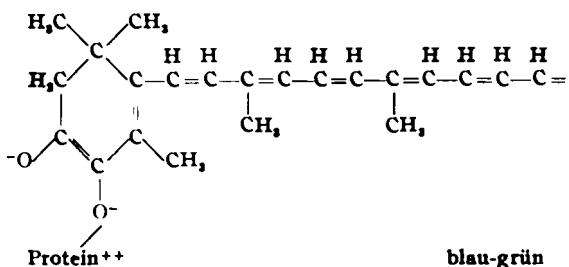


Ovooverdin in entsprechender Weise ein Derivat der Enolform des Astaxanthins darstellt:



Die angegebene Ovooverdin-Formel behauptet nicht, daß die Eiweißkomponente aus 2 voneinander unabhängigen Proteinen besteht, deren jedes ein Mol.-Gew. von 70000 besitzt. Es ist ebenso möglich, daß 1 Protein vom Mol.-Gew. 140000 über 2 getrennte spezifische Haftstellen verfügt. Auch wird eine nur einseitige Enolisierung die Bildung tieffarbiger Chromoproteide bereits erklären. Die Ionschreibweise soll die salzartige Natur der Bindung an das Protein im Hinblick auf die optische Analogie zu den blauen Alkalosalzen zum Ausdruck bringen. Auch bei der Reaktion des Lactoflavins mit seinem spezifischen Protein, die sich bei p_H 7 vollzieht, ändern sich das Absorptionsspektrum und die Fluorescenz wie bei der Salzbildung mit Alkalien bei $p_H > 11$. Wie bei den gelben Fermenten, so ist auch beim Ovooverdin die Annahme einer „salzartigen“ Bindung der prosthetischen Gruppe an das Eiweiß notwendig, aber sie ist wie dort nicht ausreichend. Man erkennt dies daran, daß das blaugrüne Chromoproteid im Gegensatz

zu den blauen Kaliumsalzen des Astaxanthins nicht autoxydabel ist (bei streng ionogenem Bau sollte die Natur des Kations ohne erheblichen Einfluß sein). Mit Ausdrücken wie „spezifische Molekülverbindung“, „Symplex“ und dgl. können wir der zur salzartigen Bindung hinzukommenden wunderbaren Eigenschaft der Trägerproteine wohl einen Namen geben. Begreifen und erklären können wir sie noch nicht.

Die roten epiphasischen Farbstoffe in der Hypodermis des Hummers sind Ester des Astaxanthins und nicht des Astacins, wie bisher angenommen wurde. Sie geben bei der Verseifung unter Ausschluß von Luft die charakteristischen tieffarbigen Enolsalze, die sich leicht zum Tetraketon autoxydieren. Es hat den Anschein, daß alle eingangs erwähnten Farbstoffe der Crustaceen ausschließlich Derivate des Astaxanthins sind. Das Astacin stellt vermutlich überall nur ein Kunstprodukt dar. G. Wald ist es gelungen, aus der Netzhaut von Vögeln Astacin zu isolieren⁶). Die neuen Erkenntnisse über das Astaxanthin und seine Bindung an Eiweiß werden aus diesem Grunde vielleicht auch noch für eine Komponente des Sehpurpurs und damit für das Verständnis des Sehvorganges von Bedeutung werden.

[A. 38.]

⁶) Nature 140, 197 [1937].

Die Verwendung von Bleicherden bei der Aufarbeitung und Untersuchung von ätherischen Ölen und Riechstoffen. Zur Chemie des Tones: 3. Mitteilung

Von Dr. H. CARLSOHN und G. MÜLLER, Universität Leipzig

Eingeg. 20. Mai 1938

Unsere Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Aufbau, Konstitution und dem chemischen Verhalten von Tonsubstanzen sind trotz sehr zahlreicher und wertvoller Arbeiten auch heute noch verhältnismäßig gering. Wir stehen vielmehr zurzeit noch immer am Anfang der Tonforschung. Auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen wissen¹⁾ wir, daß nur einige wenige Tonminerale, und zwar in erster Linie Kaolinit, Montmorillonit und Halloysit, maßgeblich am Aufbau der Tonsubstanzen beteiligt sind. Bei der thermischen²⁾ Behandlung eines Tones wird Wasser abgegeben. Der Verlauf wird bestimmt durch das Verhalten der vorhandenen Tonminerale. Bei einer großen Reihe von Tonsubstanzen ändert sich bei der thermischen Behandlung der Grad der Löslichkeit in Salzsäure³⁾. Trotz der praktischen Bedeutung dieses Verhaltens ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine allseits befriedigende Erklärung für die hierbei in der Tonsubstanz stattfindenden grundlegenden Vorgänge zu finden. Empirisch kann man weiterhin das Basenaustauschvermögen⁴⁾ einer Tonsubstanz ermitteln und daraus Schlüsse über die Eignung eines Tones für bestimmte Zwecke ziehen, ohne auch hier die tieferen Zusammenhänge zwischen den hierbei stattfindenden Vorgängen und dem chemischen Aufbau der Tonsubstanzen zu kennen.

¹⁾ Noll, Vortrag v. d. Hauptversammlg. d. Dtsch. Keram. Ges., Sept. 1937; Hofmann, Endell u. Wilm, diese Ztschr. 47, 539 [1934].

²⁾ O. Krouse u. H. Wöhner, Ber. dtsch. keram. Ges. 18, 485 [1932].

³⁾ Endell, Fendius u. Hofmann, ebenda 15, 595 [1934].

⁴⁾ S. hierzu die Darstellung in Kooppel: Feuerfeste Baustoffe, S. Hirzel, Leipzig 1938.

Die vorliegende Abhandlung steht im Rahmen einer größeren Reihe von Arbeiten „Zur Chemie des Tones“⁵⁾, welche den Zweck hat, systematisch das chemische Verhalten der Tonsubstanzen zu untersuchen, um aus ihm die Konstitution der Aufbauelemente der Tone herleiten zu können. Wir glauben, daß die Behandlung dieses Gebietes erfolgreich durchgeführt werden kann, wenn man unter den Tonsubstanzen diejenigen auswählt, welche chemisch am reaktionsfähigsten sind. Zu diesen gehören in erster Linie die Bleicherden. Sie enthalten zwar als Hauptbestandteil das Tonmineral Montmorillonit, jedoch bestehen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung Unterschiede, welche sowohl die Adsorptionsfähigkeit als auch ihre katalytische Aktivität beeinflussen, so daß sie für einen bestimmten praktischen Zweck stets sorgfältig ausgewählt werden müssen, um die günstigste Wirkung zu erzielen.

Wir haben kürzlich⁶⁾ zwei Reaktionen angegeben, welche gestatten, künstlich mit Säure aktivierte Bleicherden von natürlichen Bleicherden zu unterscheiden. Der benzolösliche Farbstoff Sudanrot gibt in Benzol- oder Benzollösung mit den künstlich aktivierte Bleicherden Tonsil AC, Frankonit KI und Clarit Standard eine blaue Adsorptionsverbindung, welche höchstwahrscheinlich salzartige Struktur besitzt und infolgedessen den Farbstoff an die Lösungsmittel Benzol und Benzol nicht ohne weiteres wieder abgibt, sondern irreversibel gebunden enthält. Im Gegensatz hierzu werden unter gleichen Bedingungen andere Tonsubstanzen, z. B. natürliche Bleicherden, wie Floridin XXF und XS, oder andere Tonarten, wie Kaolin,

⁵⁾ Carlssohn u. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 858 [1938].

bedeutend schwächer und mit der Eigenfarbe des Sudanrots angefärbt, und der aufgenommene Farbstoff kann durch Auswaschung mit Benzin oder Benzol wieder entfernt werden. Ein analoges Verhalten zeigt Benzanthron, welches ebenfalls von den erstgenannten künstlich aktivierte Erden salzartig gebunden wird und in dieser Form eine intensive goldgelbe bis rotorange Fluorescenz zeigt, wohingegen die anderen oben genannten Substanzen unter gleichen Bedingungen mit einer Lösung von Benzanthron und Benzol eine grün fluoreszierende, nicht sehr stabile Adsorptionsverbindung geben. Auch hier sind die gleichen Verhältnisse bezüglich der Stabilität der Adsorptionsverbindung gegenüber Benzin und Benzol vorhanden.

Die Stabilität der salzartigen Adsorptionsverbindung an künstlich aktivierte Bleicherden ist beim Benzanthron nicht ganz so groß wie beim Sudanrot. Benzanthron wird beim Behandeln mit stark adsorbierbaren Substanzen leichter verdrängt als Sudanrot. Da diese Verdrängungsreaktion im Falle des Benzanthrons gleichzeitig mit einem deutlichen Wechsel der Fluorescenzfarbe in Blau verbunden ist, läßt sich diese Reaktion zu einem empfindlichen Nachweis für Alkohol in Treibstoffen benutzen. Darüber wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

Die Fähigkeit zur Bildung salzartiger Adsorptionsverbindungen geht parallel mit dem sonstigen chemischen Reaktionsvermögen der Bleicherden. Genau wie diese sind z. B. die katalytischen Eigenschaften abhängig vom Wassergehalt der aktiven Tonsubstanz: Sie nehmen zu mit abnehmendem Wassergehalt. Derartige feine Unterschiede lassen sich auch bei der Benzanthronreaktion erkennen: Wasserhaltige aktivierte Bleicherden adsorbieren Benzanthron mit goldgelber, wasserarme aktivierte Bleicherden mit rotoranger Fluorescenzfarbe.

Die Aktivität gewisser Bleicherden äußert sich vor allem gegenüber reaktionsfähigen Verbindungen in der Reihe der Terpene sowie anderen in ätherischen Ölen vorkommenden Verbindungen, welche chemisch mehr oder weniger leicht veränderlich sind.

Wir haben daher das Verhalten von ätherischen Ölen gegenüber Bleicherden zu untersuchen in Angriff genommen und vor kurzem⁶⁾ die Ergebnisse unserer Untersuchungen über das Verhalten der wichtigsten Bestandteile von ätherischen Ölen an den durch Entwässerung im Vakuum auf ihre höchste Aktivität gebrachten künstlich aktivierte deutschen Bleicherden mitgeteilt. Die Untersuchung erstreckte sich in der Hauptsache auf Frankonit. Es sind aber auch mit den anderen, hierfür ebenfalls ausgezeichnet verwendbaren deutschen Bleicherden Clarit und Tonsil Versuche gemacht worden, über welche noch berichtet werden wird.

Die Arbeiten haben u. a. zu dem Ergebnis geführt, daß die mehr oder weniger stark ausgeprägten chemischen Umsetzungen an Frankonit durch stark adsorbierbare Substanzen weitgehend gehemmt werden können, und daß auch in ätherischen Ölen von Natur aus derartige stark adsorbierbare Stoffe enthalten sind. Diese wirken dann gewissermaßen als Schutzstoffe für in dem betreffenden Öl vorhandene reaktionsfähige Stoffe wie Terpene, wenn in der Pflanze oberflächenaktive Substanzen vorliegen, welche im Verhalten den aktivierte Bleicherden gleichen.

Um die Adsorptionsverhältnisse bei ätherischen Ölen näher kennenzulernen, haben wir systematisch bei einer Reihe von ätherischen Ölen eine Adsorptionstrennung an solchen Bleicherden durchgeführt, welche unter den üblichen Arbeitsbedingungen keine katalytischen Wirkungen entfalten, sondern die einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle nur mehr oder weniger stark adsorbieren. Es lassen sich auf diese Weise Trennungen in Fraktionen durchführen, welche

sich hinsichtlich ihres Reaktionsvermögens gegenüber aktiver Bleicherde unterscheiden. Abgesehen hiervon dürfte auch aus anderen naheliegenden Gründen eine systematische Anwendung der Adsorptionstechnik auf dem Gebiete der ätherischen Öle von erheblicher Bedeutung sein.

Arbeitsmethode.

Die Adsorptionstrennung der ätherischen Öle mit Hilfe von Tonsubstanzen erfordert für ein erfolgreiches Arbeiten die Beachtung folgender Punkte:

1. Das Adsorptionsmaterial.

Als geeignetes Material hat sich handelsübliche Floridinerde, lufttrocken (Wassergehalt etwa 17%) in der Mischung XS:XXF = 3:1 erwiesen. Die Menge des Adsorbens ist einmal abhängig von der Menge des zu trennenden Öles und zum anderen von der angestrebten Aufteilung der Komponenten in den einzelnen Fraktionen. Sie läßt sich leicht durch Versuche in einem kleinen Adsorptionsrohr ermitteln. Bei den von uns durchgeföhrten Trennungen wurden auf je 50 g Rohöl 200 g des oben angegebenen Bleicherdengemisches verwandt.

2. Das Lösungsmittel, die Konzentration, die Temperatur.

Die besten Lösungsmittel für Adsorptionszwecke stellen Kohlenwasserstoffe dar. Löst sich darin ein Öl nicht (z. B. Zimtöl), so muß man versuchen, es aus Äther oder einem Gemisch von Äther mit einem Kohlenwasserstoff, wie Benzin oder ähnlichem, zu adsorbieren. Die Konzentration des ätherischen Öles ist vom gewünschten Trennungsgrad abhängig. Entfärbungen und gröbere Trennungen gelingen gut bei Konzentrationen von etwa 10%. Trennungen in Einzelbestandteile i. allg. nur bei niederen Konzentrationen von etwa 1%. Während man allgemein chromatographische Untersuchungen in möglichst verdünnten Lösungen durchführt, haben wir die ätherischen Öle in 10%iger Lösung in Benzin der Adsorptionstrennung unterworfen. Stark adsorbierbare Substanzen wurden unter diesen Bedingungen vollständig in der Säule festgehalten, während die durchgehende Lösung in Fraktionen von sehr verschiedener Zusammensetzung aufgefangen worden ist. Nur in einigen besonderen Fällen haben wir geringerprozentige Lösungen verwandt.

Es kann in jedem Fall bei Zimmertemperatur gearbeitet werden.

3. Die Apparatur.

Chromatographische Adsorptionsanalysen farbiger oder unter der Quarzlampe fluoreszierender Substanzen lassen sich bekanntlich mit sehr einfachen Mitteln durchführen. Man benötigt dafür nur ein einseitig ausgezogenes Glasrohr, welches mit einem durchbohrten Stopfen auf eine Saugflasche montiert wird.

Für Sonderzwecke hat man Spezialapparaturen geschaffen. So gestatten Apparaturen von Heilbron u. Mitarb.⁷⁾ sowie Holmes u. Mitarb.⁸⁾ Adsorptionsanalysen unter Luftabschluß. Kuhn u. Brockmann⁹⁾ sowie Zechmeister u. v. Cholnoky¹⁰⁾ verwenden Adsorptionsrohre mit verhältnismäßig weitem Glasschliff, die ein leichtes Auspressen der Adsorptionsäule gestatten. Zur raschen qualitativen Prüfung haben Schöpf u. Becker¹¹⁾ Adsorptionsprobierröhrchen vorgeschlagen vom Dmr. 5 mm. Für Großversuche im Laboratorium verwenden Winterstein u. Stein¹²⁾ Adsorptionsrohre, welche mehrere Kilo fassen. Bei diesen Apparaturen werden die Siebplatten zwischen zwei geschliffenen Flanschen festgeschraubt, so daß man beim Herauspressen der Säule und Neufüllen des Rohres den Apparat auseinanderschrauben muß.

Am Auftreten einzelner farbiger bzw. fluoreszierender Zonen läßt sich der Verlauf der Trennung gut beobachten.

⁷⁾ Heilbron u. Mitarb., Biochemical J. 26, 1178 [1932].

⁸⁾ Holmes u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 57, 1990 [1935].

⁹⁾ Kuhn u. Brockmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 206, 50 [1932].

¹⁰⁾ Zechmeister u. v. Cholnoky: Die chromatographische Adsorptionsanalyse, S. 54. Springer. 1937.

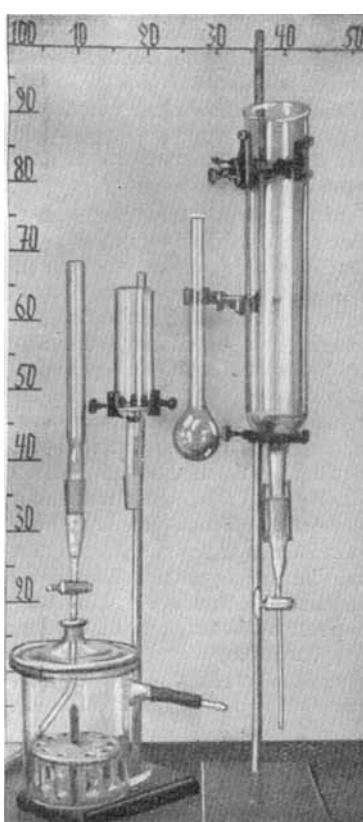
¹¹⁾ Schöpf u. Becker, Liebigs Ann. Chem. 524, 107 [1936].

¹²⁾ Winterstein u. Stein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220, 263 [1933].

⁶⁾ Carlsohn u. Müller, Ber. dtach. chem. Ges. 71, 863 [1938].

Weit schwieriger gestalten sich jedoch Adsorptions-trennungen farbloser, nicht fluoreszierender Stoffe, wie wir sie zum größten Teil bei ätherischen Ölen antreffen. Beim Arbeiten mit diesen Produkten sind daher bis zu einem gewissen Grade schematische Arbeitsmethoden nicht zu umgehen, da die Entwicklung der einzelnen Adsorptionsphasen, ihr Standort innerhalb der Adsorptionssäule sowie ihr Verhalten beim Durchspülen mit Elutionsflüssigkeiten nicht ohne weiteres erkannt werden können. Dies erfordert eine Apparatur, die ein leichtes Auswechseln der Adsorptionsrohre gestattet und die außerdem ohne Unterbrechung des Arbeitsganges ein leichtes Auffangen mehrerer Fraktionen, auch beim Arbeiten mit Unterdruck, zuläßt.

Bewährt hat sich bei diesen Anforderungen eine Glasschliff-apparatur mit Normalschliff. Sie besteht (Abb. 1) aus einem Saugtopf, in welchen man z. B. 4 hohe Bechergläser oder ein kreisrundes Reagensglasgestellt mit etwa 10 kleinen



12—13 cm Dmr. anfertigen (Mitteilung der Fa. Götze, Leipzig). Dann empfiehlt sich jedoch ein Schliff von 35 mm, damit ein leichtes Herauspressen der Adsorptionssäule gewährleistet ist. Durch ein entsprechendes Zwischenstück (Hülse 35 mm, Komus 20 mm) kann auch dieses Adsorptionsrohr mit den anderen Apparaturteilen verbunden werden. Arbeitet man bei Atmosphärendruck, so kann man als Vorstoß einfach eine Schliffhülse mit Haken (20 mm), die mit einem Absperrhahn verbunden ist, benutzen. Die Verwendung eines Absperrhahns ist unbedingt zu empfehlen, da er nicht nur ein gutes Wechseln der Vorlage ermöglicht, sondern auch die Durchlaufgeschwindigkeit durch ihn geregelt werden kann.

4. Ausführung der Versuche.

Für eine erfolgreiche chromatographische Trennung ist unbedingt erforderlich, daß in der Adsorptionssäule keine Lunker und Risse entstehen. Bei verschiedenkörnigem Material muß darauf geachtet werden, daß keine Entmischung eintritt. In der Literatur sind hierfür zwei Wege angegeben. Einheitliches Adsorptionsmaterial füllt man mit dem Lösungsmittel als Suspension unter schwachem Saugen ein, nicht einheitliches Material bringt man schichtweise unter Fest-stampfen in das Adsorptionsrohr ein. Wir sind bei unseren Versuchen bei der Füllung des Rohres etwas anders verfahren. Nach Einlegen der Watteschicht in das Rohr wurde die Floridinerdemischung (200 g) trocken eingeschüttet, mit einer genügenden Menge Benzин (500 cm³) übergossen, das Ganze

vertikal kräftig durchgeschüttelt und unter Öffnen des Ab-sperrhahns stehengelassen. Etwa noch vorhandene kleine Lunker lassen sich durch kurzes, ruckweises Drehen des Adsorptionsrohres entfernen. Die gefürchtete Entmischung trat unter diesen Bedingungen nicht in Erscheinung.

Beim Einführen der Lösung des zu trennenden Gemisches in das Adsorptionsrohr sowie beim anschließenden Einführen der Nachwasch- bzw. Eluierungsflüssigkeit ist zu beachten, daß die Lösung möglichst gleichmäßig auf dem obersten Teil der Säule verteilt wird. Bei kleinen Adsorptionsrohren kann man das ohne besondere Vorrichtungen mit einem Tropftrichter erreichen, bei größeren Rohren gelingt dies auf diese Art nicht immer sonderlich gut. Die Schwierigkeit läßt sich jedoch beheben, wenn man über das Adsorptionsmaterial eine Schicht Glaswolle legt und die Lösung durch einen Verteiler (Sprengelanlage) einführt. Dieser besteht im wesentlichen aus einem Glasrohr, welches an einem Ende zu einer Kugel aufgeblasen ist, an deren Unterseite sich sehr feine Löcher befinden¹²⁾. Diese Kugel setzt man kurz über der Glaswolle in das Adsorptionsrohr ein. Bei genügender Übung braucht man die Flüssigkeit nur durch einen weithalsigen Trichter ohne Verzug einzugießen, dann läuft sie an der Unterseite der Kugel wie aus einer Brause heraus und verteilt sich gleichmäßig über die Säule. Den Hals der Kugel kann man aber auch durch einen Hahn mit dem unteren Stutzen einer Klärflasche verbinden, diese mit der Lösung füllen und die Flasche oben mit einer Druckluftpumpe verbinden. Unter Druck läßt man die Flüssigkeit durch schnelles Öffnen des Hahns in die Kugel schießen. Auch bei dieser Ausführung erzielt man ein gutes Einbringen der Lösung in das Adsorptionsrohr.

Durchgegeben wurden in jedem Falle 500 cm³ Benzin-lösung, nachgewaschen wurde mit 500 cm³ Petroläther. Sobald die ersten Ölanteile im Filtrat geruchlich oder auf andere Weise wahrgenommen werden konnten, wurden jeweils Fraktionen von 250 cm³ aufgefangen. Bei den Trennungen der verschiedenen Öle wurden i. allg. auf diese Weise 4 Fraktionen erhalten.

Zur schnellen Aufbereitung der Fraktionen sind wir in folgender Weise vorgegangen. Die 4 Fraktionen wurden gleichzeitig in einer Apparatur vom Lösungsmittel befreit. Diese bestand aus einem durch 2 Tauchsieder geheizten Wasserbad, auf welches 4 Rundkolben gesetzt werden konnten. Jeder Kolben trug einen *Henninger-Le Bellschen* Fraktionieraufsat. Eine vierarmige Spinne leitete das dampfförmige Lösungsmittel zur Kondensation in einen gemeinsamen Kühler. Um die letzten Reste des flüchtigen Petroläthers zu kondensieren, war an den *Liebig*-Kühler eine eisgekühlte Schlange angeschlossen. Von hier gelangte das Lösungsmittel in die Vorlage.

Die vom Lösungsmittel nahezu befreiten Fraktionen wurden anschließend in einer Apparatur, welche nur Glasschliffe besaß, einer Vakuumdestillation unterworfen.

Die in der Säule auftretenden farbigen oder unter der Quarzlampe fluoreszierenden Zonen wurden abgetrennt und gesondert aufgearbeitet, die übrige Erde einer Wasser-dampfdestillation unterworfen. Zu einer möglichst vollständigen Wiedergewinnung der an der Erde festgehaltenen Riechstoffe reichte aber die übliche Destillationsapparatur nicht aus, da sich die Erde unten im Kolben absetzte und ständiger Schüttelung bedurfte. Dieser Nachteil ließ sich durch einen kleinen Kunstgriff beseitigen. Man leitete den Dampf durch ein Glasrohr in einen stehenden Rundkolben ein. Das Glasrohr war am unteren Ende zu einer Kugel aufgeblasen, deren Unterseite 4—8 kleine Löcher enthielt¹³⁾, aus denen der Dampf schräg nach unten ausströmte. Auf diese Weise wurden in ständigem Kreislauf die sich absetzenden Erdteilchen vom Dampfstrom aufgewirbelt. Ein gewöhnlicher Destillieraufsat leitete das Dampfgemisch zur Kondensation in einen *Liebig*-Kühler. Das sich abscheidende Öl wurde anschließend in üblicher Weise ausgeäthert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert.

Die für die Adsorptionstrennung verwandte Bleicherde läßt sich wieder regenerieren.

¹²⁾ Die durchlöcherte Kugel wurde von dem Glasbläser des chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig, Herrn Trützsch, hergestellt. Wir danken ihm an dieser Stelle für seine Mitarbeit bestens. Das Einbringen der feinen Löcher erfordert einen kleinen Kunstgriff, den Herr Trützsch Interessenten gern mitteilen wird.

Ergebnisse.

Die durch Pressung gewonnenen Schalenöle der Citrusfrüchte enthalten Farb- und Fluoreszenzstoffe neben wachsartigen und schleimigen Pflanzenbestandteilen. Sie boten wegen ihrer besonderen Zusammensetzung Interesse und wurden als erste der Adsorptionstrennung unterworfen.

Bergamottöl.

Bergamottöl enthält im wesentlichen 30—40% Linalylacetat, ferner d-Limonen, l-Linanool, Bergapten u. a.

Das untersuchte Öl besaß eine kräftig grüngelbe Farbe und fluorescierte unter der Quarzlampe nur sehr wenig. Bei der Adsorptionstrennung konnten 4 farblose Fraktionen und eine leicht gelbe Wasserdampffaktion erhalten werden, welche unter der Quarzlampe nicht fluorescierten. Von den verschiedenen Fraktionen wurden Drehung, Brechung und spezifisches Gewicht sowie die maximale Temperaturerhöhung an hochaktivem Frankonit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Adsorptionstrennung von Bergamottöl.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	V.-Z.	T.-E. ^a
Ausgangsmaterial	—	+17,15°	1,4670	0,8819	109,4	70°
Fraktion I	10,6	+31,95°	1,4649	0,8891	117,8	107°
Fraktion II	18,9	+14,45°	1,4615	0,8737	128,6	85°
Fraktion III	8,4	+ 9,95°	1,4618	0,8789	116,8	65°
Fraktion IV	0,1	—	—	—	—	—
W. D.-Fraktion	0,8	-16,95°	1,4638	—	—	58°

^a T.-E. = Temperaturerhöhung bei der Reaktion von 1 g Öl an 0,5 g Frankonit. Anfangstemperatur etwa 20°.

Die Drehungswerte der einzelnen Fraktionen weisen erhebliche Unterschiede auf (+ 31° bis -16°). Die 4 Fraktionen enthalten Kohlenwasserstoffe und Linalylacetat in verschiedener Zusammensetzung, wie insbes. durch Bestimmung des Estergehalts gezeigt werden kann. Der durch Wasserdampfdestillation gewonnene, von der Bleicherde adsorbierte Anteil enthält im wesentlichen Alkohole, vermutlich l-Linanool. Außerdem enthält die Säule als oberste Schicht eine dünne blattgrüne Farbschicht und, daran anschließend, eine hellblaue und bläulichgrüne, fluoreszierende Schicht.

Pomeranzenschalenöl.

Pomeranzenschalenöl besteht zu etwa 90% aus Limonen, daneben auch anderen Kohlenwasserstoffen, 1,3—2,7% Decylaldehyd, d-Linanool und anderen Alkoholen, Caprylsäure, frei und verestert, und Anthranilsäuremethylester.

Das untersuchte Öl besaß gelbbraune Farbe und fluorescierte unter der Quarzlampe. Die durch die Säule gegangenen Anteile des Öls wurden in 4 Fraktionen aufgefangen und enthielten im wesentlichen die Kohlenwasserstoffe, wie Limonen; der durch Wasserdampfdestillation aus der Säule gewonnene Anteil hatte einen schwach kratzigen Geruch, zeigte schwache Fluoreszenz und enthielt die Alkohole und Aldehyde des Öls. In der oberen Schicht der Säule wurde der gelbe Farbstoff des Öls und der fluoreszierende Bestandteil zurückgehalten. Durch Aceton konnten Farb- und Fluoreszenzstoffe eluiert werden. Auf Zusatz von Salzsäure wurde diese Acetonlösung tiefgelb, bei Zusatz von Ammoniak farblos. Die gelbe Farbzone enthielt neben anderem β -Carotin sowie ein β -Xanthophyll, welche von Winterstein u. Stein¹⁴⁾ in dem Methanol-Benzin-Extrakt von Apfelsinenschalen nachgewiesen worden sind. Tab. 2 enthält die Konstanten, welche für die einzelnen Fraktionen erhalten wurden.

Tabelle 2.
Adsorptionstrennung von Pomeranzenschalenöl.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	T.-E.	Sp.-%
Ausgangsmaterial	—	+96°	1,4730	0,8526	69°	—
Fraktion I	10,10	+96,95°	1,4703	0,8478	65°	60°—62°
Fraktion II	18,6	+99,25°	1,4705	0,8401	125°	59°—61°
Fraktion III	11,8	+91,85°	1,4880	0,8441	52°	60°—62°
Fraktion IV	0,3	+84,5°	—	—	—	—
W. D.-Fraktion	1,5	+18,85°	1,4680	0,8845	—	—

Citronenöl.

Citronenöl besteht zu etwa 90% aus Limonen, enthält 4,5—7% Citral, bis zu etwa 1% l-Pinen, sowie kleine Mengen anderer Bestandteile wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Das untersuchte Öl hatte eine grüngelbe Farbe. Die durch die Säule gegangenen Anteile ergaben 4 Fraktionen, von denen die letzte nur sehr gering war. Wahrscheinlich bestand nur die erste Fraktion aus Kohlenwasserstoffen, während die zweite bis vierte

¹⁴⁾ Winterstein u. Stein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220, 258 [1935].

außerdem noch Alkohole und Aldehyde enthielten (Tab. 3). In der Adsorptionssäule wurde eine grüne Farbstoffschicht festgestellt, die im ultravioletten Licht hellgelb fluorescierte, ferner eine blauviolett, eine hellblau und eine gelb fluoreszierende Zone neben einer größeren farblosen Schicht, die der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde.

Tabelle 3.
Adsorptionstrennung von Citronenöl.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	T.-E.
Ausgangsmaterial	—	+58°	1,4755	0,8571	63°
Fraktion I	9,8	+68,5°	1,4750	0,8460	128°
Fraktion II	18	+68,1°	1,4745	0,8470	81°
Fraktion III	13,9	+62,7°	1,4738	0,8492	85°
Fraktion IV	0,05	—	—	—	—
W. D.-Fraktion	2	-1,85°	1,4828	0,8492	—

Mandarinenöl.

Mandarinenöl besteht im wesentlichen aus d-Limonen, etwa 1% Methylantranilsäuremethylester sowie Aldehyden noch unbekannter Natur.

Das untersuchte Öl war gelbgrün und fluorescierte unter der Quarzlampe. Von den 4 Fraktionen, welche die durch die Säule gegangenen Bestandteile enthielt, fluorescierte nur die erste nicht. Der fluoreszierende Methylantranilsäuremethylester wird als Ester nicht sehr stark adsorbiert und ist daher in der zweiten bis vierten Fraktion enthalten. Da die Reaktionsfähigkeit der vier Fraktionen an hochaktivem Frankonit nahezu gleich groß ist und etwa der des reinen Limonens entspricht, während die durch Wasserdampfdestillation aus der Säule gewonnene Fraktion keine Aktivität an Frankonit zeigt, muß man schließen, daß bei diesem Öl in besonderem Maße durch das angewandte Trennungsverfahren alle die Stoffe zurückgehalten werden, welche im Mandarinenöl infolge ihrer starken Adsorbierbarkeit die Limonenzersetzung hemmen. In den oberen Zonen der Säule konnten außerdem eine gelbe Farbstoffschicht und zwei verschiedene blau fluoreszierende Schichten festgestellt werden. Die physikalischen Konstanten enthält Tab. 4.

Tabelle 4.
Adsorptionstrennung von Mandarinenöl.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	T.-E.
Ausgangsmaterial	—	+70,60°	1,4762	0,8557	60°
Fraktion I	12,5	+76,90°	1,4743	0,8455	120°
Fraktion II	20,5	+75°	1,4732	0,8445	118°
Fraktion III	7,8	+76°	1,4743	0,8455	118°
Fraktion IV	0,56	+70°	1,4785	—	—
W. D. Fraktion	1,1	+ 9,5°	1,4828	0,9192	28°

Als wesentliches Ergebnis bei der Untersuchung der vorstehenden Schalenöle ist festgestellt worden, daß die Farbstoffe in den oberen Zonen der Adsorptionssäule vollständig abgeschieden und außerdem in der Säule noch andere stark adsorbierbare Substanzen zurückgehalten werden. Da alle Ausgangsöle eine tiefere Maximaltemperatur beim Vermischen mit hochaktivem Frankonitbleicherde aufweisen als die durch die Säule gegangenen Fraktionen und die aus der Säule durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Bestandteile des Öls an Frankonit keine Reaktion geben, ist zu folgern, daß in den letzten Fraktionen die stark adsorbierbaren Schutzstoffe angereichert sind. Zu derartigen Schutzstoffen sind höchstwahrscheinlich auch die stark adsorbierbaren Farbstoffe zu rechnen.

Kamillenöl.

Nächst den Schalenölen beanspruchte Kamillenöl für die chromatographische Trennung an Floridinerde ein besonderes Interesse, zumal bereits Willstaedt¹⁵⁾ eine solche Trennung an aktivem Aluminiumoxyd (nach Brockmann) vorgenommen hatte und die große Ähnlichkeit des blauen Kohlenwasserstoffes Azulen mit dem Farbstoff im Reizker festgestellt hatte.

Kamillenöl ist ein dickflüssiges Öl von blauer Farbe. Es enthält Chamazulen, Caprinsäure, Paraffin, Umbelliferonmethyläther.

Vorversuche ergaben zunächst, daß der blaue Farbstoff des Kamillenöls an hochaktiven Bleicherden wie Tonsil in grüne und sogar braune Produkte umgewandelt wird und somit auf diese Weise eine künstliche Umwandlung des blauen Azulens möglich ist, die sonst unter dem Einfluß des Lichtes beim Stehen eintritt. Die grünen Produkte im Kamillenöl entstehen somit aus dem blauen Azulen. Von gewöhnlichem Aluminiumoxyd werden weder die grünen noch die blauen Farbstoffe zurückgehalten, an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) bevorzugt die grünen, an Floridin beide Farbstoffe.

¹⁵⁾ Willstaedt, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 999 [1936].

Die Adsorptionstrennung aus 1%iger Lösung in Benzin an Floridin führte zu einem Chromatogramm, welches von oben anfangen braungrün, grün, blaugrau, blau und farblos war. Die blaugraue Schicht hatte den größten Umfang. Die farblose Schicht fluorescierte unter der Quarzlampe und enthielt vermutlich den Umbelliferonmethyläther. Der blaue Kohlenwasserstoff konnte durch weiteres Waschen mit Benzin aus der Säule entfernt werden.

Bei der Adsorptionstrennung mit zwei Adsorptionsmitteln wird in der oberen Schicht (Aluminumoxyd nach Brockmann) der grüne Farbstoff, in der unteren Schicht (Floridin XXF und XS) der blaue Farbstoff zurückgehalten.

Fichtennadelöl (sibirisch).

Fichtennadelöl enthält 30—40% Bornylacetat, etwa 10% Camphen, ferner Dipenten, Phellandren und β -Pinen u. a.

Schimmel & Co.¹⁰ wiesen außerdem freien Alkohol nach und vermuteten, daß es Borneol ist. Da sowohl Ester wie Kohlenwasserstoffe nur sehr schlecht adsorbiert werden, war zu erwarten, daß dieser Alkohol in der Säule angereichert werden würde. In der Tat ergab die Adsorptionstrennung in den durch die Säule gegangenen Fraktionen Kohlenwasserstoffe und Ester, die durch fraktionierte Destillation weitgehend getrennt werden konnten. Die Fraktion, welche durch Wasserdampfdestillation aus der Säule gewonnen wurde, enthielt 0,25 g = 0,5% Borneol, welches durch Schmelzpunkt und Drehung charakterisiert wurde (s. Tab. 5). In der Adsorptionssäule war außerdem eine dünne, schwach gelblich fluoreszierende Schicht festzustellen.

Tabelle 5.
Adsorptionstrennung von sibirischem Fichtennadelöl.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	T.-R.	Sdp. ₁₄
Ausgangsmaterial	—	—	—	—	—	—
Fraktion Ia	0,3	—40,40°	1,4702	0,9129	63°	—
Fraktion Ib	7,05	—41,1°	1,4720	0,8771	49°	54—56°
Fraktion IIa	10,20	—43,7°	1,4725	0,8712	64°	54—56°
Fraktion IIb	8,86	—37°	1,4679	0,9700	91°	100—110°
Fraktion IIIa	6,86	—43,9°	1,4728	0,8724	74°	54—56°
Fraktion IIIb	7,45	—37,75°	1,4670	0,9719	86°	100—110°
W. D.-Fraktion	1,95	—30,10°	1,4750	0,9678	—	—

Citronellöl Java und Citronellöl Ceylon.

Diese Öle sind außerordentlich kompliziert zusammengesetzt. Sie enthalten neben Kohlenwasserstoffen Ester, Alkohole und Aldehyde von zum Teil ähnlicher Zusammensetzung. Die Adsorptionstrennung dieser beiden Öle ergab zwar Fraktionen von sehr verschiedener Zusammensetzung (Tab. 6 u. 7), jedoch bereitet die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen erhebliche Schwierigkeiten, läßt sich aber vielleicht auch auf chromatographischem Wege dadurch erreichen, daß die Fraktionen einzeln aus 1%iger Lösung nochmals einer Adsorptionstrennung unterworfen werden.

Tabelle 6.
Adsorptionstrennung von Citronellöl Java.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	D_{20}	T.-E.	Sdp. ₁₄
Ausgangsmaterial	—	—	—	—	—
Fraktion I	11,35	—2,32°	0,8913	58°	—
Fraktion II	21,05	—1,6°	0,8776	79°	90—110°
Fraktion III	3,7	—1,6°	0,8845	58°	95—110°
W. D.-Fraktion	4,85	+0,6°	0,8860	58°	95—110°

Tabelle 7.
Adsorptionstrennung von Citronellöl Ceylon.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	D_{20}	T.-E.	Sdp. ₁₄
Ausgangsmaterial	—	—	—	—	—
Fraktion I	10,8	—19,96°	0,9027	40°	—
Fraktion II	21,5	—19,65°	0,8890	48°	64—135°
Fraktion III	3,75	—14,55°	0,8801	39°	64—135°
W. D.-Fraktion	4,15	—9,97°	0,9098	45°	64—135°

Außer den bisher aufgeführten Ölen sind noch Pfefferminzöl japanisch (Tab. 8), Eukalyptusöl (Tab. 9), Nelkenöl (Tab. 10) und Zimtöl (Tab. 11) der Adsorptionstrennung unterworfen worden. Diese Öle enthalten größere Anteile von Substanzen, welche dem Öl ein besonderes Gepräge geben. Sie enthalten in der angegebenen Reihenfolge in der Hauptmenge Menthol und Menthon bzw. Cineol, Eugenol oder Zimtaldehyd. Einzelheiten, welche mit Hilfe der Adsorptionstrennung bei diesen Ölen erhalten worden sind, wiederzugeben, würde zu weit führen (s. Tab. 8—11). Die Adsorptionstrennung führte zu Fraktionen, welche geruchliche Verschiebungen aufweisen, was von erheblicher praktischer Bedeutung ist.

¹⁰ Schimmel u. Co. in Gildemeister-Hoffmann, II, 195, 1931.

Tabelle 8.
Adsorptionstrennung von Pfefferminzöl Japanisch.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	T.-E.	Sdp. ₁₄
Ausgangsmaterial	—	—	—	—	—	—
Fraktion I	7,7	—32,75°	1,4611	0,8895	33°	—
Fraktion II	18,6	—30,45°	1,4621	0,8941	32°	70—78°
Fraktion III	14,1	—29,5°	1,4623	0,8946	29°	80—105°
Fraktion IV	1,15	—26,9°	1,4619	0,8942	—	—
W. D.-Fraktion	8,0	—28,3°	1,4661	0,9045	30°	102—107°

Tabelle 9.
Adsorptionstrennung von Eukalyptusöl.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	T.-E.	Sdp. ₁₄
Ausgangsmaterial	—	—	—	—	—	—
Fraktion I	7	+1,1°	1,4610	0,9225	81°	—
Fraktion II	19,45	+1,12°	1,4609	0,9206	29°	70°
Fraktion III	13,6	+0,9°	1,4608	0,9217	31°	70°
Fraktion IV	0,75	0°	1,4600	—	—	—
W. D.-Fraktion	1,95	—0,7°	1,4700	0,9395	—	—

Tabelle 10.
Adsorptionstrennung von Nelkenöl.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	T.-E.	Sdp. ₁₄
Ausgangsmaterial	—	—	—	—	—	—
Fraktion I	5,8	—2,16°	1,5329	1,0047	96°	190°
Fraktion II	19,9	—0,72°	1,5341	1,0461	81°	128—130°
Fraktion III	13	—0,4°	1,5363	1,0632	30°	120—130°
Fraktion IV	0,8	+0,01°	1,5389	—	—	—
W. D.-Fraktion	3,65	+0,05°	1,5340	1,0695	28°	190°

Tabelle 11.
Adsorptionstrennung von Zimtöl Ceylon.

	Ausbeute g	$[\alpha]_D^{20}$	n^{20}	D_{20}	T.-E.	Sdp. ₁₄
Ausgangsmaterial	—	—	—	—	—	—
Fraktion I	4,1	—0,34°	1,5918	1,0295	81°	—
Fraktion II	19,6	—1,1°	1,5662	0,9943	33°	120—128°
Fraktion III	20,8	—0,4°	1,5662	1,0810	30°	130—135°
Fraktion IV	0,9	—0,2°	1,6000	1,0593	90°	129—131°
W. D.-Fraktion	[dunkelbraun]	—	—	—	—	—

¹⁰ Bei 12 mm.

Schlußfolgerungen.

Die im Rahmen von Untersuchungen zur Chemie des Tones durchgeführten Adsorptionstrennungen von ätherischen Ölen zeigen deutlich, daß Bleicherden, sowohl künstlich aufbereitet als auch natürliche, bei genauer Kenntnis ihres chemischen Verhaltens erfolgreich zu einer Adsorptionstrennung der ätherischen Öle Verwendung finden können. Infolge ihrer Preiswürdigkeit werden sie daher auch in der Praxis Eingang finden. Da die Trennung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, ist die Behandlung außerordentlich schonend. Das gilt besonders für die Schalenöle, bei denen eine Destillation wegen der Zersetzung instabiler Bestandteile nicht möglich ist. Bei der Adsorptionstrennung dagegen werden mit Leichtigkeit Farb- und Fluoreszenzstoffe sowie leichtzersetzbare wachsartige und schleimige Stoffe vollständig zurückgehalten, und man erhält farblose Fraktionen, welche je nach den Arbeitsbedingungen geruchliche Verschiebungen infolge differenzierter Zusammensetzung aufweisen und beim Stehen, z. B. im Licht, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, stabil sind. Wie im Falle des sibirischen Fichtennadelöles gezeigt worden ist, gelingt es mit Hilfe der Adsorptionstrennung, Stoffe (Borneol) aus einem ätherischen Öl zu isolieren, was auf anderen chemischen Wegen bisher nicht möglich gewesen ist.

Von Bedeutung kann die Adsorptionstrennung auch für die synthetische Darstellung von Riechstoffen sein, die von störenden Nebenprodukten befreit werden sollen, welche ihnen von der Darstellung her anhaften. So wurde z. B. das in dieser Arbeit benötigte Dipenten aus Rohkautschuk durch trockne Destillation hergestellt, aber im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur nicht über Natrium destilliert, sondern auf adsorptionstechnischem Wege aus 20%iger Benzinlösung gereinigt.

Auch bei der Bewertung ätherischer Öle dürfte die Adsorptionstrennung mit Erfolg anzuwenden sein, da man z. B. mit ihrer Hilfe Verfälschungen geruchlich sowie an Hand der Konstanten der einzelnen Fraktionen und durch Untersuchung der Adsorbate in der Säule erkennen müßte.

Die Resultate geben den Anreiz, die Adsorptions-technik mit Hilfe von Bleicherden auf dem Gebiete der

ätherischen Öle und Riechstoffe sowohl vom wissenschaftlichen wie vom praktischen Standpunkt aus näher zu bearbeiten. Darüber hinaus wird das selektive Verhalten der einzelnen Bestandteile an diesen Adsorptions-mitteln zur Klärung von Fragen bei den weiteren Unter-suchungen über die Chemie des Tones herangezogen werden können.

[A. 32.]

RUNDSCAU

Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung.

Die Auerforschungsstiftung hat den Zweck, Arbeiten auf dem Gebiete der seltenen Erden und den damit in einem sachlichen Zusammenhang stehenden weiteren Gebieten zu fördern. Der Vorstand der Auerforschungsstiftung hat in einer Sitzung im Juni 1938 beschlossen, Stipendien für Arbeiten auf dem genannten Gebiete zu gewähren, wenn bei den Bewerbern persönlich und sachlich eine Gewähr für die Möglichkeit der Durchführung wertvoller Arbeiten vorhanden ist.

Des weiteren wurde beschlossen, für das Jahr 1938 zwei Preisaufgaben öffentlich bekanntzugeben.

Für die Lösung beider Preisaufgaben sind Preise in der Höhe bis zu je 10000 RM. ausgesetzt worden.

Die Arbeiten, die noch nicht veröffentlicht sein dürfen, sind unter einem Kennwort einzureichen. Es ist ihnen in einem geschlossenen Briefumschlag, der außen das gleiche Kennwort trägt, Name und Anschrift des Verfassers beizufügen. (Satzungsgemäß können auch Arbeiten, die sich nicht mit der Lösung der zwei genannten Aufgaben befassen, eingereicht werden, sofern sie dem Stiftungszweck entsprechen.)

Danach sollen die Arbeiten lebensnahe Wissenschaft sein und sich mit dem Gebiet der seltenen Erden und solchen, die damit in einem sachlichen Zusammenhang stehen, befassen.

Für Arbeiten, die außerhalb der in diesem Jahr gestellten Preisaufgaben eingereicht werden, sind Preise bis zu einer Höhe von je 1000,— RM. vorgesehen.

Der Stiftungsvorstand entscheidet über die Bewilligung von Arbeitstipendien und über die Zuteilung von Preisen unter Ausschluß von Rechtsansprüchen.

Die Bewerber behalten alle Rechte an ihrer Arbeit. Nicht ausgezeichnete Arbeiten werden spätestens innerhalb von 3 Monaten nach Verkündung des Ausschreibungsresultates zurückgegeben.

Die Einreichung der Lösungen der beiden Preisaufgaben soll bis zum

30. Juni 1939

erfolgen. Das Ergebnis wird im Laufe des Jahres 1939 öffentlich bekanntgegeben.

Alle Einsendungen und Zuschriften sind zu richten an das Sekretariat der Auerforschungsstiftung.

Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24,
welches auch alle weiteren Auskünfte über Einzelheiten gibt.

Preisaufgabe Nr. 1 für 1938.

Lichttechnische Verbesserung der Geleuchte für gasförmige Brennstoffe.

Der visuelle Wirkungsgrad des Auerglühlichtes beträgt gegenwärtig rd. 0,19%. Bereits im Jahre 1918 haben einige Forscher nachgewiesen, daß eine wesentliche Steigerung dieses Wirkungsgrades möglich ist, wenn die Verbrennungswärme der Flamme ausschließlich für die Temperaturerhöhung des Cer- und Thoroxydgemisches ausgenutzt wird¹⁾.

Auf Grund des Ergebnisses dieser Arbeiten wird die nachstehende Aufgabe gestellt:

„Es sind wirtschaftlich gangbare Wege und Mittel zur Erzielung einer besseren Ausnutzung von Gasen zur Lichterzeugung mit Glühkörpern zu finden, wobei es gleichgültig ist, ob zur Erzeugung der Flammen die Gase (Dämpfe) aus festen oder flüssigen Brennstoffen stammen.“

Preisaufgabe Nr. 2 für 1938.

Für Lanthan oder Lanthanverbindungen ist ein neues wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden.

Bei der Gewinnung von Thorium- und Cerverbindungen aus Monazitsand fallen laufend größere Mengen von Lanthanverbindungen zum Teil im Gemisch mit Verbindungen anderer

¹⁾ J. Franklins Inst. 186, 401, 585 [1918].

sel tener Erden an. Für einen Teil dieser Verbindungen von seltenen Erdmetallen hat man bereits technisch wertvolle Anwendungen gefunden, z. B. für das Neodym und Praseodym in der Glasindustrie. Für das Lanthan und seine Verbindungen liegt ein solches wichtigeres Anwendungsgebiet noch nicht vor.

Der Bericht auf Seite 463 dieses Heftes gibt eine Übersicht über die Kenntnis des Lanthans und seiner Verbindungen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am Freitag, dem 8. April 1938.

Deubner: „Über die Dispersion des Ultraschalls in Flüssigkeiten.“

Während in Gasen eine Dispersion des Ultraschalls, d. h. eine Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Frequenz, nachgewiesen werden konnte, ist die Frage nach dem Vorhandensein dieser Erscheinung in Flüssigkeiten noch nicht endgültig geklärt. Dutta¹⁾ hat nach der Methode von Debye u. Sears²⁾ die relativen Ultraschallgeschwindigkeiten in je zwei Flüssigkeiten miteinander verglichen (Frequenzbereich von $1 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^7$ Hz; Wasser: Toluol, Dekalin: Toluol, Xylol: Toluol). Nur im ersten dieser drei Fälle war eine merkliche Änderung des Verhältnisses aus den beiden Ultraschallgeschwindigkeiten mit der Frequenz festzustellen. Da Toluol, Xylol und Dekalin verschiedene Molekülstruktur besitzen, muß man wohl schließen, daß die Schallgeschwindigkeit in diesen drei Flüssigkeiten frequenzunabhängig ist (keine Dispersion), daß dagegen in Wasser eine Dispersion vorhanden ist (Änderung der Schallgeschwindigkeit von 1,5% im Frequenzgebiet von $3 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^7$ Hz). Die Ursache, auf die die Ultraschalldispersion in Gasen zurückgeführt werden kann (Verzögerung der Einstellung des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Bewegungsarten der Moleküle), reicht für den Fall der Flüssigkeiten aus verschiedenen Gründen nicht aus, danach wäre nämlich gerade in Toluol eine Dispersion von 1%, für Wasser dagegen keine merkliche Dispersion zu erwarten. Vielleicht kann aber diese Schalldispersion in Wasser auf die Wirkung der ziemlich komplizierten Struktur des Wassers (Gruppenbildung der Wassermoleküle: Zweiermoleküle = „Dihydrol“, Dreiermoleküle = „Trihydrol“) zurückgeführt werden. Diese Möglichkeit wird vom Vortr. im Zusammenhang mit Dichte- und Kompressibilitätsänderungen genauer diskutiert. Es ergibt sich jedoch auch hierbei eine erhebliche Schwierigkeit: die Absorption des Ultraschalls in Wasser müßte dann nämlich viel größer sein (etwa 100 mal), als tatsächlich gemessen, weil die Strukturänderungen von einer starken Absorption begleitet sein müßten.

Colloquium am Freitag, dem 22. April 1938.

Bartels: „Auftreten eines erdmagnetischen Sturms“³⁾.

Der erdmagnetische Sturm am Ostermontag früh (16. 4.)⁴⁾ stellt in seiner Intensität die stärkste erdmagnetische Störung seit dem Bestehen des erdmagnetischen Observatoriums in Potsdam, also seit 1890, dar, er war etwa dreimal so stark wie derjenige anlässlich des großen Nordlichts am 16. Januar dieses Jahres und war daher mit jedem Kompaß nachzuweisen. Doch hierin liegt gerade die Schwierigkeit seiner Registrierung durch die Observatorien! Einerseits sind nämlich die meisten Observatorien mit so empfindlichen Apparaten ausgerüstet, daß Störungen dieser Art weit über die übliche Skala hinausgehen, wogegen man sich allerdings durch besondere Aufzeichnungsmethoden gesichert hat; andererseits war aber die

¹⁾ Mitteilung der experimentellen Methodik und der Ergebnisse vgl. Physik. Z. 89, 186 [1938]. ²⁾ Vgl. diese Ztschr. 49, 851 [1936].

³⁾ Vgl. Aussprache zum Vortrag Kohlrausch, diese Ztschr. 51, 285 [1938]. ⁴⁾ Kurze Mitteilung vgl. Naturwiss. 26, 296 [1938].