

Mischbarkeit im System TiO₂—SnO₂.

Die beiden Dioxide TiO₂ und SnO₂ sind in der Form von Rutil und Zinnstein im strengen Sinne isotyp, obgleich bei ihnen Mischbarkeit kaum beobachtet wurde. Beide kristallisieren im C4-Typ mit sehr ähnlichen Gitterdimensionen. Neuerdings fanden indessen PADUROW und SCHUSTERIUS¹⁾ vollkommene Mischbarkeit bei hoch geglihten (1300 bis 1550° C) Präparaten. Von uns wurden die beiden Komponenten aus gemischten Lösungen gefällt und auf verschiedene Temperaturen erhitzt²⁾. Neben den Kristallen im C4-Typ entsteht dabei noch die im C5-Typ kristallisierende Anatas-Modifikation des TiO₂. Die gefundenen Existenzgebiete der einzelnen Gittertypen zeigt Fig. 1.

Anatas tritt nur in einem schmalen Bereich bis maximal 1,5% SnO₂ auf. Es ist auf keine Weise gelungen, bei höheren SnO₂-Gehalten das Anatasgitter zu erzielen. Die bei 900 bis 1000° C getemperten Oxydgemische ergaben Mischbarkeit von Rutil mit Zinnstein zwischen 0 und 20 sowie 60 und 100% SnO₂. Im Gebiet dazwischen treten Gemenge der beiden Mischkristalle auf. Die Gitterkonstanten a₀ der Mischkristalle ergeben sich aus Fig. 2.

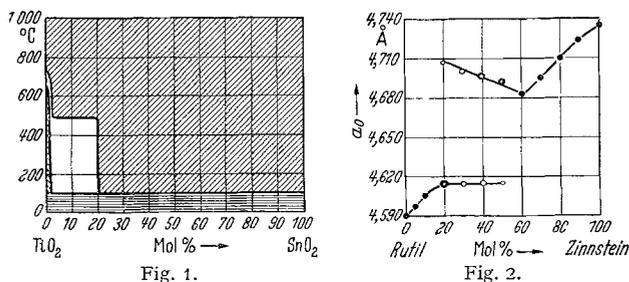


Fig. 1. Existenzgebiete der im System SnO₂—TiO₂ auftretenden Gittertypen. Gebiet des C4-Typs, C5-Typ, C4- und C5-Typ nebeneinander, Gebiet der amorphen Dioxyhydrate.

Fig. 2. Gitterkonstante a₀ der bei 900 bis 1000° C geglihten Mischkristalle. (Die Strichdicke der Kreise gibt die Linienintensität wieder.)

Die von PADUROW und SCHUSTERIUS gefundene vollständige Mischbarkeit bei 1300 bis 1550° C nimmt also mit fallender Temperatur schnell ab und erklärt so, daß die in der Natur auftretenden, meist bei niedrigerer Temperatur gebildeten Kristalle kaum Mischbarkeit aufweisen.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität, Hamburg.

J. LIETZ und G. NODOP.

Eingegangen am 10. Mai 1955.

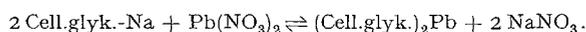
¹⁾ PADUROW, N. N., u. C. SCHUSTERIUS: Ber. dtsh. keram. Ges. 31, 391 (1954).

²⁾ NODOP, GERD: Beitrag zur Kenntnis von Anatas, Rutil und Zinnstein. Hamburger Beiträge zur Mineralogie 1955.

Geordnete Kristallisation in ionotropen Gelen.

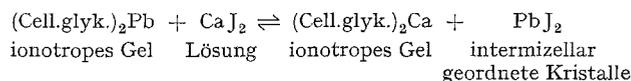
Über eine Strukturbildung beim Eindiffundieren von Ionen in Sole von anisometrischen Teilchen wurde früher berichtet¹⁾. Auf diese Weise bilden sich reproduzierbar und reversibel ionotrope Gele; das sind Gele mit geordneten Teilchen — Fäden oder Plättchen. In Fortführung dieser Arbeiten konnten wir nun in ionotrope Gele Kristalle geordnet einlagern. Der Vorgang erfolgt an den am Gelgerüst gebundenen Gegenionen durch Ionenaustausch, ortsgebunden zwischen den geordneten Mizellen des Gels; es ist eine geordnete, anisotrope, intermizellare Kristallisation. An dem Beispiel von Bleioxalat in Celluloseglykolat zeigt Fig. 1 die Anordnung der dunklen Kristallite von Bleioxalat parallel zur Richtung der helleren ionotropen Gelfäden.

In anderen Versuchen wurde ein Sol von 0,8% Celluloseglykolat ebenfalls durch Eindiffundieren von 0,1 n Bleinitratlösung zu einem ionotropen Gel geordnet verfestigt, formal nach der Gleichung



Das gebildete Natriumnitrat und ein Überschuß von Bleinitrat werden durch Auswaschen aus dem Gel entfernt. Anschließend ließen wir eine Lösung von 0,02 n Calciumjodid in das ionotrope Gel eindiffundieren. Das Blei am Glykolat

geht in das schwerer lösliche Bleijodid über. Dieses kristallisiert geordnet intermizellar aus. Dafür geht Calcium an das Glykolat im Gelgerüst formal nach der Gleichung



Der Vorgang ist reversibel, beim Auswaschen mit Wasser löst sich das Bleijodid auf, und das nunmehr schwerer lösliche Bleiglykolat bildet sich zurück; das Gleichgewicht wird durch Wegnehmen des Calciumjodids nach links verschoben. Fügt man erneut Calciumjodid hinzu, wird wiederum Bleijodid gebildet und intermizellar gerichtet eingelagert — und so fort.

Die intermizellare Kristallisation läßt sich auch mit bestimmten anderen Kolloiden im ionotropen Gelzustand und auch mit anderen Kristallen schwerlöslicher Salze wie Hydroxylapatite durchführen. Damit ist eine Methode gegeben, um allgemein Kristalle gerichtet einzulagern, und zugleich ein Weg aufgezeigt zur Synthese von Zweistoffsystemen, wie sie im Mine-

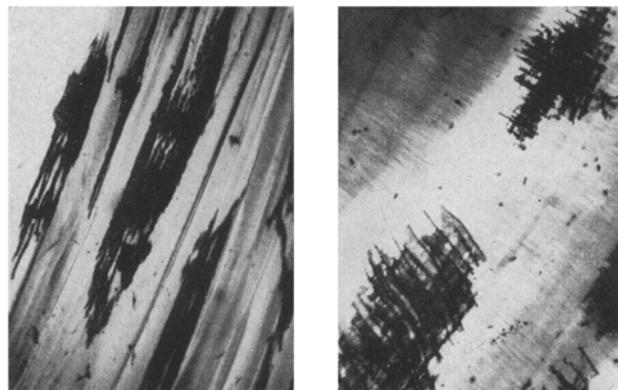


Fig. 1. Geordnete intermizellare Kristallisation von Bleioxalat im ionotropen Gel von Celluloseglykolat. (Polarisiertes Licht, Nicols +, 50fach.)

Fig. 2. Parallel und senkrecht zu den Fäden des ionotropen Gelgerüsts eingelagertes Bleioxalat. (Im polarisierten Licht, Nicols +, 100fach.)

ralreich und im Tier- und Pflanzenreich vorkommen. Die Kristallite wachsen bevorzugt parallel zu den elastischen Fäden im Gel, aber unter anderen Bedingungen kann man sie auch vertikal hierzu einlagern; schließlich lassen sie sich parallel und vertikal einordnen, wie am Beispiel der Fig. 2 gezeigt ist.

Eine periodische Abscheidung wie in LIESEGANG-Ringen liegt nicht vor, denn einmal sind LIESEGANG-Ringe optisch isotrop; dann ordnen sich bei der gerichteten, intermizellaren Kristallisation die Kristallite stets parallel oder vertikal zu den Fäden des Gelgerüsts, gleichgültig, ob das zweite Salz parallel oder vertikal zur Faserrichtung eindiffundiert; schließlich sind LIESEGANG-Ringe nicht reversibel. Die zum Teil am Dichroismus kenntlichen Anfärbungen von Gelen mit Jod oder mit Farbstoffen beruhen auf adsorptiver Bindung und Einlagerung, sie stehen also hiermit nur in losem Zusammenhang. Demnächst wird hierüber ausführlich berichtet.

Lehrfach für Kolloidchemie der Universität, Kiel.

HEINRICH THIELE und HEINZ KRÖNKE.

Eingegangen am 18. April 1955.

¹⁾ THIELE, H.: Naturwiss. 34, 123 (1947); 40, 366 (1953). — Kolloid-Z. 116, 1 (1950); 127, 134 (1952); 136, 80 (1954); 140, 76 (1955).

Eine neue Glycerinsynthese.

Nach G. DARZENS¹⁾ bildet sich 2-Nitro-propandiol-(1,3) in fast quantitativer Ausbeute, wenn man Formaldehyd und Nitromethan mit Natriummethylat in Methanol kondensiert. Wir fanden, daß die Reaktion ebenso gut verläuft, wenn man mit Natriumhydroxyd in Methanol arbeitet. E. SCHMIDT und R. WILKENDORF²⁾ haben Nitro-propandiol in wäßriger Oxalsäure mit Palladium zu 2-Amino-propandiol-(1,3) hydriert. Wir konnten die gleiche Hydrierung glatt mit Nickel-Magnesium-Mischformiatkontakten³⁾ in alkoholischer Lösung ohne Säurezusatz ausführen.

Die Behandlung des Amino-propandiols mit salpetriger Säure hat früher nur zu Acrolein geführt. Dagegen konnten

wir nun aus dem Hydrochlorid des 2-Amino-propandiol-diacetates-(1,3) mit Natriumnitrit Diacetyl-glycerin (Diacetin) in einer Ausbeute von bisher 40% erhalten. Amino-propandiol-diacetat wurde entweder aus dem Hydrochlorid des Amino-propandiols mit Essigsäureanhydrid oder aus dem Nitropropandiol-diacetat durch Hydrierung dargestellt. Das Diacetin haben wir durch Acetylbestimmung und durch Überführung in Triacetin charakterisiert.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Institut für Katalyseforschung, Rostock.

W. LANGENBECK und M. BOLLOW.

Eingegangen am 20. Mai 1955.

¹⁾ DARZENS, G.: C. R. Acad. Sci. Paris **225**, 942 (1947).

²⁾ SCHMIDT, E., u. R. WILKENDORF: Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 391 (1919).

³⁾ LANGENBECK, W., u. A. GILLER: Z. anorg. allg. Chem. **272**, 64 (1953).

Über die Zersetzung des Harnstoffes.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit und die Zersetzungsprodukte des Harnstoffes sind seit 100 Jahren ohne und mit Katalysatoren studiert worden. Die endgültigen Zersetzungsprodukte sind Ammoniak und Kohlensäure, aber die Zersetzung soll je nach den Bedingungen über Karbamate¹⁾, Cyanate oder direkt zu den Endprodukten²⁾ führen. Wir haben an Hand der Literaturangaben die Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der Standard-Bildungsarbeiten bzw. der Enthalpien und Entropien der Zersetzungsprodukte des Harnstoffes berechnet und festgestellt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffes nur über Cyanate von der Gleichgewichtslage abhängig sein kann. Die Geschwindigkeit der Harnstoffzersetzung ist durch die Leitfähigkeitsmessungen oder durch Bestimmen des Ammoniaks ermittelt worden. Beide Bestimmungen sind vom Standpunkt der Zersetzung des Harnstoffes unsicher. Aus diesem Grunde haben wir die Zersetzungsgeschwindigkeit des Harnstoffes ohne Katalysatoren bei 50 bis 90° C studiert, indem wir zu verschiedenen Zeiten den Gehalt an Harnstoff (mit Xanthidrol), teils auch Cyanat (spektralphotometrisch), Ammoniak und den p_H -Wert (mit Glaselektrode) der Lösung bestimmten. Es konnte folgendes festgestellt werden:

Unter Anwendung einer Anfangslösung von 0,2 Mol Harnstoff bei 90° C verzögerte ein Zusatz von 0,5 Mol/Liter Ammoniak die Reaktion erheblich; ein solcher von 0,034 Mol je Liter Kohlensäure beschleunigte sie etwas, und bei einem Zusatz von 0,25 Mol/Liter Ammoniumcarbonat war die Zersetzungsgeschwindigkeit so gut wie konstant. Ohne Zusätze steigt der p_H -Wert der Lösung schnell auf ~ 9 , bei welchem Wert er stehen bleibt. Dies läßt sich aus den Konzentrationen des entstandenen Ammoniumcarbonats im voraus berechnen. In den Versuchen mit Ammoniakzusatz sinkt der p_H -Wert mit der Zeit, obgleich der totale Ammoniakgehalt der Lösung zunimmt. Bei dem Kohlensäurezusatz steigt der p_H -Wert mit der fortlaufenden Zersetzung des Harnstoffes, wogegen bei dem Ammoniumcarbonatzusatz das p_H praktisch konstant bleibt. Dieses versteht sich, wenn man bedenkt, daß der p_H -Wert der konzentrierten Ammoniumcarbonatlösungen ungefähr den konstanten Wert 9 behält. In reinen Harnstofflösungen nimmt im Anfang die Cyanatkonzentration ungefähr bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zu, sie sinkt aber dann mit der Zeit wieder. Mit Ammoniakzusatz verläuft der Gehalt an Cyanat ganz ähnlich wie vorhin. Die angewendete Bestimmungsmethode des Cyanates versagt bei Ammoniumcarbonat- und Kohlensäurezusätzen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Ankara.

YRJÖ KAUKO und OKYAY ALPAUT.

Eingegangen am 11. Mai 1955.

¹⁾ MACK, E., u. D. S. VILLARS: J. Amer. Chem. Soc. **45**, 505 (1923).

²⁾ FAWSITT, C. E.: Z. physik. Chem. **41**, 601 (1902).

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Licht-Phosphorylierungsgeschwindigkeit.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der oxydativen Phosphorylierung hat sich die Cyanidmethode gut bewährt [LYNEN und KÖNIGSBERGER¹⁾]. Sie beruht darauf, daß durch m/10 Cyanid zwar die Phosphorylierung, nicht aber die Dephosphorylierung gehemmt wird. Der Anstieg des anorganischen Phosphats innerhalb der ersten 20 sec nach Cyanidzugabe ist demnach ein Maß für die Dephosphorylierungsgeschwindigkeit, die im stationären Zustand der Phosphorylierung gleich sein muß. Auf diese Weise konnte von ZÖLLNER²⁾

auch bei *Chlorella* die Phosphorylierungsgeschwindigkeit während des Glucoseumsatzes gemessen werden. In eigenen Versuchen³⁾ über den Glucoseinbau durch *Chlorella* konnte gezeigt werden, daß die mit der Photosynthese gekoppelten Phosphorylierungen gegen eine Reihe von Giften, darunter auch Cyanid, unempfindlich sind. Demnach mußte es möglich sein, durch geeignete Aufeinanderfolge von Licht—Dunkel-Wechsel und Cyanidgabe diese Licht-Phosphorylierung auch quantitativ zu messen. Im folgenden wird ein derartiger repräsentativer Versuch beschrieben. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

24 Std verarmte Chlorellen wurden in destilliertem Wasser suspendiert (etwa 3 mg Trockengewicht/ml), die Suspension in drei gleiche Teile aufgeteilt und zu den jeweils vermerkten Zeiten je 5 ml mit einer Pipette entnommen und sofort in Trichloressigsäure (Endkonzentration 6%) gegeben. Nach Abzentrifugieren erfolgte die Bestimmung des anorganischen Phosphats nach MARTLAND und ROBISON. Während der Versuche wurden die Suspensionen mit Luft geschüttelt. Die Belichtung betrug rund 10000 Lux. Kurve 1 zeigt den Anstieg des anorganischen Phosphats nach Zugabe von m/10 Cyanid

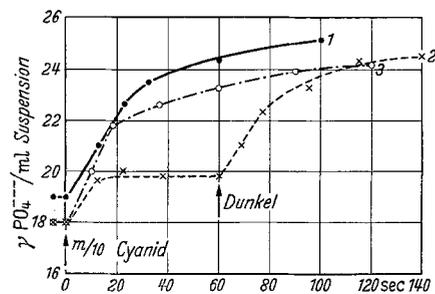


Fig. 1. Anorganisches Phosphat pro 5 ml Suspension in Abhängigkeit von der Zeit nach Zugabe von Cyanid. 1. +Glucose, Dunkel. 2. +Glucose, 10000 Lux Belichtung; nach 60 sec Dunkel. 3. +Glucose, 10000 Lux Belichtung. Cyanidzugabe und Verdunklung gleichzeitig zur Zeit 0. $t = 20^\circ \text{C}$, $p_H = 5,6$ (ungepuffert).

zu 30 min mit Glucose vorgefütterten Chlorellen im Dunkeln. In den ersten 20 sec ergibt sich ein linearer Anstieg, aus dem sich eine Phosphorylierungsgeschwindigkeit ($Q_P = \text{Mole PO}_4^{3-} \text{ je min/ml Suspension}$) von $0,205 \cdot 10^{-7}$ errechnet. Erfolgt aber neben der Glucosefütterung auch noch Belichtung (Kurve 2), so steigt das anorganische Phosphat nach Cyanidzugabe nur gering an und erreicht rasch ein konstantes Niveau. Wird dann nach 1 min verdunkelt, so erfolgt ein starker Anstieg, der nach 30 sec etwa zum gleichen Niveau führt, das von Kurve 1 erreicht wurde. Aus diesem 2. Anstieg errechnet sich wiederum ein Q_P von $0,198 \cdot 10^{-7}$. Gibt man nach Vorfütterung und Vorbelichtung das Cyanid gleichzeitig mit Verdunklung zu (Kurve 3), so erfolgt der Anstieg wiederum sofort, wobei sich ein Q_P von $0,267 \cdot 10^{-7}$ ergibt.

Die Versuche zeigen, daß im Licht eine cyanidunempfindliche Phosphorylierung abläuft, die auch nach Zugabe von Cyanid den Phosphatspiegel niedrig hält, so daß der typische Cyanideffekt erst nach Verdunklung voll auftreten kann. Die angeführten Q_P -Werte lassen darauf schließen, daß die Phosphorylierungsgeschwindigkeiten beim Glucoseumsatz und bei annähernd gesättigter Photosynthese etwa gleiche Werte erreichen. Eine Addition beider Geschwindigkeiten bei gleichzeitiger Belichtung und Glucoseumsatz kommt nicht zustande, da beide Prozesse um gemeinsame Zwischenglieder (anorganisches Phosphat, $\sim p_H$ -Akzeptoren) konkurrieren. In zahlreichen Versuchen ergaben sich immer ähnliche Zahlenverhältnisse wie in dem hier angeführten Beispiel.

Mit Hilfe der hier beschriebenen Methode wird es in Zukunft möglich sein, die Abhängigkeit der Lichtphosphorylierung von verschiedenen Photosynthesebedingungen eingehender zu studieren. Versuche in dieser Richtung sind am hiesigen Institut im Gange. Die Ergebnisse sollen demnächst an anderer Stelle ausführlicher dargestellt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Botanisches Institut der Universität, München.

O. KANDLER.

Eingegangen am 16. Mai 1955.

¹⁾ LYNEN, F., u. R. KÖNIGSBERGER: Liebigs Ann. Chem. **573**, 60 (1951).

²⁾ ZÖLLNER, N.: Hoppe-Seylers Z. **291**, 157 (1952).

³⁾ KANDLER, O.: Z. Naturforsch. **10b**, 38 (1955).