

und eine äußere, weniger dicht mit Follikelzellen erfüllte, den *cumulus oophorus*. In diesem sind die Zellen durch eine gallertige Masse zusammengehalten, welche ein Gel aus Hyaluronsäure darstellt. Die Tatsache, daß das Säugetierei in diesem gelatinösen Schleimklumpchen eingebettet ist, wurde schon 1926 durch von Baer<sup>5)</sup> entdeckt. Später wurde dieselbe Beobachtung bei der großen Mehrzahl der Säugetierspezies wiederholt. Schon 1912 wurde von Long<sup>6)</sup> beobachtet, daß der *cumulus* sich auflöst, wenn man eine Suspension lebender Spermatozoen zufügt und daß die Eier innerhalb kurzer Zeit von den im *cumulus* befindlichen Follikelzellen entblößt werden. Die Annahme von Long, daß es sich hierbei um eine Wirkung der lebenden Spermatozoen handelt, wurde später von Jamane<sup>7)</sup> und von Pincus und Enzmann<sup>8)</sup> revidiert, die zeigen konnten, daß auch Filtrate von Spermatozoen, welche vorher durch Erhitzen auf 40–45° getötet wurden, eine derartige Wirkung besitzen. Die Beobachtung, daß auch Pankreatin und gereinigtes Trypsin<sup>9)</sup> zur Auflösung des *cumulus* geeignet sind, führte zur Annahme, daß es sich bei dem, den *cumulus* lösenden Faktor um ein proteolytisches Ferment der Spermatozoen handelt. Doch ist es bemerkenswert, daß proteolytische Fermente nicht nur den Schleimklumpen des *cumulus*, sondern auch die Follikelzellen der *corona radiata* und sogar das Ei selbst angreifen, während der Spermaextrakt bzw. — wie später Mc Clean und Rowlands<sup>10)</sup> entdeckten — gereinigte Hyaluronidase-Präparate nur eine Auflösung des *cumulus* zur Folge haben und weder die *corona radiata* noch die Follikelzellen oder die *zona pellucida* des Eies verändern. Damit ist klargelegt, daß die Hyaluronidase nur die äußere der beiden das Ei schützenden Hüllen entfernt. Bei der Passage des befruchteten Eies durch die Tube wird dieses jedoch auch von der viel dichter gepackten Hülle der *corona radiata* entblößt („Tubenfaktor“). Swyer<sup>11)</sup> beobachtete, daß ein Kaninchen, dessen *cumulus* in vitro durch Hyaluronidase entfernt war und welches mit intakter *corona radiata* in den Eileiter eines anderen Kaninchens implantiert wurde, innerhalb weniger Stunden von Follikelzellen entblößt wurde. Da Extrakte aus Eileiter keinerlei Wirkung auf die Entfernung der *corona radiata* besaßen, wurde der Schluß gezogen, daß diese im Verlauf der Passage des Eies durch den dicht mit Cilien besetzten Eileiter mechanisch entfernt wird. Daß der *cumulus oophorus* und die *corona radiata* durch verschiedene Mechanismen dispergiert werden, zeigt auch die Tatsache, daß bei gewissen Carnivoren, z. B. bei Fuchs, Hund und Katze die *corona* noch längere Zeit nach der Befruchtung am Ei haften bleibt, sogar dann noch, wenn die Teilungen des Eies schon begonnen haben.

#### Verdünnungseffekt:

Bei der als Beweis für die biologische Wichtigkeit der Hyaluronidase für die Befruchtung hauptsächlich herangezogenen Tatsache, daß verdünnte Spermasuspensionen in ihrer befruchtenden Wirkung durch Zusatz von Hyaluronidase-Präparaten gesteigert werden können, ist es wichtig, das Verhalten von Spermatozoen bei der Verdünnung in Betracht zu ziehen. Beweglichkeit, Atmung und befruchtende Kraft von Sperma werden durch Verdünnung stark beeinträchtigt. Z. B. bleibt Kaninchensperma in Bakers Lösung in einer Konzentration von 20 Millionen Zellen/cm<sup>3</sup> für 2–3 Tage bei Zimmertemperatur voll beweglich, während dasselbe Sperma in einer Verdünnung von 400 000 Zellen/cm<sup>3</sup> innerhalb von 1–2 h bewegungslos wird. Dieser Verlust an Beweglichkeit läßt sich durch Stärke, Glykogen, Serumprotein, Eiklar und Eidotter weitgehend verhindern<sup>12)</sup>. Die gleiche Wirkung besitzt das von Spermatozoen befreite Samenplasma. Hierbei ist es ohne Bedeutung, ob es Hyaluronidase enthält oder nicht<sup>13)</sup>. Diese Beobachtungen lassen es zweifelhaft erscheinen, ob die berichteten höheren Befruchtungserfolge bei der Verdünnung von Sperma mit Hodenextrakten oder Samenplasma tatsächlich nur auf dem Gehalt an Hyaluronidase beruhen. Dementsprechend konnte Chang<sup>12)</sup> zeigen, daß weitgehend gereinigte Hyaluronidase keinerlei die Befruchtung fördernden Effekt bei Kaninchen besitzt. Die Bedeutung der Hyaluronidase für die Dispersion des *cumulus* besteht ohne Zweifel. Es ist jedoch keineswegs geklärt, ob der Auflösung des *cumulus* eine wesentliche Bedeutung für die Befruchtung, d. h. für das Eindringen eines Spermatozoons in die Eizelle, zukommt. So beobachteten Leonard, Perlman und Kurzrok<sup>14)</sup>, daß Eier von Ratten, die 12–16 h nach natürlicher Begattung dem Eileiter entnommen wurden, noch völlig im *cumulus* eingebettet waren. Nach der Ablösung desselben durch Hyaluronidase entdeckten sie jedoch, daß bereits Spermatozoen in die *zona pellucida* eingedrungen waren.

Vielleicht läßt sich die Bedeutung der Hyaluronidase für die Fortpflanzung besser verstehen, wenn man annimmt, daß sie die Passage des befruchteten Eies durch die *tuba Fallopiae* ermöglicht oder erleichtert<sup>15)</sup>. Dies würde in Übereinstimmung mit der Betrachtung dieses Enzyms als eine relativ späte Errungenschaft im Evolutionsprozeß stehen.

Eingeg. am 18. März 1951

[A 345]

## Eine chromatographisch-kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Säuren

Von Dr. H. GRASSHOF, Eschwege

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma M. Woelm, Eschwege

Schon lange wird die Adsorption von Farbstoffen an Aluminiumoxyd untersucht<sup>1)</sup>. Setzt man Säure zu, wird der Adsorptionsgrad bei basischen Farbstoffen herabgesetzt, bei sauren Farbstoffen aber erhöht<sup>2, 3)</sup>. Entsprechend beobachtet man, daß aus Wasser basische Farbstoffe bevorzugt an basischem (Na-haltigem), saure Farbstoffe bevorzugt an saurem (mit Säure behandeltem) Aluminiumoxyd aufgenommen werden<sup>3, 4)</sup>. Alkalifreies Aluminiumoxyd adsorbiert weder basische noch saure Farbstoffsalze<sup>5)</sup>. Durch Säure-Behandlung wird es aber zu einem Austauscher für saure Farbstoffe. Wie gezeigt wird, hängt die aufgenommene Menge von der angewandten Menge Säure ab. Der Farbstoff läßt sich mit verdünnter Natronlauge eluieren und in der erhaltenen Lösung kolorimetrisch bestimmen.

In ein Absorptionsröhrchen (10 mm lichte Weite, 10 cm Länge, oben eine reichlich 10 cm<sup>3</sup> fassende Erweiterung) werden auf ein kleines Wattepolster 3,5 g alkalifreies Aluminiumoxyd<sup>6)</sup> trocken eingefüllt. Die Einwaage ist nötig, da beim Eluieren mit Natronlauge diese durch das am Oxyd haftende Wasser verdünnt wird und der Farbton einer Orangefärbung von der Stärke der Lauge abhängt. Dann werden 10 cm<sup>3</sup> der zu bestimmenden Säurelösung auf die Säule gegeben und, nachdem sie versickert sind, 10 cm<sup>3</sup> einer etwa m/100 Orangefärbung (s. u.). Am oberen Rande bildet sich eine Zone, die um so länger ist, je mehr Säure vorgelegt wurde. Der überschüssige Farbstoff erfüllt die ganze Säule und wird leicht mit Wasser ausgewaschen, wozu die Zone bestehen bleibt. Es werden erst 5 cm<sup>3</sup>, dann 10 cm<sup>3</sup> dest. Wasser angewandt. Gegen Ende läuft das Filtrat farblos ab. Ist es restlos abgetropft, werden 2 cm<sup>3</sup> und nach deren Einsickern 10 cm<sup>3</sup> n/10 Natronlauge auf die Säule pipettiert. Die Unterteilung der Natronlauge ebenso wie vorher des Waschwassers in 2 Anteile ist notwendig, weil beim ersten Male die überstehende Flüssigkeit etwas von dem Farbstoff enthält, der sonst niemals ins Filtrat gelangen würde; beim zweiten Male ist die überstehende Flüssigkeit farblos. Die Filtrate werden zusammen in einem trockenen Kolben aufgefangen.

Kolorimetrie wird mit dem Kolorimeter nach Dr. Lange in einer 10 cm<sup>3</sup>-Küvette. Zur Einstellung des Null-Punktes dient eine mit der Blindprobe gefüllte 10 cm<sup>3</sup>-Küvette (Blindprobe: 10 cm<sup>3</sup> kohlenstoffsaures Wasser oder gleich die Farbstofflösung auf die trockene Säule gegeben und wie üblich gewaschen und eluiert). Zur Festlegung der Skala wird die verwendete Orange-Lösung in einer 100 cm<sup>3</sup>-Küvette auf 90 Skalenteile eingeteilt. Die Vergleichsküvette von 100 cm<sup>3</sup> ist mit Wasser gefüllt.

Orangefärbung: 5 g „Orange GG konz. bes. rein“ von Cassella werden in 1 l dest. Wasser aufgelöst und durch eine Säule aus alkalifreiem Aluminiumoxyd filtriert, wobei das zuerst anfallende farblose Filtrat verworfen wird. Für 250 cm<sup>3</sup>-Lösung werden 65 g Aluminiumoxyd angewandt bei einer Säulenhöhe von 28 cm. Nach der Reinigung wird durch Verdünnung mit dest. Wasser auf 4,6 g pro l eingestellt, so daß bei einem Molgewicht von 452,5 des (theoretisch reinen) Farbstoffes eine etwa m/100 Lösung vorliegt.

Die chromatographische Reinigung der Lösung ist notwendig, da der rohe Farbstoff saure Bestandteile enthält, die am alkalifreien Aluminiumoxyd haften bleiben. Aus der gereinigten Lösung werden vom alkalifreien Aluminiumoxyd nur Spuren adsorbiert. Der niedrige Blindwert (etwa 5 Skalenteile gegenüber Wasser) bleibt bei Orange GG bei nicht allzu langer Aufbewahrung praktisch konstant.

Der große Durchmesser der Röhrchen (10 mm) wurde gewählt, um hohe Durchlaufgeschwindigkeiten zu erzielen und um für die höchsten Säurewerte noch ausreichende Mengen Aluminiumoxyd einfüllen zu können. Für sehr kleine Säuremengen wird man engere Röhrchen wählen.

Es wurden für Essigsäure (Kurve 1), Salzsäure, Schwefelsäure (Kurve 2) und Kohlensäure (Kurve 3) Eichkurven aufgestellt (Bild 1).

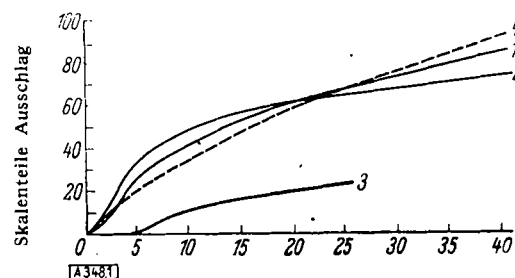


Bild 1. cm<sup>3</sup> n/1000 Säure, m/10000 Orange

Eine konz. Säurelösung wurde mit kohlenstoffsaurem Wasser so verdünnt, daß die angegebenen Säuremengen sich immer in 10 cm<sup>3</sup> befinden. Auf 10 cm<sup>3</sup> einer unbekannten zu bestimmenden Lösung ist dann die Eichkurve in jedem Falle anzuwenden. Bei anderen Volumina muß man mit abweichenden Ergebnissen rechnen. So ergeben z. B. bei Essigsäure 10 cm<sup>3</sup> n/100 41 Skalenteile, 1 cm<sup>3</sup> n/100 44 Skalenteile und 0,1 cm<sup>3</sup> n/10 48 Skalenteile Ausschlag am Kolorimeter; bei 500 cm<sup>3</sup> n/50000 wurde jedoch praktisch derselbe Wert wie bei 10 cm<sup>3</sup> n/1000 gefunden.

Kurve 4 gibt den Zusammenhang zwischen Skalenteilen und der Menge an Orange an, die in cm<sup>3</sup> einer m/10000 Lösung ausgedrückt ist. Bei ihrer Aufstellung wurde der Farbstoff in jeweils 10 cm<sup>3</sup> dest. Wasser gelöst, dem so viel Alkali zugesetzt war, wie sich im Filtrat befindet, wenn man 12 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH durch 3,5 g feuchtes, alkalifreies Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert.

Die Kurve für Salzsäure liegt zwischen den Kurven für Essigsäure und Schwefelsäure. Eine Säure wird offenbar um so schlechter vom Aluminiumoxyd adsorbiert, je schwächer sie ist; deshalb liegen die Werte der schwachen Kohlensäure am niedrigsten, bei sehr geringen

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung älterer Arbeiten befindet sich in: F. Krczil: Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung. Stuttgart 1938, S. 114–119.

<sup>2)</sup> G. F. Hüttig und A. Peter, Kolloid-Z. 54, 146 [1931].

<sup>3)</sup> N. A. Yajnik, D. N. Goyle, I. Das u. I. R. Jain, Kolloid-Z. 77, 99 [1936].

<sup>4)</sup> G. Hesse u. O. Sauter, Naturwiss. 34, 251 [1947].

<sup>5)</sup> H. Grasshof, diese Ztschr. 63, 96 [1951].

<sup>6)</sup> „Aluminiumoxyd alkalifrei“ der Fa. M. Woelm, Fabrik chem.-pharmazeut. Präparate, Eschwege.

<sup>5)</sup> K. E. v. Baer: Entwicklungsgeschichte d. Tiere I, Königsberg 1828.

<sup>6)</sup> J. A. Long, Univ. Calif. Publ. Zool. 9, 105 [1912].

<sup>7)</sup> I. Jamane, Cytologia 1, 394 [1930]; 6, 474 [1935].

<sup>8)</sup> G. Pincus u. E. V. Enzmann, J. exptl. Zool. 73, 195 [1936].

<sup>9)</sup> D. Mc. Clean u. I. W. Rowlands, Nature [London] 150, 627 [1942].

<sup>10)</sup> G. I. M. Swyer, ebenda 159, 873 [1947].

<sup>11)</sup> C. W. Emmens u. G. I. M. Swyer, Conference on Infertility, Cambridge 1948, p. 15.

<sup>12)</sup> M. C. Chang, Proc. Soc. exptl. Biol. Med. 70, 32 [1949].

<sup>13)</sup> S. L. Leonard, P. L. Perlman u. R. Kurzrok, ebenda 66, 517 [1947].

<sup>14)</sup> A. Walton, Diskussionsbemerkung z. Vortrag v. I. W. Rowlands, 1. Intern. Kongreß f. Physio-Pathologie d. tier. Fortpflanzung u. künstl. Besamung, Mailand 1948.

Konzentrationen wird sie überhaupt nicht vom Aluminiumoxyd aufgenommen. Im großen und ganzen verlaufen die Kurven wie die Orange-Kurve 4, wobei sich erstere auf  $n/1000$ , letztere auf  $m/10000$  beziehen, d. h. ein Mol adsorbierter Säure wird durch etwa  $1/10$  Mol Orange ausgetauscht. Beim Verschieben der Kurve bis zur Berührung mit den anderen erhält man für die mittleren Mengen an Säure den genauen Wert, der natürlich nur bei dem Austausch gegen eine  $m/100$  Orangefärbung wie im vorliegenden Falle gültig ist.

Die vorliegende Methode ist nicht auf wäßrige Lösungen beschränkt. Bei einer  $n/1000$  Stearinsäure in Alkohol z. B. erhält man Werte, die fast der Essigsäurekurve 1 entsprechen.

Die Methode, die auch auf gefärbte Lösungen anzuwenden ist, — falls der Farbstoff nicht vom Aluminiumoxyd aufgenommen wird oder, wenn er aufgenommen wird, nicht eluiert wird, — versagt in Gegenwart von Salzen schwacher Basen wie der Alkaloide. Bekanntlich werden durch Aluminiumoxyd aus Alkaloidsalzen die Basen in Freiheit gesetzt, die man titrieren kann, was eine elegante Bestimmungsmethode ergibt<sup>7)</sup>. Die Anionen werden dabei vom Aluminiumoxyd adsorbiert und können gegen Orange ausgetauscht werden. Derart ist eine indirekte Bestimmung von Alkaloidsalzen auch bei geringen Mengen möglich. Die Ausschläge des Kolorimeters z. B. für eine  $n/1000$  Chininhydrochlorid-Lösung in

<sup>7)</sup> K. W. Merz u. R. Franck, Arch. Pharmaz. 275, 345 [1937]; F. Reimers, K. R. Gottlieb u. V. A. Christensen, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 20, 99 [1947].

55proz. Alkohol liegen höher als für eine  $n/1000$  wäßrige Salzsäure, man muß daher eine spez. Eichkurve aufstellen. Es lassen sich unter den hier gegebenen Bedingungen noch etwa 0,4 mg Chininhydrochlorid erfassen.

Neutralsalze: Es zeigte sich, daß bei  $n/1000$  Essigsäure in Gegenwart von  $m/100$  Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumacetat dieselben Werte wie in reinem Wasser gefunden wurden. Bei  $n/1$  Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumacetat, Calciumchlorid und  $n/100$  Calciumchlorid tritt eine Anomalie auf: Durch die in der Vorschrift angegebenen  $5 + 10$  cm<sup>3</sup> Wasser wird der überschüssige nicht gegen Säure ausgetauschte Farbstoff nicht vollständig von der Säure herunter gewaschen. Durch Waschen mit mehr Wasser bei Anwendung einer kürzeren Säule oder durch Einführung von Natronlauge unterhalb der eigentlichen, der Säure entsprechenden, Orangezone läßt sich aber diese Störung beseitigen. Es muß natürlich eine besondere Eichkurve aufgestellt werden.

Statt alkalifreiem Aluminiumoxyd kann man im Prinzip auch basisches Aluminiumoxyd verwenden, dessen Aufnahmevermögen für Säuren schon von Schwab und Jockers<sup>8)</sup> beschrieben wurde. Die Methode wird aber weniger empfindlich, da die Kurven bei kleinen Mengen Säure noch steiler als beim alkalifreien Aluminiumoxyd abfallen. Die bekannten Handelspräparate ergeben beim Eluieren mit Natronlauge ein trübes Filtrat.

Eingeg. am 21. Februar 1951

[A 348

<sup>8)</sup> G. M. Schwab u. K. Jockers, diese Ztschr. 50, 550 [1937].

## Versammlungsberichte

### Erweitertes chemisches Kolloquium der Universität Rostock

am 3./4. Febr. 1951 anlässlich der Einweihung des neuen großen Hörsaals  
des Chemischen Institutes der Universität

W. LANGENBECK, Rostock: Zur Theorie der Apofermente<sup>1)</sup>.

Seit Entdeckung der Cozymase durch Harden und Young 1904 hat man fünf Typen von Cofermenten gefunden, die teils nach der Art von Covalenzkatalysatoren wirken, teils durch Wertigkeitswechsel des zentralen Eisenions. Die Aktivierung der Cofermente durch die Apofermente wird parallel gesetzt der Wirkung aktivierender Gruppen in synthetischen organischen Katalysatoren. Als aktivierende Gruppen der Apofermente werden die Reste betrachtet, die in den natürlichen Aminosäuren mit dem Rest des Alanins verknüpft sind. Die aktivierende Wirkung wird durch die Proteinmolekeln des Apoferments übertragen, wobei als übertragendes System die kristallähnlich geordneten Polypeptidketten dienen. Die Proteinmolekeln gehören nach Wirtz zu den kooperierenden H-Brückensystemen, von denen mehrere mesomere Grenzformeln denkbar sind. Die von Wirtz angenommenen beiden Grenzformeln lassen sich noch um mindestens zwei weitere vermehren, bei denen die H-Brücken längs der Polypeptidketten verlaufen. Die aktivierenden Gruppen stellen den für die katalytische Wirkung geeigneten mesomeren Zwischenzustand ein.

Die aktivierende Wirkung wird vom Apoferment zum Coferment über van der Waalsche Bindungen (Dispersionskräfte) übertragen, wofür G. Scheide Modellversuche beibrachte. Endlich findet die Übertragung auf die aktive Gruppe des Coferments über die aromatisch-heterocyclischen Kerne des Coferments statt.

In mehreren Fällen hat sich durch chemische Veränderung aktivierender Gruppen von Fermenten eine Veränderung der katalytischen Wirkung erzielen lassen. Am wichtigsten sind die Dehydrierung der Thiolgruppen bei einigen Hydrolasen (Bersin) und die Acetylierung von p-Oxyphenyl-Gruppen des kristallinen Pepsins (Herriot). Diese Versuche bilden für die Theorie der aktivierenden Gruppen eine starke Stütze.

E. THILO, Berlin: Wege zu einer Strukturchemie der Silicate<sup>2)</sup>.

K. F. JAHR, Berlin: Kryoskopische Titrationen in Glaubersalzsäuremischungen. (Untersuchungen mit R. Kubens).

R. Löwenherz entdeckte 1895, daß Umwandlungspunkte von Salzhydraten, z. B. der von Glaubersalz, durch einen in ihrer Schmelze in geringer Konzentration gelösten Fremdstoff nach dem Raoult'schen Gesetz erniedrigt werden.

So beträgt die molekulare Erniedrigung des Umwandlungspunktes, bezogen auf 1000 g Glaubersalz, 3,25°. Salze, die in gesättigten Lösungen oder Schmelzen von Salzhydraten gelöst werden, erweisen sich als vollständig dissoziiert. Vorteile der „Salzkryoskopie“ sind:

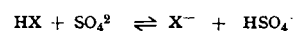
- 1) Die Extrapolation der für endliche Konzentrationen gemessenen Werte der molekularen Depressionskonstanten  $K$  auf den Grenzwert  $K$  ( $c=0$ ) für unendliche Verdünnung ist bequemer und genauer durchführbar, da sich  $K$  mit zunehmender Konzentration nur wenig und zumeist linear verändert.
- 2) In Glaubersalz verhalten sich die Natriumsalze einbasiger Säuren und die Sulfate zweibasiger Basen wie undissoziierte Stoffe; denn sie dissoziieren vollständig in je 1 kryoskopisch wirksames (z. B.  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$ ) und unwirksames ( $\text{Na}^+$  bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ ) Teilchen. Bei ihnen erübrigt sich daher die in rein wäßriger Lösung oft so schwierige rechnerische Berücksichtigung der Dissoziation.
- 3) In den gleichen Fällen führt die Verminderung der kryoskopisch wirksamen Teilchen zugleich zu größerer Sicherheit in der Entscheidung zwischen verschiedenen denkbaren Molekulargewichten.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 62, 85, 385 [1950].

<sup>2)</sup> Vgl. den ausführlichen Aufsatz in diesem Heft, diese Ztschr. 63, 201 [1951].

Ziel der Untersuchungen mit R. Kubens war das Studium des Verhaltens der Säuren in gesättigten Glaubersalzlösungen. Nach Schilderung der Versuchstechnik zeigt Vortr. Diagramme der kryoskopischen Titrationen von starken Säuren mit starken Basen und umgekehrt, von Salzen schwacher und mittelstarker Säuren mit Schwefelsäure sowie von primärem Natriumphosphat bzw. -arsenat mit Natronlauge. Bei den letztgenannten Versuchen wird immer dann eine anomale Erhöhung der molaren Depressionskonstanten beobachtet, wenn im Verlauf der Titration  $\text{HPO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{HAsO}_4^{2-}$ -Ionen entstehen. Als Ursache wurde der Einbau der Ionen in das Gitter des auskristallisierenden Glaubersalzes ermittelt. Die Mischkristalle haben andere thermodynamische Eigenschaften als das reine Glaubersalz, so daß die Grundvoraussetzung jeder Kryoskopie, ein von der Zusammensetzung unabhängiger Bodenkörper, nicht mehr erfüllt ist und sinnvolle Ergebnisse nicht erwartet werden können.

Qualitativ ergab sich, daß starke Säuren in der Glaubersalzsäure vollständig dissoziieren und daß die Dissoziation schwacher Säuren mit  $K_d \geq 10^{-5}$  kryoskopisch nicht mehr feststellbar ist. Die aus den Messungen berechneten Dissoziationsgrade der mittelstarken Phosphor- und Arsensäure ließen erkennen, daß die Säuren in der Glaubersalzsäure etwa viermal stärker dissoziiert sind als in reinem Wasser. Dies gilt als allgemein und ergibt sich daraus, daß sich die Säuren in gesättigter Glaubersalzlösung mit den Sulfationen gemäß



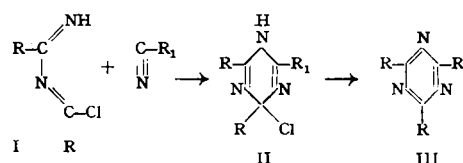
umsetzen, und man kann berechnen, daß die  $[\text{H}^+]$  der Glaubersalz-Lösungen bei der Umwandlungstemperatur 32,38° durch die Beziehung

$$[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{HSO}_4^-]$$

mit der Hydrogensulfat-Ionen-Konzentration verbunden ist.

CH. GRUNDMANN, Berlin: Über den Mechanismus der Bildung von Triazinen.

Bei der Bildung von Triazinen durch Polymerisation von Nitrilen vermittels Halogenwasserstoffsäuren treten Zwischenprodukte von der Zusammensetzung 2 Mol Nitril-1 Mol HCl auf. Diese sind als Imidchloride (I) aufzufassen:



Im weiteren Verlauf der Polymerisation reagiert dieses Imidchlorid mit einer dritten Molekel Nitril nach Art einer Dien-Synthese. Das entstehende chlorhaltige Zwischenprodukt (II) ist unbeständig und stabilisiert sich unter Abspaltung von HCl zum 1-3-5-Triazin (II). Diese Auffassung des Reaktionsmechanismus erklärt, daß man leicht unsymmetrisch substituierte Triazine erhalten kann durch Mischpolymerisation von 2 Nitrilen, wobei nur eine Komponente an sich zur Triazin-Bildung fähig zu sein braucht. Die so gegebenen Darstellungsmöglichkeiten für Triazine sollen zur Darstellung der einfachen Abkömmlinge dieses Ring-systems, die meist noch unbekannt sind, benutzt werden. Aus 2,4-Bis-trichlormethyl-6-methyl-triazin-1,3,5 konnte durch Enthalogenierung das lange vergeblich gesuchte 2,4,6-Trimethyl-triazin-1,3,5 vom Fp 56° dargestellt werden.