wirkung dieser Sulfonamide wird auf eine nur langsame Acetylierung in Verbindung mit einer stark verzögerten Ausscheidung durch die Nieren zurückgeführt.

Die Farbwerke Hoechst bringen unter dem Namen Reverin® ein Pyrrolidino-methyl-tetracyclin heraus, das ohne lokale Reizerscheinungen intravenös und intramuskulär angewandt werden kann, wodurch eine der wesentlichen Nebenwirkungen von Tetracyclin-Derivaten bei peroraler Anwendung, die Schädigung der Darmflora, weitgehend vermieden wird. Unter dem Namen Inacilium® bietet das gleiche Werk eine Kombination von Novobiocin® mit dem peroral wirksamen Penicillin V als Ca-Salz an. Penicillin V als Kaliumsalz wird von C. H. Boehringer Sohn unter dem Namen Beromycin® und von Chemie Grünenthal GmbH als Oricillin® angeboten. Alle diese Präparate sollen eine der parenteralen Therapie gleichwertige Penicillinmedikation erlauben. Jadit® (4-Chlor-2-oxy-benzoesäure-n-butylamid) ist ein neues Mittel der Farbwerke Hoechst gegen Hautpilzkrankungen.

Neue Mittel zur Aufhebung des Hustenreizes sind Peracon® (Kali-Chemie) und Detigon® (Bayer, Leverkusen)



Beide Verbindungen wirken ähnlich hustenstillend wie Codein ohne aber dessen Nebenwirkungen aufzuweisen.

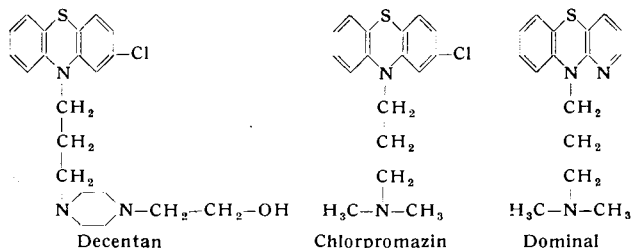
Als quecksilber-freies blutdruckwirksames Diureticum wird von Merck & Co. (USA) Chlotride® (6-Chlor-7-sulfamyl-1.2.4-benzothiadiazin-1.1-dioxyd) angeboten. Die Wirkung soll auf eine Hemmung der Rückresorption von Na⁺ und Cl⁻ in der Niere zurückzuführen sein. Die Verbindung wirkt auch als schwacher Hemmstoff der Carboanhydrase, erreicht aber nur etwa 1/25 der Wirkungsstärke von Diamox® in diesem Test, obwohl die diuretische Wirksamkeit wesentlich stärker ist.

Unter der Bezeichnung NKB bringt die Hormon-Chemie (München) einen eiweißfreien Extrakt aus hämolysiertem Vollblut und Organen von Kälbern heraus. Dieser Extrakt, dessen Wirkstoffe

noch nicht bekannt sind, führt in vitro zu einer erheblichen Atmungssteigerung bis zu 500% bei Leberhomogenisat, Mitochondrien und auch bei Pflanzengewebe. Die Wirkung ist im genuinen Material nicht vorhanden, so daß die Wirkstoffe, die nicht mit ATP, DPN oder Cytochrom C identisch sind, erst während der Aufarbeitung frei werden müssen. Klinisch soll das Präparat bei allen hypoxämischen und hypoxidotischen Zuständen wirksam sein (Herzinfarkt, Ulcus ventriculi et duodeni, Claudicatio intermittens, Hautulcera).

Der Lipocae-Faktor, die lipotrope Fraktion des Pankreas, soll die Lipid-Stoffwechselstörung beim Diabetes mellitus, bei der Atherosklerose und bei sonstigen Störungen des Lipoid-Haushaltes beeinflussen. Unter dem Namen Lipotrat® bringen die Nordmark-Werke ein standardisiertes Präparat dieses Faktors auf den Markt.

Auf dem Gebiet der Neuroplegia werden von E. Merck Decentan® und vom Chemiewerk Homburg Dominal®, die sich



von Chlorpromazin durch Änderung der Seitenkette bzw. des Ringgerüsts ableiten, neu in den Handel gebracht. Decentan benötigt für die gleiche klinische Wirkung nur 1/10 bis 1/20 der Dosierung von Chlorpromazin, während bei Dominal die Nebenwirkungen bei sonst gleicher Wirkung schwächer sind.

Unter dem Namen Gynäkosid® bietet die C. F. Boehringer & Soehne GmbH. ein Präparat an, das Methyl-oestrenolon und Methyl-oestradiol enthält. Bei Nichtvorliegen einer Schwangerschaft soll die zweimalige Einnahme dieses Präparates innerhalb von wenigen Tagen eine Menstruationsblutung auslösen, während bei einer Schwangerschaft diese Reaktion ausbleibt. Das Präparat ist daher zur bequemen Frühdiagnose einer Schwangerschaft geeignet.

Der „Gastracid-Test“ der Cilag GmbH. erlaubt durch perorale Gabe von in geeigneter Weise dragiertem 3-Phenylazo-2.6-diaminopyridin aus dem Farbton des angesäuerten 1 1/2-Stundenharnes mit einer für klinische Zwecke ausreichenden Genauigkeit die Magenacidität zu bestimmen ohne den Patienten durch Schluckenlassen des Magenschlauches zu belästigen.

Schädigungen durch Beruf und Umwelt

Ein Tag der Therapiwoche war den „Schädigungen durch Umwelteinflüsse, ihrer möglichen Prophylaxe und Therapie“ gewidmet. Das Thema des ersten Vortrages, das in der Einladung lautete: „Der Giftsumpf in der Luft über unseren Großstädten“, hatte erfreulicherweise auf dem Tagungsprogramm selbst die objektivere Fassung bekommen: „Die Luft über unseren Großstädten – ein aktuelles hygienisches Problem unserer Zeit“. Auf die mehr als aktuellen Probleme solcher „schädlichen Umwelteinflüsse“, die unter dem Vorsitz von Kötzing (Arbeitsministerium Bonn) vorge-tragen bzw. diskutiert wurden, wies einleitend Grotle (Glottersbad) hin: nachdem am Ende des letzten Jahrhunderts für alle Krankheiten „exogene“ Ursachen (Bakterien) verantwortlich gemacht wurden, habe man in seiner Studienzeit – also im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts – alle Krankheiten „endogen“, durch hormonale, konstitutionelle Störungen usw. zu erklären versucht; jetzt sei das Pendel genau nach der anderen Seite ausgeschlagen, alle Krankheiten und Krankheitssymptome suche man „exogen“ zu erklären. Das sei aber nur Ausdruck der Angst des heutigen Menschen vor der Umwelt, die er selbst umgestaltet hat, gegen die er sich aber nun so machtlos fühlt, daß „mancher kaum eine Apfelsine ohne Krebsangst essen“ könne. Grotle hat die Gewißheit, daß nach weiteren 25 Jahren das Pendel wieder nach der anderen Seite ausgeschlagen ist, so daß man dann wieder alle Krankheiten als „endogen“ bedingt ansehen werde. Dieses Pendeln von wissenschaftlichen Anschauungen müsse man vor allem beachten, wenn man heutzutage über „Umweltschäden“ diskutiert.

In der Luft über unseren Großstädten, sagte Wüstenberg, der Direktor des Hygiene-Instituts des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen, sei „das Maß des für die Gesundheit Duldbaren an vielen Stellen überschritten“. Mangels objektiv nachweisbarer Gesundheitsschäden durch Großstadtluft wies der Vortragende hin auf die sehr

breite Definition der Weltgesundheitsorganisation für „Gesundheit“: „Gesundheit ist nicht Abwesenheit von Krankheit, sondern ein Zustand körperlichen, seelischen und sozialen Wohlbefindens“. Wie Vortr. betonte, kann niemand fordern, daß die Luft von Industriestädten der Nordsee- oder Schwarzwaldluft entspricht, aber niemand bezweifelt, daß Staub, Rauch und vor allem Lärm der Großstadt eine gewaltige Belästigung und seelische Belastung sein können. Für die Grenze zwischen Belästigung und Schädigung gibt es aber keine objektiven Unterlagen. Denn wenn nach Untersuchungen russischer Forscher in einem Gebiet, in dem die Staub- und Abgaskonzentration 10mal höher war als in normalen Industriegebieten, die Erkrankungen der Atmungsorgane nur 1,6 bis 3,8mal häufiger waren als normal, so kann man sich nur wundern, wieviel der Mensch an Belästigung zu ertragen fähig ist, ohne in seiner „physischen Gesundheit“ wesentlich geschädigt zu werden. (Der „Gestank“ in der Nähe von chemischen Fabriken darf also ebenso wenig mit „Giftsumpf“ übersetzt werden wie der Gestank in ländlichen Gegenden.) Objektive Gesundheitsschädigungen der Bevölkerung durch Industrieabgase kamen bei den bekannten Nebelkatastrophen (Donora, Maastal, London) vor. (Toxikologisch hat das aber mit der Gefährdung der Bevölkerung durch die „normale“ Großstadtluft wohl nicht mehr zu tun, als akute tödliche Schwefelwasserstoff-Vergiftungen mit dem lästigen Gestank in der Nähe von Dungsgruben in ländlichen Gegenden.)

Portheine (Gelsenkirchen) berichtete über „Luftverunreinigungen in unseren Straßen durch Autoabgase“. Über wirkliche Gesundheitsschäden durch solche Abgase wurde nichts berichtet. Glücklicherweise wird das bei ungenügender O_2 -Zufuhr in hohen Konzentrationen in den Motorabgasen enthaltene Kohlenoxyd bereits 1 m hinter dem Auspuffrohr — wie alle Verbrennungsprodukte — auf etwa das 100fache verdünnt, das leichte, heiße Kohlenoxyd steigt schnell nach oben und wird von jeder Windbewegung zerstreut. Eine Kohlenoxyd-Vergiftung durch Autoabgase an der freien Luft ist also praktisch fast unmöglich. Nach Messung des Vortragenden lag die Kohlenoxyd-Konzentration an den Hauptstraßenkreuzungen einer Großstadt stets beträchtlich unter dem MAK-Wert. In der Hauptverkehrszeit war sie sogar niedriger als in der verkehrsrühenden windstillen Mittagszeit. Nach Meinung des Vortr. sind „Kohlenoxydkonzentrationskarten“ von Großstädten ebenso wenig begründet wie die 3000 ppm CO, die in der freien Luft gefunden worden sein sollen bei einem angeblichen Kohlenoxyd-Vergiftungsfall eines Wiener Verkehrspolizisten. Überzeugender sind die Befunde des Vortr., der bei der Blutkontrolle von 95 Verkehrspolizisten vor und nach dem Dienst keinen Unterschied in der Kohlenoxydhämoglobin-Konzentration fand. Wirklich gesundheitsgefährlich kann also die Kohlenoxyd-Konzentration auch an den belebtesten Großstadtkreuzungen nicht sein. Vortr. wies besonders darauf hin, daß solche Kohlenoxydhämoglobin-Bestimmungen nur bei Nichtrauchern Sinn haben, da Raucher sehr oft viel höhere Konzentrationen an Kohlenoxydhämoglobin aufweisen.

Nicht immer genügend beachtet wird, daß im Verbrennungsmotor — beim Druck von mehr als 100 Atmosphären — auch Synthesen stattfinden, wobei sogar der Luftstickstoff zur chemischen Reaktion gezwungen wird und hochmolekulare polycyclische, also auch cancerogene — Kohlenwasserstoffe entstehen können. Ob diese Produkte aber für die Krebshäufigkeit irgendeine Bedeutung haben, ist sehr fraglich.

Vortr. schlug vor, endlich durch zweckentsprechende Konstruktionen das sogenannte „Dieseln“ der Motore auszuschalten.

Toxikologisch interessant ist das vielen Treibstoffen zugesetzte Tetraäthylblei und sind die Versuche des Vortr. über den hohen Blei-Gehalt von Gräsern am Rande der Autobahn. (Kehoe aber wies bereits nach, daß Blei in Auspuffgasen keine Schädigungen mehr anrichtet).

Erfreulich objektiv war auch der Vortrag von L. Rausch (Marburg/Lahn) über „Strahlenschutzaufgaben bei der Anwendung von Kernenergie“. Vor allem wies der Vortr. darauf hin, daß es nur Sinn habe, über etwaige Strahlengefahren zu sprechen, wenn man die natürliche Strahlenbelastung berücksichtigt. Denn über die natürliche Belastung hinaus ist die zusätzliche Strahlenbelastung durch Atomreaktoren, Atombombenversuche und erst recht durch Röntgenbestrahlung usw. vorläufig überhaupt nicht der Rede wert.

Über „neuzeitliche Industriegifte“ sprach Symansky (Saarland), der betonte, daß die Technik nicht nur gesundheitsgefährdend, sondern auch fördernd sei: Unter den Lösungsmitteln sei z. B. das sehr gefährliche Benzol immer mehr durch Amylacetat, Toluol usw., der höchst toxische Tetrachlorkohlenstoff durch die viel weniger giftigen Arbeitsstoffen Tri- oder Perchloräthylen ersetzt. Schädigungen mit neuen Arbeitsstoffen treten, wie Symansky ausführte, nur auf, solange man ihre Gefahren nicht kennt und unvorsichtig damit umgeht, wie z. B. mit den zur Herstellung von Polyure-

thanen benutzten Diisocyanaten. Phthalsäureanhydrid ist in der Großindustrie jahrzehntelang ohne jede Gefährdung der Arbeiter hergestellt worden. Als es aber von Unerfahrenen in unzureichenden Betrieben in sehr unreinem Zustand produziert wurde, gefährdete es nicht nur die Arbeiter, sondern sogar die Umgebung des Betriebes. Auch gegen die jüngst bekannt gewordenen Schädigungen der Atmungsorgane durch Vanadinpentoxyd, das im bestimmten Heizölen in den Ruß gelangt, kann man sich schützen, wenn man die Gefahr kennt. Als interessantes Gift der Sprengstoffindustrie wurde von Symansky Nitroglykol erwähnt, das im Gegensatz zu Nitroglycerin nicht nur leichter inhaliert, sondern auch leicht durch die Haut hindurch aufgenommen wird. Es bewirkt neben Blutschäden Störungen des Kreislaufs, so daß es zu den bekannten „Montagstodesfällen“ kommt, über deren Mechanismus allerdings noch nicht viel bekannt ist.

Der Vortrag von Mohr (Münster) „Kunststoffe und Krebs“ war aber gerade dadurch interessant, daß aus ihm hervorging, daß die Cancerogenität von Fremdstoffen kein chemisches Problem ist oder zu sein braucht. Durch die Versuche von Nothdurft (Heidelberg), die inzwischen von Oppenheimer (USA) bestätigt wurden, ist gezeigt worden, daß zwar nach der Implantation von Kunststoff-Folien bei Ratten Sarkome entstehen, nicht aber nach der Implantation von Kunststoff in Pulverform. Sehr exakte pathologisch-histologische Untersuchungen des Vortr. betrafen den Ort der Tumorentstehung in der um die implantierte Folie herum gebildeten Kapsel: Wahrscheinlich spielt die schlechte Durchblutung der Kapsel und damit der Sauerstoff-Mangel (im Sinne Warburgs) eine wichtige Rolle. Diese Versuche mit der Implantation von Kunststoff-Folien haben besonders deutlich gezeigt, daß Rückschlüsse über die cancerogene Wirkung irgendwelcher neuen Produkte aus Tierversuchen auf den Menschen nur dann berechtigt sind, wenn Standardsubstanzen mitgeführt werden: Weil Gold, Silber und Elfenbein bei Ratten ebenso wirken wie die Kunststoffe, kann man mit Sicherheit sagen, daß auch die Kunststoffe für den Menschen ebenso wenig „cancerogen“ wirken wie Gold und Silber, selbst wenn sie (aber nur in bestimmter Form) im Tierversuch bösartiges Wachstum erzeugen. [VB 114]

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim

am 17. September 1958 in Ludwigshafen/Rh.

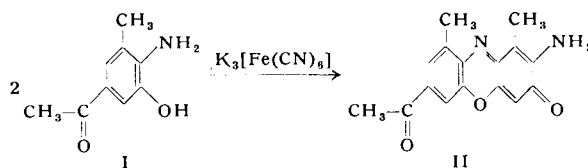
E. BIEKERT, München: Insektenfarbstoffe.

Untersuchungen über Ommochrome unter Leitung von A. Butenandt führten zu der Erkenntnis, daß Phenoxazon-Farbstoffe in der Natur weit verbreitet sind¹). Ein Vertreter der nach ihrem Vorkommen in Insektenaugen benannten Ommatine, das Ommatin D, konnte von N. Koga analysenrein erhalten werden. Dabei zeigte sich, daß es, im Gegensatz zu den anderen Ommatinen und in Übereinstimmung mit den höher molekularen Omminen Schwefel enthält. Die Verbrennungswerte weisen auf die Summenformel $C_{28}H_{30}N_2O_{16}S$ hin und machen damit wahrscheinlich, daß im Ommatin D ein Zwischenglied zwischen Ommatinen und Ommen vorliegt; letzteres bildet sich aus drei Hydroxy-kynurenin-Molekeln oxydativ unter Einbau von Schwefel.

Ausgedehnte Untersuchungen an einem sehr großen Tiermaterial zeigen das nahezu universelle Vorkommen der Ommochrome als Augen-, Flügel- und Hautfarbstoffe bei den Arthropoden und Mollusken²).

Im Rahmen von Modellversuchen zur Synthese von Phenoxazonen wurden von M. Däuble und K. H. Köhrmann die isomeren 2-Nitro-, 4-Nitro- und 6-Nitro-3-hydroxy-5-methylacetophenone durch Nitrierung von 3-Hydroxy-5-methylacetophenon dargestellt. Nach Hydrierung des Isomerengemisches lassen sich die entspr. Aminophenole über ihre Oxazinon-Derivate³) auftrennen und in ihrer Struktur zuordnen.

Bei Oxydation des 3-Hydroxy-4-amino-5-methylacetophenons (I) mit Kaliumhexacyanoferrat bildet sich — statt des erwarteten Phenylchinonimin-Farbstoffs — unter Abspaltung einer Acetyl-



Gruppe das 3-Amino-4,5-dimethyl-7-acetylphenoxazon-2 (II). Demnach fällt auch die Acetyl-Gruppe der großen Bildungstendenz des Phenoxazon-Ringsystems zum Opfer. [VB 112]

¹) Vgl. A. Butenandt, diese Ztschr. 69, 16 [1957].

²) A. Butenandt, E. Biekert u. B. Linzen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., im Druck.

³) Vgl. E. Biekert, diese Ztschr. 69, 208 [1957].

Aus den Vorträgen:

H. H. ARNDT, Hamburg: Ein Vakuumofen zum Zählrohr-geoniometer nach Prof. Berthold.

Im Mineralogischen Institut Hamburg wurde eine Apparatur entwickelt, mit der Debye-Diagramme bis zu 1000 °C im Hochvakuum aufgenommen werden können. Als Präparatträger dient eine Quarzglasplatte, die fest gegen einen von innen geheizten Nickelblock gepreßt wird. Dieser kann auch selbst das Pulverpräparat aufnehmen. Die Temperatur mißt man über zwei Thermoelemente, dicht unter der Nickel-Oberfläche. Die Reproduzierbarkeit von Umwandlungen liegt innerhalb der Meßgenauigkeit der üblichen mV-Meter.

Zur Untersuchung an leicht oxydierbaren Substanzen im Vakuum wird eine Haube über den Heizkörper gesetzt. Sie besitzt ein Fenster aus einer 0,05 mm starken Kunststoff-Folie, die durch ein Bronzedrahtgitter abgestützt wird. Der Draht ist so angeordnet, daß keine diskontinuierliche Schwächung des Röntgenstrahls auftritt. Die gesamte Schwächung beträgt ca. 15–20%. Das erreichbare Vakuum ist besser als 10^{-4} Torr.

B. BREHLER, Marburg/L.: Kristallchemische Untersuchungen an Alkalichlorozinkaten.

Es wurde die Kristallstruktur des $\text{Na}_2\text{ZnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P3_1m-C23v$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 6,876$, $c_0 = 5,955$ Å $c/a = \sqrt{3}/4$; der Inhalt der Zelle beträgt eine Formeleinheit.

Die Struktur wurde im wesentlichen aus geometrischen und kristallchemischen Überlegungen abgeleitet. Die Parameterverfeinerung war wegen des fehlenden Symmetriezentrums nur über „trial and error“ möglich; es standen die vermessenen Intensitäten der Reflexe $hk0$ und $h0l$ zur Verfügung. – Die Zn werden tetraedrisch von 4 Cl umgeben, die Na von 3 Cl und 3 H_2O ; unter der Annahme einer tetraedrischen Ladungsverteilung in den H_2O wird die zweite Paulingsche Regel exakt erfüllt. Die Struktur erklärt die vorzügliche Spaltbarkeit und Translation parallel (001).

O. W. FLÖRKE, Würzburg: Untersuchungen an Opal, Chalcedon und Kieselgesteinen.

Mit einer evakuierbaren Guinier-Kamera wurde der Aufbau von Opalen und von mikrokristallinen Quarzvorkommen röntgenographisch untersucht. Opal, d. h. nicht kristallisiertes verfestigtes Kieselsäure-Gel, ist in der Natur sehr selten, die meisten „Opal“-Vorkommen sind bereits in mikrokristallinen Quarz und in den strukturell stark gestörten Tieftemperatur-Cristobalit umgewandelt. Zwischen Opal und Tieftemperatur-Cristobalit gibt es keine scharfe Grenze, dagegen ist mikrokristalliner Quarz auch in den feinsten Fraktionen röntgenographisch noch gut definierbar. Aber auch hier kommen mit abnehmender Korngröße in zunehmendem Maße gestörte Oberflächenpartien ins Spiel, wodurch z. B. der Effekt der Tief-Hoch-Umwandlung vermindert und zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. In Kieselgesteinen finden sich mit Ausnahme von ganz jungen Vorkommen keine Andeutungen von Opal oder Tieftemperatur-Cristobalit mehr. Im allgemeinen ist hier die Umwandlung bereits restlos bis zum mikrokristallinen Quarz fortgeschritten. Eigene Untersuchungsergebnisse bestätigten die Vorstellungen, daß die geregelten Vorkommen von mikrokristallinem Quarz oft Paramorphosen nach entsprechend geregelten Vorkommen von Tieftemperatur-Cristobalit sind. Diese Nachbildung der Cristobalitregelung durch Quarz stellt wahrscheinlich den normalen Weg zur Entstehung geregelter mikrokristalliner Quarzvorkommen dar.

H. FÜCHTBAUER, Hannover: Die Tonminerale der Zechsteinformation.

Es wurden die Ergebnisse von etwa 100 qualitativen Röntgenanalysen an Salztonen, Lösungsrückständen von Carbonat- und Anhydritgesteinen sowie tonigen Einlagerungen aus Anhydrit- und Salzgesteinen des nordwestdeutschen Zechsteins mitgeteilt. Als typische Minerale stellten sich heraus: In Salztonen und Salzgesteinen: Glimmer und Chlorit, außerdem Koenenit, Magnesit und Haematit. In Carbonatgesteinen: Nur Glimmer, außerdem Dolomit bzw. Calcit sowie Pyrit. In Anhydritgesteinen: Talk, Glimmer, Chlorit, Montmorin und „mixed-layer“-Minerale, außerdem Magnesit und Dolomit.

Diese Unterschiede lassen Vermutungen darüber zu, wie die Diagenese den Tonmineralbestand veränderte.

H. HARDER, Braunschweig: Beitrag zur Geochemie des Bors.

Spektralanalytisch, und zwar durch anodisches Verdampfen der Analysensubstanz aus bor-freien Spektralkohlen, wurden geochemische Bestimmungen des Bors ausgeführt. Zur quantitativen Auswertung war den Proben als innerer Standard 0,1% BeO zugemischt worden. Bei der Untersuchung der Minerale zeigte sich, daß Vesuviane, helle Glimmer, Glaukonite und Serpentine reich an Bor sein können. Der Bor-Gehalt der Granite, der über zwei Zehnerpotenzen schwanken kann und im Mittel etwa bei 10 g B/t liegt, kann nur zu einem Teil auf Turmalin zurückgeführt werden und ist zum größten Teil in den autometamorph entstandenen Seriziteinlagerungen der sauren Plagioklase zu finden. Basische Gesteine haben Bor-Werte, die fast alle sehr nahe dem Mittelwert von 5,5 g B/t liegen. In feinkörnigen Tonen ist der Bor-Gehalt abhängig von der Salinität des Wassers und vor allem von der Korngröße und dem Mineralbestand des Tons. Diese Verhältnisse werden stark verwischt, da Tone sehr häufig durch Umagerung aus älteren Tonen entstanden sind. Bei kontaktmetamomorphen Prozessen wird das Bor mobilisiert und vom inneren Kontakthof in den äußeren verlagert.

WALTRAUT HILMER, Berlin: Über die Kristallstruktur von Strontiumgermanat (verlesen von F. Liebau).

Durch die Untersuchungen an MeXO_3 -Verbindungen wurden eine Reihe von Erdalkalisilicaten und -germanaten gefunden, die eine dem Pseudowollastonit analoge Struktur haben: SrSiO_3 , SrGeO_3 , BaSiO_3 und BaGeO_3 . Die röntgenographische Strukturbestimmung wurde an Strontiumgermanat ausgeführt. Es zeigte sich, daß GeO_4 -Tetraeder ringförmige Anionen der Zusammensetzung $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ bilden, also „Dreieringe“, wie sie im Benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ und Wadeit $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ bekannt sind. Diese Ringe liegen zwischen Schichten von Sr-Atomen so, daß das SrGeO_3 -Gitter aus abwechselnder Aufeinanderfolge von Sr-Schichten und Schichten aus $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ -Ringen besteht.

W. KLEBER, Berlin: Orientierte Abscheidungen von D-Campher auf anorganische Träger.

Als Unterlagen für das Aufwachsen aus der Dampfphase wurden (0001)-Graphit, (010)-Gips, (0001)-Arsen, (0001)-Molybdänglanz, (1011)-Calcit, (001)-Biotit und (001)-Muskovit verwendet. Besonders wichtig ist das Auftreten eines neuen Asymmetrieffektes bei der Epitaxie von D-Campher auf Calcit, Molybdänglanz und Biotit. Es handelt sich um Aufwachungen, die jeweils zwei spiegelbildlich einander zugeordnete Stellungen zulassen. Die Deutung dieses Effektes ergibt sich unter Berücksichtigung der Vorstellung einer asymmetrischen Adsorption auf der Grundlage der kinetischen Theorie der orientierten Verwachungen.

R. KRANZ, Hamburg: Über Borcarbide.

Eine genaue Untersuchung ergibt für Borearbid eine Härte in der Größenordnung des Diamanten, sie liegt bei 8000 kg/mm². Bei höherer Temperatur jedoch vermag das Carbid größere Mengen Kohlenstoff zu lösen, den es zum Teil bei der Abkühlung in Form von Graphit wieder abscheidet. Ein kleiner Teil bleibt in fester Lösung und setzt die Härte wesentlich herab.

F. LIEBAU, Berlin: Rhodonit und Bustamit und ihre Stellung im System $\text{MnSiO}_3\text{--CaSiO}_3$.

Der mangan-reiche Teil des Systems $\text{MnSiO}_3\text{--CaSiO}_3$ wurde mit thermischen und röntgenographischen Methoden untersucht. Dabei wurden vom reinen MnSiO_3 drei verschiedene Modifikationen gefunden.

Das bei gewöhnlicher Temperatur stabile MnSiO_3 besitzt Rhodonit-Struktur und vermag bis zu etwa 20 Mol% CaSiO_3 zu lösen. In Übereinstimmung damit enthalten die natürlichen Rhodonite nicht mehr als 22 Mol% CaSiO_3 . Daß die Grenze der Löslichkeit gerade bei einem Ca:Mn-Verhältnis von 1:4 liegt, und daß die meisten natürlichen Rhodonite die maximale Calcium-Menge enthalten, läßt sich aus der Struktur des Rhodonits bzw. aus der Zusammensetzung der Magmen erklären, aus denen sich das Mineral abgeschieden hat.

Die β -Phase mit Bustamit-Struktur ist beim MnSiO_3 oberhalb 1160 °C bis zum Schmelzpunkt stabil. Sie wurde im ganzen untersuchten System gefunden. Obwohl die Strukturen von Bustamit und β -Wollastonit sehr ähnlich sind, besteht keine vollständige Mischbarkeit zwischen diesen beiden Silicaten.

Eine unter normalem Druck bei allen Temperaturen metastabile Form besitzt eine dem Pseudowollastonit ähnliche Struktur und wurde ebenfalls im gesamten System $\text{MnSiO}_3\text{--CaMn}(\text{SiO}_3)_2$ gefunden.

F. LIEBAU, Berlin: Über die Kristallstruktur der Hochtemperaturform des $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Die Struktur wurde röntgenographisch bestimmt. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu $a = 15,45 \text{ \AA}$; $b = 6,39 \text{ \AA}$; $c = 4,90 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten; die Raumgruppe ist D_{2h}^{14} — Pnca. Die SiO_4 -Tetraeder sind zu stark gefalteten, parallel (100) liegenden Schichten der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ miteinander verknüpft. Diese Schichten kann man sich durch Aneinanderlagerung von Zweierketten entstanden denken. Sie haben rhombische Symmetrie.

W. MÜNCHBERG, Hamburg: Untersuchungen zur Verfärbung von Quarzgläsern durch Strahlung.

Quarzgläser zeigen nach radioaktiver Bestrahlung ein Absorptionsspektrum, das dem Amethyst-Spektrum außerordentlich ähnlich ist. Eine Beeinflussung der einzelnen Banden, die sich nach Zerlegung in Gauß-Kurven ergeben, ist durch reduzierende bzw. oxydierende Atmosphäre beim Schmelzvorgang oder auch nachträglich möglich. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wandern die Farbzentren bei 1000°C von der Anode zur Kathode und lassen sich völlig aus dem Quarzglas herausselektrolysieren.

Es wurde aus SiCl_4 durch γ -Strahlung nicht verfärbbares Quarzglas hergestellt. Nach Zusatz von Fremdionen, Na und Al kombiniert, tritt die Bestrahlungsfärbung wieder auf.

W. NOLL, K. DAMM und R. FAUSS, Leverkusen: Zur Kenntnis des Verhaltens von Silanol-Gruppen in Silicium-Sauerstoff-Netzwerken.

Das alte Problem, zwischen OH- und H_2O -Gehalten in Silicium-Sauerstoff-Netzwerken zu unterscheiden, wurde am Modell organosubstituierter Siloxane studiert. Solche Siloxane sind als weichgemachte Gläser aufzufassen; sie sind in organischen Lösungsmitteln löslich und können daher in homogener Phase analysiert werden. Der Gesamtgehalt an OH-Gruppen konnte mit Phenylisocyanat titrimetrisch erfaßt werden. OH-Gruppen in Wasser und in Silanol-Gruppen lassen sich durch die Geschwindigkeit ihrer Umsetzung mit Karl-Fischer-Reagenz (direkte Titration) unterscheiden. Das Verhalten der Silanol-Gruppen bei thermischer Kondensation wurde IR-spektroskopisch an Filmen untersucht; es ergibt sich — in Parallele zu dem hartnäckigen Verbleiben von OH-Gruppen im Kieselsäureglas —, daß letzte Anteile an Silanol-Gruppen nur schwer wegzukondensieren sind. Auch bei hochdispersen Kieselsäuren, deren Primärteilchen im Größenordnungsbereich von Makromolekülen liegen, liefert die Karl-Fischer-Titration scharfe Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit der OH-Typen. Gefällte, röntgenamorphe Kieselsäuren enthalten danach etwa 2 bis 3 % OH in Silanol-Bindung, die als Reste aus dem Polykondensationsprozeß niedermolekularer Kieselsäuren anzusehen sind. Durch Flammenhydrolyse gewonnene, ebenfalls glasartige Kieselsäure hat dagegen einen OH-Gehalt von nur ca. 0,2 bis 0,3 %. Die Silanol-Gehalte von Kieselsäure-Gläsern dürften für deren ausgeprägte Neigung, im Glaszustand zu verharren, zum mindesten mitverantwortlich sein.

P. RAMDOHR, Heidelberg: Neue Beobachtungen über natürliche radioaktive Einwirkungen an Mineralien.

Die radioaktive Einwirkung von Mineralien mit Gehalten an U oder Th auf die Umgebung und die Wirkung der Strahlung auf die Trägerminerale selbst äußert sich in radioaktiven Höfen, Isotropisierungen, chemischen Umsetzungen, radioaktiven Sprengungen — dazu einigen Folgeerscheinungen. Alle sind durch Übergänge verknüpft. Die bisherige Deutung der Höfe, die diese auf Mineralien mit wesentlichem Anteil an Ionenbindung beschränkt hätte, ist nicht ausreichend, da inzwischen Höfe auch in Mineralien mit sehr großem Anteil metallischer Bindung (Arsenikies, Safflorit, Cobaltit, Magnetkies, Pyrit und Graphit) gefunden wurden. Schon das Auftreten in Eisenglanz, Columbit, Magnetit, Ilmenit hatte sie unwahrscheinlich gemacht. Analog den Einwirkungen der schnellen Neutronen auf Reaktorsubstanzen sind es Frenkel-Defekte, die durch die γ -Strahlen ausgelöst werden. Effekte, die der Reaktor in Minuten erzielt, sind, wie sich rechnerisch leicht zeigen läßt, bei der Intensität etwa der Strahlung winziger Uranpecherzkörnchen erst in Millionen bzw. Milliarden von Jahren erreichbar. Die Höfe in den Opakmineralien sind demgemäß meist in urältesten Gesteinen zu beobachten.

K. H. WEDEPOHL, Göttingen: Die Anwendung der Röntgen-Fluoreszenz-Spektralanalyse zu geochemischen Untersuchungen.

Die Einführung von Zählrohren als Strahlungsmeßgeräte zusammen mit elektronischen Impulsmittlungseinrichtungen hat die Empfindlichkeit der Röntgenspektralanalyse derart gesteigert, daß man die Fluoreszenzstrahlung der Probe ausnutzen kann. Vorteile: Zeitersparnis (Probe außerhalb der Röhre) und bessere Reproduzierbarkeit. Die Anwendung zur Spurenanalyse (Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 %) wird bisher einerseits durch die erreichbare Energie der anregenden Bremsstrahlung und andererseits durch die Absorption langwelliger Strahlung in Luft auf Elemente mit den Ordnungszahlen 22 bis 42 beschränkt. [VB 106]

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

28. September bis 1. Oktober 1958 in Essen

Aus den Vorträgen:

P. BRENNER, Bonn: Einfluß von Verunreinigungen auf die Eigenschaften von Aluminium.

Der Einfluß metallischer Verunreinigungen auf die Eigenschaften von Aluminium und Aluminium-Legierungen ist sehr unterschiedlich und mannigfaltig, so daß es bei der Vielzahl der Einzelerscheinungen schwierig ist, gesetzmäßige Zusammenhänge allgemeiner Art zu erkennen und eine einheitliche Theorie zu entwickeln. Erstarrung, Rekristallisation, Textur, physikalische, mechanisch-technologische und chemische Eigenschaften sowie Oberflächenverhalten sind nicht nur von der Art und vom Gehalt der Verunreinigungen abhängig, sondern auch von der Zustandsform, Anordnung und Verteilung, in der sie im Mikrogefüge auftreten. Darüber hinaus können Eigenschaftsänderungen durch die Wechselwirkung gleichzeitig im Aluminium enthaltener Verunreinigungen, wie im Fall von Eisen und Silicium, bedingt sein. Die schädliche Wirkung mancher Verunreinigungen kann bisweilen durch Zusätze bestimmter Elemente ganz oder teilweise aufgehoben werden. Im Vergleich zu Fe, Si, Ti und Cu kann Zink als die am wenigsten wirksame und am wenigsten störende Verunreinigung angesehen werden.

Die Auswirkung metallischer Verunreinigungen auf die Eigenschaften von Aluminium und Aluminium-Legierungen läßt sich durch herstellungstechnische Maßnahmen, insbesondere durch geeignete Wärmebehandlung mit dem Ziel einer Homogenisierung oder Heterogenisierung weitgehend steuern, ebenso wie es möglich ist, der Neigung hochreiner Werkstoffe zur Grobkornbildung, zur Versprödung, zu interkristalliner Korrosion und Spannungskorrosion durch kleine Zusätze von Ti, B, Cr, V u. a. oder durch andere Mittel zu begegnen. [VB 113]

Internationale Bodenkundliche Gesellschaft

Hamburg, 24. bis 31. August 1958

Aus den Vorträgen:

N. ATANASIU, Gießen: Zur Wirkung schwerlöslicher N-Verbindungen.

Frühere Ertragsstudien über die Wirkung von schwerlöslichen N-Verbindungen (Kondensations- und Polymerisationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd = Ureaform) im Gefäß- und Feldversuch hatten gezeigt, daß bei relativ hohen Gaben solcher N-Formen, sowohl höhere Erträge als auch N-haltigere Pflanzensubstanz erzielt werden kann. Eine Nachwirkung auf die zweite Vegetationsperiode — wenn auch nur schwach — konnte festgestellt werden.

Von den untersuchten Produkten hatte das mit der geringsten Wasserlöslichkeit die beste Wirkung.

Weitere Untersuchungen über die Umsetzung dieser Produkte im Boden (Nitrifikation) zeigten, daß das weniger wasserlösliche Produkt langsam umgesetzt wird. Diese langsamere Nitrifikation ist sowohl im Frühjahr als auch im Sommer und im Herbst festzustellen. Im zweiten Jahr nach der Düngung (Nachwirkung) sind keine deutlichen Unterschiede mehr festzustellen, jedoch deuten die bessere Ertragswirkung und die höheren Entzugszahlen daraufhin, daß aus dem schwerer löslichen Produkt höhere Mengen pflanzenverfügbar geworden sind. Da die langsamwirkenden N-Verbindungen auf Böden mit starker Auswaschungsgefahr und guter biologischer Tätigkeit sinnngemäße Anwendung finden dürften, werden Produkte mit geringerer Wasserlöslichkeit auch die bessere Wirkung aufweisen. Von den untersuchten Produkten: 17 % wasserlöslich N (Gesamt-N = 39 %) und 4 % wasserlöslich N (Gesamt-N = 38 %), zeigte das zweite eindeutig die besten Ergebnisse.

G. PAWELKE, Göttingen: Zum Vergleich synthetischer und natürlicher Huminsäuren und ihrer Vorstufen.

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit von Modellsubstanzen aus Polyoxybenzolen mit Naturstoffen wurden Huminstoffe mit z.T. starkem Vorstufencharakter aus humifiziertem Eichenholz (identisch mit der Humusform: Eichenwaldmoder) gewonnen. Um eine Veränderung der reaktionsfähigen Huminsäure-Vorstufen während der Isolierung zu vermeiden, wurden ausschließlich milde organische Extraktionsmittel benutzt. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Lösungsmittel (Aceton, Äthylalkohol, Dioxan, Dimethylformamid, Pyridin) wird eine fraktionierte Extraktion erreicht. Die einzelnen, schon weitgehend einheitlichen Huminstoff-Fractionen unterscheiden sich voneinander durch zunehmendes Teilchengewicht (Sedimentationskonstanten) und durch Unterschiede in der Elementarzusammensetzung, im Methoxyl-Gehalt und IR-Spektrum. Die Herkunft dieser Huminstoffe vom Lignin läßt sich mit abnehmender Intensität durch den Methoxyl-Gehalt und die IR-Spektren nachweisen. Die Umwandlung der gewonnenen Huminstoffe durch Einwirkung von Natronlauge und Sauerstoff beweist ihren Vorstufencharakter und darüber hinaus auch ihre geringe Veränderung während der Extraktion. Selbst unter dem katalytischen Einfluß von amorpher Kieselsäure reagieren die so isolierten Huminstoffe, durch Dunkelfärbung erkennbar, weiter, analog der Huminsäure-Bildung aus Hydrochinon in Gegenwart von SiO_2 . Eindeutig konnte die inhibierende Wirkung einiger Huminsäure-Vorstufen auf den Humifizierungsprozeß nachgewiesen werden, die selbst bei den isolierten Präparaten noch voll vorhanden war.

U. SCHWERTMANN, Hannover: Über die Formen und die Entstehung von Eisenoxiden in Böden und Sedimenten.

Die in ca. 100 Proben rezenter Eisenoxyd-Anreicherungen (Oxyd-Flecken und Konkretionen in Stau- und Grundwasserböden, Raseneisenbildungen, Ortsteine, Oxydhorizonte in sandigen Lockersedimenten, Verwitterungskrusten) mit Röntgen- und Differentialthermoanalyse ermittelten Eisenoxyd-Mineralen sind Goethit, Lepidokrokit und Maghemit. Ein Großteil der Proben enthielt außerdem ein röntgenamorphes Oxyd, das jedoch nicht dem sog. Eisen(III)-oxyd-Gel (Fe^{3+} + Lauge) entspricht (DTA) und sich durch Extraktion mit saurem Ammoniumoxalat vom kristallinen Anteil trennen läßt. Der Goethit, der in allen der genannten Anreicherungstypen und am häufigsten vorkommt, ist nur mäßig gut kristallisiert und von sehr kleiner Korngröße. Gute Kristallausbildung zeigt dagegen der wesentlich seltenere, in staunassen Böden gefundene Lepidokrokit, der die orange Farbe der Flecken solcher Böden bedingt. Hämatit tritt nur in Substraten tropischer Klimate auf. In Konkretionen von Grundwasserböden wurde Maghemit gefunden. Goethit wurde mit obigen Methoden quantitativ bestimmt.

Definierte Oxyde entstehen durch Alterung des amorphen Eisen(III)-oxyd-Gels oder durch Oxydation von Eisen(II)-Verbindungen. Synthesversuche zeigten, daß die Alterung mit steigendem p_H und sinkender Temperatur mehr zum $\alpha\text{-FeOOH}$, mit sinkendem p_H und steigender Temperatur mehr zum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hin verlief. Aus der Oxydation von Fe(OH)_2 mit O_2 entstand im sauren Bereich schlecht kristallisiertes $\gamma\text{-FeOOH}$ mit amorphen Beimengungen, um p_H 7 gut kristallisiertes $\gamma\text{-FeOOH}$, im alkalischen Bereich Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. bei Oxydation mit H_2O_2 oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Durch Beigabe von CO_2 zum O_2 schlug die $\gamma\text{-FeOOH}$ -Bildung bei p_H 6–7 in eine $\alpha\text{-FeOOH}$ -Bildung um.

In Böden und Sedimenten entsteht Goethit durch Alterung des Eisen(III)-oxyd-Gels, dessen Vorstufen die gefundenen, amorphen Oxyde darstellen und durch Oxydation von FeCO_3 bzw. anderer Eisen(II)-Verbindungen bei genügender CO_3^{2-} -Konzentration, Lepidokrokit durch Oxydation von Eisen(II)-Verbindungen in CO_3^{2-} -freier oder -armer Lösung und Maghemit durch Mitwirkung der organischen Substanz aus anderen Eisen(III)-oxiden. Hämatit bildet sich im humiden Klima vermutlich nicht. [VB 110]

Technical Association of the Pulp- and Paper-Industry

14. bis 19. September 1958 in Turin

Der 4. Kongreß der europäischen Mitglieder der TAPPI fand unter dem Präsidium von Prof. Dipl.-Ing. K. Adamik (Graz) statt. Anwesend waren Vertreter von 19 europäischen Staaten aus Ost und West. Die in Englisch, Französisch, Italienisch und Deutsch gehaltenen Vorträge fanden ungeteiltes Interesse.

MacLeod (England) und H. Wilfinger (Ludwigshafen) behandelten die Verwendung synthetischer Bindemittel in der Papierstreicherei. Es wurde dargelegt, daß Thermoplasten, in Dispersionsform zusammen mit den herkömmlichen Bindemitteln Casein, Stärke, Carboxymethylcellulose u. a. m. angewandt, sehr

beachtliche Qualitätsverbesserungen und verarbeitungstechnische Vorteile bringen. Hinsichtlich der Herstellung synthetischer Bindemittel ging man in England und Deutschland verschiedene Wege. In England verwendet man für den Aufbau solcher Produkte Mischpolymerisate aus Butadien-Methacrylsäure-Verbindungen. In Deutschland dagegen sind es Acrylsäureester-Mischpolymerisate, da die Acrylsäure auf Grund der Arbeiten von Reppe besonders vorteilhaft hergestellt werden kann. Acrylsäureester-Mischpolymerisate sollen sich durch ihre besonders gute Plastizität innerhalb eines weiten Temperaturbereiches und ihre Stabilität auszeichnen.

Eigenschaften und Anwendung von Stärke, welche in stetig zunehmendem Maße für Oberflächenpräparationen von Druckpapier in der Papiermaschine Verwendung findet, behandelten A. Harsveldt (Holland) und R. J. B. Millar (England). Harsveldt beschäufte sich vor allem mit den für Walzen-Auftragsverfahren bedeutsamen rheologischen Eigenschaften von Stärke-Clay-Kompositionen. Er wies darauf hin, daß ohne Beherrschung der rheologischen Eigenschaften keine gleichmäßigen Aufträge auf den behandelten Papieren erzielt werden können. Millar beschrieb in erster Linie die Anwendungstechnik der Stärken und zog Vergleiche zwischen verschiedenen apparativen Einrichtungen in den Papiermaschinen.

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten mikrokristalliner Wachse in der Papierveredelung beleuchteten die Ausführungen von C. N. Kaper (Holland). Es wurde gezeigt, daß sich mikrokristalline Paraffine hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften bei der Papierbeschichtung grundsätzlich vom Normalparaffin dadurch unterscheiden, daß die Aufträge wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften besitzen. Emulgierte mikrokristalline Paraffine als Zusatz bei der Papierherstellung sollen sich besonders vorteilhaft auf die Bedruckbarkeit und verschiedene andere Papiereigenschaften auswirken.

Ein sehr aktuelles Thema behandelte F. Wulsch (Österreich), der sich mit der Verwendung von Laubholz Zellstoffen bei der Papierveredelung auseinandersetzte. Er wies nach, daß der z. Zt. noch wenig angewandte Laubholz Zellstoff, wie z. B. der der Birke, nicht nur eine Streckung der sonst allgemein verwendeten Coniferenzellstoffe darstellt, sondern die Herstellung von Papier mit besonderen Eigenschaften ermöglicht. Er legte u. a. dar, daß das Volumen des Papiers erhöht wird, wenn man Buchen- und Aspenzellstoff verwendet, wogegen Birkenzellstoff sich verbessernd auf die Zugfestigkeit auswirkt. Die Glätte des Papiers wird durch sämtliche Laubholzarten erhöht, da auch das Rückhaltevermögen für Füllstoffe durch diese kurzfasrigen Zellstoffe verbessert wird.

D. Colombo, D. Corbetta, A. Pirota, G. Ruffini und A. Sartorio (Mailand) haben die Kohlehydrat-Fraktion eines Pappelholzes näher untersucht. Nach ihren Ergebnissen erhält man bei Bestimmung des Klason-Lignins höhere Werte als dem effektiven Lignin-Gehalt des Holzes entsprechen, so daß es vorteilhafter ist, diesen Wert aus der zwischen dem Holz und der Chlorit-Holzellulose sich ergebenden Differenz zu berechnen. [VB 111]

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute

8. bis 12. September 1958 in Wiesbaden

Aus den Vorträgen:

H. NEU, Frankfurt/M.-Griesheim: Einfluß von Natriumsulfid auf die Wirkung von Sammler-Reagentien.

Anoxydierte sulfidische Erze werden nach der Sulfidierung mit Natriumsulfid mit den bekannten Sammlern für sulfidische Erze, z. B. Xanthogenaten, Dithiophosphorsäureestern floriert. Ein Überschuß an Natriumsulfid verhindert das Aufschwimmen der sulfidischen Anteile des Roherzes. Die Schwierigkeit bei der Flotation anoxydierter sulfidischer Erze besteht darin, die Menge Sulfidierungsmittel so abzustimmen, daß die oxydierten Anteile ausreichend sulfidiert werden, ein Überschuß aber vermieden wird, um die sulfidischen Anteile nicht zu drücken. Es wurde geprüft, wie sich die verschiedenen Sammler gegenüber Natriumsulfid verhalten. Im Laboratorium wurde reiner Bleiglanz floriert und das Ausbringen bei konstantem Sammlerzusatz mit steigenden Mengen Natriumsulfid bestimmt. Ein geringer Überschuß an Natriumsulfid hebt bei Äthyl-, Propyl- und Butyl-xanthogenaten, aliphatischen Dithio-phosphorsäureestern und Mercapto-benzthiazol die Sammlerwirkung praktisch auf. Amyl- und Hexyl-xanthogenate, aliphatische Dithiocarbamate, aromatische Dithio-phosphorsäureester sind weitgehend unempfindlich gegenüber Natriumsulfid. Die Ergebnisse konnten in Modellversuchen, bei denen das Anheften von Luftblasen an einen Bleiglanzanschliff in Lösungen von Sammler-reagentien in Gegenwart von Natriumsulfid untersucht wurde, bestätigt werden.

W. ROEVER, Duisburg: Über die Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe als Zusätze zur Zinkstaubzementation von Cadmium und Thallium.

Es wurde über ein neues Verfahren zur Zementation von Cadmium und Thallium aus technischen Zinklaugen berichtet, wobei zum Stabilisieren des Cd/Tl-Zementates und zur Verbesserung der Abscheidung und Erfassung stark oberflächenaktive Stoffe in kleinen Mengen (10–30 mg/l) als Zusätze angewandt werden. Die Netzmittel werden der Lösung, gegebenenfalls zusammen mit gleichfalls geringen Mengen organischer Schutzkolloide (Fischleim), vor der Zinkstaub-Fällung zugegeben.

Die Cd/Tl-Zementate aus unreinen Zinklaugen, z. B. den Zinkendlaugen der chlorierenden Röstung von Schwefelkies-Abbränden, neigen oft zur schnellen Wiederauflösung unter Wasserstoff-Entwicklung. Dieses ist bedingt durch ungünstige physikalisch-chemische Beschaffenheit der Lösung, vor allem durch störende geringe Gehalte an Fremdmetallen (Ni, Cu, Co, As). Grenzflächenaktive Zusätze, bevorzugt nicht-ionogenen Charakters (z. B. Alkylpolyäthylenoxyde), heben den schädlichen elektrochemischen Einfluß der Schwermetallsalze weitgehend auf. Die Zementate werden beständig, grobkörniger und besser abtrennbar. Die Abscheidung von Cd und Tl wird im Verhältnis zur angewandten Zink-Menge wesentlich günstiger und es werden erheblich wirtschaftlichere Ausbeuten erzielt.

K. BIELFELDT, Schwandorf/Bay.: Die Gewinnung des Galliums als Nebenprodukt der Aluminiumoxyd-Erzeugung.

Ga wird meist zu den seltenen Elementen gerechnet, obwohl die Häufigkeit in der Erdkruste zwischen der des Hg und Pb liegt. Dies ist dadurch zu erklären, daß das Ga keine eigenen Mineralien bildet und nur in sehr feiner Verteilung in der Erdkruste vorkommt. Es tritt in erster Linie als Begleiter des Zn und des Al auf und wurde bisher vorwiegend aus Zinkdestillationsrückständen gewonnen. Nach dem zweiten Weltkrieg wurden dann von verschiedenen Seiten Versuche unternommen, auch die Natriumaluminatlaugen der Al_2O_3 -Gewinnung nach Bayer als Rohstoff für Ga auszuwerten. Die direkte Elektrolyse gelang bis vor kurzem nicht. Daher mußte das chemisch sehr ähnliche Al abgetrennt werden, was in einer Reihe

von Patenten beschrieben ist. Entweder wird eine Trennung des Ga vom Al durch fraktionierte Fällung des Al mit HCl oder CO_2 vorgeschlagen oder eine selektive Ausfällung des Al mit $Ca(OH)_2$ beschrieben. Der eleganteste und billigste Weg wurde in einer Dissertation von P. de la Bretèque ausgearbeitet. Unter bestimmten günstigen Arbeitsbedingungen gelingt es, das Ga direkt aus der Betriebslauge elektrolytisch an Hg niederzuschlagen. Nach Extraktion aus dem Hg mit NaOH wird es ohne weitere Raffination sehr rein elektrolytisch abgeschieden. Mit diesem Verfahren dürfte es gelingen, das Ga zu wesentlich erniedrigten Gesteungskosten herzustellen und damit das Hindernis des hohen Preises für eine ausgedehnte Verwendung weitgehend abzubauen.

F. ENSSLIN, Goslar: Gewinnung und Feinreinigung von Germanium.

Aus den 5 bis 15 % Germanium als Oxyd enthaltenden Konzentraten wird das Germanium in salzsaurer Lösung unter Durchleiten von Chlor und Salzsäure als Tetrachlorid abdestilliert. Aus dem erhaltenen Germanium-Rohchlorid entfernt man das gelöste Arsenchlorid durch eine Vorreinigung in drei hintereinandergeschalteten Kolben, die mit einer Widmerkolonne versehen sind und auf die ein Dephlegmator aufgesetzt wurde. Der Arsen-Gehalt im vorraffinierten Tetrachlorid beträgt dann noch 0,1 %. Zur Entfernung der Schwefel- und Selenchloride wird das Tetrachlorid mit konz. Salzsäure zweimal gewaschen. Letzte Arsen-Spuren entfernt man aus dem Tetrachlorid, indem man es in fünf hintereinandergeschalteten Destillationskolben über Kupferpulver destilliert. Der Arsen-Gehalt liegt dann unter 0,00001 %. Außerdem ist das Material frei von allen weiteren Verunreinigungen.

Es wird dann mit bidestilliertem Wasser hydrolysiert, das erhaltene Oxyd in Quarzgefäßen bei 300 bis 800 °C getrocknet und mit besonders gereinigtem Wasserstoff zunächst bei 600 bis 650 °C zu Germanium reduziert und nach der vollständigen Reduktion bei 1050 °C zu einem Regulus geschmolzen.

Das reduzierte Germanium, dessen elektrischer Widerstand mindestens 1 Ohm \times cm beträgt, wird durch Zonenschmelzen weiter gereinigt, bis sein elektrischer Widerstand 30 bzw. 50 Ohm \times cm beträgt. [VB 107]

Rundschau

Die Atomgewichtstabelle 1957 enthält, wie E. Wichers mitteilt, nur noch die Atomgewichte der Elemente 1 bis 83 (außer 43 und 61), 90 und 92. Alle Zahlenwerte sind gegenüber der Tabelle 1955 unverändert. In einer besonderen Liste sind die Massenzahlen ausgewählter Isotope (durchweg derjenigen mit der längsten bekannten Halbwertszeit) der radioaktiven Elemente 43, 61 und 84–102 mit charakteristischen Eigenschaften zusammengefaßt. Diese Trennung geschah, weil Atomgewichte bei chemischen Rechnungen in anderer Weise verwendet werden als Massenzahlen. Als Symbole wurden abgeändert bzw. neu festgesetzt: Ar (18 Argon), Es (99 Einsteinium), Fm (100 Fermium), Md (101 Mendelevium), No (102 Nobelium). Es wird über die Bestrebungen zur Aufstellung einer gemeinsamen Skala für Atomgewichte und Nuklidmassen berichtet. Nach Ablehnung verschiedener Möglichkeiten empfahl die Atomgewichtskommission zunächst die Einigungsbestrebungen auf eine allgemeine Annahme der einen oder anderen der existierenden Skalen zu beschränken, jedoch werden $^{19}F = 19$ einerseits und $^{12}C = 12$ andererseits als mögliche Bezugsgrößen einer neuen, den Belangen der Chemiker wie der Physiker Rechnung tragenden einheitlichen Skala weiter diskutiert. (J. Amer. Chem. Soc. 80, 4121 [1958]). –Bd. (Rd 400)

Zur Wahl einer gemeinsamen Bezugsgröße für Atomgewichte und Nuklidmassen nimmt J. Matlauch Stellung. Er lehnt $^{19}F = 19$ als Bezugsgröße einer solchen Skala vom Standpunkt des Physikers aus scharf ab; Gründe: 1. Bei massenspektroskopischen Bestimmungen von Nuklidmassen ist der wichtigste Substandard die Masse von ^{12}C , dessen Masse besonders genau mit der von ^{16}O verglichen werden kann, weil das Verhältnis der Massenzahlen einfach, nämlich 3:4 ist. Die Genauigkeit eines Vergleichs von ^{19}F mit ^{12}C ist zwangsläufig geringer, wodurch auch die Bestimmungsgenauigkeit für die Masse vieler anderer Nuklide geringer wird. 2. Der Vergleich massenspektrographisch ermittelter Massen mit den sog. Q-Werten läßt sich mit ^{12}C oder ^{16}O als Bezugsgröße für sehr viel mehr Nuklide durchführen als mit ^{19}F . – Die Einführung von ^{19}F als Bezugsgröße hätte den Vorteil, daß einmal ^{19}F keine natürlich vorkommenden Isotope besitzt und zum anderen die Werte der internationalen Atomgewichtstabelle sich nur um 0,0041 % ändern würden. Da Atomgewichtsbestimmungen in Zukunft fast ausschließlich auf physikalischem Weg erfolgen dürften,

verliert das erste Argument seine Bedeutung. Die bei einer Einführung von $^{12}C = 12$, $^{15}N = 15$, $^{17}O = 17$ oder $^{18}O = 18$ sich ergebenden Änderungen der Atomgewichte wären aber entweder kleiner oder ebenso groß wie mit $^{19}F = 19$. Von allen diesen Möglichkeiten ist ^{12}C aus verschiedenen weiteren Gründen, die genannt werden, für den Physiker bei weitem am besten geeignet, viel besser auch als $^{16}O = 16$, das bisher von den Physikern als Bezugsgröße verwendet wird. (J. Amer. Chem. Soc. 80, 4125 [1958]). –Bd. (Rd 401)

Die Mengen an langlebigem radioaktivem Niederschlag maßen M. Eisenbud und J. H. Harley. Gummiertes Papier wurde an einer großen Zahl von Orten in der ganzen Welt jeweils 24 h exponiert und in New York zentral gemessen, der ^{90}Sr -Anteil berechnet und die äußere γ -Dosis in Luft geschätzt. Der Vergleich mit radiochemischen Analysen zeigte an einigen Orten, daß das Berechnungsverfahren eher zu hohe Werte liefert, im Mittel bei den für den Vergleich herangezogenen Stationen um einen Faktor 1,45. Die Ablagerung von ^{90}Sr bis Juni 1955 betrug nach den Rechnungen in den USA 4 bis 21 mC/km², auf der Nordhalbkugel mit Ausnahme der USA im Mittel 6 mC/km², auf der Südhalbkugel etwa die Hälfte. Die berechnete äußere γ -Dosis in Luft hat eine untere Grenze bei ca. 10 mrad an einigen Meßstellen auf der Südhalbkugel und erreicht mit Ausnahme des Pazifik und der USA eine obere Grenze von ca. 45 mrad. In USA liegt die untere Grenze bei 20 mrad und sowohl in den Staaten als auch im Pazifik in der Nähe der Explosionsorte die obere Grenze bei ca. 180 mrad. (Science [Washington] 128, 399 [1958]). –Sn. (Rd 396)

Langlebige Co-Isotope im Fallout (radioaktiven Niederschlag). Drei Proben, die nach einem Bombenversuch auf den Marshallinseln genommen wurden, haben P. O. Strom und Mitarbb. auf Co und Sr analysiert. Nach einer Hydroxyd-Fällung aus ammoniakalischer Lösung wurde die Lösung mit H_2S behandelt. Der erhaltene Niederschlag wurde mit einer Na_2SO_4 - $NaHSO_4$ -Lösung extrahiert, um Mn zu entfernen, da der γ -Strahler ^{54}Mn ebenfalls als Sekundärprodukt auftritt. Co wurde mehrmals abwechselnd als Hydroxyd und als Co(III)-nitrit gefällt und die chemische Ausbeute durch Wägung des Nitrits bestimmt. In dem erhaltenen Präparat wurden ^{57}Co , ^{58}Co und ^{60}Co nachgewiesen. Angegeben