

Schließlich kann nach den neuesten Versuchen auch die Existenz eines Rheniumcarbonylwasserstoffs, wahrscheinlich  $\text{ReH}(\text{CO})_5$ , als erwiesen gelten<sup>79)</sup>; er bildet sich als sehr leichtflüchtige, zersetzbare Verbindung, stets neben überwiegend Pentacarbonyl, mit Rheniumsulfid bei Anwesenheit von Feuchtigkeit.

Die Kohlenoxydchemie des Rheniums schließt sich somit insgesamt der seiner Nachbarerlemente in jeder Beziehung an.

### C. Schluß: Das System der Metallcarbonyle.

Das System der Metallcarbonyle ist nach dem gegenwärtigen Stand in der folgenden Übersicht dargestellt. Monomere und mehrkernige Verbindungen werden für jede Periode gesondert herausgestellt ferner sind die Halogenocarbonyle maximaler CO-Stufe, die oft eine Konstitution mit abgeschlossener Schale besitzen, einbezogen, da sie durch große

System der Metallcarbonyle.

	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni
I	$\text{Cr}(\text{CO})_6$ farblos, rhomb. sublim.	---	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ gelb, flüssig Schn.p. - 20°, Sdp. 103°	---	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ farblos, flüssig Schn.p. - 25°, Sdp. 43°
	---	---	$\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ farblos, flüssig Schn.p. - 70°	$\text{CoH}(\text{CO})_4$ hellgelb, flüssig Schn.p. - 26,2°	---
II	---	---	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ goldgelb, pseudo-hexag., Zers. b. 100°	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ orangerot, krist., Schn.p. 51°	---
	---	---	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ grün, monokl. prism., Zers. b. 140°	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ schwarz, krist., Zers. b. 60°	---
III	---	---	$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$ [ $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}$ ] $\text{Na}_3$	$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{CO}]\text{K}_3$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{CO}]\text{K}_2$
	42 Mo	43 (Ma)	44 Ru	45 Rh	46 Pd
I	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ farblos, rhomb. sublim.	---	$\text{Ru}(\text{CO})_5$ farblos, flüssig, Schn.p. - 22°	---	---
	---	---	?	---	---
II	---	---	$\text{Ru}_2(\text{CO})_{10}$ orange, monokl. prism., sublim.	---	---
	---	---	$[\text{Ru}(\text{CO})_4]_2$ grüne Nadeln	---	---
III	---	---	---	---	$[\text{PdCl}_2(\text{CO})]\text{H}$

	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt
I	$\text{W}(\text{CO})_6$ farblos, rhomb. sublim.	---	$[\text{Os}(\text{CO})_5]$ farblos, flüssig Schn.p. < -20°	---	---
	---	$\text{ReH}(\text{CO})_5?$	$\text{OsH}_2(\text{CO})_4?$	$[\text{IrH}(\text{CO})_4]$	---
II	---	$[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ farblos	$\text{Os}_2(\text{CO})_{10}$ hellgelb, krist., sublim.	$[\text{Ir}(\text{CO})_4]_2$ grünlich, krist., sublim.	---
	---	---	$[\text{Os}(\text{CO})_4]_2$ tiefgrün, krist.	$[\text{Ir}(\text{CO})_3]_2$ kannariengelb, trigonal, Zers. b. 210°	---
III	---	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$	$\text{Os}(\text{CO})_5\text{N}_2$	$\text{Ir}(\text{CO})_5\text{X}$	$[\text{PtX}_2(\text{CO})]\text{H}$ $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{X}_2]$

I Monomolekulare Typen mit Edelgasschale, sehr flüchtig, leicht löslich oder mischbar mit indifferenten Mitteln.

II CO-ärmere Typen, wenig oder nicht flüchtig; wenig oder nicht löslich; höher molekular.

III Halogenocarbonyle (X = Cl, Br, J) mit Edelgasschale (einschließlich Cyanocarbonyle) oder mit 6 Außenelektronen\*).

\* Das System sämtlicher Carbonylhalogenide wird in anderem Zusammenhang dargestellt (vgl. Fußnote 25).

Bildungsleichtigkeit ausgezeichnet sind und bei chemischen Reaktionen der Metallcarbonyle, insbes. ihrer Entstehung bei den Hochdrucksynthesen aus Halogeniden, eine wichtige Rolle spielen, überhaupt typischen Carbonylcharakter besitzen.

In jeder Periode nimmt die Stabilität der Carbonyle, ausgehend von den Hexacarbonylen, nach rechts ab; die Tetracarbonyle von Pd und Pt sind unbekannt. Charakteristisch ist die lückenlose Reihe der Carbonyle maximaler CO-Stufe der letzten Periode:  $\text{W}(\text{CO})_6 \rightarrow [\text{Re}(\text{CO})_5]_2 \rightarrow \text{Os}(\text{CO})_5 \rightarrow [\text{Ir}(\text{CO})_4]_2$  und die große Bildungstendenz und Stabilität der Halogenocarbonyle des Rheniums und der ihm folgenden schweren Platinmetalle (Reihe III in der Übersicht). Wie bei den Cyankomplexen von Ni(II), Pd(II) und Pt(II) besitzt das Metallatom in den flüchtigen monomeren Verbindungen  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Hal}_2$  und  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Hal}_2$  die Koordinationszahl 4; es handelt sich nicht mehr um Strukturen mit abgeschlossener Edelgasschale, sondern um stabile Systeme mit insgesamt 16 Außenelektronen, wie bei diamagnetischen Komplexen vom Typ  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  oder des sublimierbaren Nickeldimethylglyoxims u. dgl., die nach der heutigen Anschauung plane Struktur besitzen<sup>81)</sup>.

Die Untersuchungen bei den Metallen der zweiten 18er Periode befinden sich noch im Gang. Wenn auch die Lücke beim Mangan selbst noch besteht, so läßt sich doch feststellen, daß die Metalle, die reine und gemischte Kohlenoxydverbindungen geben, eine abgeschlossene Gruppe im Periodischen System bilden. *Eingeg. 14. Juni 1941. [A. 49.]*

<sup>81)</sup> L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1367 [1931].

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Bestimmung der Kieselsäure und der Phosphorsäure in Wasser, insbesondere in Kesselspeisewasser und Kondensaten

Von Dr. M. ZIMMERMANN, I.G. Farbenindustrie A.-G. Leverkusen

Die Methode von C. Urbach<sup>1)</sup> zur quantitativen Bestimmung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  im Wasser beruht darauf, daß Kieselsäure wie Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat Komplexverbindungen bilden, die sich mit reduzierenden Substanzen, wie Hydrochinon, unter Blaufärbung zu niederwertigen Molybdänverbindungen reduzieren lassen. Setzt man außerdem Oxalsäure im Überschuß zu, so erhält man nur die Blaufärbung, die dem Kieselsäurekomplex entspricht; umgekehrt bleibt bei Zugabe von Natriumbisulfid der Phosphorsäurekomplex bestehen, während die Bildung des Kieselsäurekomplexes verhindert wird<sup>2)</sup>. Die Intensität der Blaufärbung wird mittels Spektralphotometer gemessen.

Mit dieser Methode hat Urbach insbes. seine Trinkwasseruntersuchungen, u. zw. Bestimmungen in der Größenordnung von 1–10 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , durchgeführt. Da in Kraftwerken (Verkieselung der Dampfturbinen) Kieselsäuregehalte von der Größenordnung 0,01–1 mg/l erfaßt werden müssen, wozu Messungen in viel größeren Schichtlängen erforderlich sind, wurde die Methode überprüft und den anderen Verhältnissen entsprechend geändert. Schon in den Vorversuchen

ergab sich, daß die geringen Verunreinigungen der Merckschen Reagentien mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  berücksichtigt werden müssen. Zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle muß daher gegen eine Vergleichslösung gemessen werden, die genau so vorbehandelt ist wie die Proben selbst. Man kann also nicht mehr einfach gegen Wasser als Vergleichslösung messen. Ferner ist zur Herstellung von Lösungen und Verdünnungen ein kieselensäurefreies bzw. phosphorsäurefreies Wasser nötig. Dieses reine Wasser wurde durch noch zweimaliges Destillieren von aqua dest. und Niederschlagen in einem Silberkühler hergestellt.

Die Aufnahme der Eichkurve für beide Bestimmungen geschah folgendermaßen:

a) Für die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung wurde eine Kaliumphosphatlösung benutzt, die in 1 cm<sup>3</sup> 0,01 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält. Davon sind 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 und 20 cm<sup>3</sup> auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, mit 10 cm<sup>3</sup> Bisulfidlösung (7%ig) + 5 cm<sup>3</sup> Molybdatlösung (50 g Ammoniummolybdat in 1000 cm<sup>3</sup> n-H $\text{SO}_4$ ) und mit 5 cm<sup>3</sup> Hydrochinonlösung (20 g Hydrochinon gelöst in 1000 cm<sup>3</sup> Wasser + 1 cm<sup>3</sup> konz. H $\text{SO}_4$ ) versetzt worden. Nach 5 min Stehzeit wurden 35 cm<sup>3</sup> Carbonatsulfidlösung (75 g Na $\text{SO}_3$  wasserfrei in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst + 2000 cm<sup>3</sup> 20%ige Natriumcarbonatlösung) zugegeben. Die so erhaltenen Blaufärbungen wurden im Pulfrich-Photometer

<sup>1)</sup> Mikrochem. **14**, 189 [1933].

<sup>2)</sup> Vgl. u. Tschopp, Helv. chim. Acta **15**, 793 [1932].

im Spektralgebiet des Filters S 61 gegen eine Vergleichslösung, die mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser und Zugabe der gleichen Reagentien hergestellt war, in einer Schicht von 250 mm gemessen. Die Extinktionen nehmen anfangs etwas zu, nach 5–10 min Beleuchtung durch die Photometerlampe bleiben sie jedoch konstant; folgende Werte wurden erhalten:

mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Extinktion E <sub>250</sub>	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Extinktion E <sub>250</sub>
0,02	0,13	0,12	0,79
0,04	0,26	0,14	0,92
0,06	0,39	0,16	1,05
0,08	0,52	0,20	1,30
0,10	0,65		

Danach folgt die Färbung dem Beerschen Gesetz innerhalb des gemessenen Konzentrationsgebietes, und es ergibt sich:

$$\text{mg P}_2\text{O}_5 = E_{250} \cdot 0,154.$$

Für höhere Konzentrationen an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden die Messungen in einer Schichtlänge von 50 mm ausgeführt, womit der Bereich bis 1 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erfaßt wird. Dabei ist:

$$\text{mg P}_2\text{O}_5 = E_{50} \cdot 0,770.$$

Die Eichkurve bzw. die genannten Faktoren sind noch gültig bei Gegenwart von SiO<sub>2</sub> bis zu einer Menge von 0,4 mg. Sind größere Mengen Kieselsäure neben kleinen Mengen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vorhanden, was jedoch praktisch kaum, wenigstens nicht bei der Wasseranalyse, vorkommen dürfte, so müßte die Zugabe an Bisulfit entsprechend erhöht werden, was allerdings die Neuaufnahme der Eichkurve zur Bedingung hätte. Im übrigen war es nötig, diesen Zusatz gegenüber den Angaben von Urbach zu erhöhen, da sonst die Zerstörung des Kieselsäurekomplexes nicht vollständig war, was sich besonders bei großen Mengen SiO<sub>2</sub> neben wenig P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auswirkte.

b) Für die SiO<sub>2</sub>-Bestimmung erfolgte die Aufnahme der Eichkurve genau so wie für die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bestimmung, nur werden zur Zerstörung des Phosphormolybdänsäurekomplexes an Stelle der Bisulfatlösung 2 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Oxalsäurelösung 2 min nach Zugabe der Molybdatlösung hinzugefügt. Die Eichlösung ist aus Siliciumtetrachlorid, von dem in einem sog. Oleumröhrchen eine entsprechende Menge eingewogen wurde, hergestellt worden. Nach der Lösung des SiCl<sub>4</sub> in 3fach dest. Wasser wurde mit alkoholischer KOH ganz schwach alkalisch gemacht und die Lösung so eingestellt, daß 1 cm<sup>3</sup> 0,01 mg SiO<sub>2</sub> entsprach. Davon sind 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 und 25 cm<sup>3</sup> aufgefüllt mit 5 cm<sup>3</sup> Molybdatlösung, nach 2 min mit 2 cm<sup>3</sup> 10%iger Oxalsäure und mit 5 cm<sup>3</sup> der Hydrochinonlösung versetzt worden. Danach wurden 32 cm<sup>3</sup> der Carbonatsulfatlösung zugegeben und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Die Extinktionen wurden ebenfalls mit Filter S 61 in einer Schichtlänge von 50 mm gegen eine Vergleichslösung von 50 cm<sup>3</sup> 3fach dest. Wasser mit den gleichen Zusätzen und ebenfalls nach 10 min Beleuchtung durch die Photometerlampe gemessen; es ergaben sich folgende Werte:

mg SiO <sub>2</sub>	Extinktion (E <sub>50</sub> )	mg SiO <sub>2</sub>	Extinktion (E <sub>50</sub> )
0,02	0,10	0,10	0,51
0,04	0,21	0,15	0,79
0,06	0,29	0,20	1,00
0,08	0,41	0,25	1,27

Danach ist auch hier das Lambert-Beersche Gesetz gültig, die Eichkurve stellt innerhalb des gemessenen Bereiches eine Gerade dar und der SiO<sub>2</sub>-Gehalt errechnet sich nach:

$$\text{mg SiO}_2 = E_{50} \cdot 0,1982.$$

Für sehr kleine Gehalte kann die Messung auch in 150- oder 250-mm-Mikroküvetten vorgenommen werden. Im letzteren Falle wird eine 5mal größere Empfindlichkeit erreicht, und es berechnet sich der Gehalt an SiO<sub>2</sub>:

$$\text{mg SiO}_2 = E_{250} \cdot 0,0396.$$

Der Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> 10%iger Oxalsäure reicht nun aus, um 1 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Reaktion zu entziehen. Es ist also für die Kieselsäurebestimmung, falls auch größere Mengen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anwesend sind, nur so viel Wasser anzuwenden, daß darin diese Menge nicht überschritten wird. Sollten trotzdem größere Mengen vorkommen, was bei den üblichen Verhältnissen nicht der Fall ist, so müßten größere Mengen Oxalsäure angewandt und dafür eine neue Eichkurve aufgenommen werden. Nach den vorliegenden Versuchen ist dann aber das Beersche Gesetz nicht mehr gültig. Daher sei nochmals besonders darauf hingewiesen, daß die Zusätze peinlich genau zugegeben werden.

In der folgenden Tabelle sind einige Kontrollanalysen zusammengestellt:

	mg angewandte P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg angewandte SiO <sub>2</sub>	mg gefunden P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg gefunden SiO <sub>2</sub>
1.	0,150	0,050	0,152	0,051
2.	0,100	0,100	0,099	0,100
3.	0,050	0,150	0,049	0,151
4.	0,020	0,200	0,018	0,200

Liegt die Kieselsäure teilweise in kolloider Form vor, so ist sie durch Erwärmen des zu untersuchenden Wassers mit einigen Kubikzentimetern KHCO<sub>3</sub>-Lösung auf dem Wasserbad in Lösung zu bringen; die Probe ist danach mit einer entsprechenden Menge n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder genau zu neutralisieren und der Vergleichslösung dieselbe Menge n-KHCO<sub>3</sub> und n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zuzusetzen.

Im folgenden ist eine Kieselsäurebestimmung, z. B. in einem Dampfkonensat, nach der beschriebenen Methode geschildert, wobei auf die Besonderheiten im einzelnen noch näher eingegangen werden soll.

Die Probegefäße sind vor dem Einfüllen der Probe so lange mit kieselsäurefreiem Wasser, u. U. unter Zugabe von etwas Bicarbonat, auszukochen, bis eine Prüfung des Wassers durch Zugabe der oben genannten Reagentien keine meßbare Blaufärbung ergibt, d. h. keine SiO<sub>2</sub> mehr vorhanden ist. Ebenso sind die Platinschalen zu behandeln, die für die Bestimmung der Gesamtkieselsäure (gelöste und kolloidale) dienen. Bei Anwesenheit größerer Mengen Phosphorsäure in dem auf SiO<sub>2</sub> zu untersuchenden Wasser wird diese am besten zuerst bestimmt, da sich in diesem Fall die für die SiO<sub>2</sub>-Bestimmung anwendbare Wassermenge auch nach diesem Gehalt richtet (s. o.). Dafür ist dann u. U. eine der Verdünnung entsprechend längere Schicht für die Messung zu wählen.

Wird für die Messung ein Pulfrich-Photometer benutzt, so werden vor der Messung zuerst die beiden Gesichtshälften des Instruments auf gleiche Helligkeit durch Verschiebung der Kondensorstutzen bei voller Öffnung der Meßblenden eingestellt, nachdem man vorher das anzuwendende Filter eingeschaltet und das Okular so eingestellt hat, daß die Trennungslinie scharf erscheint. Die Kontrolle dieser Einstellung erfolgt, indem man die eine Meßblende halb schließt (z. B. D = 50), dann muß bei gleicher Helligkeit auf der anderen Meßtrommel dieselbe Einstellung erhalten werden. Diese Einstellung muß mit den für die jeweilige Messung vorgesehenen Küvetten nach Einfüllen von dest. Wasser erfolgen. Dies ist besonders bei langen Schichten und vor allem bei Verwendung von Mikroküvetten zu beachten.

Für die folgenden Reaktionen werden Meßkolben aus Jenaer Glas verwendet, die bei gewöhnlicher Temperatur keine meßbaren Mengen SO abgeben. Von der zu untersuchenden Kondensatprobe werden z. B. 10 cm<sup>3</sup> entnommen, mit dreifach dest. Wasser auf etwa 50 cm<sup>3</sup> gebracht und dann hinzugefügt:

+ 5 cm<sup>3</sup> Molybdatlösung (50 g Ammonmolybdat in 1000 cm<sup>3</sup> n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
nach 2 min  
+ 2 cm<sup>3</sup> Oxalsäure (~10% ige bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung)  
+ 5 cm<sup>3</sup> Hydrochinonlösung (20 g Hydrochinon in 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O  
+ 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
nach 5 min  
+ 32 cm<sup>3</sup> Carbonatsulfatlösung (75 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 500 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O  
+ 2000 cm<sup>3</sup> 20%ige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung)  
auf 100 cm<sup>3</sup> auffüllen!

Gleichzeitig werden zu 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser die gleichen Reagentien zugegeben und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, womit die Vergleichslösung für die Messung vorliegt. Nachdem das Photometer wie oben beschrieben vorbereitet ist, wird die Vergleichslösung in die linke Küvette (von der vor dem Okular sitzenden Person aus gesehen), die Probe in die rechte Küvette gegeben, nach Einschaltung des Filters S 61 und 10 min Bestrahlung mit der Photometerlampe, mit der linken Trommel der Meßblende auf gleiche Helligkeit der beiden Gesichtshälften eingestellt, wozu man je 3–6 Ablesungen aus dem helleren rechten Feld und ebenso viele aus dem dunkleren rechten Feld kommend, macht und aus diesen Ablesungen den Mittelwert der Extinktion bildet. Je nach der angewandten Schichtlänge errechnet sich daraus die in 10 cm<sup>3</sup> Kondensat enthaltene SiO<sub>2</sub>-Menge:

$$\begin{aligned} \text{mg SiO}_2 &= E_{50} \cdot 0,1982 \quad \text{bzw.} \\ \text{mg SiO}_2 &= E_{250} \cdot 0,0396 \end{aligned}$$

oder bei Verwendung von x cm<sup>3</sup> Wasser

$$\begin{aligned} \text{mg SiO}_2 / l &= E_{50} \cdot 0,1982 \cdot \frac{1000}{x} \quad \text{bzw.} \\ \text{mg SiO}_2 / l &= E_{250} \cdot 0,0396 \cdot \frac{1000}{x} \end{aligned}$$

Die Reihenfolge der Zusätze, deren Volumen sowie die Wartezeiten sind genau einzuhalten, die Messungen selbst in

einem abgedunkelten Raum vorzunehmen; keinesfalls darf das Auge während der Messung und in der Zwischenzeit hellem Licht ausgesetzt sein.

Die angeführten Reaktionen sind unter den geschilderten Versuchsbedingungen jede für sich spezifisch und werden durch u. U. vorhandene Metalle, wie entsprechende Versuche ergaben, selbst dann nicht gestört, wenn diese bei Zusatz der Carbonatsulfidlösung ausfallen. In diesem Fall kann man absitzen lassen und die überstehende klare Lösung photometrieren. Diese Umstände dürften jedoch bei der Wasseruntersuchung kaum vorkommen. Eine Ausnahme macht das Eisen; während bei der  $P_2O_5$ -Bestimmung selbst größere

Mengen ohne Einfluß sind, machen sich bei der Kieselsäurebestimmung schon Eisenmengen von 0,1 mg absolut, wie sie im Wasser u. U. vorkommen können (bei Verwendung von  $50\text{ cm}^3 = 2\text{ mg Fe/l}$ ) bemerkbar. Diese Mengen können durch Zugabe von 0,1  $\text{cm}^3$  Sulfosalicylsäure 20%ig vor Zugabe der Molybdatlösung unschädlich gemacht werden. Größere Eisengehalte etwa über 1 mg absolut lassen sich auch so nicht tarnen, so daß unter diesen Bedingungen keine zuverlässige  $SiO_2$ -Bestimmung mehr auszuführen ist. Da diese Verhältnisse bei der Wasseruntersuchung praktisch nicht vorkommen, soll auf die unter diesen Umständen zu treffenden Maßnahmen hier nicht näher eingegangen werden. *Eingeg. 8. September 1941. [A. 83.]*

## ZUSCHRIFTEN

### Furfurol<sup>1)</sup>. Nachtrag.

Während der Drucklegung des obenerwähnten Beitrages ist eine ausführliche Arbeit von G. Jayme u. P. Sarten<sup>2)</sup> über die quantitative Bestimmung von Pentosen und Pentosanen mittels Bromwasserstoffsäure erschienen, deren hauptsächlichste Ergebnisse schon in einer vorläufigen Mitteilung in den „Naturwissenschaften“<sup>3)</sup> bekanntgegeben worden waren. Im Gegensatz zur Destillation mit Salzsäure wird mit Bromwasserstoffsäure aus Pentosen in quantitativer Ausbeute Furfurol gebildet. Reines Furfurol wird von Bromwasserstoffsäure nicht angegriffen. Auf Grund der Versuchsreihen ist ein Apparat zur Pentosanbestimmung

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 54, 453 [1941].

<sup>2)</sup> Biochem. Z. 308, 109 [1941].

<sup>3)</sup> Naturwiss. 28, 822 [1940].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### „Allgemeine Biologie“. Arbeitstagung des Reichsforschungsrates, Berlin-Dahlem, vom 20. bis 24. Oktober 1941.

#### 1. Arbeitsgruppe „Entwicklungsphysiologie“.

Leitung: Prof. Dr. Kühn, Berlin-Dahlem.

##### Entwicklungsphysiologie.

Kühn, Berlin-Dahlem: *Genabhängige chemische Vorgänge.*

Die Lösung der wichtigsten Aufgaben der Entwicklungsphysiologie ist heute auf chemischem Gebiete zu suchen. Die Frage lautet: Wie geht die chemische Steuerung der Entwicklungsvorgänge vor sich? Die Grundvorgänge sind bei Tieren und Pflanzen analog. So hat der Hormonbegriff erfolgreich Anwendung in der Pflanzenphysiologie gefunden, und in der Zoologie wie in der Botanik beginnt man nach den Stoffen zu fragen, die die Wirkung der Erbinheiten vermitteln. Zweier Männer muß gedacht werden, die wir in den letzten Monaten verloren haben, die Grundlegendes auf diesem Gebiete geleistet haben. Hans Spemann, der Entdecker der Organisatorwirkung, starb vor kurzem im Alter von 72 Jahren, und Erich Becker fiel im Alter von 31 Jahren im Felde. Im Kampfe kann ein Soldat an die Stelle eines anderen treten, aber in der Wissenschaft wird diese Lücke sehr lange nicht zu schließen sein.

Das Jahr 1932 bedeutet einen entscheidenden Einschnitt in der Geschichte der Entdeckung chemisch gesteuerter Entwicklungsvorgänge. In diesem Jahre wurde erkannt, daß abgetötete Organisatoren aus Amphibienkeimen Induktion von Organanlagen bewirken können, und im gleichen Jahre entdeckten Kühn und Caspari, daß die Wirkung eines Gens A auf die Augenausfärbung bei Mehlmotten ersetzt werden kann durch die Implantation von Hoden aus Mehlmotten, die das Gen A besitzen, in solche Larven, die ihrer genetischen Konstitution nach kein Augenpigment bilden.

Aus Erbversuchen an Drosophila hatte man bereits erkannt, daß hier hauptsächlich zwei Gene für vollständige Augenausfärbung erforderlich sind, die mit  $v^+$  und  $cn^+$  bezeichnet werden. Es zeigte sich nun, daß Extrakte aus Mehlmotten auch bei Drosophila wirksam sind, und zwar vermögen sie die Wirkung des  $v^+$ -Gens und die des  $cn^+$ -Gens zu ersetzen. Ein weiterer Fortschritt wurde dadurch erzielt, daß es gelang, die Augenausfärbung auch bei in vitro gehaltenen isolierten Augenanlagen von Drosophila durch Extrakte aus Mehlmotten zu erzielen. Amerikanische Forscher stellten dann fest, daß bestimmte Bakterien bei Gegenwart von Tryptophan im Nährboden einen Stoff erzeugen, der die Ausfärbung von Augenanlagen von Drosophila bewirken kann. Die Eigenschaften dieses Stoffes und das Verhalten von hochgereinigten Extrakten aus Calliphorapuppen führten Butenandt und Weidel zu der Vermutung, daß es sich bei dem pigmentbildenden Stoff um ein Tryptophanderivat von der Art des Kynurenins handeln könne. Daraufhin angestellte Versuche zeigten, daß  $\alpha$ -Oxytryptophan und Kynurenin die Wirkung des  $v^+$ -Gens auf die Augenausfärbung ersetzen können und darüber hinaus auch ein Begleitstoff des Kynurenins die Wirkung des  $cn^+$ -Gens zu ersetzen vermag. Andererseits konnte E. Becker die Endprodukte der Genwirkung, die Augenpigmente der Insekten, als z. T. kristallisierte Farbstoffe fassen<sup>1)</sup>. Er fand zwei

ausgearbeitet worden, dessen Beschreibung sich in der angeführten Arbeit neben der genauen Destillationsvorschrift vorfindet. Für die exakten Pentosanbestimmungen in Naturstoffen stellt die neue Methode eine wertvolle Bereicherung dar und wird sicher große Bedeutung erlangen.

Weiter wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß das D. R. P. 423198, das 1925 der Metallgesellschaft A.-G. erteilt wurde, im Zusammenhang mit Berichten über Furfurolgewinnung noch nie erwähnt wurde. Das Verfahren bezweckt eine elektrische Niederschlagung von organischen Bestandteilen besonders aromatischer Natur, aber auch von Furfurol, aus den Kocherabgasen der Zellstoffindustrie. Es wäre also auch auf diesem Wege eine sonst verlorengehende Furfurolmenge unter Umständen zu gewinnen. Bisher ist allerdings das Verfahren nur versuchsmäßig angewandt und sind keine nennenswerten Mengen auf diese Weise hergestellt worden. *A. v. Waeck.*

Typen von Farbstoffen, die aus gemeinsamer Vorstufe entstehen, die hochmolekularen Ommine (Augen und Hoden von Schmetterlingen) und die nicht so hochmolekularen Ommatine (Pigmente von Drosophilaugen, Schmetterlingshaut und Exkreten). Da die Menge des in den Augenanlagen gebildeten Pigments direkt proportional zu der Menge des verabreichten Kynurenins ist, so wird das Pigment wahrscheinlich aus dem Kynurenin gebildet. Die Genwirkungskette stellt sich dann so dar, daß aus dem im Körper vorhandenen Tryptophan durch Vermittlung des  $v^+$ -Gens der  $cn^+$ -Stoff ( $\alpha$ -Oxytryptophan oder Kynurenin) gebildet wird, der als Vorstufe für die Ommatine zu betrachten ist.

Auch beim Kaninchen wurde von Danneel der Eingriff von genabhängigen Fermenten in die Farbstoffbildung bei der Fellausfärbung festgestellt. Das Vorkommen solcher die Genwirkung vermittelnden Stoffe ist keineswegs auf die Pigmentierungsvorgänge beschränkt. Amerikanische Forscher konnten zeigen, daß durch bestimmte Extrakte die Wirkung eines Gens ersetzt werden kann, das bei Drosophila die Vermehrung der Facettenzahl der Augen bedingt.

##### Plepho, Köln: *Metamorphose-Hormone.*

Bei verschiedenen Insekten hat man feststellen können, daß besondere Stoffe für die Auslösung der Larvenhäutung oder der Verpuppung verantwortlich sind. Indessen ist es noch nicht möglich, einen vollständigen Vergleich der an verschiedenen Objekten erzielten Wirkungen durchzuführen, so daß es erforderlich ist, die an Vertretern der verschiedenen Insektenordnungen erzielten Ergebnisse gesondert zu behandeln.

An Stabheuschrecken konnte Pflugfelder zeigen, daß nach Entfernung hinter dem Gehirn gelegener drüsenartiger Organe, der Corpora allata, nur noch zwei Häutungen bei den Larven eintreten. Mit der letzten Häutung tritt die Umwandlung in Geschlechtstiere ein, die nun viel kleiner sind als normale Tiere, wenn die Entfernung der Drüsen auf einem frühen Larvenstadium vorgenommen wurde. Umgekehrt führt die Implantation der Corpora allata in Larven der letzten Häutungsstadien zu weiteren überzähligen Häutungen, so daß Riesentiere entstehen, wie sie in der Natur nicht vorkommen.

Bei einer Wanzenart (Rhodnius prolixus) konnte Wigglesworth durch Parabiosversuche ebenfalls zeigen, daß auf dem Blutwege Stoffe übertragen werden, die die Häutung auslösen. Die letzte Häutung zur Imago hängt aber von anderen Stoffen ab als die übrigen Häutungen, denn die Larven des letzten Stadiums können durch Häutungsblut junger Larven gezwungen werden, eine überzählige Larvenhäutung durchzumachen. Es gelang Wigglesworth, auch Imagines durch Häutungsblut von Larven des letzten Stadiums zu einer zweiten imaginalen Häutung zu zwingen und durch gleichzeitig implantierte Corpora allata aus jungen Tieren diese hyperimaginale Häutung lokal oder partiell zugunsten einer Larvenhäutung zu hemmen. Hemuten die implantierten Corpora allata schwach, so wurde nur die ihnen benachbarte Cuticula des Wirtstieres larval ausgebildet, hemuten sie stark, so erfuhr die gesamte Rückenhaut eine larvale Ausprägung. Mit diesen Versuchen ist dargetan, daß die Corpora allata von jüngeren Larven

<sup>1)</sup> Vgl. die Rundschauotiz, diese Ztschr. 54, 243 [1941].