

A N G E W A N D T E C H E M I E

H E R A U S G E G E B E N I M A U F T R A G E D E R G E S E L L S C H A F T D E U T S C H E R C H E M I K E R

62. Jahrgang · Nr. 2 · Seite 37–56 · Januar 1950

F O R T S E T Z U N G D E R Z E I T S C H R I F T » D I E C H E M I E «

Hauptversammlung der „Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V.“, Münster, 5.-9. September 1949

KÖPPE, Norden: *Bessere Fettversorgung durch erhöhte Milchwirtschaft.*

In Europa liegt die Zahl der Milchkühe weit unter dem Vorkriegsstand. In den letzten 40 Jahren stieg der durchschnittliche Fettgehalt der Milch von 3 auf 4%. Ziel der Züchtung muß vor allem eine Erhöhung des Fettgehaltes der Milch sein. Eiweißreiche Nahrung hat einen größeren Einfluß auf die Milchmenge als auf den Fettgehalt. Bei volliger Fütterungsfreiheit, besonders in Bezug auf ausländische Ölkuchen, ist 30 proz. Mehrleistung zu erwarten.

W. HAGGE, Leverkusen: *Die Synthese in der Herstellung waschaktiver Substanzen.*

Vortr. schilderte die Entwicklung der Chemie der synthetischen waschaktiven Stoffe. Schwergewicht der Forschung und Produktion lag vor dem Kriege in Deutschland. Der Ausfall der pazifischen Ölquellen ergab während des Krieges in USA eine stürmische Aufwärtsentwicklung vor allem der Alkylbenzolsulfonate. Große Erdölgesellschaften stellen die Vorprodukte her und die Waschmittelfirmen machen die Produkte durch Sulfonieren fertig. Vorprodukte und Fertigware aus USA erscheinen jetzt in größerem Maß in Europa auf dem Markt. – Seit man erkannt hatte, daß durch Blockierung der Carboxyl-Gruppe die Seife in gewissen Eigenschaften übertroffen werden kann, wurden substituierte Seifen (Medialane), sulfatierte Öle, die Nekale, Esteröle (Avitol AH extra), Fetalkoholsulfonate, Fettsäurekondensationsprodukte, Igepale usw. entwickelt. In Deutschland wurden bis 60000 t/Jahr Mersole hergestellt. Weitere Arbeit auf dem Gebiet der sulfohalogenierten Kohlenwasserstoffe führte zu den Mersol-H und Mersol-30-Typen. Um die Bildung unerwünschter Polysulfide zu begrenzen, wird die Reaktion frühzeitig unterbrochen. Die Weißwaschwirkung sinkt um so mehr ab, je weiter die Sulfo-Gruppe in die Mitte der Molekel wandert.

W. GUTMANN, Höchst: *Über die Aktivität der Waschmittelteilchen im Waschprozeß (Filmvorführung).*

Die Seifenmolekile nimmt in der Lösung jede ihr aufgezwungene Form an. Befindet sich die hydrophile Gruppe einer waschaktiven Substanz am Ende einer Molekel, dann ist mit guter Waschwirkung zu rechnen, liegt sie weiter in der Mitte, ist die Netzwirkung hervorstechender. Der Schaum ist für den Waschvorgang nur von sekundärer Bedeutung.

W. RUDORF, Voldagsen: *Züchtung und Anbau von Ölpflanzen mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in USA.*

Der Rapsanbau geht in Deutschland langsam zurück. Die Durchschnittserträge der letzten Jahre lagen bei 17 dz. Saat/ha, entsprechend einem Ölwert von 680 kg/ha. 1949 brachte eine Rekordernte von etwa 25–30 dz/ha. Es gelang, aus polnischen Stämmen winterfestere Sorten zu züchten, die jedoch gewisse Anfälligkeit gegen Schädlinge zeigen. In USA hat sich der Sojaanbau 1947 auf 5000000 t Saat gesteigert. Der Baumwollsaatanfall ist in USA rückläufig infolge der Konkurrenz der synthetischen Faser, während er in Brasilien steigt. Auf dem Gebiet des Leins ist man in der Resistenzzüchtung vorwärtsgekommen. Der Kombinationsflachs Roland, der 8–10 dz. Saat/ha mit 38–40% Öl und 50–60 dz Stroh mit 20–22% Faser liefert, hat die Industrie noch nicht befriedigt. Man wird neben dem Kombinationsflachs auch Faserflachs anbauen müssen. Im allgem. kann keine Ölpflanze mit den Kokos- und Palmfett liefernden tropischen Sorten konkurrieren, bei denen Spitzenleistungen von 4 ts/ha Ölwert erreicht wurden.

H. J. HAARWOOD und P. D. PLAMBECK, Chicago: *Neue Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Fette und Öle in USA (vorgetr. von P. D. Plambeck).*

In den USA wird unter Packing-Industrie ganz allgemein die Nahrungsmittel verarbeitende Industrie verstanden. Das Hauptwerk der Fleisch-Packing-Industrie der Armour & Co. in Chicago verarbeitet in einem 10-Stunden-Tag 10000 Schafe bzw. 2250 Rinder oder 10–12000 Schweine, und zwar besitzt die Armour & Co. im ganzen 34 Schlachthöfe mit einer 20-fachen Gesamt-Kapazität. Die USA haben Überfluß an Fetten und Ölen, und eine Aufgabe der Forschung besteht darin, aus diesen marktfähigen Produkten herzustellen. Die Spaltung der Fette erfolgt hauptsächlich nach dem Twitchell-Verfahren oder mit Heißdampf. Die erhaltenen Fettsäuren werden darauf nach ihrer Kettenlänge durch fraktionierte Destillation getrennt. Die Umsetzungen an der Carboxyl-Gruppe der Fettsäuren sind wichtiger als die an den C-Atomen der Kette. Ester mehrwertiger Alkohole und Fettsäuren dienen als Weichmacher. Zur Darstellung von Fetalkoholen (für Alkoholsulfonate) aus Fettsäuren wird Natriummetall waggonweise verbraucht. Aus Fettsäuren hergestellte Mercaptane werden als Gummibemischungen verwandt.

Die wichtigsten N-haltigen Produkte aus Fettsäuren sind die Amide, Nitrite, Amine und quaternären Ammoniumbasen. Die Amide lassen sich für plastische Massen und zum Imprägnieren, die Nitrite als Weichmacher verwenden. Die Aminsalze sind auch in saurer Lösung stark oberflächenaktiv. Große Mengen werden als Flotationsmittel z. B. zur Sylvin-Trennung verwandt. Quaternäre Ammoniumsalze sind starke, geruchsschwache Desinfektionsmittel und eignen sich besonders zur Bekämpfung von Schwämmen und Pilzen.

J. SCHEIBER, Oberstdorf: *Stand der Anstrichmittelforschung.*

Die Anstrichstoffe lassen sich einteilen in: Kondensatharze, Polymerisatharze und die sich von hochmolekularen Naturstoffen ableitenden aller Art. Nur sehr wenige sind restlos geeignet. Die Anforderungen werden auch heute noch am besten von Leinöl und solchen Kunstprodukten erfüllt, die es enthalten.

Die Forschung konnte lange mit der Praxis nicht Schritt halten. Erst neuerdings ist es z. B. möglich, den Wert der verschiedenen fetten Öle für den Anstrichzweck allein aus ihren funktionellen Eigenschaften zu bestimmen. Die Spektralphotometrie hat entscheidende Einblicke gewährt. Auch das lange rätselhafte Verhalten des Holzöles kann man jetzt befriedigend erklären.

Vergilbungerscheinungen der höher Ungesättigten ist höchstens durch partielle Hydrierung oder Anlagerung von etwas Chlor zu begegnen. Dehydratisiertes Ricinusöl (Synourinöl) trocknet zwar langsam, vergibt aber beim Einbrennen selbst bei 185° nicht. Die direkte Dehydratisierung des Ricinusöls ist schwierig, weil der Katalysator die neuen Doppelbindungen leicht verschiebt, so daß sie nicht mehr konjugieren. Steigerung der Konjugation wird durch richtiges Blasen und Standölkochen erreicht. Außerdem wird sie durch die alkalische Isomerisation in Gegenwart von Magnesium-silicat, selbst bei Tallowen, erbracht, wenn auch die isomeren Öle nicht ganz allen Anforderungen genügen. Bei jedem Einbrennen entsteht Isomerisation. Es ist erstaunlich, einen wie anderen Verlauf die Stoffbilanz des Öltrocknens bei 100 und 130° hat. — Große Bedeutung ist künftig den Kombinationen von fetten Ölen mit Polyisocyanaten, Polyvinylverbindungen, Polystyrolen und Cyclopentadien beizumessen.

E. KLENK, Köln: *Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Fette.*

Die Lipoide sind als Ausscheidungen des Protoplasmas im Gegensatz zu den Fetten mikroskopisch nicht nachweisbar. Abgesehen von den Sterinen lassen sie sich einteilen in zuckerhaltige Lipoide, zu denen die Cerebroside und die neuerdings vom Vortr. untersuchten Ganglioside gehören und in phosphor-haltige Lipoide mit den Sphingomyelinen und Glyceridphosphatiden. Die Cerebroside sind amidartig verknüpfte Fettsäure-Sphingosin-Verbindungen mit glucosidartig gebundenem Zucker. Die Sphingomyeline haben Fettsäuren, Sphingosin und Cholinphosphorsäure als Bausteine. Die Hauptmenge der Fettsäuren besteht dabei aus Stearinäure. Die Reihe der bekannten Glyceridphosphatide Lecithin und Kephalin ist um die Acetalphosphatide zu erweitern, die statt Fettsäuren Aldehyde acetalartig gebunden enthalten. Es deutet manches darauf hin, daß die Phosphatide bei der Depotfettbildung eine wesentliche Rolle spielen. Bei Warmblütern gelangen die gesättigten Fettsäuren vorzugsweise in das Depotfett, bei Kaltblütern die ungesättigten.

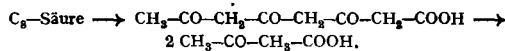
K. BERNHAUER, Lorsch: *Mikrobiologische Fettsynthese.*

Einige technisch interessante Züchtungsart für Mikroorganismen ist die Submerskultur, wenn möglich in kontinuierlichem Verfahren. Da die Fettbildung aus Kohlehydraten mehr Sauerstoff erfordert als die Eiweißsynthese, ist stärkere Belüftung notwendig. Die Stickstoff- und Phosphat-Zufuhr muß niedrig gehalten werden. Bei *Rodotorula gracilis* hat sich ein Verhältnis von N : C = 1 : 66 am günstigsten herausgestellt. Beim Vergleich der Hefearten mit den Mycelpilzen (Fusarien) fällt die größere Wachstumsgeschwindigkeit und die schwierigere Abtrennbarkeit der Hefen auf. Mycelpilze haben den Nachteil des verdickten Wachstums schon in sehr verdünnten Zuckerlösungen. Die technische Isolierung des Fettes ist immer schwierig. Am einfachsten wäre die Verarbeitung der Fetthefe zu Nahrungsmitteln, ohne das Fett gesondert zu gewinnen. Die Hefefettbildung benötigt die doppelte Zeit der Eiweißbildung. Das mikrobiologisch erzeugte Fett kann mit den pflanzlichen und tierischen Fetten nicht in Konkurrenz treten. Selbst wenn man in Deutschland die gesamte anfallende Buchenholzzell-Lauge mikrobiologisch auf Fett verarbeiten würde, so könnten damit nur 2% des Fettbedarfs gedeckt werden. Interessanter wäre vielleicht die Gewinnung der Fettbegleitstoffe. Aber auch hierbei ist mit der Konkurrenz des billigen Lecithins und Sterins der Sojabohne zu rechnen.

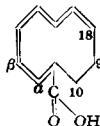
Es wäre erstrebenswert, den CO₂-Gehalt der Industrie-Abgase für die menschliche Ernährung auszunützen. Algen brauchen im Gegensatz zu Hefepilzen keine organischen Substanzen zur Entwicklung, und bei der Auswahl geeigneter fettbildender Stämme wäre eine Fettproduktion unter Ausnutzung der Industrie-Abgase möglich. Am besten bewährten sich nach den Arbeiten der Kohlenstoffbiologischen Forschungsstation Essen bis jetzt Grünalgen (eine *Chlorella-Art*), die im Gegensatz zu den Kieselalgen keine Trägersubstanz benötigen. Die in flachen Bottichen gezüchteten Algen haben eine Wachstums- und eine Fettspeicherungsperiode. Im Durchschnitt befinden sich 100·10⁶ Mikro-Organismen in 1 cm³ Flüssigkeit. Die Lichtausnutzung geht bei dem Verfahren bis 10 cm tief und beträgt 2–4% bez. auf Fett (zum Vergleich bei der Zuckerrübe 2/3% bez. auf Zucker). Die Algen, die kein Lignin haben, können bis zu 50% aus Fett bestehen, das durch Zentrifugieren und Extrahieren abzutrennen ist. Auf 1 m² Bottich-Fläche können im Jahr 200 g Fett erhalten werden (Raps ergibt 70 g Öl/m²), dessen Herstellungskosten DM 0,70–0,80 je kg betragen. Das Öl hat hohen Chlorophyll-Gehalt und muß auf seine Eignung als Nahrungsmittel noch untersucht werden.

K. LANG, Mainz: Der intermediäre Fettsstoffwechsel.

Eine neuere Theorie des Fettsäureabbaus nimmt für die Oktansäure die multiple alternierende β-Oxydation an:



Nach einer amerikanischen Arbeit, deren Versuche mit einer C₈-Säure, deren Carboxyl-C-Atom markiert war, ausgeführt wurden, wird die C₈-Säure in Essigsäure und Acetessigsäure abgebaut. Acetessigsäure soll hierbei teilweise durch Rekondensation entstehen, da sich das markierte C-Atom der Carboxyl-Gruppe z. T. im Carbonyl-C-Atom der Acetessigsäure wiederfand. Da der Fettsäureabbau nur bei Gegenwart von Phosphorsäure stattfindet und noch andere kalorimetrischen Gründe hierfür sprechen, wird angenommen, daß der Abbau über die Phosphorsäureester geht. Eine der β-Oxydation vorangehende Dehydrierung (Theorie von Mazza) läßt sich nicht beweisen. Nur bei den phenylierten Fettsäuren findet im Körper Dehydrierung statt, z. B. ist der Übergang von Phenylbuttersäure in Phenylcrotonsäure bekannt. Der Bildungsmechanismus der β-Ketosäure aus der entsprechenden Fettsäure ist noch nicht aufgeklärt, sie geht nach den neueren Annahmen aber nicht über die β-Oxysäure, die nur im Nebenschluß entsteht. Der Umwandlungsvorgang von Fetten in Kohlehydrate und umgekehrt, wie er im tierischen Organismus stattfindet, ist noch immer umstritten. Der menschliche Körper hat eine Kohlehydrat-Reserve, die nur für 4 h Arbeit reicht, beim Arbeiten muß also dauernd Fett in Kohlehydrate umgewandelt werden. USA-Versuche mit einem „Phloridzin-Hund“, einem Hund, der keine Kohlehydrate speichern kann und der mit Kohlehydraten, die markierte C-Atome enthielten, gefüttert wurde, ergaben, daß diese Umwandlungen über das C₈-Fragment CH₃-CO- gehen müssen. Genauere Aussagen über dieses C₈-Fragment, das den Knotenpunkt in der Umwandlung darstellt, lassen sich noch nicht machen. Im Organismus können gesättigte Fettsäuren in ungesättigte Fettsäuren übergehen. Da die gesättigten Fettsäuren schneller als die ungesättigten gebildet werden, hat es den Anschein, als ob die ungesättigten Fettsäuren nur über die gesättigten gebildet werden können. Daß die 9-10-Stellung bei dieser Umwandlung bevorzugt ist, läßt sich mit einer Ringbildung erklären, wodurch die 9-10-Stellung ähnlich der α-β-Stellung ausgezeichnet wird.



F. L. BREUSCH, Istanbul: Insulin- und Fettabbau.

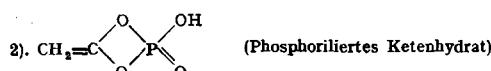
Insulin hebt die hemmende Wirkung des Hypophysen-Vorderlappen-Hormons auf.

C. MARTIUS, Tübingen: Über den Endabbau der Fettsäuren.

Nach der klassischen Theorie entstehen durch β-Oxydation Bruchstücke mit 2 C-Atomen, wie z. B. die Essigsäure. Über den weiteren Abbau der Bruchstücke waren noch keine genauen Vorstellungen vorhanden. Die Theorie, daß 2 Essigsäure-Moleküle durch Dehydrierung Bernsteinsäure ergeben, ist nicht bewiesen.

Nach neueren Arbeiten werden die Bruchstücke zu Citronensäure, die eine außerordentlich wichtige Rolle im Zellstoffwechsel spielt, kondensiert, und diese dann weiter abgebaut (Citronensäurecyclus). Bei der Bildung der Citronensäure spielt naszierende oder aktivierte Essigsäure eine Rolle, ebenso die Phosphorsäure, über deren Aufgabe noch ungenaue Vorstellungen herrschen. Es werden 2 Formeln der aktivierten Essigsäure diskutiert.

1.) CH₃-COOP₂ (Anhydrid aus Essigsäure und Metaphosphors.)



Aktive Essigsäure entsteht u. a. beim Abbau der Brenztraubensäure in Gegenwart von Phosphorsäure. Die für diesen Vorgang nötige Energie wird durch noch nicht aufgeklärte Oxydationsvorgänge geliefert. Es wird angenommen, daß die Sterine auch über diese Spaltprodukte entstehen.

Der Forschungskreis der BASF hielt 1947 sämtliche verzweigten Fettsäuren für toxisch. Eigene Versuche zeigten dagegen kein eindeutiges Ergebnis. Die wesentlichen Faktoren für die Toxizität verzweigter Fettsäuren sind: Sitz der Seitenkette, Länge der Seitenkette, Grad der Verzweigung, Vorhandensein von quaternären C-Atomen und Länge der Hauptfettsäureketten. Schwer verbrennlich sind die Gruppierung —C=C— und verzweigte Fettsäuren mit einer Kettenlänge unter 10.

β-Methyl-Stearinsäure läßt sich z. B. gut verbrennen. Die Verbrennbarkeit verzweigter Fettsäuren nimmt von der Methyl- bis zur Butyl-Seitenkette ab und dann wieder zu. Eine Parallele zeigen die Schmelzpunkte dieser Fettsäuren. So haben α-alkylierte Fettsäuren mit der Butyl-Gruppe als Seitenkette ein Schmelzpunkts-Minimum (gezeigt an α-Alkyl-Stearinsäure und an β-Alkyl-Adipinsäure). Der maximale Flächenbedarf der α-Alkyl-Stearinsäure (gemessen als Film auf Wasser) zeigt eine andere Tendenz, er nimmt bis zu einer Seitenkettenlänge C₈ zu und bleibt dann konstant.

In der Natur sind nur methyl-verzweigte Fettsäuren bekannt²⁾. In einer Versuchsreihe wurden sämtliche methyl-verzweigten Stearinäsuren geprüft. Der Schmelzpunkt der 11-Methylstearinsäure zeigt ein Minimum, der maximale Flächenbedarf steigt dagegen von der α-Methyl- bis zur 11-Stellung an und bleibt dann konstant. Fütterungsversuche an Hunden ergaben, daß bis zur γ-Stellung kaum saure Ausscheidungen aufraten, die Ausscheidungen dann bis zur 11-Stellung der Methyl-Gruppe zunahmen. Die Wirkung der Hauptkettenlänge zeigten die Fütterungsversuche mit α-Methyldecansäure und α-Methylstearinsäure, die bei der niedrigkettigen Säure eine bedeutend höhere Säureabscheidung im Harn ergaben. Bei der 4-Methyl-laurinsäure blieb die Säureabscheidung im Bereich der Streuung.

H. P. KAUFMANN und M. SCHMIDT, Münster: Über den Einfluß von Phosphatiden auf die Fettbildung bei *Lycastis ranauensis* (vorgebr. von M. Schmidt).

Der Borstenwurm *Lycastis ranauensis* ist durchsichtig und läßt hierdurch leicht Veränderungen an den Organen erkennen. Bei Zusatz von Phosphatiden, wie Lecithin, zum Futtergemisch (Torfmull mit verrottetem Erlenlaub) tritt neben starker Fettabscheidung am Darm erhöhtes Wachstum (Vermehrung der Segmente) sowie vorzeitige Eibildung auf.

H. KRAUT, Dortmund: Über die Verträglichkeit von synthetischem Fett aus bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Fettsäuren C₆–C₁₂.

Die in den Treibstoffwerken Rheinpreußen bei der Laugenwäsche von Syntheseprodukten anfallenden Fettsäuren wurden nach vorhergehender Reinigung mit Glycerin vereistert und die erhaltenen Fette untersucht. Die Fettsäuren enthielten als Verunreinigungen Keto- und Oxysäuren, die sich durch Hydrieren und dann folgendes Erhitzen im Vakuum (Oxysäuren geben Lactone und Ester und bleiben im Rückstand) und Destillieren entfernen ließen. Das gewonnene Fett wurde auf seine Spaltbarkeit durch Pankreaslipase und durch Fütterungsversuche an Hunden, Schweinen und Ratten, bei denen die Resorption, der Respiratorische Koeffizient und die Wachstumsgeschwindigkeit geprüft wurden, untersucht. Außer bei Ratten, die fetthaltiges Futter ablehnen und daher als Versuchstiere hierfür weniger geeignet sind, zeigten sich gegenüber Vergleichsversuchen mit Naturfetten keine Unterschiede. Im Depotfett der Versuchstiere waren Fettsäuren C₆–C₁₂ nicht mehr vorhanden. Dagegen hatte das Fleisch, das von Schweinen stammte, die mit weniger gereinigtem, noch Oxysäuren enthaltendem Fett gefüttert worden waren, noch den kratzenden Geschmack der Oxysäuren.

B. BLASER, Düsseldorf: Verzweigte Fettsäuren in Naturfetten und Fettsäuren der Paraffinoxydation.

Verzweigte Fettsäuren sind in der Natur verhältnismäßig selten. Fast alle älteren Angaben haben sich als Experimentalfehler herausgestellt; nur der 1817 von Chevreul gemachte Befund, daß der Körpertran der Delphine größere Mengen Iso-Valeriansäure enthält, hat sich bestätigt. In neueren Arbeiten wurde gefunden, daß bis zu 87% des Fettsäureanteils der Delphin-Körpertran aus Iso-Valeriansäure besteht. Jedoch ist in den Organfetten der Delphine keine Iso-Valeriansäure festzustellen. Von Fettsäuren, die einen Cyclopentenring enthalten, ist besonders die Chaulmoograsäure seit langem bekannt. Neuerdings sind zahlreiche Homologe dieser Säure isoliert worden. Triglyceride der Chaulmoograsäure wirken bei der Verfütterung giftig. Eine größere Zahl von verzweigtkettigen Fettsäuren ist in Bakterienfetten festgestellt worden: Lepra- und Tuberkelbazillen enthalten die Tuberkulo-Stearinsäure (11-Methylstearinsäure) und Phtionsäure (wahrscheinlich 3,13,19-Trimethyl-tricosansäure³⁾). Das Pflanzenwucherungen erzeugende Bakterium *Phythomonas tumefaciens* enthält ebenfalls eine Methyl-stearinsäure. Die Konstitutionsaufklärung verzweigter Fettsäuren ist außerordentlich schwierig und z. B. bei der Phtionsäure trotz zahlreicher Bemühungen noch nicht völlig gelungen. Methoden zur Feststellung der Verzweigung, die bei Naphthenäuren, Gallensäuren und Carotinen gute Erfolge gezeigt haben, versagen bei der Phtionsäure. Auch die Synthese hat bis jetzt noch nicht eine genaue Identifikation gebracht. Durch sorgfältige fraktionierte Destillation mit neueren Methoden hat Weitkamp eine große Anzahl methyl-verzweigter Fettsäuren aus dem Wollwachs isoliert⁴⁾. Die Anwendung der gleichen Destillationsmethoden

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 48, 213 [1948].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 265 [1948].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 268 [1948].

ergab im menschlichen Haarfett ungradzahlige Fettsäuren, jedoch keine verzweigten. Die Anwendung dieser Destillationsmethoden im Henkel-Laboratorium, Düsseldorf, bestätigte die hohe Brauchbarkeit dieser Destillationsmethoden für die Fettsäurechemie. Es wurden Kolonnen mit Stedman-Füllkörpern benutzt, mit denen sich bei einer Kolonnenlänge von 1,4 m etwa 100 theor. Böden erzielen ließen.

Auch geringe Substanzmengen lassen sich nach der sogenannten Amplified-Destillation („Träger-Destillation“) auf trennen. Nach dieser Methode verdünnt man das zu destillierende Fettsäureester-Gemisch mit einem möglichst isomerisierten, ohne Haltepunkt siedenden Kohlenwasserstoffgemisch derselben Siedelage. Es ergeben sich Fraktionen verschiedener Verseifungszahlen, die ein Maß für den Estergehalt der betr. Fraktion darstellen, wobei jeweils der Siedepunkt der Fraktion mit höchster Kennzahl dem Siedepunkt der Ester-Komponente des Gemisches entspricht. Bei niederen Fettsäureestern treten durch azeotrope Gemische Erniedrigungen der Siedepunkte ein.

Auch mit den neuesten Methoden sind bisher in Organfetten höherer Tiere keine verzweigtkettigen Fettsäuren festgestellt.

In von W. Stein und H. Hartmann durchgeführten Arbeiten zur Konstitutionsbestimmung von Paraffin-Oxydationsfettsäuren wurden die Methylester der sog. Vorlauffettsäure C_4-C_9 mehrfacher Feinfraktionierung unterworfen. Die Isomeren wurden rein gewonnen und identifiziert. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- 1) Verzweigte Fettsäuren besitzen Kohlenwasserstoffketten mit seitenständigen Methyl-Gruppen.
- 2) Alle durch den Ort der Methyl-Verzweigung möglichen Isomeren wurden gefunden.
- 3) Die verschiedenen Isomeren gleicher Molekulgröße sind annähernd zu gleichen Teilen vorhanden.
- 4) Im Bereich der Carbonsäuren mit 4–7 C-Atomen beträgt der Anteil der verzweigten Säuren mindestens 3–4%.
- 5) Mit wachsender Kettenlänge steigt der Gehalt an Isosäuren.
- 6) Für das Vorhandensein mehrfach verzweigter Fettsäuren bzw. längerer Seitenketten wurden Hinweise erhalten. Diese Frage wurde jedoch bisher nicht verfolgt.

K. E. SCHULTE, München: Beitrag zur Chemie verzweigtkettiger Fettsäuren.

Die Veresterungsgeschwindigkeit nimmt bei unverzweigten Fettsäuren mit zunehmender Kettenlänge ab mit einem Sprung zwischen Propion- und Buttersäure. Bei den verzweigten Fettsäuren ist die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante K außerdem abhängig von der Stellung und der Kettenlänge der Seitenglieder. Die Abnahme von K beträgt bei Einführung einer Methyl-Gruppe in eine Fettsäure in α -Stellung 62%, in β -Stellung 76% und in γ -Stellung 0%. Weiter entfernte Methyl-Gruppen haben ebenfalls keinen Einfluß mehr. Ersetzt man eine Methyl- durch eine Äthyl-Seitenkette, so tritt ein größerer Sprung in der Erniedrigung von K ein, noch längere Seitenketten haben dagegen keinen stärkeren Einfluß mehr. So ist z. B. die Erniedrigung von K bei der Veresterung der α -Methylstearinsäure 55%, bei α -Äthylstearinsäure 82,4%. Die Äthyl-Gruppe zeigt im Gegensatz zur Methyl-Gruppe eine stärkere Behinderung in α -Stellung als in β -Stellung. Vortr. versuchte, die Ergebnisse durch Ringbildung (Nebenvalenzen) und den Feldeffekt (Elektronenverschiebung) innerhalb der Fettsäuremoleköl sowie durch sterische Hinderung zu erklären.

J. REITSTÖTTER, Berlin-Dahlem: Über das alternierende Verhalten homologer Fettsäuren.

Das Alternieren der Schmelzpunkte von Fettsäuren und Paraffinen ist bekannt, und zwar nimmt die Alternation mit steigender C-Zahl ab. Weiterhin alternieren die Schmelzwärmen, die Gitterkonstanten, die Oberflächenspannungen und aus Schmelzwärmen bzw. Oberflächenspannungen berechnet, die Eigenfrequenzen. Da der Blasendurchmesser von der Oberflächenspannung abhängig ist, soll es bei der Paraffinoxidation markante Blasengrößen geben. Es wird die gerichtete Oxydation von Paraffin-Kohlenwasserstoffen durch die Blasengröße für möglich gehalten, eine Forderung, die technisch wohl nicht durchführbar ist.

H. P. KAUFMANN, F. VOLBERT und J. BALTES, Münster:

a) Vorgetr. von F. Volbert: Zur Technik der Absorptionsspektrophotie auf dem Fettgebiet.

Sämtliche Chromophore haben bestimmte Absorptionsbanden, die bei den ungesättigten Fettsäuren im Ultraviolettbereich liegen. Zur Untersuchung von Fetten dient ein Quarzspektrograph nicht zu großer Dispersion. Beleuchtet wird mit einem langsam abbrennenden Wolfram-Funken.

b) Vorgetr. von J. Baltes: Absorptionsspektrophotie von Fettsäuregemischen.

Die Dienzahlen reichen für die Bestimmung konjugiert ungesättigter Fettsäuren nicht in allen Fällen aus. Bei der spektrographischen Untersuchung von Fettsäuren werden die Maxima der Absorptionskurven gemessen. Um Gemische prüfen zu können, müssen die Absorptionsmaxima der einzelnen Bestandteile bekannt sein. Die Differenz der Extinktion der Maxima zwischen Reinstsubstanz und Gemisch ergibt den Gehalt des Gemisches an ungesättigter Fettsäure. Es lassen sich nur höher konjugierte Fettsäuren auswerten. Bei Gemischen verschiedener ungesättigter Fettsäuren können sich die Absorptionsmaxima gegenseitig stören. Die Methode hat bei visueller Auswertung eine Fehlergrenze von etwa 5% bei photoelektrischer Auswertung von etwa 2%.

F. PALLAUF, Hamburg: Zur Farbmessung von Fetten, Ölen und Harzen mit dem Hellige-Kolorimeter.

In dem neuen vereinfachten Hellige-Kolorimeter sind die Glasprismen durch Reagenzgläser ersetzt. Die Beobachtung der zu vergleichenden Farben erfolgt nicht durch ein Prismenokular, die Farben werden statt dessen an zwei gleichgroßen, dicht nebeneinanderliegenden Öffnungen mit freiem Auge verglichen. Zur Beurteilung von Fetten und Ölen hinsichtlich der Farbe der daraus herzustellenden Seifen wird die Verseifungs-Jodfarbe (VZJF) vorgeschlagen.

W. MOHR, Kiel: Physikalisch-chemische Methoden der Butter-Untersuchung.

Die Konsistenz, das Gefüge und die Struktur der Butter werden beurteilt. Die Untersuchung der Butter findet in temperierten Räumen bei 15 und 20° statt und muß nach mehreren Methoden ausgeführt werden. Die Eigendurchbiegung und die Schnittfestigkeitsuntersuchung sind die wichtigsten.

J. BALTES, Münster: Die Molekulardestillation auf dem Fettgebiet.

Bei der Molekulardestillation, die bei 10^{-4} Torr stattfindet, werden die von der Oberfläche eines Films verdampfenden Moleküle auf einer Kühlfläche aufgefangen, wobei die mittlere freie Weglänge der Moleküle 1–2 cm beträgt. Apparate mit fallendem Film lassen sich nicht beliebig vergrößern, diejenigen mit rotierenden Verdampfungsflächen eignen sich dagegen auch für technischen Maßstab. In USA werden so bis 100 kg/h destilliert. Eine Vorentgasung des Destillationsgutes ist unerlässlich. Eine Klein-Anlage von Leybold (Köln) kostet DM 2500.— und hat einen Durchsatz von 50 cm³/h. Nach Versuchen des Vortr. läßt sich Lebertran bei 230–250° destillieren und ergab ein Destillat von 1400 Einheiten Vitamin A. Bei einer zweiten und dritten Destillation stieg der Vitamin-A-Gehalt auf 13000 und 78000 Int. Einheiten.

Die Destillationskosten in einer mittleren Apparatur betragen für Leinöl DM 0,15–0,20 je kg.

H. P. KAUFMANN, Münster: Verarbeitung von Ölsaaten auf Vollöl.

Bei der Raffination von Speiseölen, die infolge der Verbraucherwünsche auf ein möglichst farb- und geschmackloses Öl ausgerichtet ist, werden die ernährungswichtigen Begleitstoffe (Carotine, Sterine, Phosphatide) der natürlichen Pflanzenöle fast vollständig vernichtet. Auf Veranlassung des Vortr. wurden in Zusammenarbeit mit Roeyer, Baltes und Heinz einige hundert Tonnen Rapspeiseöl ohne Laugenraffination und Bleichung durch Behandlung des entschleimten Öles bei 175° mit überhitzen Wasserdampf im Vakuum hergestellt. Man erhielt ein angenehm nußartig schmeckendes, allerdings verhältnismäßig dunkles Öl, das die Begleitstoffe des naturbelassenen Öles im wesentlichen enthält. Voraussetzung ist, daß gesunde fettsäurearme Saatpartien verwendet werden, was unter normalen Verhältnissen durchaus möglich ist. Das Verfahren gestattet eine erhöhte Ausnutzung der Raffinationsanlagen und erhebliche Einsparungen an Energien und Chemikalien. Erziehung der Verbraucher zur Gewöhnung an die Naturfarbe und den Eigengeschmack der Speiseöle wäre dringend nötig. Bei Ölen, die für die Härtung bestimmt sind, läßt sich natürlich die übliche Raffination nicht umgehen.

W. AWE, Braunschweig: Das fette Öl des Klatschmohnsamens.

Dieses Öl ist als Speiseöl gut brauchbar, die untersuchten Muster hatten allerdings einen verhältnismäßig hohen Säuregrad. Im unversebbaren Anteil wurden neben den Sterinen ein aliphatischer Alkohol mit Kp. 81° gefunden, der wahrscheinlich vom Wachsüberzug herrißt.

H. PARDUN, Hamburg: Neuere Verfahren zur Extraktion von Ölsaaten.

Vortr. handelte die Alkoholextraktion der Sojabohnen, die in USA auf Grund der Arbeiten des Northern Regional Research Laboratory Peoria erneut diskutiert wird. Der Vorschlag wurde in Dairen, Mandchurei, schon einmal technisch durchgeführt. Die Extraktion erfolgt bei etwa 90°. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur scheidet sich das Öl unten ab. Die darüberstehende Alkoholschicht wird zur Abtrennung der Phosphatide, Saponine usw. weiter abgekühlt und nach Entfernung dieser Begleitstoffe sofort ohne Destillation erneut benutzt. Daß die Mischdestillation weitgehend wegfällt, macht das Verfahren erst wirtschaftlich diskutabel. Dazu kommt noch, daß das Schrot sehr hell und die Phosphatide sehr rein anfallen.

H. WERNER, Hamburg: Vorkommen und Verarbeitung mit Stechpflaumsamen verunreinigter Sojabohnen.

Anfang 1949 wurde eine Partie von 130000 t Soja eingeführt, bei der kurz nach der Auslieferung an die Ölmühlen auffiel, daß sie durchschnittlich von 0,02% des wegen Atropin- und Skopolamin-Gehalts giftigen Stechpflaumsamen (*Datura*) enthielt, bei manchen Proben sogar bis zu 0,27%. Die Verarbeitung konnte in 4 h bei allen Ölmühlen verhindert werden. Da Stechpflaumsamen viel kleiner als Sojabohnen sind, genügte ein Aussieben mit 4 mm-Sieben. Allerdings hat man etwa 6% Siebverluste, da auch zerbrochene Bohnen entfernt werden. Die Siebabfälle wurden gesammelt und in zwei Ölmühlen gesondert auf Sojaöl für technische Zwecke verarbeitet. Das Schrot konnte ohne die Gefahr einer Verunkrautung durch Stechpflaumsamen zur Düngung freigegeben werden. Das technische Sojaöl der einen Fabrik enthielt merklich Alkalioide, während das der anderen davon frei war. Es scheint auf die Art der Verarbeitung, wahrscheinlich auf die Temperaturen anzukommen, ob Alkaloid in das Öl geht oder nicht. Auch bei weiteren Sojolieferungen aus USA muß mit Stechpflaumsamen gerechnet werden.

WODSAK, Hamburg: *Nachweis von Lösungsmittelresten in Extraktionschrotmehlen.*

Es interessieren vor allem die Ursache der Benzinverluste. In 100 g gemahlenem Schrot lassen sich 0,1 cm³ Benzin noch ohne weiteres geruchlich nachweisen, 0,04–0,05 cm³ kann man allerdings so nicht mehr erfassen. Versuche der Hochvakuumbehandlung geruchloser Schrote legen den Schluß nahe, daß nicht nur unverändertes Benzin im Schrot vorhanden ist. Man kann an die Bildung von Kondensationsprodukten von Naphthensäuren usw. denken, eine Ansicht, die in der Diskussion nicht ohne Widerspruch blieb.

W. MOHR, Kiel: *Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Butter.*

Über die Haltbarkeit kontinuierlich hergestellter Butter ist nichts Nachteiliges bekannt. Weniger befriedigend ist ihre Festigkeit. Das Butterfett liegt in der Butter in Form einer Gallerie vor, beim Schnieden kann Öl austreten. Jede Zugabe bringt eine gewisse Infektionsgefahr, man wird aber z. B. auf das Färben mit Carotin und wahrscheinlich auch auf das Salzen nicht verzichten können, um gegenüber der eingeführten Butter konkurrenzfähig zu bleiben.

A. HEESCH, Münster: *Färbung von Speisefetten.*

K. TÄUFEL, Potsdam-Rehbrücke: *Theorie und Praxis der Fett-Antioxygene.*

Bei den ungesättigten Fettsäuren stellt man sich bei der Autoxydation eine Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindungen vor, während bei gesättigten Verbindungen vor der O₂-Anlagerung Dehydrierung angenommen werden muß (Dehydrierende Autoxydation). Die primär gebildeten Peroxyde und Hydroperoxyde formen sich bis zur Bildung stabiler Produkte um. Sie können vor allem Kettenreaktionen, bei denen weitere Radikale und Peroxyde gebildet werden, hervorrufen. Nach Wittig bildet sich bei der Autoxydation von Benzaldehyd zuerst C₆H₅·CO. E. H. Farmer stellte die Umwandlung isolierter Doppelbindungen in konjugierte im Verlauf der Autoxydation spektrometrisch fest. Bei der Reduktion der Peroxide aus Ölsäure erhielt er 20% Dioxy- und den Rest Monooxystearinsäure.

Antioxygene können wirken: 1) Durch Verhinderung der Radikalbildung. Es liegen hierüber keine Erfahrungen vor. 2) Als Inhibitoren. Diese bewirken einen Abbau der Peroxyde und Hydroperoxyde. 3) Durch Adduktbildung mit Peroxyd. Hydrochinon lagert sich, wie experimentell nachgewiesen wurde, an Peroxyde an, wodurch ein Kettenabbruch bewirkt wird.

W. WACHS, Berlin-Dahlem: *Neue Wege zur Kennzeichnung der Aktivität anti- und prooxygener Eigenschaften natürlicher Fettbegleitstoffe.*

An den Tocopherolen wurde untersucht, ob man durch potentiometrische Redoxmessungen einen Hinweis auf die antioxygenen Eigenschaften von Verbindungen erhalten kann. Aus dem Stufenablauf der Reaktion läßt sich auf die Brauchbarkeit der Antioxygene schließen. Die Antioxygene unterbrechen die Kettenreaktion und werden dabei selbst oxydiert. Wichtig ist, daß freie phenolische OH-Gruppen vorhanden sind. Auf den Lichteinfluß ist bisher zu wenig geachtet worden.

H. THALER, München: *Zur Chemie der Ketonanzigkeit.*

Die Ketonanzigkeit von Fetten hat mikrobiologische Ursachen. Zur näheren Untersuchung gab man *Penicillium glaucum* als ausschließliche C-Quelle Fettsäuren und zwar gesättigte, ungesättigte und Oxy säuren C₄–C₁₄. Bei den Oxsäuren wurden besonders große Ketonausbeuten gefunden. Die Ketonbildung tritt am β-Kohlenstoff ein. Ist diese Stellung blockiert, dann ist keine Ketonbildung möglich. Im Leben des *Penicillium glaucum* ist die Fähigkeit zur Ketonbildung keine Dauererscheinung, sie ist eine Reaktion des zum Leben erwachenden Pilzes.

B. WURZSCHMITT, Ludwigshafen: *Qualitativer Nachweis kapillaraktiver Substanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln^{a)}.*

Der von J. van der Hoeve^{b)} angegebene Analysengang wurde vom Vortr. nachgeprüft und verbessert. Zur Untersuchung einer waschaktiven Substanz wird ein methanolischer Extrakt hergestellt, von dem eine 1proz. wäßrige und eine 2proz. methanolische Lösung zur qualitativen Bestimmung verwendet wird. An Stelle der von v. d. Hoeve gebrauchten kationaktiven Substanzen zur Fällung der anionaktiven, nimmt Vortr. essigsäure Tonerde. Die nichtionogenen Äthoxyprodukte weist er mit Kiesel-Wolframsäure nach. Über die Länge der Äthylenoxydkette gibt die Erwärmungsprobe Aufschluß. Reaktionen mit Schwefelsäure und Salpetersäure unter der UV-Lampe führen zu Identifizierung der Nekale Alkylnaphthole, Alkylnaphthaline usw. Mit Hilfe der Permanganat-Probe läßt sich Phenylmepasinsulfonat neben Mersolen nachweisen.

PROSCH, Witten: *Chemisch-physikalische Grundlagen des Waschens.*

Die Waschwirkung eines Waschmittels ist abhängig von Netzwirkung, Adsorptionsvermögen, Emulgierwirkung, Dispergierwirkung, Schutzkolloidwirkung und Schaumvermögen. Die Netzwirkung setzt sich aus der Benetzungsspannung und der Oberflächenspannung zusammen. Da die Waschmittel große Benetzungsspannung haben, werden von ihnen Flüssigkeiten niederer Benetzungsspannung, z. B. ölige Anschmutzungen, verdrängt. Systeme mit negativer Benetzungsspannung,

(z. B. Paraffin-Ölsäure-Gemisch mit wäßrigem Alkali) emulgieren spontan. Für die Entfernung fester Schmutzteilchen ist das Adsorptionsvermögen des Waschmittels von Bedeutung. Die Schutzkolloidwirkung entspricht hierbei dem Schmutztragevermögen der Waschflotte. Der Schaum einer Waschlösung ist kein Maß für die Waschkraft. Beim Waschen bildet er einen Schutz gegen Reibung, ermöglicht den Transport des Schmutzes (Flotation) und dient zum Erkennen der Waschmittel-Réserve. Bei der Schaumbildung entwickeln sich zuerst Luftkugelchen, die aufsteigen und sich zu einem Kapillarnetz verdichten. In diesem Netz hat die Seife z. T. Gelcharakter.

In Seifenlösungen oberhalb der kritischen Konzentration sind Mizellen vorhanden, die aus Doppelschichten, mit den hydrophilen Enden nach außen, aufgebaut sind. Der Netzebenenabstand ist in wäßriger Lösung konstant, steigt aber bei Zusatz von Benzol, da dieses zwischen die hydrophoben Enden eingebaut wird. Die gering aggregierten Mizellen begünstigen die Grenzflächenvorgänge, die stärker aggregierten das Schmutztragevermögen. Die Waschmittellösung muß sich zwischen den Schmutz und die Unterlage schieben. Bei den nicht ionogenen Waschmitteln findet die Hydratisierung nicht an einer Stelle, sondern an verschiedenen Stellen der Moleköl statt.

O. UHL, Nürnberg: *Über verbessernnde Faktoren im Waschprozeß.*

Zur Beurteilung des Wascherfolges ist wichtig: 1) Entfernung des groben oberflächlichen und des tiefer sitzenden feinen Schmutzes. 2) allgemein. Ausschen des Waschgutes (Weißgrad, Vergrauung). 3) Fleckenbeseitigung. Verbessernd wirken: Erhöhung der waschaktiven Substanz, Zusätze von Pyrophosphaten, Perborat und synth. waschaktiven Rohstoffen sowie Blankophor. Bei bestimmten synthetischen waschaktiven Stoffen ist mit Pyrophosphaten eine beachtliche Steigerung der Wirkung zu erzielen. Perborat-Zusätze unter 5% sind sinnlos. Geringe Zusätze von synth. waschaktiven Stoffen zu Seifen, haben zumeist guten Erfolg, eine Mischung 1:1 ist aber immer schlecht. Bei Zugabe von optischen Bleichmitteln^{a)} soll man über eine Konzentration von 0,01 g/l nicht hinausgehen, da bei Überdosierungen die Gefahr eines Rot- oder Blaustiches entsteht.

HABICHT, Hamburg: *Zur Bestimmung des Glycerins und der Hydroxylzahl in Fetten.*

A. HINTERMAIER, Düsseldorf: *Vereinheitlichte Seifenanalyse^{b)}.*

Die Gemeinschaftsarbeit zur Neuauflage der „Deutschen Einheitsmethoden für die Untersuchung von Fetten und Fettprodukten“ steht vor dem Abschluß. Das Teilgebiet der Untersuchung von Seifen und Seifenprodukten, das den heutigen Bedürfnissen und dem Stand der Forschung angepaßt wurde, ist bereits gedruckt. Es wird mit anderen Teilgebieten als Ringbuch in den Handel kommen. Neubezeichnungen wie Gesamttriolefinsäure, freies Alkali-Hydroxyd und gesamtes freies Alkali wurden eingeführt.

C. MONCORPS, Münster: *Zur Methodik der Hautpermeationsprüfung.*

Unter Resorption versteht Vortr. eine passive Aufnahme eines Stoffes durch die Haut, unter Permeation eine Durchdringung auf Grund einer aktiven Zelleistung. Die Haut ist grundsätzlich auf Abwehr eingestellt. Den Hauptwiderstand leistet die Hornschicht. Der Nachweis einer Permeation durch Analyse der Ausscheidungsprodukte ist nicht stichhaltig, da er nichts über die Art und Weise des Eindringens aussagt. Wichtig ist die Natur der Gleitschiene, mit deren Hilfe ein Pharmakon eindringt. Die Salicylsäure verlangt z. B. eine Wasser-in-Öl-Emulsion, Bornylester ist nicht so wählerisch. Ob nun eine Salbe tatsächlich resorbiert wird oder nicht, ist bis heute noch unklar. Die experimentelle Nachprüfung hat jedenfalls gezeigt, daß der Körper mit Hilfe perkutaner Fettgaben nicht ernährt werden kann. Die Wirkung der Gleitschiene kann sich durchaus auf physikalische Veränderungen der Hautoberfläche, etwa auf eine Öffnung der Spalten beschränken, die dann das Pharmakon eintreten lassen. 10proz. Resorcin-Paste kann auf der Haut Schädigungen hervorrufen, während 40proz. harmlos ist, da sie von der Haut abgestoßen wird.

A. SZAKALL, W.-Barmen: *Die Seife im Licht der Physiologie der obersten Hautschichten.*

Zur Klärung, ob Seife hautschädigend ist, wurden am Dortmunder Institut ausgedehnte Versuche unternommen. Irgendwelche Schädigungen sind nicht festgestellt worden. Die geringen von der Seife hervorgerufenen Verschiebungen des pH werden sehr schnell regeneriert. Der Begriff des Säuremantels der Haut sollte nach Vortr. besser durch den Begriff Pufferhülle ersetzt werden, da die Salze des Schweißes auf der Hautoberfläche maßgebend sind. Bei schwerer körperlicher Arbeit wird CO₂ auch als Bicarbonat mit dem Schweiß ausgeschieden. Bei über 500 Bergarbeitern wurde ein pH von 6,4 im Schweiß gefunden. Vermutlich wird beim Schwitzen zuerst Milchsäure abgeschieden, wodurch pH 4 vorherrscht, dann Aminosäuren pH 5 und schließlich Salze, die als Endpunkt im Schweiß ein pH von 6,4 hervorufen. Wird der Fettmantel der Haut entfernt, so ist nach etwa 15 min der Talg wieder regeneriert. Es ist unwahrscheinlich, daß es sich dabei um Talgabscheidungen eines Drüsensystems handelt, viel eher scheint ein Fermentsystem dafür verantwortlich zu sein.

^{a)} Vgl. diese Ztschr. 61, 17 [1949].

^{b)} Einheitsmethode für die Untersuchung von Fetten und Fettprodukten, Verlag R. Schmiedel, Stuttgart, Herausgeber: Dtsch. Ges. f. Fettwissenschaft, Münster/Westf.

^{a)} Erscheint ausführlich in Z. analyt. Chem.

^{b)} Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 649 [1948].

W. SCHNEIDER, Tübingen: Glykole als Glycerin-Austauschstoffe^{a)}.

Ogleich man von Anwendung von Glykolen auf der gesunden Haut in langen Versuchsreihen keine Schädigung beobachten konnte, so ist doch die Verwendung in Schüttelmixturen besonders bei nässender Haut nicht unbedenklich. Bei peroralen Gaben und postoperativen Einläufen sind tödliche Vergiftungen aufgetreten. Die Giftwirkung beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Oxalsäure, die zu schweren Gehirn- und Nierenschädigungen führt. Auch in Rasierseifen und Rasiercremes ist vom Einarbeiten von Glykol abzusehen, da Hautreizungen auftraten. Für medizinische Zwecke sollte grundsätzlich Glycerin genommen werden.

H. SCHMALFUSS, Giengen: Bauregeln für Salben.

Um die verschiedensten Rohprodukte auf ihre Eignung für Salben zu untersuchen, empfiehlt es sich, je 3 veränderliche auszuwählen und deren Mischungsverhältnisse am Mischungsdreieck zu untersuchen. Das davon abgeleitete Salbendreieck wurde erklärt.

K. HUTTNER, Gendorf/Obb.: Äthylenoxydpolymerisate und ihre Anwendung als Emulgatoren, Salbengrundlagen, Wachse usw.

Äthylenoxyd wird hauptsächlich durch Verseifen und Fraktionieren des Äthylenchlorhydrins erhalten, oder es wird Äthylen mit Sauerstoff bei 200° in Gegenwart eines Ag-Katalysators umgesetzt. Äthylenoxyd ist aus dem so erhaltenen Gemisch aber nur schwer zu destillieren.

Bei 200° setzt sich Äthylenoxyd mit Wasser zu Glykol und höheren Additionsprodukten um. Die niederen Glykole bis zu den Triglykolen dienen als Glycerin-Austauschstoffe. Wie weit diese Glycerin in kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten vertreten können, ist noch umstritten. In USA wird n-Diglykol zum Feuchthalten von Tabak und Glykol in Mengen von 5 mg je m³ zur Raumdesinfektion benutzt. Durch dieses geringe Versprühnen erreicht man einen bedeutenden Rückgang der leichten Erkältungskrankheiten. Polyglykole mit einem Polymerisationsgrad 12–24 bilden wasserlösliche Öle. Die mit einem Mol-Gewicht von 1500 werden als Suppositorienmasse verwendet. Äthylenoxyd läßt sich mit zahlreichen organischen Verbindungen polymerisieren. So entstehen aus Fettsäureestern und Äthylenoxyd Lederöle, Emulgatoren und Weichmacher für Kunstharze je nach der Länge der Polyäthylen-Kette. Um eine C₁₈-Fettsäurekette in Lösung zu bringen, ist eine Anlagerung von 12–14 Mol Äthylenoxyd nötig. Mit Fettalkoholen reagiert das Äthylenoxyd unter Bildung von Emulgatoren, Waschmitteln, Egalisierungs-, Dispergierungsmitteln und Emulsionsstabilisatoren für Wachse je nach dem Polymerisationsgrad des angelagerten Äthylenoxyds. Alkylphenole ergeben mit Äthylenoxyd Waschmittel, Egalisierungsmittel und Emulsionszerstörer.

SCHMIDT, Holzminden: Über die Parfümierung von Körperpflegemitteln und Seifen.

Es besteht die Tendenz, alle Gebrauchs-Waschartikel zu parfümieren. Der deutschen Parfüm-Industrie stehen bisher nur qualitativ unbefriedigende, z. T. noch verfälschte, natürliche Parfümöle in geringem Maße zur Verfügung. Die in der Seifenindustrie beliebten Blumen-Parfüme werden anscheinend durch die Phantasie-Parfüme zurückgedrängt werden. Man findet noch heute, daß dem Fixateur zu wenig Wert beigemessen wird. Dieser muß dem Kopfgeruch entsprechen, und es ist z. B. unmöglich, Rose mit künstlichem Moschus zu fixieren. Die Wirkungsweise des Fixateurs, bei der kolloidale Vorgänge eine Rolle spielen, ist noch nicht klar.

H. P. KAUFMANN, Münster: Konjugiert-ungesättigte Fettsäuren in der Natur mit besonderer Berücksichtigung der trocknenden Impatiens-Ole.

Bei den konjugiert-ungesättigten Fettsäuren wird einmal der katalytischen Hydrierung die noch nicht befriedigend gelöste „katalytische Konjugierung“ an die Seite gestellt werden. Die wichtigsten natürlichen, konjugiert-ungesättigten Fettsäuren sind Sorbinsäure (2 konjugierte Doppelbindungen), Eläostearinsäure und Licainsäure (3× konjug.-unges.), letztere mit der 4-Ketogruppe, Parinarsäure des Holzes (4× konjug.-unges.) und Isansäure, welche 3-fach ungesättigt ist.

Der Nachweis der Konjugation gelingt durch: Verharzungsproben, Reaktion mit Tetranitromethan, Halogenanlagerung und Spektralanalyse. Quantitative Ergebnisse liefern die Dianzahlbestimmung und die Spektrophotographie.

Als hochungesättigtes, konjugiertes Öl wird das aus den Früchten einer Impatiensart gewonnene Öl besprochen, das die 4× ungesättigte Parinarsäure enthält. Diese ist bereits schwach gelb und stellt damit eine gewisse Grenze hinsichtlich der Ungeättigtheit dar. Die Analyse der Säuren dieser Impatiensart ergibt: Essigsäure 10%, Stearinsäure 6,4%, Ölsäure 4,5%, Linolsäure 10,5%, Linolensäure 23,0%, Parinarsäure 45,3%.

Die in dem ungesättigten Öl gespeicherte Energie macht die Samen außergewöhnlich keimkräftig. Bemerkenswert ist der hohe Wasserbedarf dieser Pflanzen, der eine Parallelie hat mit anderen, ebenfalls stark ungesättigten Ölen liefernden Gewächsen wie dem Oiticica- und dem Tungölbaum. Bei gewissen Irisarten, z. B. der gelben Bachiris, wurden 10% Trien, bei der trockeneren Steppeniris viel weniger nachgewiesen. Auch das Seerosensamenöl besitzt 5% Trien, eine Seltenheit in der Natur. Im Tierreich ist die Konjugation seltener, scheint aber nichtsdestoweniger von großer Bedeutung zu sein. Dies erhellt aus den sehr großen Beständigkeit dieser Stoffe in vivo, die in vitro so empfindlich sind.

^{a)} Vgl. auch diese Ztschr. 61, 455 [1949].

H. P. KAUFMANN, Münster: Die oxydative Veränderung ungesättigter Fettsäuren.

Ohne Änderung der Kettenlänge verläuft: I) die Peroxydbildung, die man sich a) bei fermentativer Einwirkung im Organismus, b) beim Fettverderben und c) als erste Stufe der Orlrocknung vorzustellen hat. — II) die Ozonbildung, die a) beim Ozonabbau und b) bei starker Autoxydation stattfindet. Das Impatiens-Öl z. B. autoxydiert so stark, daß das dabei aus dem Ozon (unter Luftfeuchtigkeit) entstehende H₂O₂ die in Papier gewickelte photographische Platte durch dieses hindurch schwarz. — III) Die Epoxydbildung. — Mit Peroxyd bzw. Tetranitromethan kann man die ungesättigten Fettsäuren in IV) Hydroxyde und Ketone überführen. So wird aus der Sorbinsäure Tetraoxycapronsäure, die dem Zuckern verwandt ist. Auch die Linolsäure läßt sich in eine Tetraoxysäure überführen:



Arbeiten zur Oxydation der Parinarsäure sind im Gange. Mit H₂O₂ ist die Darstellung der 10-Oxostearinsäure gelungen. Unter Einwirkung von Tetranitromethan entsteht aus der Ölsäure, besser der Elaidinsäure, die 9,10-Dioxo-stearinsäure. Aus Linolsäure ist so sogar eine Tetraoxostearinsäure hergestellt worden. — Als weitere, ohne Änderung der Kettenlänge verlaufende Oxydation, ist die noch umstrittene V) ω -Oxydation, also eine Carboxylierung zu nennen. — VI) Die Dehydrierung bzw. Konjugation, das Gegenstück zur Fetthärtung, ist leider noch nicht befriedigend gelungen.

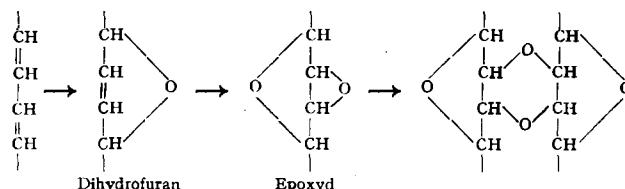
Unter Kettenabbau verlaufen: a) β -Oxydation, die auch im Organismus eintritt, b) Verderben von Fetten, c) chemische Abbaureaktionen und d) Verwitterung von Ölfilmen.

Dagegen tritt bei folgenden Oxydationen eine Molekelvergrößerung ein. Dioxan-Bildung und auch die Bildung nebenstehender Perverbinding werden diskutiert. Sicher ist folgende Reaktion; es gibt sogar ein entsprechendes IG.-Patent.



Bisher ist ein Dioxan-Ring im Leinöl noch nicht nachgewiesen. Analogieschlüsse aus der Schwefel-Chemie sollen weiterhelfen. Entsprechend den Produkten, die bei der Einwirkung von Dirhodan (SCN)₂ auf Doppelbindungen entstehen, wäre beim Sauerstoff die Bildung von „Dioxin“-Systemen anzunehmen.

Hierbei müßten bestimmte Wassermengen frei werden, was durch die Untersuchungen von Trebs auch in einigen Fällen erwiesen ist. Die konjugiert-ungesättigten Säuren liefern aber merkwürdigerweise kein Wasser bei der Oxydation. Jedenfalls sind die für die normale Trocknung benötigten Sauerstoff-Mengen sehr erheblich. Das Schema könnte etwa so aussehen:



H. P. KAUFMANN und R. BERGER, Münster: Die Rolle des Sauerstoffs bei der Bildung von Ölfilmen. (Vorgetr. v. R. Berger).

Nur ganz reine Glyceride gestatten das Arbeiten unter reproduzierbaren Verhältnissen; vergleichbare Resultate sind nur unter Verwendung genau definierter Filme zu erhalten. — Es ist zu untersuchen, ob oxydative Filmbildung stattfindet oder Diensynthese. Unter Luftausschluß steht zweifellos die Diensynthese im Vordergrund (Standölkochung). Andererseits ist Sauerstoff auch ein Katalysator für die Diensynthese, denn die Filmbildung an offener Luft verläuft ohne wesentliche Gewichtsänderung. Ursache kann sein, daß der Sauerstoff-Aufnahme äquivalente Mengen Wasser wieder abgegeben werden.

Um die Verhältnisse genauer festzulegen, wurde in geschlossenen Glasampullen gearbeitet; und zwar im Tageslicht und im Dunkeln, unter Luft, unter CO₂ und im Vakuum. Wie erwartet, trat im Dunkeln nur unter Luft Dienbildung ein (Gelieren), unter Tageslicht erfolgt nur unter Luft eine Verfilmung. Auch Holzöl bildet ohne Sauerstoff keinen Film. Es wurde festgestellt, wieviel Sauerstoff quantitativ zur Verfilmung nötig sei und dazu Glycerid in bestimmten Molverhältnissen mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht. Das Ergebnis war:

$$\begin{aligned} \text{Glycerid: O}_2 &= 1:5 \text{ verfilmt} \\ &\quad 1:4 \quad " \\ &\quad 1:1 \text{ teilw. verfilmt} \\ &\quad 1:1/4 \quad " \end{aligned}$$

Ampullen, die bis zu 4 Mol O enthielten, verbrauchten den Sauerstoff völlig, bei 1:5 blieb 1 Mol übrig. Wasser konnte nicht nachgewiesen werden. Sowohl Holz- als auch Impatiens-Öle benötigten ca. 4 Mol Sauerstoff. Tageslicht und Quecksilberlicht waren praktisch gleich. Verfilmung wurde stets nur unter Sauerstoff bzw. Luft festgestellt, nie unter CO₂ oder im Vakuum. Diensynthesen finden höchstens sekundär statt. Das Holzöl und das Impatiensöl bilden kein, Leinöl etwas Wasser.

W. GARMSEN, Hiltrup: *Oiticica-Öl und seine Anwendung auf dem Lackgebiet.*

Oiticica-Öl wurde 1930 näher bekannt und bald die Licansäure, eine 4-Keto-9,11,13-octadecatriensäure — bis auf die Keto-Gruppe mit der Eläostearinsäure des Holzöles identisch — als wichtigster Bestandteil festgestellt. Bemerkenswert ist der hohe Gehalt von 11% an gesättigten Säuren. Oiticica-Öl erstarrt bei der Lagerung wachsartig.

Das Öl stammt aus Nüssen des immergrünen brasilianischen Baumes *Licania rubida*, der in den Stromtälern 20 m hohe Büsche bildet. Man erkennt den Zusammenhang zwischen feuchtem Standort und hoher Ungesättigung. Der Kern der Frucht enthält 60–63% Öl. Die von der Erde aufgesammelten Früchte sind nur frisch brauchbar. Ein Baum liefert etwa 1 Z.

Verkochung und Lagerung bieten Schwierigkeiten. Eine zum lagerfähigen „Ölk“-Öl führende Verkochung ist notwendig. Der hohe Gehalt an gesättigten Fettsäuren ist wahrscheinlich auch Ursache für die gegenüber dem Holzöl doppelt so langen Kochzeiten bei der Standölbereitung. Man beobachtet Schaumperioden beim Verkochen bei 100–120° (durch Feuchtigkeitswasser) und bei 180° (Entweichen von Reaktionswasser und ätherischem Öl). Bei 250–260° erstarrt das Öl gummiartig, eine Erscheinung, die sich durch Zugabe von Kalkharz vermeiden lässt. Auf über 315° rasch erhitztes Oiticica-Öl verliert die Fähigkeit zum Gelieren völlig.

Die Firnis sind nicht gut. Man soll das Öl nicht allein, sondern mit wenigstens 10% Lein- und 20–25% Holzöl verschnitten verwenden. Oiticica-Öl-Filme sind spröder, weniger wasserfest und vergilben leichter als solche aus Holzöl. Über Bleichung und Raffination ist nichts bekannt.

J. v. MIKUSCH, Hamburg: *Über den Nachweis von dehydratisiertem Ricinusöl.*

Das Scheiberöl, das also durch Verseifen, Dehydratisieren der Oxyfettsäuren und Wiederverestern gewonnen ist, und das direkt dehydratisierte Ricinusöl sind wahrscheinlich nicht gleich. In beiden Fällen werden 20–30% Konjugation erzielt. Es gibt heute aber auch konjugierte Lein-, Soja- und alkalikonjugierte Öle, die dem dehydratisierten Ricinusöl sehr ähnliche Kennzahlen haben. Auch die optische Drehung ist nicht spezifisch, zumal die aktiven Zentren mit Dehydratation zunehmend verschwinden.

Bei der alkalischen Isomerisation entsteht aber die 10/12-Ricinen-Säure, auf deren Nachweis und quantitative Bestimmung sich die der Ricinolsäure bzw. die des dehydratisierten Ricinusöls gründet.

HEZEL, Herdecke: *Über eine neue alkalimetrische Methode unter Verwendung von zwei Indikatoren.*

Die Bestimmung der Verseifungszahl mit Phenolphthalein gibt aus verschiedenen Gründen schwankende Resultate. Zur Verseifung soll wie folgt verfahren werden: 4 g Substanz werden im 250 cm³ 1/2 n-äthylglykolischer KOH übergossen und 2 h bei 130° im Trockenschrank belassen. Nötigenfalls kann man noch etwas über Kalium destilliertes reines Xyloz zusetzen, um die Löslichkeit zu verbessern. Auch das Äthylglykol ist vorher über Kalium zu destillieren. Als Indikatoren werden Thymolphthalein und Bromphenolblau verwendet.

H. E. SCHEIBER, Bremen: *Konservendosen-Goldlacke.*

Vortr. diskutiert, ob im Hinblick auf die Möglichkeit von Zinn-Einführungen die „zinnlose Dose“ ganz fallengelassen werden müsse.

Der Lack muß dem Lebensmittel-Gesetz genügen; in Sikkativen darf kein Blei enthalten sein. Man muß bedenken, daß der Lack wasser- und lipoidbeständig sein muß. Daher ist bei manchen Weichmachern Vorsicht geboten. Fast immer werden Einbrennlacke angewandt. Sauberes Einbrennen muß garantiert sein, aber sogar Weißblechdosen müssen manchmal lackiert werden, z. B. um sie gegen Fruchtsäuren (Apfelmus) oder Farben widerstandsfähig zu machen. Ein Leinöl-Holzöl-Bernsteinlack ist am besten geeignet. Im Prinzip ist einmalige Lackierung möglich, aber besser wird 2–3 mal überzogen.

Auch beim Wiederauftauchen der Weißblechdosen bleibt für die Konservendosen-Goldlacke ein weites Anwendungsgebiet in Deutschland.

G. TRÖGER, Hiltrup: *Anwendung von Ultraschall auf dem Lackgebiet.*

Zur Ultraschallerzeugung kommt technisch wohl nur die Ultraschallpfeife in Frage (30–50 kHz). Aus einer Spaltdüse wird die zu beschallende Flüssigkeit mit 8–10 atü gegen eine Schwingungsscheibe gepreßt. An der Düsenöffnung befindet sich der Schwingungsbau, ein Hohlraum, bei dessen Aufhebung beträchtliche Energien frei werden. Die Teilchen erfahren durch sie eine Beschleunigung, die dem 10⁵-fachen der Erdbeschleunigung entspricht. Dieser mechanischen Ultraschall-Erzeugung steht u. a. die piezoelektrische gegenüber (bis zu 250 kHz). Ein Gerät von Siemens-Schuckert zur Beschallung in präparativem Maßstab trägt eine horizontal gelagerte Quarzplatte, auf der sich eine flache Schale mit Öl befindet, in die das Gefäß mit der zu beschallenden Flüssigkeit hineingestellt wird. Bis jetzt ist die Beschallung industrieller Volumina noch nicht möglich. Höchstens durch die Ultraschallpfeife könnte dies anders werden.

Die Ultraschallpfeife verwandelt ein Öl in eine Öl-in-Wasser-Emulsion. Dabei wird das Öl durch die Pfeife in das Wasser hineingeblasen. Die Emulsionsbildung geht rasch, aber 2-5-maliges Beschallen ist notwendig. Die Herstellung 15–20 proz. Emulsionen ist möglich. Die Kosten betragen 17 Pfg. für 1000 l Emulsion.

Der Abbau von Makro-Molekülen zeigt sich in der Viscositäts-Abnahme von Stärke, Agar-agar und Gummi-Arabikum. Ob dies auf der Lockerung von Gelbildungskräften oder auf der Trennung von Haupt-

valenzen beruht, ist noch nicht zu entscheiden. Die Abbaukurve verläuft etwa so, daß die großen Moleküle sehr rasch auf ein Mol-Gewicht von ca. 150 000 gebracht werden. Zu einem weiteren Abbau auf ein Mol-Gewicht von ca. 30 000 sind längere Zeiträume notwendig. Es handelt sich sozusagen um eine Zerreißung der Moleküle, die also hierbei als recht starr angesehen werden. Bei höherer Temperatur wirkt die Beschallung auf Linearpolymeren nicht so kräftig wie bei tieferer. Ultraschall wirkt nivellierend; große Molekelverbände werden zerschlagen, wogegen kleinere nicht mitschwingen. Wahrscheinlich kann man mit Ultraschall Reifung und Alterung von Lacken wesentlich abkürzen.

Ultraschall ist zur Dispersion von Pigmenten anwendbar. Allerdings wurde z. B. eine Suspension von Kongo-Kopal in Testbenzin nicht beeinflußt. Aber die bisher gebrauchten Walzenstühle und Farbmühlen müßte der Ultraschall ersetzen können. Ein lufttrocknender Alkydallack wurde mit Pigment angerührt und 5 min beschallt. Die Pigmentklumpchen verschwanden; die Farbe zeigte sogar einen Verlauf. Bei Ruß wurde länger, bis zu 1 h, dann aber mit sehr deutlichem Effekt beschallt.

G. ZEIDLER, Berlin: *Härteprüfung von Lackfilmen durch Schwingungsdämpfung.*

Die Ritzhärte-Bestimmung von Lackfilmen befriedigt niemals, zumal die Ritzgeschwindigkeit nie beachtet wird.

Seit 1923 gibt es in USA ein Pendelverfahren, nach dem die Härte von Laken angegeben wird. Das Gerät ist faustgroß und hat etwa die Gestalt eines kleinen Rhönrades. Es wird in Schwingungen versetzt, und die Anzahl der Schwingungen bis zum Stillstand abgezählt. Durch ein im Innern angebrachtes verstellbares Gewicht kann das Gerät geeicht werden. Das Profil der Räder ist rund mit einem Krümmungsradius von 3 mm. Auf einer Glasplatte kommt es nach 200, auf einem Leinölfilm nach 4 Schwingungen zum Stillstand. Selbstverständlich müssen glatte und ebene Oberflächen vorliegen. Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit sei ein hervorragender Japanlack genannt, dessen Härteschwankungen mit anderen Methoden bei dem folgenden Versuch nicht nachweisbar gewesen wären. Dieser aus einem Dutzend von Anstrichen bestehende Überzug ergab 44 Schwingungen, nach längerem Lagern in Wasser 35, nach dem Kochen 22, und nach Wiedertrocknung 44 Schwingungen!

Zu dünne Filme sind nicht brauchbar. 20 µ soll als Standarddicke verwendet werden. Außerdem ist auf Innhaltung einer bestimmten Temperatur zu achten.

O. MERZ, Hilden: *Lackprüfgeräte.*

Vortr. zeigt Lichtbilder vieler der 19 von ihm genannten Lackprüfgeräte, wie den DIN-Becher, den Deckfähigkeitsmesser der Reichsbahn, den Lackhärteprüfer, Filmdickeprüfer, das Torsionsviscosimeter usw. Auch heute sind noch nicht alle diese Geräte zu beschaffen, z. B. das Hellige-Kolorimeter, der Fließprüfer nach Gardner und das Abbé-Refraktometer. Neu sind das Schlag-Prüfgerät und ein Konsistometer. Außerdem wurden ein Infrarot-Bad, eine Kettendämpfungswaage und ein neuer in USA gebauter Vakuum-Exsikkator gezeigt.

GEILENKIRCHEN, Uerdingen: *Anwendungstechnische Eigenschaften der durch Öle und verwandte Verbindungen modifizierten Alkydharze.*

1921 erfolgte die Ölmodifizierung von Alkydharzen, die dann immer größere Bedeutung erlangten, so daß 1936 in USA 26 000 t, in Deutschland 1938 10 000 t hergestellt worden sind. Bei dem einen Herstellungsverfahren werden Glycerin, Phthalsäureanhydrid und Fett gemeinsam erhitzt, bei dem anderen wird zunächst das Fett in Diglycerid verwandelt, das dann mit Phthalsäureanhydrid bei 270° umgesetzt wird. Außerdem werden eine Veresterungen finden Verätherungen statt. Bemerkenswert ist große Schlagfestigkeit der Anstriche.

Rohstoffe sind also Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, das aber Nachteile hat, auch Bernstein- und Adipinsäure sind gut verwendbar. Glycole geben keine wasserfesten Filme. Glycerin selbst und auch die Homologen sind größtenteils geeignet, Pentaerythrit nimmt eine Sonderstellung ein. Erythrit, Mannit und Sorbit können wegen der Häufung der OH-Gruppen nur in sehr ölige Harzen verwendet werden. So gut wie alle fetten Öle kann man zur Kombination heranziehen auch synthetische Fettsäureglyceride sowie gekochte oder geblasene oder durch Kombination beider gewonnene Öle.

Die Harze mit höherem Ölgehalt vereinigen die Eigenschaften von Kunstharz- und Ölarzlack, aber auch ein mittlerer Ölgehalt ist ausreichend, um gute Wetterbeständigkeit zu gewährleisten und kurze Einbrennzeiten zu ermöglichen. Dieser Lack ist besser als Nitrolack. Die ölärmigen Kombinationen neigen fast durchweg zum Vergilben. Auch Synourinöl ist gut zu verwenden. Bei der Reichsbahn werden solche ölimodifizierten Alkydharze mit Nitrolack kombiniert.

H. KETTERL, Weilheim/Obb.: *Über Dewozetzung.*

Es ist bekannt, daß rostige Bleche die Farben besser festhalten als blanke. Die Westinghouse Electric Co. führt schon im und seit dem Kriege Lackierung von Dynamoblechen auf diese Weise durch.

Das thermische Verfahren zur Erzeugung dieser Oxydschicht beruht auf dem Überleiten von Wasserdampf mit 5–10% Sauerstoff bei Temperaturen um 500°. Das nasse Beizverfahren beruht auf einer Beizung mit Schwefelsäure, worauf gespült und an der Luft exponiert wird. Der Flugrost wird bei 200° getrocknet. Die Beizdauer beträgt 2 min. Eine Dewozetschicht ist längere Zeit haltbar, besitzt aber keine korrosionsverhindende Wirkung. Sie wird dann lackiert, wobei eine ungleich bessere Haftfestigkeit und außerdem große Elastizität der Lackschicht erzielt wird.

H. P. He.

[VB 140]

Internationale photographische Konferenz Zürich

vom 6.—9. April 1949

Vor 60 Jahren fand zum ersten Mal ein internationaler Kongreß für wissenschaftliche und angewandte Photographie in Paris statt. Es folgten dann die Kongresse Brüssel, Lüttich, London, Dresden und noch drei in Paris, der letzte 1935. Nach dem 2. Weltkrieg ergriff als erster Prof. H. Hautot-Lüttich die Initiative, um einen Austausch der Erfahrungen und Ideen der Forscher aus verschiedenen Ländern auf dem Gebiete der Photographie wieder in Fluss zu bringen, indem er zu einer Konferenz in seinem „Laboratoire de Physique“ in Lüttich im vorigen Jahre einlud. Der Erfolg und der Anklang, den diese Aussprache hatte, ermutigte Prof. Eggert (Wissenschaftl.-Phot.-Inst. der E.T.H. Zürich) dazu, eine photographische Konferenz in Zürich vorzubereiten, wozu sich im April des Jahres etwa 80 Teilnehmer aus 9 Ländern (Amerika, Belgien, Deutschland, England, Frankreich, Italien, Österreich, Schweiz und Spanien) einfanden.

J. POURADIER, Paris: Beitrag zur Struktur der Gelatine.

Es wurden die heutigen Anschauungen über die chemische Konstitution der Gelatine zusammenfassend geschildert. Dieser hochmolekulare Eiweißkörper enthält die charakteristischen Atomconfiguration -NH-CO-, welche in langen Ketten angeordnet die Ausbildung fadenförmiger Micellen bewirkt. Diese Gruppen -NH-CO- spielen übrigens eine ähnliche Rolle in den Perlon- bzw. Nylonprodukten. Die molekularen Gelatinfäden können sich in wässriger Lösung bei geeigneter Konzentration „vernetzen“, so daß die Flüssigkeit beim Abkühlen wie bekannt erstarrt. Bei Erwärmung der erstarrten Gelatinelösung wird die Molekularbewegung so groß, daß die schwachen gegenseitigen Bindungen zum Teil geknäulte Fäden zerreißen und die Gallerte wieder flüssig wird. Bei der Härtung bzw. Gerbung der Gelatine z. B. mit Formalin wird die Vernetzung so stark gefestigt, daß die Gelatine nicht mehr löslich oder die in Wasser gequollene Gelatine nicht mehr schmelzbar ist, wovon bekanntlich in der photographischen bzw. reproduktionstechnischen Praxis weitgehend Gebrauch gemacht wird.

H. AMMANN-BRASS, Fribourg: Beitrag zur Reifung photographischer Emulsionen.

Auf Grund von Trübungsmessungen, ausgeführt an einer Standard-AgCl-Emulsion, ist es möglich, die Gelatinearten hinsichtlich ihrer Eigenschaften für die Reifung photographischer Emulsionen zu unterscheiden und zu klassifizieren. Für die Funktionen der Gelatine bei der Herstellung photographischer Emulsionen hat man zu unterscheiden: 1) Grundsubstanz: Glutin bzw. dessen Abbauprodukte, 2) Reifungskörper: Organische Substanzen mit labilem Schwefel (Thiocarbamide, Thiosulfate). Sie bilden während der Reifung Ag₂S-Kerne am Bromsilberkorn, welche als Vorkerne und Zentren für die Entstehung des latenten Bildes wichtig sind. 3) Hemmungskörper: a) für die physikalische Reifung (Ostwald-Reifung), b) für die chemische Reifung (Desensibilisatoren; chemische Natur und Wirkungsweise noch wenig erforscht). Als charakteristischer Vertreter dieser Substanzen wird das Cystin angesehen. Die Wirkungsweise der Hemmungskörper dürfte in einer Verzögerung der Ostwald-Reifung zu sehen sein. — Eine von Reifungskörpern und Hemmungskörpern befreite Gelatine heißt inaktive oder auch inerte Gelatine. Der Gehalt an Reifungskörpern, also an labilem Schwefel lässt sich nach Steigmann mit der durch Schwefel katalysierten Feiglischen Jodazid-Reaktion nachweisen und (relativ) messen. Durch statistische Beobachtungen an einer großen Zahl von Gelatinen wurde gefunden, daß der Gehalt der Gelatine an Reifungs- bzw. Hemmungskörpern in den Formen der Trübungskurven einer Kurvenschar zum Ausdruck kommt, wobei auf der X-Achse die Gelatinkonzentration, auf der Y-Achse die Trübung aufgetragen wird, und solche Kurven für verschiedene Reifzeiten aufgenommen werden. Man kann dies anschaulicher in Form von Trübungsfächern wiedergeben, wobei auf der X-Achse die Gelatinkonzentration, auf der Y-Achse die Trübung und auf der Z-Achse die Reifungsdauer aufgetragen wird. Während die inerten Gelatinen annähernd gradlinig, parallel zueinander und zur X-Achse verlaufende Trübungskurven (glatte Flächen) ergeben, weisen die Kurven von Gelatinen mit Hemmungskörpern oder Reifungskörpern charakteristische Maxima bzw. Minima (Faltenbildungen) auf. Es ist so möglich noch 0,5 g Thiosinamin auf 100 kg einer inerten Gelatine eindeutig an der Veränderung der Trübungskurven zu erkennen. Ein Einfluß der Temperatur auf die Form der Trübungsfächern konnte nicht festgestellt werden, dagegen, wie zu erwarten, eine Parallelverschiebung in Richtung der Y-Achse d. h. mit Erhöhung der Temperatur wurde eine Vergrößerung der Reifungsgeschwindigkeit beobachtet (pro +10° eine Zunahme auf das 2- bis 4-fache). — Es ergibt sich also, daß die Trübung erstaunlicherweise in Zusammenhang mit den Reifungseigenschaften einer Gelatine, wie sie für den photographischen Prozeß von Bedeutung sind, gebracht werden kann.

F. W. H. MUELLER, Binghamton N.Y.: Einige Bemerkungen zur Gold-Behandlung von photographischen Halogensilber-Gelatine-Emulsionen.

Es wird über die von Koslowski (1936 Agfa-Film-Fabrik Bitterfeld) gefundene empfindlichkeitssteigernde Wirkung von Goldsalzen berichtet. — Die Verhältnisse bei der Behandlung von photographischen Emulsionen mit Gold liegen hinsichtlich der Empfindlichkeitssteigerung folgendermaßen: 1) Behandlung mit kolloidalem Gold führt zu keinem (brauchbaren bzw. reproduzierbaren) Effekt. 2) Cyan-Gold-Komplex-Salze sind ebenfalls unwirksam. 3) Zusatz sehr geringer Mengen von komplexem Gold-Rhodanid (einwert. Gold) bei der Reifung der Emulsion führt zu einer 3- bis 4-fachen Empfindlichkeitserhöhung (bei gleicher Korngröße!) auch bei

hochempfindlichen Grundemulsionen. Sie besteht in einer Parallelverschiebung der gesamten Schwärzungskurve, ist also nicht auf die Schwelle oder eine steilere Gradation beschränkt. Wie schon aus dem grundsätzlich verschiedenen Verhalten chemisch so analoger Verbindungen wie der Cyanate und Rhodanide zu schließen ist und durch Versuche bestätigt wurde, sind also Salze, welche gleichzeitig Ag bzw. Ag₂S und AgBr lösen (Cyanide) unwirksam, im Gegensatz zu solchen, welche allein AgBr, nicht aber auch Ag oder Ag₂S lösen. Es ist anzunehmen, daß die Wirksamkeit der AgBr-lösenden Komplexsalze darin besteht, daß sie die Oberfläche der Halogensilberkörner anlösen, dadurch auch tieferliegende Reifekerne freilegen und diese – entsprechend der galvanischen Vergoldung – vergolden bzw. vergrößern (Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Goldsalzlösung und Metall: Ag + Me⁺ → Ag⁺ + Me). Hinzu kommt, daß Goldkerne bei der Reduktion von Silberhalogeniden stärker katalytisch wirksam sind als Silberkerne, wie in letzter Zeit festgestellt wurde. Schließlich könnten Goldkerne auch bessere Elektronenfänger sein als die Silberkerne, was nach den neueren Vorstellungen im Reaktionsmechanismus der Entstehung des latenten Bildes eine wichtige Rolle spielt.

W. MEIDINGER, Weida/Thür.: Zusammenhänge zwischen Empfindlichkeit, Masse des latenten Bildes und Koroneigenschaften von Emulsionen (referiert von J. Eggert).

Die Empfindlichkeit einer photographischen Emulsion, charakterisiert durch den reziproken Wert der Anzahl Quanten [hv]₄₃₀, welche pro cm² Schicht zur Entwicklung einer bestimmten Dichte – und zwar der Dichte 0,1 über dem Schleier – aufzustrahlen sind, wird aufgefaßt als das Produkt von 5 Faktoren:

$$(1) \quad E = 1/[hv]_{430} = \varphi \cdot A \cdot O \cdot z \cdot n$$

wobei bedeuten:

φ = Quantenausbeute bei der Entstehung der Ag-Atome des latenten Bildes (Ag-Atome pro absorbiertes [hv])
A = Absorption der Schicht (für eine bestimmte Wellenlänge)
O = „der Oberflächenfaktor“, d. h. der Bruchteil der Oberflächenmoleküle in der einkristallinen Oberflächenschicht des AgBr der Schicht;
z = „Kornfaktor“, d. h. die Anzahl AgBr-Körner, welche für die Dichte 0,1 entwickelt werden müssen;
n = Anzahl der Atome des latenten Bildes an der Oberfläche der Körner pro cm² Schicht, die auf ein entwickeltes Korn kommen.

Dieser Quotient, dessen reziproker Wert zweckmäßig „Entwickelbarkeit“ genannt wird, ist offenbar ein Maß für den chemischen Reifungsgrad der Emulsion, im Gegensatz zum physikalischen Reifungsgrad, welcher durch die Korngrößen charakterisiert wird und in z steckt. (n ist nicht zu verwechseln mit der Zahl der Ag-Atome, die zur Entwickelbarkeit eines Kerns erforderlich sind!).

Grundlage dieser Betrachtung ist, daß das einzelne Korn stets als Ganzes entwickelt wird und so als ein Individuum zu gelten hat. Die Bedeutung der Korngrößen für die Empfindlichkeit wird dabei entsprechend berücksichtigt: je größer das Korn, desto größer die Ag-Masse als Beitrag zur entwickelten Dichte und desto weniger Körner brauchen entwickelt zu werden, um eine bestimmte Dichte zu erzeugen (Faktor 1/z). Diese Betrachtung wird auch dem Wesen der Entwicklung als eines Verstärkungsvorganges gerecht. Der Verstärkungsgrad kann enorme Werte erreichen, und zwar im günstigsten Falle, wenn durch 1 Ag-Atom latentes Bild ein großes Korn einer hochempfindlichen Emulsion, bestehend aus ca. 10¹¹ AgBr-Molekülen entwickelbar wird, der Faktor 10¹¹.

Zur Auswertung von (1) können zunächst die Werte für E, φ , A, O und z experimentell ermittelt werden, so daß n berechnet werden kann. Davon konnten die Werte für E, φ , A und O für die 6 verschiedenen in die Untersuchung einbezogenen Emulsionen zum größten Teil früheren Arbeiten entnommen werden; z für die Dichten im unteren und mittleren Teil der Schwärzungskurven wurden durch mikroskopische Auszählung gemessen.

Die Berechnung von n nach (1) ergibt für hochempfindliche Emulsionen Werte <1 (Röntgenemulsion: 0,24; Kinepositiv-Emulsion: 0,54). Da mindestens ein Oberflächen-Ag-Atom pro entwickeltes Korn vorhanden sein sollte, muß der Oberflächen-Faktor zu klein angesetzt sein bzw. nicht nur die in der äußersten einkristallinen Oberflächenschicht absorbierten Quanten führen zur Entstehung von Oberflächen-Ag-Atomen, sondern auch die tiefer, nach dem Korninneren zu absorbierten. Für die Tiefe dieser Oberflächen-Schicht kann nur eine untere Grenze von mindestens 4 Molekel-Schichten, entsprechend dem kleinsten gefundenen Wert für n (0,24) und unter Voraussetzung, daß 1 Oberflächen-Ag-Atom ein Korn entwickelbar macht, angegeben werden. Tatsächlich dürfte die Schichttiefe aber wesentlich größer sein, da bei der Berechnung von n vor allem die nicht entwickelten, aber auch mit Oberflächen-Ag-Atomen behafteten Körner nicht entsprechend berücksichtigt werden. Diese Vorstellung verträgt sich mit den neueren Vorstellungen über die Entstehung des latenten Bildes, nach denen der Ort der Absorption eines Quants im Korn durchaus nicht mit dem Ort der Entstehung des entsprechenden Ag-Atoms zusammenfällt.

Ein Vergleich von E einerseits und A, O, z und n andererseits für die verschiedenen Emulsionen untereinander, läßt die Anteile dieser Faktoren an den resultierenden Empfindlichkeiten einzeln quantitativ erkennen.

Es werden die n-Werte für die Röntgen-, Kinepositiv-, Laue-, V₂- und V₁₅-Emulsion in Abhängigkeit der entwickelten Dichten für den unteren und mittleren Teil der Schwärzungskurven berechnet. Alle n-Kurven fallen zunächst ab, erreichen ein mehr oder weniger ausgehohntes Minimum und steigen schließlich wieder an. In diesen Kurven spiegelt sich offenbar die Kornempfindlichkeitsverteilung wider.

L. FALLA, Lüttich: Einfluß der Faktoren bei der Herstellung von Ammoniak-Emulsionen auf das Auflösungsvermögen.

Es wird über ausführliche systematische Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Herstellung der Emulsionen (insbes. Ammoniak-Emulsionen) und dem Auflösungsvermögen der mit solchen Emulsionen hergestellten Schichten berichtet. Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens wird eine Methode ausgearbeitet.

F. W. BERG, Harrow: Das latente Sub-Bild.

Unter dem latenten Sub-Bild ist der Zustand eines Silberbromid-Kornes zu verstehen, das bereits Licht erhalten hat, aber noch nicht entwickelbar geworden ist. Es besteht also aus Reifkeimen mit einigen angelagerten Ag-Atomen (bzw. F-Zentren entsprechend den Vorstellungen von **R. W. Pohl** bzw. **J. W. Mitchel**), die aber noch nicht die kritische Größe bzw. Form, die zur Entwickelbarkeit erforderlich ist, erreicht haben. Ob und wann diese kritische Größe erreicht wird, ist nicht allein von der Lichtmenge (Anzahl [hv]), die das Korn absorbiert hat, sondern vor allem auch von der Intensität des Lichtes abhängig. Hohe Intensität liefert bevorzugt kleinere Keime als niedrige Intensität. Durch Beobachtungen bei Mehrfach-Belichtungen kann Vortr. ableiten, in welcher Häufigkeitsverteilung die Keime unter verschiedenen Bedingungen vorhanden sind.

J. W. MITCHEL, Bristol: Neue Anschauungen über die Natur des latenten Bildes.

Es werden die bestehenden Theorien über das latente Bild in allen Einzelheiten auf ihre innere Konsequenz und auf ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung geprüft. Vortr. deckt eine Reihe von Widersprüchen auf. Insbes. weist er auf die noch ungenügend berücksichtigte und wenig geklärte Rolle der Brom-Atome, die bei der Photolyse entstehen, hin. Seine auf Grund von Energiebetrachtungen sich ergebenden Anschauungen besagen, daß zunächst ein lockeres Nebeneinander von Silber-Ionen und Elektronen, ähnlich den F-Zentren nach **R. W. Pohl**, entstehen, die erst später in die stabile Form von metallischen Ag-Teilchen übergehen.

A. HAUTOT, Lüttich: Energieverhältnisse bei der sensibilisierten Photolyse in photographischen Schichten.

Ein altes Problem ist die Aufklärung des Mechanismus bei der Photolyse des AgBr in sensibilisierten photographischen Schichten durch Licht mit Wellenlängen unterhalb 500 m μ . Insbesondere sind die Energieverhältnisse bei der Ultrarot-Sensibilisation (bis etwa 1200 m μ) sehr unklar, denn die Energie eines Quanta $\lambda \approx 1200$ m μ reicht an und für sich bei weitem nicht aus, um den Aufbau des latenten Bildes, d. h. die Aufspaltung der Ag-Br-Moleküle in Ag und Br zu bewerkstelligen. Vortr. nimmt an, daß die Energie, welche bei Anlagerung eines Elektrons – aus dem Sensibilisator-Farbstoff durch das Licht in Freiheit gesetzt – an ein Bromatom frei wird, bei der Photolyse wirksam werden kann. Die Bromatome sollen sich während der Herstellung der Schicht in den Körnern bilden.

H. SAUVENIER, Lüttich: Untersuchungen über den Herschel-Effekt.

Es wird nachgewiesen, daß der Herschel-Effekt (d. h. die Aufhebung eines blauen Licht entstandenen an sich entwickelbaren latenten Bildes durch nachträgliche Bestrahlung mit rotem Licht) nicht in einer Vernichtung von latenten Ag-Keimen, sondern in einer Verlagerung derselben von der Oberfläche in das Innere der Körner besteht. Da der Entwickler nur an Oberflächenkeimen angreifen kann, wird so also die Entwickelbarkeit bzw. die Wirksamkeit (jedoch nicht die Masse) des latenten Bildes verändert.

H. HÖRLIN, Binghamton: Die Empfindlichkeit von Röntgen-Filmen bei Bestrahlung mit 10 bis 1000 kV-Strahlen.

Es werden die früheren Beobachtungen über die Frage, wieviel AgBr-Körner pro absorbiertes Röntgenquant entwickelbar gemacht werden, ergänzt für das Spektralgebiet zwischen 10- und 1000 kV-Strahlen. Die Messungen ergaben für eine bestimmte Schicht:

Bei 1,27 Å sind 10^8 (hv) absorb. cm $^{-2}$,
0,06 Å sind 10^7 (hv) absorb. cm $^{-2}$,

0,01 Å sind 2×10^6 (hv) absorb. cm $^{-2}$ zur Entwicklung der Dichte 1,5 über Schleier erforderlich. Bezogen auf die absorbierte Energie bedeutet dies, daß mit abnehmender Wellenlänge die erforderliche Energie abnimmt, bzw. daß die Empfindlichkeit zunimmt. Mit den gewonnenen Daten, der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im AgBr und dem Energieverlust pro Weglängeneinheit kann man die Energieschwelle für die Entwickelbarkeit eines durchschnittlichen Kornes abschätzen. Man findet etwa 2 k e-V^{-1} . Praktisch werden alle Körner, die eine Exposition von 5 k e-V empfangen haben, entwickelt. Nimmt man an, daß 7,6 e-V erforderlich sind, um ein Ionenpaar im AgBr zu erzeugen, so werden im Mittel 260 Ag-Atome latenten Bildes benötigt, um ein Korn entwickelbar zu machen, gegenüber 120 Atomen bei 4250 Å. Diese relativ geringe Wirksamkeit des latenten Bildes, welches durch Röntgenstrahlen entsteht, weist auf die Bildung einer relativ großen Anzahl von Keimen hin, die sich im Innern der AgBr-Körner befinden und somit für die Entwickelbarkeit nicht wirksam sein können.

L. A. JONES und **G. C. HIGGINS**, Rochester N. Y.: Körnung und Körnung von photographischen Schichten. (Vorgetr. von **C. I. Staud**.)

Es ist zu unterscheiden zwischen der „Körnung“ (Granularity) und der „Körnung“ (Graininess) einer Schicht. Der erste Begriff wird rein objektiv durch Messung der Korngrößen charakterisiert, während der zweite ein rein subjektives Kriterium hat, nämlich die Grenzver-

größerung, bei der die infolge der Körnung mehr oder weniger hervortretende Mosaikstruktur beim Betrachten des vergrößerten Bildes als störend empfunden wird. Körnung und Körnung gehen durchaus nicht immer parallel zueinander. Vortr. untersuchen, welche Vorgänge im Auge, insbes. die rhythmischen Bewegungen des Augapfels und die Struktur der Retina maßgebend sind. Maßnahmen, mit deren Hilfe der sehr verwickelte Zusammenhang zwischen Körnung und Körnung ermittelt werden soll, werden in Aussicht gestellt.

R. DEBOT, Lüttich: Messung der Körnung des photographischen Bildes.

Vortr. untersucht die Abhängigkeit der Dichteschwankungen auf einer gleichmäßig belichteten Schichtfläche, wie sie infolge der Körnung der Schicht verursacht werden, in Abhängigkeit von der Körnung der Schicht (mittlere Korngröße) und von den Entwicklungsbedingungen.

E. W. H. SELWYN, Harrow: Das Verhältnis der Körnung der entwickelten Schicht zur Steilheit der Schwärzungskurve.

Im allgemeinen wird in den bisherigen Untersuchungen die Körnung an sich allein bzw. für eine bestimmte Dichte in Betracht gezogen. Vortr. zeigt, daß es aufschlußreicher ist, das Verhältnis der Körnung zur Steilheit der Schwärzungskurve, d. h. die Abhängigkeit der Körnung von der entwickelten Dichte zu betrachten. Hat ein auf der photographischen Schicht abgebildeter Bildteil den Kontrast ΔD , so wird er nach der Entwicklung des Bildes im Negativ den Dichteunterschied $\gamma \cdot \Delta D$ haben (γ = Steilheit der Schwärzungskurve). Überlagert ist eine Dichteschwankung, die durch die Körnung verursacht wird und δ betragen soll. Wird das entwickelte Bild mit einem Mikrophotometer ausgemessen, so entsprechen die infolge der Körnung auftretenden Dichteschwankungen bezogen auf ΔD

$$\left(\frac{\delta}{\gamma \cdot \Delta D} \right) \cdot \Delta D = \frac{\delta}{\gamma}$$

Diese Schwankungen werden zahlenmäßig bestimmt durch die Körnigkeitskonstante G und die Fläche des Prüffeldes des Mikrophotometers. Es können mit den Werten G/γ die Mikrophotometerabweichungen charakterisiert werden, die mit der entwickelten Dichte variieren. Es ergibt sich ein breites Minimum bei mittleren Dichten, während nach kleinen Dichten zu bis zur Schleierdichte der Wert asymptotisch sich dem Unendlichen nähert. Die Auswirkung des Schleiers zeigt sich hiermit in einer ganz neuen, sehr zu beachtenden Weise. Man kann weiter den Einfluß betrachten, den die Körnung G_N des Negativs auf die Körnung G_P des durch Kopie des Negativs entstandenen Positivs ausübt. Es ist $G_P = G_N \cdot \gamma_P$, wenn das Positiv eine Vergrößerung ist (und dies ist der wichtigere Fall) und wenn γ_P der γ -Wert der Schwärzungskurve des Positivmaterials (Vergrößerungspapiers) ist. Um eine unverzerrte Kontrastwiedergabe zu erzielen, muß bei dem Kopiervorgang gelten:

$$\gamma_N \cdot \gamma_P = 1$$

Die Körnung des Positivs ergibt sich dann zu G_N/γ_N . Hieraus folgt für ein Positiv, daß entsprechend den Festlegungen des ASA-Verfahrens als „First excellent print“ anzusprechen ist, daß das Maximum der Körnung bei einer Exposition, die eine Einheit jenseits des ASA-Kriteriums liegt, gemessen wird.

R. HERZ, Harrow: Körnung entwickelter Schichten in Abhängigkeit der Wellenlänge bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.

Halogensilber-Gelatine-Schichten, welche mit Röntgenstrahlen zunehmender Härte exponiert werden, zeigen ein Anwachsen der Körnung der entwickelten Schwärzungen bis zu Wellenlängen von 0,1 bis 0,04 Å, wie mit einem photoelektrischen Granularimeters festgestellt werden konnte. Bei noch kürzeren Wellenlängen (1000-kV und γ -Strahlen) nimmt die Körnung wieder etwas ab. Es wird angenommen und durch Beobachtungen von Hörlin (s.o.) gestützt, daß die Zunahme der Körnung auf Bildung von immer größeren Gruppen entwickelter Körner pro Röntgenquant bei Bestrahlung mit abnehmender Wellenlänge verursacht wird. Das Anwachsen der Größe dieser Korngruppen ist auf die anwachsende Reichweite der Photoelektronen, welche absorbierte Röntgenquanten mit abnehmender Wellenlänge auslösen, zurückzuführen, wonach also entsprechend der Reichweite immer weiter von Absorptionsort des einzelnen Röntgenquants entferntliegende Körner von den Photoelektronen bzw. Rückstoßelektronen affiziert bzw. entwickelbar werden. In den entwickelten Schichten sind also die Körner nicht mehr in ihrer ursprünglichen Größenverteilung vorhanden, sondern diese ist durch Ausbildung von Korngruppen in Gestalt von Ketten oder Knäueln gestört. Bei sehr kurzen Wellenlängen lösen sich die Ketten oder Knäuel zu langgestreckten Gebilden auf und damit wird die ursprüngliche Formverteilung mehr oder weniger wieder hergestellt. Die Vorstellungen werden bestätigt durch Beobachtungen an Emulsionen, bei denen der Abstand der Bromsilberkörner in der Schicht variiert wurde. Dies kann erzielt werden, einmal durch verschiedene Konzentration des Halogensilbers in der Schicht (Verhältnis AgBr/Gelatine) und durch Anquellen der Schicht in Wasser vor der Belichtung. Es zeigte sich, daß stets mit zunehmender Entfernung der einzelnen Körner voneinander geringere Körnung auftritt.

M. ABRIBAT, J. POURADIER und MLE. DAVID, Paris: Einfluß des Redox-Potentials und des p_H -Wertes des Entwicklers auf den Entwicklungsvorgang.

- Es werden die Grenz-Redox-Potentiale der Entwicklerlösungen bestimmt, die erforderlich sind, um
1. das latente Bild zu entwickeln;
2. Schleier zu erzeugen (also unbelichtetes Halogensilber in der photographischen Schicht zu reduzieren)

Die Messungen wurden mit einem sehr langsam wirkenden Eisen-salzentwickler (das reversible System Eisen(II)/Eisen(III)-sulfat mit Mohrschem Salz; Veränderung des Redox-Potentials durch Zusatz von NaF unter Bildung von Eisen(III)-fluorwasserstoff-Komplexen) durchgeführt, wodurch zu jedem Zeitpunkt die Zusammensetzung der Entwicklerlösung in der Nachbarschaft der Körner mit derjenigen der ganzen Lösung, in die der Film getaucht wird, identisch ist. Bei der langen Entwicklungszeit sorgt die Diffusion dafür, daß sich der Entwickler in Kontakt mit dem Korn erneuert und die Oxydationsprodukte entfernt werden. Die Potentialwerte wurden mit einem Röhrenpotentiometer oder mit der Kompensationsmethode (Weston-Element) gemessen. Untersucht wurden: 1) Kodak-Kine-Positiv-Film; 2) Kodak-Verichrom-Film; 3) Kodak-Super XX-Film. Es ergab sich, daß: 1) die Grenz-Redox-Potentiale, bei denen einerseits das latente Bild entwickelt wird und andererseits Schleier erzeugt wird, in allen Fällen relativ zueinander gleich sind.

2) die absoluten Werte der Grenzpotentiale für verschiedene Emulsionen verschieden sind. So liegen die Grenzpotentiale für den Verichrom- und den Super XX-Film deutlich tiefer als für den Kine-Positiv-Film. Es folgt aus 1), daß der Entwicklungsvorgang vor allem ein kinetisches Phänomen ist und daß die Rolle des latenten Bildes lediglich darauf beruht, die Rolle eines Katalysators zu spielen, der die Reduktion des Silbersalzes durch die Entwicklersubstanz beschleunigt. Die Reduktion des Halogen-Silbers tritt also prinzipiell von einem gewissen Grenzpotential nicht nur bei den belichteten, sondern auch bei den unbelichteten Ag Br-Körnern ein; nur erfolgt sie bei den belichteten schneller und in diesem Geschwindigkeitsunterschied besteht das Prinzip der photographischen Entwicklung. Aus 2) ist zu folgern, daß um so stärkere Reduktionsmittel notwendig sind, je größer der Jodsilber-Gehalt (vgl. die Redox-Potentiale für $\text{AgCl}-\text{AgBr}-\text{AgJ}$) der Schicht ist. — Um den Einfluß des p_H -Wertes auf die Wirksamkeit des Entwicklers zu studieren, wurden Versuche mit Metol und Hydrochinon als Entwicklersubstanzen ausgeführt. Auch hier ergab sich Gleichheit des Grenz- p_H -Wertes für Entwicklung und Schleierbildung, wodurch das obige Resultat bestätigt wird. Für Metol ist der Einfluß des p_H -Wertes hinsichtlich der erzeugten Steilheit der Schwärzungskurve wesentlich geringer als beim Hydrochinon, obwohl Metol bei p_H -Werten zu entwickeln beginnt, bei dem Hydrochinon noch inaktiv ist. Neben dem Einfluß des p_H -Wertes spielt die Pufferwirkung des verwendeten Alkalis eine große Rolle. Eine Pufferwirkung ist in erster Linie notwendig, um den p_H -Wert in der Nachbarschaft der entwickelten Körner (freiwerdender HBr!) konstant zu halten, d. h. also, um die Aktivität des Entwicklers konstant zu halten, damit seine Wirksamkeit voll ausgenutzt werden kann. Je größer die Pufferwirkung, um so konstanter und wirksamer ist der Entwickler. Die Pufferwirkungen für Sulfit, Carbonat, Borax und Phosphat werden ermittelt. Die Pufferwirkung erklärt, daß bei gleichem p_H die mit NaOH erhaltenen Empfindlichkeiten kleiner sind als diejenigen mit Na_2CO_3 . Borax und Carbonat sind sich in ihrer Wirksamkeit sehr ähnlich.

J. EGGERT, Zürich: Über die Landolt-Reaktion VI. Die photographischen Entwicklersubstanzen als Reduktionsmittel bei der Landolt-Reaktion.

Ersetzt man das in der „klassischen“ Landolt-Reaktion verwendete Sulfit durch andere Reduktionsmittel (z. B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oder AsO_3^{3-}), so wurden schon früher wesentlich abweichende kinetische Verhältnisse gefunden. Mit Hilfe der Landolt-Reaktion erschien es nun möglich, die photographischen Entwicklersubstanzen auf ihr kinetisches Verhalten einmal im homogenen System im Gegensatz zur Heterogen-Reduktion des Silberbromids in der photographischen Schicht zu untersuchen und es wurde daher versucht, ob es auf diese Weise möglich ist, in dem erwähnten Sinne unterscheidende Kennzeichen für die photographischen Entwicklersubstanzen zu finden. Dies gelang in der Tat und zwar ergaben sich für äquimolekulare Mengen bei verschiedenen Entwicklersubstanzen unter sonst gleichen Bedingungen sehr verschiedene Reduktionszeiten, die zwischen 0,5 (Sulfit) und 600 sec (Diäthyl-para-Phenyldiamin) lagen. Bei Verwendung von Mischungen von Entwicklersubstanz konnten z. T. die Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Daten für die reinen Komponenten (z. B. Metol und Hydrochinon) berechnet werden. Wo dies nicht gelang, muß auf eine gegenseitige katalytische Beeinflussung der Partner geschlossen werden. Mit Hilfe des nunmehr bekannten kinetischen Verhaltens gelingt es in verschiedenen Fällen als unbekannt vorgelegte Entwicklersubstanzen eindeutig zu identifizieren. Wie weit es möglich sein wird, die gefundenen Zusammenhänge für eine Parallele zum photographischen Entwicklungsvorgang auszuwerten, soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

J. EGGERT, Zürich: Über den Einfluß der Helligkeit des Umfeldes auf die subjektive richtige Wahrnehmung eines Bildes.

Es wird erneut auf die für den richtigen Eindruck eines Bildes entsprechende Umrahmung durch ein dunkles oder helles Feld hingewiesen. Eine sonnige Landschaft erweckt nur mit dunklem Umfeld (Beleuchtung allein des Bildes im dunklen Rahmen) den Eindruck eines farbenprächtigen Sommertages, während dagegen im allgemein erleuchteten Raum nur ein mattes, kontrastloses, beinahe graues Bild blieb. In einem anderen Fall — abendliche Landschaft mit Alpenglühern — ergab sich bei Allgemeinbeleuchtung der richtige Eindruck, wogegen ein dunkles Umfeld eher den Eindruck einer Tageslandschaft mit rötlichen Felssmassen an Stelle der „glühenden“ Schneefelder gibt. Diese Feststellungen erklären die bekannte Tatsache, daß Nächtszenen im Film nur selten echt, sondern im allgemeinen einfach unterbelichtet, d. h. als zu dunkle Bilder wirken. Die nächtliche Wirkung wäre aber leicht durch ein genügend breites, helles Umfeld zu erreichen, dessen Beleuchtung natürlich gesondert von der Bildbeleuchtung zu bewerkstelligen ist. Obwohl bereits verschiedentlich diskutiert, werden diese Erkenntnisse noch immer nicht in der Praxis genügend berücksichtigt.

W. DZIOBEK, Plau (Mecklenbg.): Über den Einfluß des Umfeldes auf den Schwellenwert bei photometrischen Messungen (ref. von J. Eggert).

Es wird durch statistische Versuchsreihen gezeigt, daß die beste Sensibilität beim Photometrieren bei einem Umfeld erreicht wird, dessen Helligkeitswert das 5-fache der Helligkeit der photometrischen Felder beträgt. Ein dunkles Umfeld erschwert die Präzision bei photometrischen Messungen.

M.

[VB 133]

Deutsche Physikalische Gesellschaft

Hamburg 22./24. April 1949

H. SCHIMANK, Hamburg: Die Entstehung der neueren Naturwissenschaft im Zeitalter Galileis, phänomenologisch betrachtet.

Weder das Zurückgreifen auf das Experiment, noch die graphische Veranschaulichung kinematischer Zusammenhänge, auch nicht die Auffassung der Fallbewegung als eine gleichmäßig beschleunigte, sind originale Leistungen Galileis oder besonders kennzeichnend für das Wesen seiner Forschungsmethodik. Eine experimentalphysikalische Untersuchung über den Magneten liegt uns bereits von Pierre de Maricourt aus dem Jahre 1268 vor, graphischer Darstellung bedienten sich die Pariser und Oxfordner Nominalisten des 14. Jahrhunderts und Dominicus Soto (1494–1560) sah in der Fallbewegung das Beispiel einer gleichförmig beschleunigten Bewegung.

Kennzeichnend für Galileis Vorgehen ist es, daß er die drei Quellflüsse der neueren Forschungsmethodik in ein gemeinsames Strombett leitete. Er übernahm aus der physikomathematischen Schule des Archimedes die mathematisch strenge Ableitung von Folgerungen aus gegebenen Voraussetzungen, unterbaute sie im Geiste der an die aristotelische Physik anknüpfenden scholastischen Naturphilosophie durch geeignete Hypothesen und verifizierte sie durch Nachprüfung an der Erfahrung im Sinne eben jener Laienwissenschaft, die im Zeitalter der Renaissance sich in den Kreisen der Handwerker und Techniker auszubilden begann.

Diese seine Forschungsmethode fand — im Gegensatz zu der Entwicklung der Medizin seines Zeitalters — nur wenige Nachahmer. Lediglich die seltenen und auserwählten Geister vom Range eines Torricelli, Pascal, Guericke, Huygens, Boyle und Newton folgten seinem Beispiel. Erst mehr als ein halbes Jahrhundert nach seinem Tode, zu Beginn des 18. Jahrhunderts erst treffen wir auf eine größere Reihe zielbewußt angestellter experimental-physikalischer Untersuchungen auch auf anderen Teilgebieten der Physik als allein auf demjenigen der Mechanik. Insgesamt umfaßt der Entwicklungszeitraum der neueren, experimentierenden Physik rund anderthalb Jahrhunderte.

U. STILLE, Braunschweig: Bericht über Veränderungen und Neufestlegungen auf dem Gebiet der physikalischen Maßeinheiten.

Als internationales praktisches Maßsystem ist von der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC), der Internationalen Union für Physik (IUPAP) und der Generalkonferenz für Maß und Gewicht (CGPM) das MKS-System mit den drei mechanischen Grundeinheiten m, kg, und s angenommen und anerkannt worden; dieses ist für den Bereich der Elektrotechnik durch eine 4. (elektrische) Grundeinheit zu erweitern, so daß das System der absoluten elektrischen Einheiten, welche ab 1. 1. 1948 laut Beschuß des Internationalen Komitees für Maß und Gewicht (CIPM) und nochmalige Bestätigung durch die 9. CGPM als international verbindlich gilt, auf das MKS-System abgestimmt ist. Frankreich, Großbritannien, die UdSSR und die USA haben die Umstellung auf absolute elektrische Einheiten bereits durchgeführt. Die theoretische Definition der absoluten elektrischen Einheiten kann über die Kraft zwischen zwei stromdurchflossenen geraden Leitern (d. h. Stromstärkeeinheit) oder direkt über die Induktionskonstante μ_0 (d. h. Widerstandseinheit) formuliert werden. Ihre praktische Realisierung erfolgt bislang weiter über die von den großen Staatsinstituten aufbewahrten Stämme von Normalelementen und Normalwiderständen und die vom CIPM gegenüber den mittleren internationalem Einheiten festgelegten Umrechnungsfaktoren.

Der Ersetzung des Meterprototyps durch ein Wellenlängennormal als Grundeinheit der Länge hat die 9. CGPM grundsätzlich zugestimmt. Die endgültige Festlegung der Normal-Wellenlänge und ihrer Anregung wurde bis zur Ausführung weiterer Untersuchungen in den großen Staatsinstituten zurückgestellt. Als Normal-Linien stehen derzeit zur Diskussion: die gelb-grüne Linie der Krypton-Isotope 84 oder 86 und die grüne Linie des Quecksilber-Isotops 198; die Untersuchung der Anregungsbedingungen und die Entwicklung von geeigneten Spektrallampen wird für das Krypton in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, für das Quecksilber im National Bureau of Standards durchgeführt. Bezüglich der