

versießenden resp. reduzierenden Einfluß des NaOH und NH<sub>2</sub>OII im statu nascendi werden weitere 2 Mol Nitropenta in Pentaerythrit verwandelt, so daß sich ein Verhältnis 3 Mol Nitropenta : 6 Mol Na<sub>2</sub>S = 1:2 ergibt. Das Hydroxylamin zerfällt in der alkalischen Flüssigkeit im Sinne der Gleichung: 3NH<sub>2</sub>OH = NH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O, soweit es nicht auf die Nitratgruppen einwirkt.

Eingeg. am 15. Juni 1949. [A 227]

## Sekundäre Alkylchloride und ihre Bedeutung als Lösungsmittel

Von Dr. H. SCHMITZ, Moers (Niederrhein)

Sekundäre Alkylchloride besitzen als Lösungs- und Extraktionsmittel hervorragende Eigenschaften. Die einfachsten Glieder wie das Isopropylchlorid und das sek. Butylchlorid sind leicht siedende Substanzen, die ein hohes Lösungsvermögen für Fette, Öle und andere mit Wasser nicht mischbare, organische Stoffe besitzen; nachteilig ist ihre Brennbarkeit.

In der folgenden Tabelle werden die wichtigsten Eigenschaften dieser Verbindungen denen der gebräuchlichsten niedrigsiedenden Lösungsmittel gegenübergestellt:

Substanz	Kp	Dichte 20°	Wasserlöslichkeit
Isopropylchlorid .....	36,5°	0,8588	0,3% bei 30°
sek. Butylchlorid .....	68,0°	0,8707	0,1% „, 20°
Aethyläther .....	36,5°	0,710	7,5% bei 16°
Methylenchlorid .....	41,6°	1,336	2,0% „, 20°
Chloroform .....	61,3°	1,489	0,8% „, 20°
Äthylacetat .....	77,1°	0,899	7,9% „, 15°
Benzol .....	80,2°	0,874	0,15% „, 15°

## Isopropylchlorid

Der Siedepunkt entspricht völlig dem des Äthyläthers. Die Verbindung besitzt diesem gegenüber den großen Vorteil, daß sie keine Peroxyde bildet und ein gefahrloses Arbeiten ermöglicht. In Wasser ist sie kaum löslich, was u. U. sehr nützlich sein kann. Isopropylchlorid ist chemisch weitgehend stabil. Das Halogen ist sehr fest gebunden und reagiert unter normalen Bedingungen nicht mit Alkoholen, Aminen, Säuren oder anderen Substanzen mit aktiven Wasserstoffatomen. Erst bei extremen Bedingungen von Druck und Temperatur gelingt es mit konzentrierter Natronlauge eine Verseifung zu erzwingen. Isopropylchlorid kann daher unbedenklich als Lösungsmittel verwendet werden.

## Sek. Butylchlorid

Die günstige Siedelage und die sehr geringe Wasserlöslichkeit lassen sek. Butylchlorid für manche Zwecke als ideales Lösungsmittel erscheinen. Der Verfasser hat in mehr als einjähriger Verwendung von sek. Butylchlorid beim präparativen Arbeiten auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie seine Vorteile kennengelernt. Insbesondere hat sek. Butylchlorid weitgehend als Ersatz für Äthyläther gedient. Sein Lösungsvermögen ist beträchtlich, so daß seine Verwendung nur empfohlen werden kann.

Hiermit soll nicht gesagt werden, daß die übrigen Lösungsmittel durch sek. Alkylchloride ersetzt werden können. Es ist klar, daß sie ihre Bedeutung behalten werden. Insbesondere werden die nicht brennbaren Chlorkohlenwasserstoffe Methylenchlorid und Chloroform nach wie vor eine Sonderstellung einnehmen. Hier soll nur auf die günstige Eigenschaft längst bekannter Verbindungen hingewiesen werden, die durch die Entwicklung der Technik heute zu leicht darstellbaren Produkten geworden sind und daher eine größere Beachtung verdienen.

Eingeg. am 30. September 1948. [A 172]

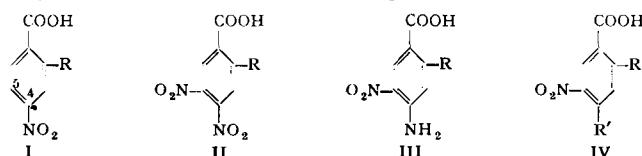
## Versammlungsberichte

### Schweizerische Chemische Gesellschaft Sommerversammlung in Lausanne

am 3./4. September 1949

H. GOLDSTEIN, A. TARDENT, M. URVATER et R. JAUNIN, Lausanne: *Sur les acides méthyl-2-, fluoro-2- et amino-2-dinitro-4,5-benzoiques* (vorgetr. von H. Goldstein).

Die Nitrierung der 2-Methyl-4-nitro-benzoësäure I ( $R = \text{CH}_3$ ) ergibt die 2-Methyl-4,5-dinitro-benzoësäure II ( $R = \text{CH}_3$ ), deren Nitro-Gruppe in 4 beweglich ist und sich leicht gegen eine Amino-, Dimethylamino-, Oxy-, Methoxy-Gruppe usw. austauschen läßt. Durch Diazotierung von III ( $R = \text{CH}_3$ ) entsteht die 2-Methyl-5-nitro-benzoësäure IV ( $R' = \text{H}$ ,  $R = \text{CH}_3$ ) welche mit der durch Nitrierung von o-Toluylsäure erhaltenen Säure identisch ist. Dadurch ist die Lage der Nitro-Gruppe in 5 und die Beweglichkeit der Nitro-Gruppe in Stellung 4 bewiesen.



Ebenfalls in Stellung 5 tritt die Nitro-Gruppe bei der Nitrierung der 2-Acetylamino-4-nitrobenzoësäure I ( $R = \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ ) ein. Die Nitro-Gruppe in 4 ist auch hier beweglich und läßt sich durch eine Amino-Gruppe ersetzen. Das Diacetyl-Derivat dieses Diamins III ( $R = \text{NH}_2$ ) ist identisch mit der durch Oxydation von 2,4-Diacetylamino-5-nitrotoluol erhaltenen Säure. Diazotieren und Umsetzen mit KJ ergibt aus II ( $R = \text{NH}_2$ ) die 2-Jod-4,5-dinitro-benzoësäure II ( $R = \text{J}$ ). Die Diazo-Gruppe in 2 macht die p-ständige Nitro-Gruppe beweglich, so daß bei der Hydrolyse und anschließendem Erhitzen von II ( $\text{R} = \text{N}_2^+ \text{X}^-$ ) mit CuSO<sub>4</sub> leicht die 1,5-Dioxy-4-nitro-benzoësäure entsteht. Wird die Diazotierung in Gegenwart von Salzsäure ausgeführt, so wird die Nitro-Gruppe 5 durch Cl und R = NH<sub>2</sub> durch H ersetzt.

Die 2-Fluor-4-nitro-benzoësäure I ( $R = \text{F}$ ) wird durch Nitrierung in II ( $R = \text{F}$ ) übergeführt. Bei dieser Verbindung ist hauptsächlich das Fluoratom beweglich, denn mit NH<sub>3</sub> in der Kälte wird die Säure II ( $R = \text{NH}_2$ ) erhalten. Anilin führt die 2-Fluor-4,5-dinitro-benzoësäure II ( $R = \text{F}$ ) zuerst in IV ( $\text{R} = \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{NO}_2$ ) und dann in IV ( $\text{R} = \text{R}' = \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) über.

J. CHATELAN-FLEURY, Lausanne: *Une méthode de fabrication de la déhydrase lactique*.

Die reversible Dehydrierung der Milchsäure zu Brenztraubensäure ist häufig untersucht worden. In Gegenwart von Methylenblau als Wasserstoffakzeptor kann dieser Vorgang folgendermaßen formuliert werden:

- 1) Milchsäure + Coferment I = Brenztraubensäure + Coferment I-H<sub>2</sub>,
- 2) Coferment I-H<sub>2</sub> + Diaphorase = Coferment I + reduzierte Diaphorase,
- 3) reduzierte Diaphorase + Methylenblau = Diaphorase + Leukomethylenblau.

Zu 1) ist Milchsäure-apodehydriase nötig, so daß im gesamten folgende 3 Enzyme gleichzeitig anwesend sein müssen: Milchsäure-apodehydriase, Coferment I oder Coferment I-H<sub>2</sub> und Diaphorase oder reduzierte Diaphorase. Jede dieser Verbindungen kann die globale Reaktion begrenzen.

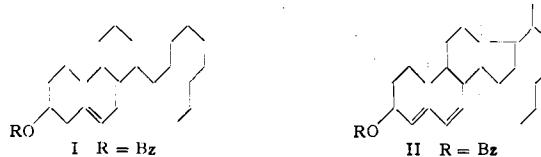
Zur therapeutischen Anwendung von Milchsäuredehydrase wurde ein reines, injizierbares Präparat benötigt. Um zu einem hoch-aktiven Präparat zu gelangen, wird die Reinigungsmethode von Hahn in verschiedenen Punkten verbessert. Als Kontrolle der Anreicherung wird die Methode von Thunberg verwendet, welche auf der Reduktion von Methylenblau beruht.

Untergärige Bierhefe wird nach Maceration mit Toluol bei -5° mit Alkohol-Äther behandelt, wobei alles Cytochrom c denaturiert wird. Der Niederschlag wird nach dem Auflösen kurz auf 53° erhitzt und nach dem Zentrifugieren bei schwach saurer Reaktion einer zweiten Fällung mit Alkohol-Äther unterworfen. Vom Niederschlag wird eine konzentrierte Lösung hergestellt, wobei sich die Proteine abtrennen lassen. Die Katalase läßt sich mit Mn<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> entfernen, worauf die Lösung steril filtriert wird. Zur Reinheitskontrolle wird der Gehalt an anderen Fermenten und Proteinen bestimmt und das Spektrum aufgenommen. Das trockene Produkt läßt sich länger als einen Monat bei tiefer Temperatur in evakuierten Ampullen aufbewahren ohne seine Aktivität zu verlieren. Es ist leicht löslich in Wasser.

C. G. ALBERTI, B. CAMERINO und L. MAMOLI f, Mailand: *Ein neues Provitamin D: das  $\Delta^{5,7}$ -Norcholest-3 $\beta$ -ol. (Vorgetr. von B. Camerino).*

Die bis jetzt beschriebenen Vitamin-D aktiven Verbindungen besitzen in Stellung 25 oder 24 und 25 eine Methyl- oder Äthyl-Gruppe. Um daher die biologische Wirkung eines Provitamin-D ohne Verzweigung in Stellung 24 und 25 der Seitenkette mit derjenigen bekannter Provitamine-D zu vergleichen, ist es von Interesse, eine solche Verbindung zu synthetisieren.

Ein bei der Phytosterin-Oxydation entstehendes neutrales Keton, das  $\Delta^{5}$ -Norcholest-3 $\beta$ -ol-24-on wird durch Reduktion nach Wolff-Kishner in  $\Delta^{5}$ -Norcholest-3 $\beta$ -ol übergeführt. Das Benzoat dieser Verbindung läßt sich leicht nach Ziegler mit N-Brom-succinimid in Allyl-Stellung bromieren. Mit Collidin wird aus der Bromverbindung Bromwasserstoff abgespalten und das  $\Delta^{5,7}$ -Norcolestadien-3 $\beta$ -ol-benzoat (I) als Hauptprodukt erhalten. Daneben bildet sich in kleiner Menge das isomere  $\Delta^{4,6}$ -Norcolestadien-3 $\beta$ -ol-benzoat (II). In den Mutterlaugen findet sich stets Ausgangsmaterial ( $\Delta^{5}$ -Norcholest-3 $\beta$ -ol), das durch reduktive Entbromung entstanden sein dürfte.



Zum Vergleich der neuen Verbindungen mit bekannten Provitaminen werden die UV-Spektren herangezogen. (I) weist dieselben Banden auf wie 7-Dehydrocholesterin und Ergosterin, deren log ε-Werte jedoch bedeutend niedriger sind. Das Acetat von II (das Benzoat ist nicht geeignet, da die Benzoyl-Gruppe im selben Gebiet eine starke Absorption aufweist) zeigt drei Absorptionsmaxima entsprechend denjenigen von  $\Delta^{4,6,22}$ -Ergostatrien-ol-acetat und  $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien-ol-acetat. Das Spektrum der letzteren Verbindung wurde neu aufgenommen, da in älteren Arbeiten nur ein Maximum angeführt ist.

**CH. WUNDERLY, Zürich:** Die spektralanalytische Messung einer Antigen-Antikörperreaktion.

Die Untersuchungen beim Plasmacytom ergaben, daß eine Unterteilung der Krankheit in drei verschiedene Gruppen möglich ist. Die Elektrophoresediagramme nach Tiselius zeigen die extremen Veränderungen des Verhältnisses der Globuline untereinander. Die Elektrophorese erweist sich als die beste Methode zur Charakterisierung der Bluteiweißkörper beim Myelom und ermöglicht eine besonders gute Unterteilung der Fälle in  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Myelom, die sich in der Überproduktion der entsprechenden Globuline unterscheiden.

Bei starker Dysproteinämie kann die Auswertung der Elektrophorese in Frage gestellt werden. Die auftretenden Paraproteine oder Antikörper wandern im elektrischen Feld mit derselben Geschwindigkeit wie die normalen Proteine. Der im Elektrophoresediagramm auftretende Gipfel wird dann durch das anwesende Paraprotein erhöht und kann eine falsche Myelom-Gruppe vortäuschen. Da die Antikörper chemisch nicht von  $\gamma$ -Globulin unterscheidbar sind, muß die Elektrophorese durch die serologische Methode der Präcipitation mit Antiserum und durch Messung der Ultraviolettsorption ergänzt werden.

Die Antigen-Antikörperreaktion ergibt qualitativ befriedigende Resultate, quantitativ läßt sie sich jedoch weniger gut verwenden. Die Untersuchung der Plasmaproteine durch Absorption im Ultravioletten ist daher eine große Hilfe.

Die Absorption der Proteine im Gebiet von 2500 bis 3000 Å röhrt von ihrem Gehalt an aromatischen Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin und hauptsächlich Tryptophan her. Der Gehalt der Peptide an aliphatischen Aminosäuren sowie die Länge der Peptidkette hat erwähnungs-gemäß keinen Einfluß auf die Größe der Absorption. Die Plasmaproteine aus Myelomsera können durch Methanol-Fällung von kleinen Albumin-Mengen abgetrennt und durch ihre spezifische Absorption charakterisiert werden.

Beim optimalen Verhältnis Antigen zu Antikörper wird an mehreren Ansätzen die Reproduzierbarkeit der Präzipitat-Reaktion geprüft. Als Antigen wird kryst. Albumin (bovin) benutzt. Das Präzipitat wird in 0,1-n. NaOH gelöst und die Absorption bei 2800 und 3050 Å gemessen. Die Fehlerbreite beträgt  $\pm 3\%$ . Die Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes für Albumin (Antigen), Antigen/Antikörper Symplex und Serumrest zeigt, daß das Gesetz mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  erfüllt ist. Die Grenze der Bestimmbarkeit des Symplexes liegt bei 50 γ Präzipitat in 3 cm<sup>3</sup> Lösung, die sich noch mit  $\pm 2,6\%$  Fehlerbreite bestimmen lassen.

**V. PRELOG, Zürich:** Über die polarographische Reduktion der Girard-Derivate von cyclischen Ketonen.

Gesättigte aliphatische Ketone entzogen sich bisher der bequemen polarographischen Analyse, da sie sich an der Quecksilbertropfkathode nicht reduzieren lassen. Zur polarographischen Bestimmung, besonders der 17-Ketosteroide, haben J. K. Wolfe, E. B. Hershberg und L. F. Fieser<sup>1)</sup> die Ketone mit Girard-Reagens T (Betainylhydrazid-hydrochlorid) in die Betainylhydrazone übergeführt und diese polarographiert.

An den ringhomologen Cyclanonen wurden verschiedene Einflüsse auf die polarographische Reduktion der Betainyl-hydrazone eingehender untersucht. Beim Cyclohexanon-Betainyl-hydrazone nimmt in saurem pH-Gebiet die Stufenhöhe mit der Zeit rasch ab und erreicht einen konstanten Endwert. Dieser entspricht dem Hydrazon, das sich mit Girard-Reagens T und Keton im Gleichgewicht befindet, denn auf Zusatz von überschüssigem Girard-Reagens T steigt die Stufenhöhe wieder an. Von pH = 7 bis 10 erreicht der Diffusionsstrom seine maximale Höhe und ändert sich nur wenig mit der Zeit. Dieses Gebiet eignet sich daher besonders gut zur quantitativen Bestimmung der Betainyl-hydrazone. Der Vergleich der Stufenhöhen in diesem optimalen pH-Gebiet mit derjenigen eines Chinons von ähnlichem Molekulargewicht unter denselben Verhältnissen zeigt, daß es sich um eine zweielektronische Reduktion handelt. Die Steigung der Stufe weist dagegen auf eine einelektronische Reduktion hin und zeigt, daß der potentialbestimmende Vorgang ein Elektron verbraucht.

Die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale vom pH ist streng linear und beträgt für eine Reihe von Ketonen 85 mV/pH. Um den Einfluß der Ringgröße auf die Halbstufenpotentiale darzustellen, genügt es daher, den Vergleich bei einem einzigen pH (8,2) durchzuführen. Interessanterweise zeigt Cyclohexanon-Betainyl-hydrazone das positivste Halbstufenpotential. Ringhomologe mit mittlerer Ringgliederzahl (Cyclooctanon und Cyclonanon) sind am schwierigsten reduzierbar. Die Halbstufenpotentiale der höheren Homologen (bis Cycloekosanon) wie auch der aliphatischen Ketone liegen zwischen den beiden extremen Werten.

Am Cyclohexanon wird gezeigt, daß der Diffusionsstrom im optimalen pH-Gebiet linear von der Konzentration abhängig ist. Die Methode der polarographischen Reduktion der Betainyl-hydrazone ist daher sehr geeignet zur quantitativen Bestimmung von Ketonen.

**R. ROMETSCH, Basel:** Über die Fraktionierung von Gemischen durch Gegenstromextraktion<sup>2)</sup>.

Nach grundsätzlichen Erörterungen der verschiedenen Faktoren, die den Trennungseffekt bei der Gegenstromverteilung beeinflussen, wird eine Apparatur erklärt, die die fraktionierte Gegenstromverteilung zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln kontinuierlich auszuführen gestattet. Die 1 m lange Verteilungssäule enthält 25 Siebplatten, von

<sup>1)</sup> J. biol. Chemistry 136, 653 [1940]; 140, 215 [1941].

<sup>2)</sup> Vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 259 [1949].

denen abwechselungsweise die eine fest steht und die andere mit 200 U/min rotiert. Das leichtere Lösungsmittel wird von unten, das schwerere von oben zugeführt. In der Mitte der Kolonne läßt man das zu trennende Gemisch in konzentrierter Lösung zufließen.

An Hand eines Beispiels, Trennung zweier Azo-Farbstoffe, die sich spektrophotometrisch leicht bestimmen lassen, wird die Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Verteilungskurven gezeigt.

In der Diskussion wird von A. Ronco auf eine praktische Anwendung der fraktionsierten Gegenstromverteilung bei der Synthese von Vitamin A hingewiesen. Ein Gemisch eines Mono- und Diacetates, die sich bei der Destillation zersetzen, konnte durch fraktionierte Verteilung mühelos getrennt werden.

**R. FLATT et P. CLERC, Lausanne:** Sur les diagrammes de solubilité à quatre dimensions. (Vorgetr. von R. Flatt).

Im Rahmen einer Untersuchung über die Löslichkeit quaternärer Systeme ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  +  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  +  $\text{H}_2\text{O}$ ) entstand die Aufgabe, die Resultate anschaulich, einfach darzustellen.

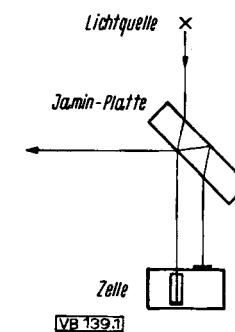
Ein vollständiges Löslichkeitsdiagramm für ein System A + B + C + D + Lösungsmittel S erfordert eigentlich fünf Koordinaten, vier für die Zusammensetzung der Mischung und eine für die Temperatur. Beschränkt man sich bei der Untersuchung auf eine konstante Temperatur, so reduziert sich die Zahl der Koordinaten auf vier. In der Ebene lassen sich nur drei Koordinaten definieren (im gleichseitigen Dreieck), die vierte muß somit im Raum als Kote festgelegt werden. Die einfachste Darstellungsart für alle möglichen Mischungen A + B + C + D ist in diesem Fall ein Tetraeder, dessen vier Ecken die entsprechenden reinen Verbindungen A, B, C und D darstellen. Wählt man A + B + C + D = 1, so stellt die Kote irgend eines Punktes P die Menge des Lösungsmittels dar, die A + B + C + D gerade löst. Aus drei vorgegebenen Werten kann somit der vierte berechnet werden, daher die Bezeichnung „vierdimensionales Löslichkeitsdiagramm“.

Für praktische Zwecke ist es oft vorteilhafter, an Stelle des Tetraederdiagrammes ein solches von der Form eines Prismas mit gleichseitigem Dreieck als Grundfläche zu wählen. Für Löslichkeitsdiagramme, bei denen die Lösung stets an D gesättigt ist, setzt man dann A + B + C = 1. Die Ecken des Dreiecks entsprechen den reinen Verbindungen A, B und C; die Kote ergibt die Menge des Lösungsmittels. Durch Projektion dieses Diagramms auf die Tafel ebene (Dreieckebeine) ist somit das vierdimensionale Diagramm auf zwei Dimensionen reduziert.

**W. LOTMAR, Aarau:** Interferometer-Anordnungen für Mikro-Elektrophorese<sup>3)</sup>.

Die auf dem Töplerschen Schlierenprinzip beruhende Beobachtungsmethode der Elektrophorese ist für die Mikromethode von Labhart und Staub<sup>4)</sup> durch die interferometrische Messung des Brechungsexponenten ersetzt worden. Der Strahlengang gleicht dabei im wesentlichen demjenigen im Jaminschen Interferometer.

Die Empfindlichkeit der Methode kann dadurch verdoppelt werden, daß das Strahlenbündel die Zelle zweimal durchläuft. Die bekannte Anordnung des Interferometers nach Michelson hat jedoch den Nachteil, daß kleinste Winkeländerungen der dabei benutzten Spiegel störende Interferenzen erzeugen. Dies wird vermieden, indem die beiden spiegelnden Flächen durch die Vorder- und Rückseite einer planparallelen Glasplatte ersetzt werden. Durch entsprechende Wahl der Plattendicke wird der Gangunterschied der beiden Strahlen ohne Verwendung einer Vergleichszelle kompensiert. Eine letzte Vereinfachung der Apparatur, deren Strahlengang schematisch dargestellt ist, wird durch das Einbauen der Zelle in die Glasplatte erreicht.



Die kleinen Zeldimensionen und der Wegfall der Zelle mit Vergleichslösung ermöglichen einen raschen Wärmeaustausch mit der umgebenden Luft, so daß sich die Benutzung eines Thermostaten erübrigert.

Für einen Versuch in der normalen Elektrophoresezelle benötigt man 250 mg Substanz. Die neu entwickelte Mikroapparatur erlaubt die Ausführung der Analyse von 5 mg Eiweiß in 0,4 cm<sup>3</sup> Lösung mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  und erweitert damit das Anwendungsgebiet der Elektrophorese auf viele neue Gebiete. Die Apparatur ist leicht bedienbar und gestattet die visuelle Beobachtung der Konzentrationsänderungen während des Versuches.

Eine spezielle Diffusionszelle erlaubt die Durchführung von Diffusionsversuchen.

**K. MIESCHER, Basel:** Die Entwicklung der Farbenkreismetrik seit Newton und Goethe.

Newton stellte 1704 den ersten Farbenkreis mit 7 Farben auf und erkannte bereits das Fehlen der Purpurfarben im Spektrum. Goethe entwickelte in seiner Farbenlehre 1810 einen sechsstufigen Farbenkreis, der noch heute von Malern und Färbern gebraucht wird. Als Maler brachte Goethe die Farben mit den Empfindungen „hell“ und „dunkel“ in Verbindung. 1852 lernte Helmholtz zwischen subtraktiver und additiver Farbmischung unterscheiden. Der erste symmetrische Farbkreis

<sup>3)</sup> Vgl. Helv. Chim. Acta 32, 1847 [1949].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 30, 1954 [1947].

wurde 1904 von *Hering* ohne genauere metrische Teilung aufgestellt. Neuere Untersuchungen beschäftigten sich hauptsächlich mit der genauen Farbkreismetrik (*W. Ostwald* in Deutschland und *Munsell USA*).

Der vom Vortr. entwickelte symmetrische Farbtonkreis mit 24 Stufen enthält die vier ausgezeichneten Farben gelb, rot, blau und grün. Die Sektoren sind durch vier Mittelfarben geteilt. Die Ergänzung dieser 8 „Hauptfarben“ mit je zwei Zwischenstufen ergibt den vollständigen 24-tönen Farbkreis. Bei diesem Kreis lassen sich jedoch Kontrast- und Komplementärfarben nicht mit einem Durchmesser verbinden und die Stufen sind nicht genau gleich.

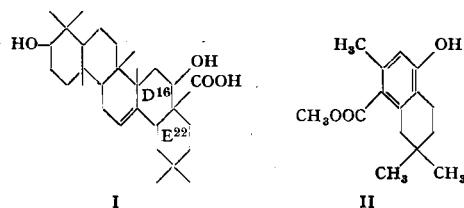
Die Demonstration einer Farbstoffklasse neben dem Farbkreis zeigt, daß in der Reihe der Farbstoffe noch große Lücken auszufüllen bleiben.

**O. JEGER** und **B. BISCHOF**, Zürich: Über die Konstitution der Echinocyst- und der Quillajasäure. (Vorgetr. von O. Jeger).

Durch Überführung des Acetyl-echinocystsäure-methylesters in Acetyl-oleanolsäure-methylester ist das Kohlenstoff-Gerüst der Echinocystsäure ( $C_{30}H_{42}O_4$ ) (I) als dasjenige einer pentacyclischen Triterpenverbindung festgelegt. Die von C. Noller durchgeföhrte Oxydation von Acetyl-echinocystsäure-methylester mit Chromsäure ergab den Methylester einer  $\beta$ -Ketosäure. Daher kamen bisher für die zweite Hydroxylgruppe der Echinocystsäure die Stellung 16 im Ringe D oder 22 im Ringe E in Frage.

Da sich die Hydroxyl-Gruppe im Ringe A der Echinocystsäure für die folgenden Abbaureaktionen störend auswirkt, wurde sie zur Keto-Gruppe oxydiert und diese durch Reduktion nach Wolff-Kishner entfernt. Die entstandene 2-Desoxy-echinocystsäure wird der energetischen Einwirkung von Chromsäure unterworfen, wodurch der Ring C geöffnet wird. Die Pyrolyse der erhaltenen Verbindung ergibt ein Phenol  $C_{15}H_{20}O_3$  (II), das aus den Ringen D und E der Echinocystsäure stammen muß. Ein auf eindeutigem Wege synthetisiertes Phenol  $C_{15}H_{20}O_3$  erweist sich in allen Derivaten und durch Vergleich der Infrarotspektren mit dem Abbauprodukt identisch. Dadurch ist die Lage der zweiten Hydroxyl-Gruppe der Echinocystsäure als am Kohlenstoffatom 16 im Ringe D liegend bewiesen.

Durch die Konstitutionsaufklärung der Echinocystsäure über das Phenol (II) sind gleichzeitig auch die letzten zwei bisher nicht aufgeklärten Kohlenstoffatome 21 und 22 der Oleanolsäure erfaßt und ihre Struktur endgültig gesichert.



Drei weitere Triterpene können experimentell mit der Echinocystsäure verknüpft werden, da sie ebenfalls in Stellung 16 eine Hydroxyl-Gruppe besitzen. Es sind dies die Quillajasäure ( $C_{30}H_{44}O_5$ ), Maniladiol ( $C_{30}H_{50}O_3$ ) und Genin A ( $C_{30}H_{50}O_3$ ) aus der Wurzel der Schlüsselblume.

**FRIEDR. MÜLLER**, Domat/Ems: Die Beeinflussung der elektrolytischen Metall-Abscheidung durch Verwendung schwingender Kathoden verschiedener Frequenzen, einschließlich des Ultraschallgebietes.

Um die Störungen in der Metallabscheidung, wie sie bei hohen Stromdichten vorkommen, zu beheben, werden Versuche mit einer schwingenden Kathode ausgeführt. Die Versuchsanordnung ist so gewählt, daß die Kathode, die direkt als Tellerkopf eines Ultraschallsenders ausgebildet ist, senkrecht zur Anode schwingt.

Die so erzeugten Metallniederschläge (vor allem Kupfer, Nickel und Chrom) zeigen durchwegs höhere Härte und Zerreißfestigkeit als die aus unbeschallter Lösung erhaltenen Niederschläge. Bei der anodischen Oxydation von Aluminium bildet sich infolge verzögter Reaktion eine besser ausgebildete, härtere Schicht.

Befindet sich der Sender im Elektrolyten an beliebiger Stelle zwischen Anode und Kathode, so erfolgt die Metallabscheidung gleich wie aus unbeschallter Lösung. Schwingt die Kathode parallel zur Anode, so scheidet sich das Metall dagegen sehr locker ab.

**H. ZORN**, Chur: Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und dem Viscositäts-Temperatur-Verhalten synthetischer Kohlenwasserstoffe und Ester.

Außer Viscositätshöhe und Kälte-Verhalten ( $F_p$ ) bestimmt das Viscositäts-Temperaturverhalten — charakterisiert durch die Steigung in einer Geraden, welche die Viscosität als Funktion der abs. Temp. darstellt — die Güte eines Schmieröles.

Bei normalen Kohlenwasserstoffen nimmt die Viscosität mit steigendem Molekulargewicht stetig zu, während  $m$  abnimmt. Die Wechselwirkung der elektronischen Bindungskräfte bewirkt eine bündelartige Parallelagerung der Kohlenwasserstoffketten, die sich durch thermische Kräfte um so weniger stören läßt je länger die Kette ist. Die Einführung von Methyl-Gruppen hat einen großen Einfluß auf die Viscosität, da sich dadurch die Ketten nicht mehr parallel lagern können. Der  $m$ -Wert wird stark erhöht, die Viscosität sinkt. Die Wirkung der Methyl-Gruppe ist um so größer, je näher sie in der Mitte der Paraffinkette liegt. Äthyl-Gruppen wirken stärker als Methyl-Gruppen.

Es wurde ferner die Eignung zahlreicher verschiedenartiger Ester untersucht. Eine Ester-Gruppe in der Mitte einer langen Paraffin-Kette wirkt ähnlich wie eine Methyl-Gruppe, infolge der geringeren Raumbeanspruchung aber schwächer. Eine zweite Ester-Gruppe setzt den Schmelzpunkt stark herab. Eine Methyl-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl eines Dicarbonsäureesters setzt die Viscosität herab. In  $\beta$ -Stellung dagegen kann die Methyl-Gruppe die polaren Anziehungskräfte nicht vermindern, so daß die Viscosität steigt. Ester mit freien Hydroxyl-Gruppen haben eine höhere Viscosität und ein schlechteres Viscositäts-Temperaturverhalten, das um so größer ist, je mehr freie Hydroxyl-Gruppen vorhanden sind. Diese begünstigen durch Ausbildung von Wasserstoff-Brücken die Entstehung von Übermolekülen. Die dabei betätigten Nebenvalenzbindungen sind temperaturempfindlich. Propylenoxyd-Polymerate zeigen infolge der Methyl-Gruppen einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt als die entsprechenden Äthyleneoxyd-Verbindungen. Ihre Viscosität ist klein und das Viscositäts-Temperaturverhalten sehr günstig. Es sind ausgezeichnete Schmierstoffe.

**F. ALMASY** und **H. LAEMMEL**, Zürich: Temperatureinfluß auf die Absorptionspektren von Benzol und Diphenyl-Dampf im nahen Ultraviolet. Extinktionsmessungen zwischen 55° und 600° C. (Vorgetr. von F. Almasy).

Bei den Messungen an Benzol konnten die bereits von *Henri* gefundenen Beobachtungen bestätigt werden, wonach das bei tiefen Temperaturen (55°) aus zahlreichen Banden bestehende Spektrum mit zunehmender Temperatur diffus wird. Bei 227° sind die hohen spitzen Banden bereits stark zurückgegangen, bei 400° ist die Intensität der Bandengipfel noch schwächer, wobei die Extinktionskurve einen nahezu kontinuierlichen Verlauf zeigt. Bei 507° ist der Kurvenverlauf kontinuierlich. Da Intensitätsmaximum  $\epsilon = 175 \text{ (Mol/l)}^{-1}$  liegt bei dieser Temperatur bei  $39000 \text{ cm}^{-1}$ . Die totale Absorptionsintensität  $\Sigma \epsilon$  läßt sich durch Integration der Extinktionskurven bestimmen. Bis 342° ergibt die Integration, wie für erlaubte Elektronenübergänge zu erwarten ist, einen auf 10% konstanten Wert. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 507° nimmt jedoch die totale Absorptionsintensität zu. Dies beruht wahrscheinlich auf der Zunahme der thermischen Anregung der nicht total-symmetrischen Grundschiwingung bei  $1596 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei Diphenyl-Dampf wird schon bei tiefen Temperaturen ein kontinuierliches Absorptionspektrum im nahen UV beobachtet. Das Maximum der Absorption liegt bei  $42000 \text{ cm}^{-1}$  [ $\epsilon \sim 12000 \text{ (Mol/l)}^{-1}$ ]. Mit zunehmender Temperatur nimmt das Maximum der Extinktion ab. Gleichzeitig nimmt im langwelligen Spektralgebiet die Absorption zu. Alle Kurven schneiden sich in guter Annäherung in einem gemeinsamen Punkt bei  $45500 \text{ cm}^{-1}$ . Die totale Absorptionsintensität, erhalten durch Integration der Extinktionskurven zwischen den Grenzen 31000 und 46000  $\text{cm}^{-1}$ , ist für alle Temperaturen bis 520° auf 10% konstant.

**F. ALMASY, H. HEUSSER** und **G. von INS**, Zürich: Zur mikrobiologischen Bestimmung von Lactoflavin im Blut. (Vorgetr. von F. Almasy).

Die mikrobiologische Lactoflavin-Bestimmung nach *Strong, Feeney, Moore* und *Parson* ermöglicht die Erfassung kleinsten Lactoflavinmengen im Blut. Die Anwendung dieser Methode auf Pferdeblut ergab jedoch im Vergleich mit den bereits ausgeführten Bestimmungen auffallend kleine Werte. Der Blutlactoflavin-Spiegel liegt z. B. beim Menschen bei 0,49; Hund 0,97; Kalb 0,44 und Schwein 0,95  $\mu\text{g}$  Lactoflavin pro  $\text{cm}^3$  Vollblut, während man für Pferdeblut nach derselben Methode 0,1  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  Blut findet.

Eine etwas modifizierte Methode, von *Bradford* und *Coke* vorgeschlagen, ergibt für Pferdeblut noch kleinere Lactoflavin-Mengen. In der Folge zeigte es sich dann, daß das Erwärmen auf 110° die Ursache der niedrigen Werte ist. Die Hitzekoagulation, die bereits bei 60° eintritt, entzieht stets eine gewisse Lactoflavin-Menge dem Nachweis. Wird z. B. die gleiche Blutprobe der Nährlösung einmal vor dem Autoklavieren und einmal erst nachher zugesetzt und beide Versuche gleich weiterverarbeitet, so ergeben die nicht autoklavierten Ansätze im Durchschnitt um 110% höhere Lactoflavin-Werte. Zur Kontrolle, ob die Analysenwerte mit nicht autoklaviertem, steril entnommenem Blut u. U. durch eine Nachinfektion erhöht sind, wurden Ansätze mit 6 proz. Wasserstoffperoxyd ausgeführt. Die Parallelversuche mit und ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigen jedoch gute Übereinstimmung.

Das vom Vortr. entwickelte Verfahren zur serienmäßigen Lactoflavin-Bestimmung hat den Vorteil, daß das Wasserstoffperoxyd die Farbe der Ansätze stark aufhellt, wodurch die titrimetrische Bestimmung der gebildeten Milchsäure viel genauer möglich ist (Farbumschlag von Bromthymolblau). Immerhin empfiehlt sich zur Kontrolle die elektrometrische Titration mit einer Glaselektrode.

Die zu kleinen Lactoflavin-Werte des Pferdeblutes nach der Methode von *Strong* entstehen nicht durch chemische Zersetzung des Lactoflavin, sie sind dem Umstande zuzuschreiben, daß durch die Koagulation von Eiweißstoffen Lactoflavin eingeschlossen wird, wodurch der Wirkstoff von den Bakterien nicht erreicht wird.  $\text{H}_2\text{O}_2$  setzt die Koagulation weitgehend herab.

**F. ZEHENDER**, Zürich: Über einige in Trinkwässern vorkommende Ionengleichgewichte.

Die Analyse von Trinkwässern erfordert oft die Bestimmung der freien Kohlensäure. Dazu werden meistens die Formeln von *J. Tillmans* verwendet, welche die Berechnung der freien Kohlensäure aus dem Calciumbicarbonat-Gehalt gestatten. Den Formeln haften einige Mängel

an, so ist z. B. der Einfluß anderer Salze auf das Gleichgewicht außer Betracht gelassen und der Anwendungsbereich der Formeln ist nicht angegeben (die Formeln sind auf Grund des Massenwirkungsgesetzes abgeleitet, das nur für verdünnte Lösungen gilt).

Unter Verwendung des thermodynamischen Löslichkeitsproduktes für Calcit und der experimentell ermittelten Aktivitätskoeffizienten von *Frear* und *Johnston* ergibt die Berechnung, daß bei reinen Calciumbicarbonat-Wässern keine Abweichung von der *Tillmansschen* Formel auftritt. Dagegen ist der Wert für freie Kohlensäure bei gips-haltigen Calciumbicarbonat-Wässern stark herabgesetzt. Vortr. empfiehlt daher bei höheren Ionenkonzentrationen der Berechnung der freien Kohlensäure die thermodynamische Konstanten und Aktivitäten zugrunde zu legen.

*G. WOKER*, Bern: *Schwefel-haltige negative Biokatalysatoren der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung und ihre funktionelle Bedeutung.*

Ausgehend von der Tatsache, daß gesunde und kranke Milch einen überraschend großen Unterschied des Katalasewertes ergibt, zeigen weitere Versuche, daß hauptsächlich S-haltige Aminosäuren für diesen Unterschied verantwortlich sind. Die Fähigkeit, die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Sauerstoff und Wasser zu hemmen, wird mit Hilfe der gasvolumetrischen Methode im Gärungsröhren an einer Reihe biologisch wichtiger schwefel-haltiger Verbindungen geprüft. Die Untersuchungen wurden sowohl mit reinem  $H_2O_2$  als auch an positiv katalysierten Systemen (Hämoglobin) ausgeführt und ergeben für Cystin, Cystein, Methionin, Glutathion, Biotin, Aneurin, Penicillin, Kaliumrhodanid und mit  $H_2S$  gesättigtem Wasser eindeutige Herabsetzung des freiwerdenden Sauerstoffs gegenüber dem Kontrollversuch.

Diese Versuchsergebnisse wurden zuerst als negative Katalyse der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung erklärt. Weitere Versuche ließen jedoch erkennen, daß die schwefel-haltige Substanz sich in einer Umsetzung an der Reaktion des Systems beteiligt. Dafür gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten: 1) Direkter  $H_2O_2$ -Verbrauch durch die S-haltige Verbindung. 2) Reaktion der S-haltigen Substanz mit dem Sauerstoff im Moment seiner Entstehung. 3) Konkurrenz der katalytischen Reaktion mit der Oxydation der S-haltigen Verbindung. Eine solche Konkurrenzreaktion wird auch durch Zugabe peroxydierender Systeme zum katalysierten  $H_2O_2$  ausgelöst. Die Menge des entwickelten Sauerstoffs wird z. B. auch durch p-Phenyldiamin herabgesetzt. Die Oxydations-

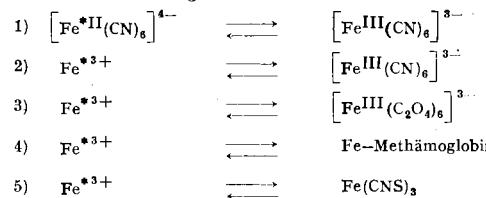
wirkung zeigt sich an der typischen Farbreaktion. Die durch die Oxydation der S-haltigen Verbindungen entstehenden Sulfosäuren setzen den  $p_H$ -Wert des Systems herab, wodurch eine Verminderung der  $H_2O_2$ -Zersetzung eintritt.

Die Katalase- und Peroxydase-Reaktionen können daher nach einer schon 1912 von *G. Woker* aufgestellten Konkurrenzhypothese erklärt werden. Danach wird das Additionsprodukt Ferment- $H_2O_2$ , da es sowohl der Katalase- wie auch der Peroxydasereaktion gemeinsam ist, von beiden nebeneinanderlaufenden Reaktionen verschiedenen rasch verbraucht. Bei rascher Sauerstoff-Übertragung überwiegt die Peroxydreaktion.

Es wird diskutiert, ob nicht schwefel-haltige, biologisch wichtige Stoffe (z. B. Insulin) auf Grund dieser Reaktion das Auftreten von Wasserstoffsperoxyd, das sich bei der Oxydation bildet, im Blute verhindern.

*E. WIKLER*, Lausanne: *Contribution à l'étude des échanges isotopiques du fer.*

Es werden die Versuchsergebnisse über den Austausch von radioaktivem Eisen mitgeteilt. Das dabei verwendete radioaktive  $^{59}Fe$  mit einer Halbwertszeit von 44 Tagen wurde durch seine  $\beta$ -Strahlung bestimmt. Es wurden die folgenden Austauschreaktionen studiert:



Der langsame Austausch bei 1) deutet auf einen Elektronenaustausch zwischen den beiden Komplexen. Bei 2) findet im Dunkeln kein Austausch statt, während unter der Einwirkung von Sonnenlicht oder einiger Jod-Kristalle ein schwacher Austausch feststellbar ist. Sofortiger totaler Austausch findet zwischen dem Eisen(III)-Ion und dem Eisen des Oxalat-Komplexes 3) statt. Ein nur ganz schwacher Austausch wurde in 4) festgestellt, während in 5) der Austausch erwartungsgemäß rasch und vollständig erfolgt.

Hä. [VB 139]

## Erweitertes Kolloquium über makromolekulare Chemie Freiburg/Breisgau

am 8./9. Juli

Freitag Vormittag

*H. STAUDINGER*, Freiburg: *Einige Fragen der makromolekularen Chemie.*

Es gibt wesentliche Unterschiede in der Behandlung niedermolekularer und makromolekularer Stoffe. Monodispersität und Krystallinität sind bei makromolekularen Stoffen kein Beweis für Einheitlichkeit (manchmal selbst nicht bei niedermolekularen Stoffen, z. B. Carotin). Da man nicht mit letzter Sicherheit eine Konstitutionsformel von makromolekularen Naturstoffen aufstellen kann, bestehen prinzipielle Schwierigkeiten für ihre Synthese. Bei manchen Naturstoffen (Kautschuk, Polysaccharide) ist das physikalisch festgestellte Teilchengewicht identisch mit dem Molekulargewicht (Molekel: Verband von durch Hauptvalenzen verbundenen Atomen). Bei anderen Naturstoffen (Eiweiß) sind die physikalischen Teilchengewichte vermutlich nicht identisch mit den chemischen Molekulargewichten. Makromolekulare Naturstoffe können einheitlich sein, künstliche makromolekulare Stoffe sind es nie. Die Schwierigkeit der Protein-Forschung geht aus der Zahl der möglichen Aminosäuren-Kombinationen hervor (ca.  $10^{120}$ -Zahl der Wassermoleküle der Erde =  $10^{46}$ ). – Lösungen von Makromolekülen sind nicht immer molekular, es gibt auch Lösungen von makromolekularen Assoziaten (z. B. Polyisobutylen in schlechten Lösungsmitteln). Der Ausdruck „Micelle“ soll für Seifenaggregate und Farbstoffaggregate vorbehalten bleiben, die aus niedermolekularen Komponenten bestehen. Die technische Bedeutung der makromolekularen Stoffe geht z. B. aus den Einführungswerten von 1937 hervor, damals führte Deutschland makromolekulare Stoffe im Wert von 1,7 Milliarden RM ein (Leder, Textilien, Kautschuk). Die Einfuhr anorganischer Stoffe betrug 1,1 Milliarden RM. – Aus sachlichen und historischen Gründen ist die Bezeichnung makromolekulare Chemie der Bezeichnung hochpolymere oder hochmolekulare Chemie vorzuziehen.

*H. HOPFF*, Ludwigshafen: *Über Äthylen-Polymerisationsversuche.*

Die Polymerisationstendenz des Äthylen ist gering. Die SS-Ole (Flugzeugöle) wurden durch Polymerisation mit  $AlCl_3$  gewonnen. Die ersten festen Polymerisate wurden in England bei Drucken über 1000 Atm hergestellt. Die BASF fand die Mischpolymerisationsfähigkeit des Äthylen zu Drucken von einigen 100 Atm.

Bei der Blockpolymerisation werden kleine Sauerstoff-Mengen als Katalysator verwendet, die in Gasen interferometrisch nach Umsatz des Sauerstoffes mit  $NO$  in  $NO_2$  bestimmt werden können. Mit steigendem Sauerstoff-Gehalt des Äthylen sinkt das Molekulargewicht des Polymerisates. Bei über 0,16%  $O_2$  findet Explosion statt. Es werden Molekulargewichte bis 20000 erhalten. Die Polymerisationstemperatur beträgt 210°. Als Nebenprodukt kann Formaldehyd entstehen, der die Polymerisation ungünstig beeinflußt. Durch direkte Sauerstoff-Bestimmung nach Schütze-BASF wird gefunden, daß die Polymerisate sauerstoff-haltig sind. Der Sauerstoff ist an den Enden der Ketten in OH-Gruppen gebunden. Aus dem Sauerstoff-Gehalt kann das Molekulargewicht berechnet werden. Das hochmolekulare Polyäthylen (Lupolen H, in England „Polythen“) ist für elektrische Zwecke besonders hochwertig und stabil gegen anorganische

Reagenzien, selbst konz.  $HNO_3$ . Es wird nach dem Spritzgußverfahren verarbeitet (Erweichungspunkt 115°). Das Lupolen H hat Flüssigkeitsdiagramm, im gestreckten Zustand Faserdiagramm. Nach englischen Raman-Untersuchungen hat das Polyäthylen Methyl-Seitenketten.

*Lösungspolymerisation:* Das Äthylen läßt sich in Methanol mit Benzoylperoxyd bei 200 Atm mit 20–25% Ausbeute polymerisieren. Das Polymerisat, Lupolen N, hat ein Molekulargewicht von 2000–3000. Es ist spröde, paraffin-artig und dient als Grundlage von Wachsen. Die Moleküle haben am Ende Benzoyl-Gruppen. Lupolen N hat scharfes Krystalldiagramm.

Die Emulsionspolymerisation mit K-Persulfat führt zum Lupolen S. Es gelingt, ab 40 Atm zu polymerisieren und Emulsionen bis 25% Festgehalt herzustellen. Aus der Emulsion hergestellte Filme sind reversibel emulgierbar. Das Polymerisat enthält K und S. Es liegen lange Paraffin-Ketten mit  $OSO_3K$ -Enden vor. Werden diese mit HCl behandelt, entstehen geradkettige Fettalkohole. Verbindungen von  $C_6-C_{26}$  wurden isoliert. Man kann auch ohne Emulgator arbeiten, da die entstehenden Stoffe selbst emulgierend wirken. In geringem Maße entstehen Schwefelsäureester von Glykolen und ungesättigten Alkoholen, ferner Sulfo-Verbindungen. Die Emulsionspolymerisation mit  $H_2O_2$  führt zu schwerer löslichen Produkten, die vermutlich vernetzt sind. – Nach Ansicht des Vortr. findet bei sämtlichen Polymerisationen ein Einbau des Katalysators oder geringer Mengen von Sauerstoff statt.

*Aussprache:*

*H. Staudinger*, Freiburg: Die Schmelzpunkte der Polyäthylen liegen etwas tiefer als die der gleichlangen Paraffine, ebenfalls ist die Löslichkeit größer. Daraus ist auf Verzweigungen zu schließen. U. S. sind geringe Mengen Propylen die Ursache. Vortr.: Spritzylen (propylen-frei) ergibt Polymerisate mit gleichem Schmelzpunkt und Löslichkeit wie Crackäthylen. Jedoch bestehen geringe Unterschiede der Polymerisation bei Äthylenen verschiedener Herkunft. *G. V. Schulz*, Mainz: Beim Polystyrol ist der Sauerstoff-Gehalt kein Beweis, daß der Sauerstoff im Monomeren als Aktivator wirkt. Bei der Styrolpolymerisation sind Molekulargewicht und Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoff-Gehalt des Monomeren. Daraus ist zu schließen, daß beim Styrol eine thermische Polymerisation stattfindet. *Overbeck*, Frankfurt-Höchst: weist auf die Mischpolymerisationsfähigkeit des Äthylen mit  $CCl_4$  hin, wobei als Endgruppen-Cl und  $-CCl_3$  eingebaut werden. Die Endgruppen sind weiteren Umsetzungen zugänglich.

*HENGSTENBERG*, Ludwigshafen: *Molekulargewichtsbestimmungen an Polyvinylchlorid.*

Von einer Anzahl fraktionierter Polyvinylchloride wurde das Molekulargewicht osmotisch bestimmt (im vereinfachten Fuoss-Osmometer, Meßdauer  $1\frac{1}{2}$  h). Zwischen der Grundviscosität und dem Molekulargewicht besteht im Bereich von MG 20000 bis 90000 in Cyclohexanon die Beziehung  $[\eta] = K \cdot M^{0.79}$ . Unter diesem Bereich findet allmäßlicher Übergang in das Staudingersche Viscositätsgesetz statt, über diesem Bereich nimmt der Exponent ab.

*Aussprache:*

Vortr.: Nach theoretischen Berechnungen von *Debye* ist das Absinken des Exponenten mit steigendem Molekulargewicht von 1,0–0,5 zu erwarten. Gewisse Abweichungen von obiger Viscositätsbeziehung können mit verschiedener Uneinheitlichkeit erklärt werden. *Baizer*, Freiburg: Bei Polyestern werden ähnliche Verhältnisse gefunden, Abnahme des Exponenten bei Molekulargewichten über 3000.