

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colorimetrie-Tagung.

31. März und 1. April 1944 in Berlin.

Während die 1. Colorimetrie-Tagung in Frankfurt a. M. am 23. und 24. Oktober 1942 nur die Fachleute auf diesem Gebiet zu einer gemeinschaftlichen Aussprache zusammenführte, wurden auf der 2. Tagung am 19. und 20. Februar 1943 in Frankfurt a. M. die damals erzielten Ergebnisse einem breiteren Kreis vorgelegt. Beide Tagungen wurden von der Dechema in engster Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe für analytische Chemie des VDCh durchgeführt¹⁾, die 3. Tagung am 31. März und 1. April fand 1944 als örtliche Veranstaltung des VDCh-Bezirksverbandes Gau Berlin und Mark Brandenburg statt.

Im Zuge dieser Tagungen wurde von der Dechema-Forschungs- und Beratungsstelle für physikalisch-chemische Betriebskontrolle und Laboratoriumstechnik (FBBK) die **Dechema-Arbeitsgemeinschaft Colorimetrie** gegründet mit dem ausdrücklichen Ziel, den Zeit und Arbeitsaufwand einsparenden colorimetrischen und photometrischen Methoden der analytischen Chemie, vor allem im Rahmen der Kriegsproduktion, mehr Geltung und Anwendungsmöglichkeit zu verschaffen. Der Schwerpunkt liegt auf der gründlichen Durcharbeitung der anfallenden Probleme, der Verteilung der Aufgaben an geeignete Forscher oder Forschungsstätten und dann natürlich auch der kurzfristigen Verbreitung der Ergebnisse. Vor allem werden die Arbeiten, die noch nicht als ganz abgeschlossen und veröffentlichtsreif gelten, bereits in diesem Stadium im engeren Kreise interessierter Fachgenossen verbreitet, um die Ergebnisse zur Diskussion zu stellen, bevor sich der Forscher auf bestimmte Vorstellungen festgelegt hat.

Die ersten Arbeits-Ergebnisse dieser gemeinschaftlichen Tätigkeit liegen nun vor. Es handelt sich um rd. 30 Arbeiten und Stellungnahmen²⁾, die teils unmittelbar auf Anregung der Arbeitsgemeinschaft unternommen wurden, teils sich aus eigener Initiative der beteiligten Forscher und Forschungsstätten entwickelten und gut in den Rahmen und die Aufgaben der Arbeitsgemeinschaft Colorimetrie passen. Erfreulicherweise wurden auch ganz neue Fragen an die Arbeitsgemeinschaft herangetragen, durch die sich der zuerst stark auf die Metallanalyse zugeschnittene Aufgabenkreis erweiterte, u. zw. sowohl nach der Seite der Analyse *organischer* Verbindungen als auch der *medizinischen* Analyse. Ein besonders nützlicher Gedanken-austausch hat sich aus photometrischen Betriebsverfahren für die *Genauigkeitsdiskussion* ergeben. Dabei fanden sowohl die Hersteller der Meßgeräte neue Gesichtspunkte für weniger beachtete Fehlerquellen, als auch die Chemiker neue Wege zur Ausgestaltung der Meßverfahren und Kritik ihrer Genauigkeitsbedingungen.

Als letzte Aufgaben im Rahmen dieser Arbeitsgemeinschaft hat es die FBBK der Dechema weiterhin unternommen, einzelne Probleme, die nicht an anderer Stelle schon mit Erfolg bearbeitet werden — denn es soll ja Doppelarbeit vermieden werden —, selbst in ihren Laboratorien in Angriff zu nehmen. So wurden zwei der in der Tabelle zusammengestellten Arbeiten im Laboratorium der FBBK der Dechema durchgeführt.

Ferner wurde die Einarbeitung von Hilfskräften in die colorimetrischen und photometrischen Arbeitsmethoden durchgeführt und über die Auswahl von Geräten für bestimmte analytische Zwecke Auskunft gegeben. Daneben werden an Hand einer ständig wachsenden Kartei *Schriftumsnachweise* vermittelt und mündliche und schriftliche Beratungen erteilt. *Richtlinien* zur Durchführung einzelner Analysenverfahren werden ausgearbeitet, und endlich ist vorgesehen, von Zeit zu Zeit in *Arbeitstagungen* durch eine gemeinsame Aussprache über aktuelle Fragen das Gebiet der analytischen Colorimetrie und Photometrie weiter zu pflegen.

Die 3. Colorimetrie-Tagung brachte folgende Vorträge³⁾:

Prof. Dr. P. Wulff, Dechema, Frankfurt a. M.: *Überblick über colorimetrisch-photometrische Meßgeräte und ihren Einsatz*⁴⁾.

Dr. habil. Kiese, Berlin: *Photocolorimetrische Bestimmungen in der Pharmakologie*.

In diesem Vortrag wurde zunächst auf die Wichtigkeit der Verbesserung der Meßgeräte für medizinische Analysen mit dem Erfolg einer zuverlässigeren Bestimmung einzelner Bestandteile der Untersuchungslösungen (U-Lösungen) eingegangen und dies am Beispiel des von Havemann konstruierten lichtelektrischen Photometers insbes. für die Eisen-Bestimmung in Blutserum mittels des o-Phenanthrolin-Komplexes bei Fällen von Anämie erläutert. Auch die Bestimmung des Blutfarbstoffes durch die Hämoglobincyanid-Reaktion ist durch die lichtelektrische Meßmethodik verbessert worden. Besondere Schwierigkeiten, die durch Trübungen verursacht sind, ließen sich mit Rotfiltern bei der Bestimmung der Verdoglobine überwinden⁵⁾.

Die Fluoreszenzmessung kann sehr nützlich sein für die Ermittlung des Gehaltes physiologisch wirksamer Stoffe.

¹⁾ Die Ergebnisse dieser beiden Tagungen sind niedergelegt im Beiheft zur Zeitschrift des VDCh Nr. 48, Verlag Chemie 1944.

²⁾ Vgl. die Tabelle. Die Namen der Autoren sowie die Unterlagen der Ergebnisse sind durch die FBBK der Dechema zu beziehen.

³⁾ Unter Leitung von Prof. Dr. F. Tödt, Berlin, und Prof. Dr. P. Wulff, Frankfurt a. M.

⁴⁾ Vgl. l. c. Note 1, S. 31. ⁵⁾ Vgl. l. c. Note 1, S. 29.

Schließlich wurde ausführlich auf die neue jeden Fachgenossen aufs stärkste interessierende lichtelektrische Jod-Titration unter Benutzung des langwelligen UV und Vermeidung des Stärke-Zusatzes hingewiesen⁶⁾.

Dr. H. Riehm, Bromberg: *Die Bedeutung der photoelektrischen und flammenphotometrischen Methoden in der landwirtschaftlichen Chemie unter besonderer Berücksichtigung des Phosphorsäure- und Kalium-Bedarfs der Ackerböden*.

Die Aufgabe, eine große Zahl von Bodenproben schnell zu untersuchen, ist ohne die lichtelektrische Photometrie gar nicht durchzuführen. So vermittelte der Vortrag einen schönen Überblick über den neuesten Stand der Meßmethodik und die dabei auftretenden Probleme. Für die Phosphorsäure-Bestimmung mit der Molybdat-Reaktion ist ein besonders einfaches Becherglascolorimeter in Verbindung mit einer einfachen Apparatur und dem bekannten Multiflexgalvanometer entwickelt worden, an dem die % Phosphorsäure sofort abzulesen sind. Die Flammenphotometrie ermöglicht eine sehr schnelle Kalium-Bestimmung neuerdings auch ohne Abtrennung des Calciums durch die Wahl einer weniger heißen Flamme, in der die Ca-Linien schwächer angeregt werden. Durch Vorführung der gemeinsam mit B. Lange entwickelten Geräte wurde die Methodik eindrucksvoll erläutert.

Doz. Dr. H. Witzmann, K. W. I. für phys. Chemie, Berlin-Dahlem: *Grundlagen der nephelometrischen Analyse disperser Systeme*.

Die Streustrahlung von Kolloidlösungen kann für analytische Bestimmungen nur benutzt werden, wenn die Gewichtskonzentration des zu bestimmenden feinverteilten Stoffes eindeutig mit der Streulichtintensität verknüpft ist und nicht zusätzlich durch Uneinheitlichkeit der Teilchengröße und Teilchenform oder das Absorptionsvermögen beeinflußt wird. Dann gilt bei Einstellung auf gleiche Intensitäten im Nephelometer $c_1 = c_2 d_2/d_1$ formal wie bei Anwendbarkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes. Diese Bedingung ist nur für das mitteldisperse Gebiet der Teilchengröße von etwa 200—700 μ bei ausreichender Verdünnung erfüllt, wobei die Absorption unter 40% bleibt. In diesem Fall können bei geradlinigen Eichkurven Konzentrationsbestimmungen mit einer Fehlergrenze von 5—10% durchgeführt werden. Man hat es durch Aufnahme von Eichkurven in der Hand, sich von dem Vorliegen dieser Bedingungen zu überzeugen.

B. Mader, Berlin: *Vergleichsphotometrische Meßmethoden am Pulfrich-Photometer*.

Die photometrische Konzentrationsbestimmung besonders bei höheren Konzentrationen ist beim Pulfrich-Photometer zwecks Erzielung ausreichender Genauigkeit mit Vergleichsstandards vorzunehmen. Dazu können Lösungen ähnlicher Konzentration⁷⁾ oder Grauscheiben verwendet werden. Die physiologischen Verhältnisse des Auges ergeben Minima der Fehlergrenzen bei bestimmten Extinktionen, die mit der Theorie recht gut übereinstimmen. Diese Ergebnisse liefern die für die Praktiker sehr wichtigen Richtlinien, aus denen er entnehmen kann, unter welchen Bedingungen mit dem Pulfrich-Photometer und anderen Vergleichsphotometern (Duboscq mit zusätzlichen Grauscheiben) optimale Genauigkeit erzielt werden kann.

Anschließend an die Vorträge wurden folgende wichtigen und neuerdings überarbeiteten **Reaktionen** praktisch vorgeführt bzw. eingehend durchgesprochen, wobei sich die Klarstellung verschiedener schwieriger Fragen ergab:

Ni-Bestimmung mit Diacetylldioxim und Oxydationsmitteln.

Mg-Bestimmung mit Titangelb und Tylose als Schutzkolloid.

W-Bestimmung mit Rhodanid.

Zn-Bestimmung mit Dithizon nach Extraktion des überschüssigen Dithizons und als Mischfarbencolorimetrie.

Al-Bestimmung mit Eriochromcyanin⁸⁾.

SO₄-Bestimmung durch Trübungsmessung.

Schließlich bot sich Gelegenheit, die **Photometer** der Hersteller:

Bergmann & Altmann, Berlin

W. Kauhausen, Berlin-Dahlem

Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf

F. Schmidt & Haensch, Berlin

Carl Zeiss, Jena

in ihrem neuesten Entwicklungsstand zu sehen und mit ihnen Messungen durchzuführen.

Bisher eingegangene Arbeiten, Mitteilungen und Stellungnahmen im Rahmen der Dechema-Arbeitsgemeinschaft Colorimetrie:

1. Die Bestimmung von Nickel in legierten Stählen.

2. Arbeitsvorschrift PV 240 von Carl Zeiss zur Nickel-Bestimmung.

3. Bestimmung von Wolfram in Eisen-Legierungen.

4. Bestimmung von Wolfram in Eisen-Legierungen.

5. Bestimmung von Zink in Aluminium-Umschmelzlegierungen.

6. Ergänzende Bemerkungen zu der Zink-Bestimmung.

7. Über die Zink-Bestimmung mit Dithizon.

8. Colorimetrisches Verfahren zur Schwefel-Bestimmung in Stahl.

9. Colorimetrische Bestimmung des Eisen-Gehaltes von Nickel.

10. Colorimetrische Bestimmung des Mangan-Gehaltes von Nickel.

11. Stellungnahme zur Umfrage 9 (Mg-Bestimmung).

12. Überprüfung der Fehlerquellen des photometrischen Bestimmungsverfahrens für Magnesium.

⁶⁾ Vgl. l. c. Note 1, S. 55.

⁷⁾ B. Mader, Chem. Technik 16, 165 [1943]

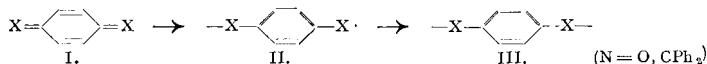
⁸⁾ Vgl. O. Werner, l. c. Note 1, S. 113; sowie F. Richter (noch nicht erschienen).

13. Eine neue photometrische Methode zur Phosphorsäure-Bestimmung.
 14. Colorimetrische Stickstoff-Bestimmung in Stahl.
 15. Chemisch-photometrische Bestimmung von Wolfram in Stahl.
 16. Die photometrische Bestimmung von Magnesium bei gleichzeitiger Bestimmung des Calciums.
 17. Stellungnahme zu den Umfragen 1 und 2 (Ni- und W-Bestimmung).
 18. Photometrische Fluor-Bestimmung.
 19. Photometrische Kupfer-Schnellbestimmung mit Sulfid.
 20. Photometrische Phthalsäure-Bestimmung.
 21. Photometrische Azid-Bestimmung.
 22. Photometrisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Tonerde und Eisenoxyd.
 23. Photometrische Aluminium-Bestimmung mit Eriochromcyanin.
 24. Visuelle Photometrie in der analytischen Konzentrationsbestimmung (Genauigkeitsdiskussion).
 25. Schnelle photometrische Phosphor-Bestimmung.
 26. Arbeitsvorschrift zur photometrischen Vanadin-Bestimmung.
 27. Arbeitsvorschrift zur photometrischen Mangan-Bestimmung in Ferromangan.
 28. Arbeitsvorschrift zur photometrischen Titan-Bestimmung in Ferro-Titan.
 29. Die Schnellanalyse in der Graugießerei.
 30. Eine neuartige photometrische Methode zur Bestimmung des Molybdäns in Stahl.
 31. Vorschrift für die photometrische Stickstoff-Bestimmung im Stahl.
 32. Vorschrift für die photometrische Nickel-Bestimmung im Stahl.

**Chemisches Institut der Universität Frankfurt a. M.
Colloquium am 21. Januar 1944.**

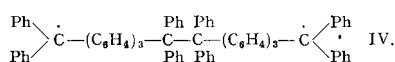
Dr.-Ing. habil. **F. Seel**, München: *Zur Theorie des chinoiden Zustandes. Die Frage der Existenz von chinoiden Biradikalen.*

Eine große Anzahl von Reaktionen der Chinone (I) — z. B. die Reduktion zu Hydrochinonen, bei den chinoiden Kohlenwasserstoffen Peroxyd-Bildung und Polymerisation — beruht darauf, daß sie durch Bindungsbeteiligung des Carbonylsauerstoff-Atoms bzw. Methylenkohlenstoff-Atoms der Methide über eine radikalische Primärstufe (II) letzten Endes in den benzoiden Zustand (III) übergehen.



Da der Energiegewinn bei der Bildung der entsprechenden Einfachbindungen als nahezu unveränderlich betrachtet werden kann, darf man annehmen, daß für die Unterschiede im Verhalten verschiedener Chinone in bezug auf die genannten Reaktionen die Unterschiede des andererseits zur Änderung der Konfiguration der Elektronen aufzufwendenden Arbeitsbetrages maßgebend sind. Dieser Energieaufwand wurde im Falle der Systeme o,p,m-Benzochinon,⁹⁾ pp', mm'-Dipheno-, pp'-Stilben-, pp"-Terphenoo-chinon-dimethid sowie deren Tetraphenyl-Derivate¹⁰⁾ nach dem von Hund-Mulliken-Hückel entwickelten quantentheoretischen Näherungsverfahren berechnet.

Es ergibt sich für *p*-chinoide Systeme eine zunehmende Leichtigkeit des Überganges in den benzoiden Zustand bei Verlängerung des Systems durch 6-Ringe. Die steigende Tendenz zur Peroxyd-Bildung in der Reihe Tetraphenyl-*p*-xylylen, *pp'*-Bis-trityl, Vinylen-homologes¹¹⁾ bestätigt dieses Ergebnis. Während bei den bisher genannten Kohlenwasserstoffen die Entkopplungsenergie für eine Assotiation noch zu hoch ist, vermag das Terphenochinonhomologe als Folge ihrer weiteren Erniedrigung zu dimerisieren (IV) und polymerisieren.



Der Paramagnetismus⁴⁾ der Terpheno- und Quaterphenochinon-tetraaryl-dimethide beruht bei mittleren Temperaturen auf der Bildung Dimerer und Polymerer mit zwei freien Radikalstellen. Für die monomeren Molekülen ergibt die Quantentheorie einen Singulett-Grundzustand sowie eine besonders geringe Anregungsenergie in einen Tripletzustand. Das über das Curie-Gesetz hinausgehende Anwachsen des Paramagnetismus beim Terpheno-quinon-tetraphenyl-dimethid¹²⁾ weist damit auf die Existenz des Monomeren im Gebiet höherer Temperaturen. — Die Theorie ermöglicht ferner eine befriedigende Deutung der Auswirkungen einer erzwungenen Verdrehung des Diphenyl-Systems beim pp'-Bis-trityl-o,o'-Dichlor-Derivat¹³⁾, echte atrope Biradikale¹⁴⁾.

Endphenylische p-Chinonmethide sind kein echten Biradikale, sondern nur Biradikaloxide. Ihr birydkaliches Verhalten ist nicht die Folge eines Gleichgewichtes der chinoiden mit einer biradikalischen Form (Valenztautomerie) oder der leichten Anregbarkeit einer solchen bei der Einzelmolek el, sondern allein eine Frage der Größe der Entkopplungsenergie von Teilen der π -Elektronensysteme. Weder Peroxyd-Bildung noch Assoziationsfähigkeit sind ein Kriterium für die Radikalnatur einer Verbindung.

Die Nicht-Existenz von m-Chinonen beruht auf der besonders großen Tendenz, in den benzoiden Zustand überzugehen. mm'-Bistrityl ist nur als Dimeres bzw. Polymeres beständig. — Endlich ließ sich verständlich machen, daß lineare endphenylisierte Polyenketten kein biradikaloides Verhalten (Peroxyd-Bildung, Polymerisation, Paramagnetismus) zeigen¹⁵.

Eine ausführliche Darstellung und Auswertung der berichteten Ergebnisse bleibt vorbehalten.

Göttinger Chemische Gesellschaft. Sitzung am 29. Januar 1944.

Zu Beginn der Sitzung widmete der Vorsitzende, Prof. G o u b e a u , dem am 13. November 1943 verstorbenen langjährigen Mitglied, Prof. Dr. W. Biltz Hannover, herzliche Worte des Gedankens.

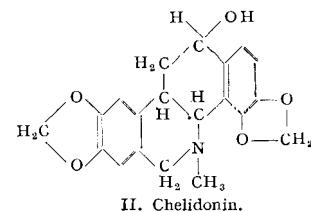
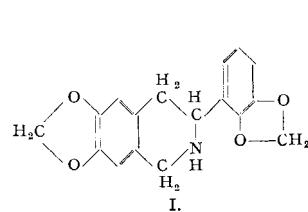
Prof. Dr. H. Lettre, Göttingen: Beziehungen zwischen Konstitution und cancerogener Wirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Die Unsymmetrie der Molekülen aromatischer Kohlenwasserstoffe in bezug auf die durch einen Ringmittelpunkt gedachte Symmetrielinie¹⁶) erscheint als eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für eine cancerogene Wirkung. Als Beispiele seien 1,2-Benz-pyren und 3,4-Benz-pyren, 1,2,3,4-Dibenz-anthracen und 1,2,5,6-Dibenz-anthracen einander gegenübergestellt^{17).}

Vom Vortr. wird die Hypothese erörtert, daß die cancerogenen Kohlenwasserstoffe nicht als Zellgifte wirken, sondern als „Ferment-Surrogate“ im Oxydationsvorgang in der Zelle normale Fermente überflüssig machen, deren Einbau in die Zelle damit aufhört. Als Folgeerscheinung ergibt sich eine Zelle, die nach einer Zerstörung der „Ferment-Surrogate“ das veränderte Ferment-System der Krebszelle besitzt. Krebsregende Kohlenwasserstoffe müßten Dihydro-Derivate bilden, deren Redoxpotential zwischen dem der Codehydrase und des Sauerstoffs liegt. Feststellungen von *E. Clar*¹⁸⁾ über die Redoxpotentiale von p- und o-Chinonen werden analog für p- und o-Dihydro-Derivate formuliert. Die obige Voraussetzung kann nur für o-Dihydro-Derivate zutreffen, von denen diejenigen unsymmetrischer Kohlenwasserstoffe vielleicht nicht nur die thermodynamische, sondern auch biologische Reaktionsmöglichkeit haben.

Prof. Dr. H. Lettré, Göttingen: Zur Wirkung synthetischer und natürlicher Basen auf die Zellteilung.

In früheren Untersuchungen¹⁹⁾ wurde der Zusammenhang zwischen der zellteilungshemmenden Wirkung und der Konstitution des Colchicins untersucht. Hierbei fand sich unter den Colchicin-Derivaten und ihnen nahestehenden synthetischen Produkten eine solche Zahl von Mitosegiften, daß von dem Forschungsgebiet fernstehender Seite²⁰⁾ sogar der Effekt als unspezifisch hinzustellen versucht wurde. In dem Vortrag wird über die Prüfung von nahezu 100 synthetischen und natürlich vorkommenden Aminen berichtet, unter denen sich 60 nach allgemeinen Gesichtspunkten und nach ihrer Zugänglichkeit ausgesuchte Alkaloide befinden. Amine mit stärkerer Basizität zeigen die Erscheinung der Zellvaluolisierung, eine Wirkung auf das Zellplasma, die die Zellteilung nicht beeinflußt. Schwache Basen zeigen diese Wirkung nicht. Unter den geprüften Alkaloiden fanden sich als Kernteilungsgifte nur das Narcotin und Alkaloide aus dem Schöllkraut (*Chelidonium majus*). Vom Narcotin ausgehend wurde unter ihm nahestehenden Stoffen bisher kein weiteres Mitosegift gefunden. Die Feststellung der Wirksamkeit des Chelidonins aus dem Schöllkraut ergab sich aus der schon früher festgestellten Wirksamkeit von 3-Phenyl-tetrahydro-isochinolinen (I)²¹⁾. Das Chelidolon (II) besitzt eine tetracyclische Molkele, in die die Gruppierung des 3-Phenyl-tetrahydro-isochinolin eingebaut ist, und in dem damit auch die früher als notwendig erkannte Gruppierung des α, β -Diphenyl-äthylamins enthalten ist. Von den Begleitalkaloiden des Chelidonins erwiesen sich Homochelidolon und Methoxychelidolon als wirksam, während Sanguinarin und Chelerythrin keine Mitosegiftwirkung zeigten. Das Schöllkraut wird auch als Warzenkraut bezeichnet und sein gelber Saft zum Vertreiben von Warzen verwendet. Nach den Befunden der Wirkung von Colchicin-Derivaten auf äußere Tumoren²²⁾ läßt sich dieser Effekt auf die Mitosegiftwirkung der Schöllkraut-Alkalioide zurückführen. Nach einem dem Vortr. zugegangenen Mitteilung soll das Schöllkraut in Rußland und Lettland in Form von Tee als Volksmittel auch gegen innere Tumoren verwendet werden.



Die strenge Spezifität der Erscheinung der Mitosegiftwirkung wird durch diese Untersuchungen erneut bewiesen. Die Konsequenz der therapeutischen Behandlung äußerer Tumoren mit Mitosegiften, die auch auf die Krebszelle einwirken, ist durch die klinischen Untersuchungen von *Brodersen*¹⁾ bestätigt worden. Durch *H. Cramer* u. *H. Brodersen* sind die klinischen Arbeiten inzwischen fortgesetzt worden und haben an den für diese Behandlung geeigneten Tumoren weiterhin gleichartige Ergebnisse geliefert.

¹⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 57 [1944].

¹⁷⁾ Weitere Beispiele in einer in Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. im Druck befindlichen Arbeit.

¹⁸⁾ Diese Ztschr. 56, 293 [1943].

¹⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 55, 80, 265 [1942]; 56, 193 [1943].

²⁰ Naturwiss. 31, 173 [1943].

²¹⁾ Pharmaz. Ind. **9**, 127 [1942].

²²⁾ Strahlentherap. **73**, 196 [1943].

Doz. Dr. O. Westphal, Göttingen: *Über die Blutgruppen-substanz A. (Unter Mitarbeit von E. Reiche.)*

Dr. E. Wicke, Göttingen: *Zusammenhang zwischen Oberflächenchemie und Katalyse am Beispiel der Wasserabspaltung aus Isopropylalkohol an Bauxit.*

Der Gedanke, die Aktivierungsenergie einer Gasreaktion durch Bildung von Oberflächenverbindungen mit dem Katalysator herabzusetzen, wird dahingehend ausgebaut, daß diese Oberflächenaggregate in ihren energetischen Eigenschaften (Adsorptionswärme, Aktivierungsschwelle der Adsorption) und in ihrer sterischen Anordnung ein ganzes Spektrum verschiedener Zustände ausfüllen. Die reaktionsgünstigen Zonen dieser Spektren stellen die reaktionsaktiven Oberflächenaggregate dar. Mit Hilfe eines besonders konstruierten Adsorptionskalimeters adiabatischer Arbeitsweise sowie durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeiten wird die für den oben genannten Zerfallreaktionsgünstige Zone aus der gesamten Häufigkeitsverteilung der Energiewerte herausgeschält. Es ergibt sich, daß diese Zone in einem mittleren Übergangsgebiet der Absorptionswärmen und der Aktivierungsschwellen der Adsorption liegt. — Zerfallsversuche mit verschiedener Vorbehandlung der Katalysatoroberfläche lassen auf die reaktionsgünstige sterische Anordnung schließen, die dadurch charakterisiert ist, daß bereits in den Oberflächenaggregaten die geometrische Lage der Reaktionsprodukte weitgehend vorgebildet ist (Franck-Condon-Prinzip in der Reaktionskinetik).

Deutsche Gesellschaft für Holzforschung. Sitzung vom 20.—21. Januar 1944 in Wien.

Dr. W. Lautsch: *Studien über Ligninsulfosäure und über Ionen-austauscher auf Lignin-Basis.*

Vortr. berichtet über die Untersuchung des Lignin-Anteils von Fichtenholzsulfitablaugen, welcher durch fraktionierte Fällung mit Benzacridin in 9 Fraktionen zerlegt wurde. Dabei werden zunächst die schwefel-armen, am Schluß die schwefel-reichen Fraktionen ausgefällt. So kommt zu Beginn auf etwa 20 Kohlenstoff-Atome oder 2 Einheiten des Lignins, am Schluß auf 10 Kohlenstoff-Atome oder auf jede Einheit 1 Sulfo-Gruppe. Entsprechend ist das Verhältnis S : OCH₃ in den ersten Fraktionen 1 : 2, in den letzten 1 : 1. Aus dem Verhältnis S : C muß auf eine gleichmäßige Methoxyl- und Kohlenstoff-Verteilung im Fichten-Lignin geschlossen werden. Es ist bemerkenswert, daß zur Löslichmachung des Lignins mindestens 1 Sulfo-Gruppe auf 2 Einheiten erforderlich ist.

Die Kohlenstoff-Werte für die schwefel-frei gedachten Lignin-Fraktionen sind abhängig von der Art der Eliminierung des Schwefels. Diese kann als SO₃H₂ sowie als SO₂ erfolgen. Sie ist abhängig von der Reaktionsweise der schwefeligen Säure mit dem Lignin. Der Wirklichkeit kommt man durch hälftige Eliminierung als SO₃H₂ und SO₂ am nächsten. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich Mittelwerte von 65—66% für die gesamte schwefel-frei gedachte Lignin.

Methoxyl-Bilanzen zeigen an, daß etwa 1/10 des im Holz enthaltenen Methoxyls nicht fällbar ist und wahrscheinlich nicht der Lignin-Gruppe angehört. Ligninkohlenhydrat-Verbindungen wurden in keiner der untersuchten Sulfitablaugen angetroffen.

Als Fällungsmittel für technische Zwecke werden hochsiedende, basische Fraktionen des Steinkohlenteers vorgeschlagen, von welchen die über 400° siedenden den Lignin-Anteil quantitativ fällen. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Fraktionen von ligninsulfosäurem Ammonium wurden mit Nitrobenzol-Alkali oxydiert. Die aus den einzelnen Fraktionen erhältliche Vanillin-Ausbeute²³⁾ steigt mit dem Schwefel-Gehalt an. So ergibt der schwefel-arme Anteil 14—16%, der schwefel-reiche bis zu 27% Vanillin, bezogen auf zugrunde liegendes Lignin. Die aus dem Gemisch der Sulfosäure erhältliche Vanillin-Ausbeute (17%) ist demnach ein Durchschnittswert, der dadurch zustande kommt, daß der schwefel-arme, mengenmäßig aber überwiegende Anteil des Sulfosäure-Gemisches wenig Vanillin, der schwefel-reiche, mengenmäßig geringfügige Anteil viel Vanillin liefert.

Vortr. berichtet weiter über die durch abgestufte, schonende Einwirkung von Sulfit (70°) aus Fichtenholz ausgelösten Lignin-Anteile; das in 8 Fraktionen angefallene Lignin (25% des Holzes) ist durch seinen verschieden hohen Schwefel-Gehalt unterschieden (6,5—15,3 bzw. 18,5%). Die Auslösung des Lignins beginnt, wenn auf 2 Einheiten 1 Sulfo-Gruppe kommt. Bis zu einem Sulfonierungsgrad von 2 Sulfo-Gruppen auf 3 Einheiten sind 85% des Lignins ausgelöst, während der Rest zu seiner Löslichmachung bis zu 5 Sulfosäure-Gruppen auf 4 Einheiten beansprucht. Die ausschließliche Eliminierung des Schwefels als SO₃H₂ oder SO₂ wird nicht der wirklichen Reaktionsweise der schwefeligen Säure mit dem Lignin gerecht. Die Eliminierung muß für den Hauptteil des Lignins (85%) etwa hälftig als SO₃H₂ und SO₂ erfolgen, für den Rest vorwiegend zu etwa drei Viertel des eingetretenen Schwefels als SO₂. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich zwischen 65 und 67% schwankende Kohlenstoff-Werte, in den Grenzen 5,7—6,3% und 15—15,3% liegende Wasserstoff- und Methoxyl-Werte. Aus dem OCH₃ : C-Verhältnis muß auf eine gleichmäßige Methoxyl- und Kohlenstoff-Verteilung

über das gesamte Lignin geschlossen werden. Der Gesamthydroxyl-Gehalt nimmt mit steigendem Schwefel-Gehalt ab, während der Phenol-Gruppengehalt im wesentlichen unverändert bleibt. Es werden dann Formulierungen über die Reaktionsmöglichkeiten der schwefeligen Säure mit dem Lignin aufgestellt und es wird erörtert, welche davon in Betracht kommen und in welchem Umfange diese am Gesamtorgang beteiligt sind. Aus dem Ergebnis der potentiometrischen Titrationen der freien Ligninsulfosäure sowie aus dem S : K-Verhältnis wird auf das Vorkommen von Carbonyl-Gruppen geschlossen, u. zw. trifft auf Äquivalentgewichte von 2000—5000 1 Carboxyl-Gruppe.

Ligninsulfosäure-Kohlenhydrat-Verbindungen sind in den unter so milden Bedingungen gewonnenen Ligninsulfosäure-Fraktionen nicht enthalten und die äußerst schonende Gewinnung des Lignins ist ein neuer Beweis dafür, daß das Lignin mit mehr als 60% im Holze vorgebildet ist.

Es wird dann weiter über Versuche berichtet, für die Ligninsulfosäure ein geeignetes selektiv wirkendes Adsorbens zu finden, um die Ligninsulfosäure aus den Sulfitablaugen nicht nur in reiner Form zu gewinnen, sondern sie auch gleichzeitig anzureichern. Das Problem konnte durch Herstellung von Anionenaustauschern auf Lignin-Basis gelöst werden. Es wird dann kurz auf die Gewinnung und Anwendungsmöglichkeit von ionenaustauschenden Kunstharzen eingegangen, und schließlich werden die Vorschläge zur Verwendung von Ligninsulfosäure als Ausgangsstoff zur Gewinnung von Kationenaustauschern besprochen. Nach Patenten der Norsk Hydro wird die Ligninsulfosäure durch thermische Polymerisation, nach Vorschlägen der I. G. z. B. durch Kondensation mit Phenolalkoholen in wasserunlöslichen Zustand übergeführt. Die Ligninsulfosäure dürfte trotz der geringeren Wirksamkeit ihrer Kondensationsprodukte — wenn als Vergleich Kunstharze aus Phenolsulfosäuren herangezogen werden — die billigste und volkswirtschaftlich bedeutendste Quelle zur Gewinnung von Kationenaustauschern sein.

Vorschläge zur Gewinnung von Anionenaustauschern wurden bislang nicht gemacht. Vortr. berichtet über die Gewinnung und Anwendungsmöglichkeiten von Kondensationsprodukten, die aus verschiedensten lignin-haltigen Ausgangsstoffen (Rückstände der Holzverzuckerung, Alkalilignine in Gestalt der Natron- und Sulfatzellstoffablaugen) durch Kondensation mit Polyaminen und -iminen mit Hilfe von vernetzenden Mitteln gewonnen werden. Als basische Komponente hat sich besonders das Polyäthylenimin als zweckmäßig erwiesen, als Vernetzungsmittel das chlorierte Diäthanomethylamin.

Die so gewonnenen Anionenaustauscher zeichnen sich durch hohes Aufnahmevermögen für Mineralsäuren und organische Säuren aus (1/2—1 Mol Säure je 100 g Austauschertrockengewicht), ferner durch gutes Neutralsalzspaltungsvermögen sowie durch unbegrenzte Stabilität gegenüber starken Säuren und Laugen. Durch bestimmte Kondensationsbedingungen bei der Herstellung kann diesen Präparaten ein spezifisches Bindungsvermögen für hochpolymere Säuren, insbes. für Ligninsulfosäure verliehen werden. Die Voraussetzung zur Adsorption der Ligninsulfosäure besteht nicht in einer besonderen Stickstoff-Dichte im Austauscher, sondern in den Dimensionen der inneren Hohlräume, die groß genug sein müssen, um den mehrere 10er Å dicken Molekulknäueln der Ligninsulfosäure Platz zur Aufnahme zu bieten. Das Aufnahmevermögen für Ligninsulfosäure beträgt bis zu der 1½fachen Menge des Austauschertrockengewichts. Die Adsorption erfolgt selektiv, Zucker werden nicht aufgenommen.

Prof. Dr.-Ing. G. Jayme, T. H. Darmstadt: *Wege zur Gewinnung und Verwertung der Hemicellulosen des Holzes.*

Die Verwertung der Hemicellulosen des Holzes ist deshalb so wichtig, weil sie einen beträchtlichen Teil der Holzsubstanz ausmachen, z. B. bei Fichte 23,3%, bei Buche 32,5%. Auf die Konstitution der Hemicellulosen, ihren Sitz in der Faserwand, die Unterscheidung von Hemicellulosen und Polyosen wird kurz eingegangen.

Zur Verwertung der Hemicellulosen des Holzes stehen verschiedene Wege offen, von denen nur wenige schon beschritten werden, z. B. die Alkohol-Gewinnung aus Sulfitablaugen. Als eine Gewinnung von Hemicellulosen in fester Form kann die Erzeugung von Papierzellstoffen in einer höheren als der bisher üblichen Ausbeute angeschen werden. Bei einem bestimmten Hemicellulose-Gehalt der Zellstoffe stellt sich ein Maximum der Festigkeit ein, dessen Zustandekommen sich theoretisch begründen läßt. Der Einfluß anderer Faktoren auf die Festigkeit von Zellstoffen, wie Polymerisationsgrad, Lignin-Gehalt, kolloidchemische Veränderungen bei der Trocknung wird besprochen.

Es ist möglich, die bei der Kaltveredlung von Zellstoffen in alkalischer Lösung anfallenden Hemicellulosen auf Papierzellstoffen wieder auszufüllen, wobei neue Zellstoffe mit interessanten Eigenschaften und erhöhter Festigkeit entstehen. Besonders bemerkenswert ist deren außerordentlich hohe Pergamentierfähigkeit, die schon nach kurzer Mahlung zu beobachten ist. Im Vordergrund des Interesses steht augenblicklich die Gewinnung der Hemicellulosen auf saurem Wege durch Vorschaltung einer Vorhydrolyse vor den alkalischen oder sauren Aufschluß, wobei Zellstoffe entstehen, die infolge ihres höheren

) Vgl. dazu Lautsch, Plankenhorn u. Klink, „Vanillinbildung aus Holz, Lignin und Sulfat-
zelluloseablauge der Fichte“, diese Ztschr. 53, 450 [1940].

Alphacellulose- und niederen Pentosan-Gehaltes besonders wertvoll für die Zellwolle-Herstellung sind. Die hierbei bis jetzt gesammelten Erfahrungen werden besprochen. Die so gewonnenen Zuckerlösungen können je nach ihrer Art auf Furfurol, Alkohol oder Futterhefe verarbeitet werden. Auch die hintereinander geschaltete Aufarbeitung auf Alkohol und Futterhefe ist möglich.

Noch mannigfaltiger sind jedoch die Wege, die sich bei der Anwendung gerichteter Oxydations-²⁴⁾ und Re-

²⁴⁾ Vgl. dazu K. Maurer, diese Ztschr. 56, 327 [1949].

duktions-Reaktionen hinsichtlich der Verwertung der Hemicellulosen ergeben. Hervorgehoben wird die Möglichkeit der Darstellung von Trioxyglutarsäure, Glyoxal, Methylglyoxal, Erythronsäure, Glycerinsäure, Erythrit und als besonders wichtig die von Glycerin, Glykol und Propylenglykol aus Cellulose und Pentosan. Auch die Umwandlung von Polysacchariden in Polyuronsäure-anhydride und in Uronsäuren selbst ist zu erwähnen. Diesen Wegen kommt vielleicht in Zukunft noch größere Bedeutung zu als den bisher beschrittenen.

RUNDSCHEIN

Ein kristallisiertes Dekalinperoxyd und damit das erste durch Autoxydation gewonnene gesättigte und zugleich das erste so hergestellte tertiäre Hydroperoxyd erhält R. Criegee dadurch, daß er bei 110° Sauerstoff in Dekalin einleitet und das überschüssige O₂ im Vakuum abdestilliert. Es entsteht ein trans-Dekalyl-(9)-peroxyd, u. zw. aus cis-Dekalin; das O₂ lagert sich also unter Waldenscher Umkehrung an. Das Produkt hat kräftigen Peroxyd-Geruch, ist außerordentlich beständig, bei Atmosphärendruck unzersetzt sublimierbar, mit H₂O-Dämpfen flüchtig, hat keinen sauren Charakter, kann mit methyalkoholischer Kalilauge längere Zeit gekocht werden, ohne sich zu verändern. Mit Säuren lagert es sich in merkwürdiger Weise um. Darüber und über die Autoxydation anderer gesättigter Kohlenwasserstoffe soll später berichtet werden. — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 77, 22 [1944].) (43)

Cycloundecan aus Benzo-suberan und damit das letzte bisher unbekannte Glied aus der Reihe der Polymethylene mit 3-18 C-Atomen stellt Plattner her. Benzo-suberan (I) wurde z. B. mit Calciumhexamin hydriert zum Bicyclo-(4,4,5)-undecan-(1,7) und dieses mit Ozon oxydiert zum Cyclo-undecan-1,6-dion. Dessen Dioxim wurde mit Na und C₅H₁₁OH reduziert (50% Ausbeute) zum Diamino-(1,6)-cycloundecan. Erschöpfende Methylierung, Abspaltung



von Trimethylamin und H₂O, katalytische Hydrierung des entstandenen Cycloundadiens führen glatt und mit ausgezeichneter Ausbeute zum Cyclo-undecan (II). Dichte und Kp. des Produkts fügen sich gut in die Reihe der bekannten Polymethylene. Auffällig ist der niedrige Schmelzpunkt (-7,3°; C₁₀H₂₀; Fp. 9,5°; C₁₂H₂₄; Fp. 61°), der wohl durch die niedrige Symmetrie der Verbindung bedingt ist. — (Helv. chim. Acta 27, 801 [1944].) (46)

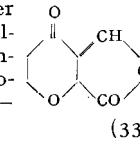
Die Aldole und Aldoxane von Acet-, Propion- und n- und I-Butyraldehyd (Aldoxane=Anlagerungsprodukte der Aldehyde an Aldole) werden von Späth, Lorenz u. Freund dargestellt und eingehend untersucht, um die Unstimmigkeiten in den Literaturangaben über die physikalischen Konstanten dieser Stoffe zu klären. Die Aldehyde werden durch Schütteln mit gesättigter K₂CO₃-Lösung kondensiert. Aus Propion- bzw. n-Butyraldehyd entsteht dabei (6-8%) im Gegensatz zu bisherigen Angaben hauptsächlich Aldoxan (6-Oxy-5-methyl-2,4-diäthyl-1,3-dioxan bzw. 6-Oxy-5-äthyl-2,4-di-n-propyl-1,3-dioxan). Zur Charakterisierung der Aloxane eignen sich besonders die Acetyl-Verbindungen. Die Aldoxane zersetzen sich leicht in Aldehyd und Aldol, und es werden 3 darauf beruhende neue Verfahren zur Bestimmung des Aldoxan-Gehaltes der Produkte sowie eine Methode zur Gewinnung der Aldole (Identifizierung als p-Nitrophenylhydrazone) angegeben. Die Literaturangaben über Siedepunkte der Aldole sind meist (beim Acetylaladol sämtlich) zu hoch, was dadurch erklärt werden kann, daß die untersuchten Produkte meist nicht rein, sondern aldoxan-haltig waren. Als gutes Kriterium für den molekularen Zustand werden auch die Brechungsindizes der Aldoxane und ihrer Acetate sowie der Aldole neu bestimmt, die früher z. T. ebenfalls zu hoch gefunden wurden. — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 1196 [1943].) (22)

Naphthalin aus o-Divinyl-benzol stellen H. Hopff u. H. Ohlinger dar. Aus Äthylen und Benzol entsteht in Gegenwart von AlCl₃ ein Gemisch aus 65% m-, 25% p- und rd. 10% o-Diäthyl-benzol; die m- und die p-Verbindung liefern bei der katalytischen Dehydrierung (600°) ein Gemisch aus m- und p-Divinyl-benzol, während die o-Verbindung dabei quantitativ in Naphthalin übergeht. Vielleicht beruht die Bildung von Naphthalin im Steinkohlenteer z. T. auf dieser Dehydrierung von Divinyl-benzol. — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 78, 1250 [1943].) (21)

Ein aliphatisches-Diisopren mit 3 Doppelbindungen erhielten Wagner-Jauregg u. Lennartz durch Kontaktkatalyse an „Clarit-Spezial“, einem sauren Al-Silikat. Hier wurde erstmalig eine aliphatische Dien-Synthese (substituierende Addition) erzielt, während sonst aus aliphatischen Dien-Kohlenwasserstoffen unter reiner Addition cyclische Dimere entstehen. Das Diisopren polymerisiert sich leicht und war nicht rein isolierbar. Die Eigenschaften der Polyprene hängen stark von den Versuchsbedingungen ab, und da außerdem die Zahl der verwendbaren Katalysatoren groß ist, ergibt sich eine Umenge von Polymerisationsmöglichkeiten. Da die natürlichen Harze strukturell wahrscheinlich auf Isopren-Einheiten zurück-

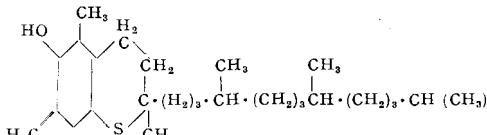
zuführen sind, kommt dem Isopren wohl eine bisher wenig genutzte Bedeutung für die Herstellung von Ersatzstoffen der Harz- und Lackindustrie zu. — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 1161 [1943].) (31)

Patulin, eine Substanz von stark bakteriostatischer Wirkung, wurde von H. Raistrick, J. H. Birkinshaw, S. E. Michael u. A. Bracken aus Kulturen von *Penicillium patulum* Bainier kristallisiert erhalten. Gegen Gram-positive Organismen wirkt es wesentlich schwächer, gegen Gram-negative bedeutend stärker als Penicillin. Es zeigt günstigen Einfluß bei Erkältungskrankheiten, wie z. B. Schnupfen. Seiner Konstitution nach ist es sehr wahrscheinlich eine Anhydro-3-oxymethylen-tetrahydro-4-pyron-2-carbonsäure. — (Lancet 245, Nr. 6273, 625 [1943].) (33)



Ein neuer roter Pilzfarbstoff, Oosporein, wurde von F. Kögl u. G. C. van Wessem aus Kulturen von *Oospora colorans* van Beyma isoliert. Er hat die Zusammensetzung C₁₄H₁₀O₈ und stellt ein 2,2'-5,5'-Tetraoxy-4,4'-ditoluchinon dar, wie durch Abbau und Synthese nachgewiesen werden konnte. — (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63, 5 [1944].) (49)

Einige Thiochroman-Derivate mit Tocopherol-Struktur stellen P. Karre u. P. Leiser her, um auf evtl. Vitamin-E-Wirkung zu prüfen. Dabei wurden erstmalig auch die Di- und Trimethyl-4-mercaptophenole gewonnen. 2,6-Dimethyl-phenol wird zu der 4-Sulfonsäure sulfuriert, deren Na-Salz in O-carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsaures Na und weiter in das Sulfonsäurechlorid übergeführt, das mit Zn + HCl zu 2,6-Dimethyl-4-mercaptophenol reduziert wird. Kondensation mit Phytol bzw.



3-Methyl-buten-(2)-ol-(1) führt zu 5,7-Dimethyl-thiotocool bzw. zu 2,2,5,7-Tetramethyl-thiochroman. Analog wurde aus 2,3,6-Trimethyl-phenol, für das eine verbesserte Darstellungsmethode entwickelt wurde, 5,7,8-Trimethyl-thiotocool gewonnen. Die 3 Thiotocole wurden als viscose Öle erhalten. Sie wirken stark reduzierend. Das Acetat des 5,7-Dimethyl-thiotocols hat keine Vitamin-E-Wirkung und kann auch nicht die antiabortive Wirkung des α -Tocopherol-acetats aufheben, d. h. es kann sich auch nicht als Antagonist von Vitamin E betätigen. — (Helv. chim. Acta 27, 678 [1944].) (47)

Die Frage der Konfigurationsänderung von d-Dopa (d-Dioxy-phenylalanin) und von d-Histidin im Tierkörper untersuchen P. Holtz, K. Credner u. D. Holtz. Ratten und Meerschweinchen scheiden nach intramuskulärer Injektion von l-Dopa entsprechende Mengen Oxytyramin aus. Injiziert man d,l-Dopa, so erscheint im Harn der Meerschweinchen i. allg. nur der der l-Komponente entsprechende Anteil Oxytyramin, bei Ratten außerdem der der d-Komponente entsprechende Anteil. Hieraus wird geschlossen, daß d-Dopa im Organismus der Ratte, nicht aber im Meerschweinchen, zunächst quantitativ in l-Dopa umgewandelt und dadurch decarboxylierbar geworden ist. Meerschweinchen scheiden d-Histidin nach parenteraler Zufuhr zu fast 100% im Harn aus, nach peroraler Zufuhr zu etwa 50%, während Ratten bei parenteraler Zufuhr 50%, bei peroraler Aufnahme bis zu 80% verwerten. Die Ursache für die bessere Verwertbarkeit der unnatürlichen Aminosäuren im Rattenkörper wird darin gesehen, daß die Ratte erheblich fermentreicher ist als das Meerschweinchen. — (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280, 39, 49 [1944].) (38)

Histamin-Ausscheidung nach intramuskulärer Injektion von l-Histidinchlorhydrat bei Meerschweinchen stellen P. Holtz u. K. Credner fest. Das Amin wird also nicht, wie es bei peroraler Zufuhr möglich wäre, bakteriell, sondern im intermediären Stoffwechsel durch die Histidin-Decarboxylase gebildet, u. zw. wahrscheinlich zum größten Teil, wenn nicht ausschließlich, in der Niere. Wegen der hohen Wirksamkeit des Histamins könnte seine Bildung im Stoffwechsel pharmakologisch von Bedeutung sein. Die Befunde anderer Autoren über die Speicherung von Histamin in der Meerschweinchenlunge nach Zufuhr von Histidin konnten nicht bestätigt werden. — (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280, 1 [1944].) (39)