

A. NEUMANN, Karlsruhe: *Methoden der selbsttätigen Abgasanalyse*.

Die selbsttätige Abgasanalyse an Glasschmelzöfen krankte bisher an der Schwierigkeit, daß es zwar zuverlässige Geräte zur Messung von CO₂ und CO gibt, daß für die Beurteilung des Schmelzverlaufs im Glasofen aber die Kenntnis des Sauerstoff-Gehaltes der Ofenatmosphäre bzw. der Abgabe von primärer Bedeutung ist.

Es sind also zuverlässig arbeitende automatische Sauerstoff-Bestimmende Geräte zu schaffen. Vortr. schildert ein neues Gerät, das die paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffes zu seiner Bestimmung benützt. Das Abgas wird durch ein inhomogenes magnetisches Feld in der Umgebung eines Heizdrahtes geführt. Hierdurch wird der Sauerstoff in Zirkulation versetzt. Je stärker der so erzeugte „magnetische Wind“ ist, um so stärker wird der Heizdraht abgekühlt. Die so eintretende Änderung des Widerstandes gestattet, den Sauerstoff-Gehalt des Abgases zu messen.

K. [VB 294]

Rundschau

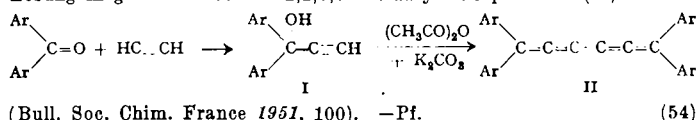
Das Verfahren zur Herstellung sehr reinen Urans für den ersten französischen Pile beschreiben Ch. Eichner, B. Goldschmidt und P. Verles. Gereinigtes Uranioxyd wird mit 40proz. Flußsäure in Urantetrafluorid übergeführt, das dann mittels Calciummetall reduziert wird. Auf die Reinheit des Calciums ist besonders zu achten. Man gewinnt es durch Umsetzung von Calciumoxyd mit Aluminium und anschließende Sublimation im Vakuum. Die Reaktion mit Calcium liefert das Uranmetall in geschmolzenem Zustand, man läßt es in Formen aus Sinterfluorit erstarren. Nach dem Umschmelzen im Vakuum in Tieglern aus dem gleichen Material ist das Uran 99,98proz. rein. (Bull. Soc. Chim. France 1951, 140). —Pf. (56)

Calciumfluorid ist gegen geschmolzenes Uran beständig. Dies ist nur bei wenigen Substanzen der Fall. Die Herstellung von Geräten aus gesintertem Calciumfluorid besitzt daher besonderes Interesse für die Verarbeitung des Urans. Nach Ch. Eichner und R. Caillat gelingt die Sinterung, wenn das Calciumfluorid besonders rein ist. Das Material wird mit Stärke oder Methylcellulose zu einem plastischen Teig verarbeitet, geformt und nach dem Trocknen bei 800–900° gesintert. Die Anwendung von Tieglern und Formen aus Sinterfluorit ermöglichte die Fabrikation von kompaktem Uranmetall für den französischen Uranpile. (Bull. Soc. Chim. France 1951, 138). —Pf. (55)

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung ultrareinen Zinksulfids, welches sich für die Herstellung von Leuchtmassen eignet, beschreibt E. Grillo. Gereinigtes Zinksulfat wird in Pyrexgefäßen mit Natriumthiosulfat-Lösung gekocht. Normalansatz 143 g Zinksulfat, 250 g Natriumthiosulfat in 500 cm³ Wasser gelöst. Nach einstündigem Kochen ist alles Zink als Zinkdisulfid, mit Schwefel untermischt, gefällt. Zur Herstellung von Leuchtfarben genügt es, die Fällung mit den zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften notwendigen Zusätzen zu versehen, und in Tieglern bei 1000–1200° zu glühen. Auf dem gleichen Weg kann auch ein sehr reines Kadmiumsulfid gewonnen werden. (Bull. Soc. Chim. France 1951, 39). —Pf. (52)

Analysenreinen Essigsäure-äthyl- und methyl-ester, wie sie z. B. zur Trennung von Natriumperchlorat vom unlöslichen Kaliumperchlorat verwendet werden, erhalten Ch. D. Hurd und J. S. Strong durch Kochen der technischen, mit Alkohol oft stark verunreinigten Produkte mit Essigsäureanhydrid. Damit wird der verunreinigende Alkohol gleich zum Ester umgesetzt. Sodann wird über eine gutwirkende Dornkolonne fraktioniert und über Pottasche rektifiziert. Der Methyl-ester wird in 99,9% Reinheit erhalten, der Äthyl-ester nach den gleichen Verfahren in 99,6% Reinheit. (Analyt. Chemistry 23, 542 [1951]. —J. (51)

Eine einfache Synthese symmetrischer Tetraaryl-fulvene haben P. Cadiot und A. Willemart gefunden. Die aus Diarylketonen und Acetylen leicht herstellbaren Diarylpropinole¹ (I) liefern bei Zimmertemperatur mit wasserfreiem Kaliumcarbonat und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung in guten Ausbeuten 1,1,6,6-Tetraaryl-hexapentaene (II).



(Bull. Soc. Chim. France 1951, 100). —Pf. (54)

Thermochrome Fulvene vom Typus des Bianthrone beschreiben Y. Hirshberg, E. Löwenthal, E. D. Bergmann und B. Pullman. Die gelben Lösungen dieser Substanzen färben sich nicht allein beim Erwärmen, sondern auch beim Abkühlen auf –70° grün. (Bull. Soc. Chim. France 1951, 88). —Pf. (53)



Enzymatische Pentose-Synthese aus Glycolaldehyd. Nachdem kürzlich eine 2-Ketopentose als Zwischenprodukt der Arabinose-Vergärung wahrscheinlich gemacht werden konnte, lag es nahe, Glykol- und Glyceraldehyd (bzw. ihre phosphorylierten Formen) als primäre Spaltprodukte anzunehmen. Marmor und Schlenk konnten nun zeigen, daß umgekehrt aus Glycolaldehyd (bzw. Phosphoglycolaldehyd) und Triosephosphat, als dessen Quelle Fructose-1,6-diphosphat dient, in Anwesenheit eines durch Ultraschall gewonnenen Enzympräparats aus *Micrococcus pyogenes aureus*, Phosphatpuffer (pH = 7,7), HCO₃[–], Mg²⁺ und Monojodessigsäure offenbar in der Art einer Aldol-Kondensation eine Pentose synthetisiert wird. Die quantitative Pentose-Bestimmung geschah nach der Orcinol-Methode. (Arch. Biochem. Biophys. 31, 154 [1951]). —Mö. (62)

Hochaktive Hefe-Extrakte und daraus völlig stabile Aceton-Trockenpräparate lassen sich nach Hochster und Quastel gewinnen, wenn man die Extraktion in Gegenwart hoher Konzentrationen Nikotinsäureamid durchführt. (0,5 g Nikotinsäureamid auf 15 g frische Hefe in 7 cm³ Puffer). Solche Präparate zeigen über viele Stunden konstante hohe

Gärgeschwindigkeit und hatten noch nach 8 Monaten nichts von ihrer Aktivität eingebüßt. Die Wirkungsweise des Nikotinsäureamids beruht darauf, daß es ein Hemmstoff der Diphosphopyridin-Nukleosidase ist (Biochem. J. 35, 502 [1941]). Cozymase konnte demnach als Hauptfaktor nachgewiesen werden, der in normalerweise ohne Nikotinsäureamid hergestellten Präparaten mehr oder weniger stark zerstört ist, und dessen Zugabe diese fast völlig reaktiviert. Man hat es nun auch in der Hand, hochaktive Präparate herzustellen, die lediglich völlig frei von Cozymase sind. (Arch. Biochem. Biophys. 31, 278 [1951]). —Mö. (64)

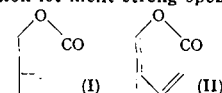
Kristallisation der Pyrophosphatase. Die von Bauer 1936 entdeckte Pyrophosphatase konnte nun von Kunitz aus Bäckerhefe in Form feiner Nadeln oder dünnen rechtwinkligen Prismen erhalten werden. Zur Isolierung wurden nur klassische Methoden angewandt, wie Plasmolyse, Autolyse, Dialyse, häufige Ammonsulfat-Fällungen, Adsorption an Ca₃(PO₄)₂-Gel und schließlich Kristallisation aus verdünntem Äthylalkohol bei –8° C. Das kristallisierte Protein enthält keinen Phosphor und ist ein leicht lösliches, farbloses Albumin. (J. Amer. chem. Soc. 73, 1387 [1951]). —Mö. (40)

Der Nachweis und die Trennung von Digitalisglycosiden und Aglyconen in kleinsten Mengen durch Chromatographie auf imprägniertem Filtrierpapier gelang O. Schindler und T. Reichstein. Durch Modifizierung der Methode von Zaffaroni und Mitarbb. (J. biol. Chemistry 177, 109 [1949]), die Steroide auf Papier chromatographierten, das mit Formamid oder Propylenglycol getränkt ist, wurden z. B. Extrakte von Bruchteilen eines Strophanthus-Samens, der insgesamt ca. 20 mg Glycoside enthält, chromatographiert. Brauchbare Wanderungsgeschwindigkeiten wurden mit Benzol-Chloroform-Gemischen oder mit Chloroform allein als mobiler Phase erhalten. Als stationäre Phase ist im letzten Falle nur Formamid brauchbar. Aber auch in Chloroform ist die Wanderungsgeschwindigkeit der meisten Glycoside zu langsam, als daß die R_f-Werte zweckvoll bestimmbar wären. Es wurde daher 24 h chromatographiert. Die von den einzelnen Glycosiden durchlaufenen Strecken sind bei standardisierten Bedingungen konstant und der Zeit proportional. Für Identitätsprüfungen läßt man die reine Substanz nebenher laufen. Der Nachweis geschieht durch Besprengen des getrockneten Chromatogrammes mit benzolischer m-Nitrophenol-Lösung, Trocknen und Aufspritzen von 10proz. wäßrig-methanolischer Natronlauge. Die Glycosid- und Aglyconhaltigen Zonen färben sich beim Trocknen blau¹). Die Methode ist sehr geeignet für die Reinheitsprüfung und die Prüfung auf Einheitlichkeit von Digitalis-Stoffen. Bei Rohextrakten wurden meist 0,1–0,5 mg verwendet; bei krist. Substanzen genügen schon 0,005 mg. (Helv. Chim. Acta 34, 108 [1951]). —J. (1299)

Die unmittelbare Erzeugung von Kupfer- und Nickel-phthalocyaninen auf der Faser ist den Farbwerken Bayer, Leverkusen, gelungen. Bisher war Phthalocyanin nur als Pigment bekannt. Das jetzt in den Handel gebrachte Phthalogenbrillantblau F3G (farbl. Kristalle) gestattet es, in Verbindung mit Kupfer- oder Nickelsalzen bereits bei 100° die echten und schönen Phthalocyanin-Farbstoffe direkt auf der Faser zu erzeugen und damit Blautöne von einer färbereischen Güte, die bisher in der Textilfärberei unbekannt waren. Über den Mechanismus des neuen Verfahrens, das wohl zu den bedeutendsten neueren Erfindungen auf dem Farbstoffgebiet gehört, wird zu gegebener Zeit in dieser Zeitschrift berichtet werden.

Die Verwendung von organischen Sulfonylhydraziden (vgl. diese Ztschr. 63, 273 [1951]) zur Erzeugung von porösen Kautschukartikeln, Kunststoffmassen usw. sind eine Nachkriegserfindung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen. Das Benzolsulfonylhydrazid, das als Porophor BS II in den Handel kommt und das im organischen Medium etwas löslich ist, spaltet beim Erhitzen im schwach alkalischen Medium Stickstoff ab, der die hochmolekularen Massen aufbläht. — Nachträglich hat sich nun auch eine amerikanische Firma in dieses Gebiet eingeschaltet. — In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Farbenfabriken Bayer als erste schon während des Krieges das Azodibuttersäure-nitril (vgl. diese Ztschr. 62, 32, 372, 418 [1950]) als Porophor N in den Handel gebracht haben, das jetzt in der ganzen Welt hergestellt wird und auch als interessanter Radikalbildner zum Anstoß von Kettenreaktionen vielfach verwendet wird.

¹) Diese Raymond-Reaktion ist nicht streng spezifisch und nur zum Nach-



weis der einfach ungesättigten Fünfring-Lactone (I) von Digitalis-Strophanthus-Typ geeignet, ist aber sehr empfindlich. Die Cumaline (II) vom Scilla-Bufo-Typ geben die Reaktion nicht.