

Das Titan-tetrachlorid wird mit geschmolzenem Magnesium in eisernen Gefäßen unter Helium von atmosphärischem Druck bei etwa 850° C reduziert. Man läßt das Chlorid einfließen oder bringt es gasförmig in den Reaktionsraum. Der erhaltene Titan-Schwamm wird durch Erhitzen auf 850–925° C im Hochvakuum aufgetrennt, wobei sich das Chlorid verflüchtigt und der Metallschwamm stark sintert.

Der Metallschwamm wird fast ausschließlich im Lichtbogenofen eingeschmolzen, wobei das Metallbad die Anode bildet, während die Kathode meist aus einer Wolfram-Spitze besteht. Es ist möglich, in reinen Graphit-Tiegeln einzuschmelzen, wenn die Anwesenheit von Kohlenstoff im Metall nicht stört. In allen Fällen wird dem Schmelzen unter Edelgas der Vorzug gegeben. Blöcke von 500 Kilo Gewicht sind im Lichtbogenofen im wassergekühlten Kupfer-Rohr geschmolzen worden.

Titan übertrifft rostfreien Stahl an Korrosionsbeständigkeit (Seewasser, Mineralsäuren, Eisen- und Kupferchlorid-Lösungen, nasses Chlor). Legierungen annähernd derselben Festigkeit und Dehnung des austenitischen, rostfreien Stahles sind bekannt. Sie sind etwa 40% leichter als der Stahl und bewähren sich besonders zwischen 200 und 400° C. Die Tageserzeugung von Titan beträgt 4 t, doch wird gegen Ende 1952 die 3500 t Jahreskapazität wohl überschritten werden.

Zirkon wird hergestellt wie Titan, doch erfordert die Sublimation des Chlorides bei 331° C besondere Maßnahmen. Im Chlorid enthaltenes Oxyd sowie das enthaltene Eisen-trichlorid wird durch Sublimation unter Wasserstoff und Kondensation des Zirkonchlorids an wassergekühlten Eisenspiralrohren getrennt.

Das Metall ist auf einigen Gebieten korrosionsbeständiger als Titan. Es widersteht dem Angriff von Salz- und Salpetersäure jeder Konzentration, warm und kalt, doch wird es von 60proz. Schwefelsäure bei 100° C angegriffen. Es eignet sich besonders für Tiegel zum alkalischen Aufschluß im Laboratorium. Tantal ist dem Zirkon in mancher Hinsicht überlegen, doch ist es teurer.

K. [VB 359]

Chemisches Kolloquium der Humboldt-Universität Berlin

am 14. März 1952

H. FUNK, Halle: *Umsetzung wasserfreier Metallhalogenide mit organischen Verbindungen.*

Bei der Umsetzung wasserfreier Metallhalogenide mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen können neben Addukten in bestimmten Fällen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff auch Substitutionsverbindungen erhalten werden.

Als organische Komponenten kommen besonders wasserfreie Essigsäure, Ameisensäure, Alkohole, Phenole u. a. in Betracht.

VCl_3 , CrCl_3 , FeCl_3 und AlCl_3 liefern mit den Säuren dreikernige Komplexe verschiedener Zusammensetzung, die teilweise Nicht-elektrolyte sind. AlCl_3 liefert derartige Komplexe auch mit Methyl- und Äthylalkohol, die in diesem Fall aber durch Wasser zersetzt werden.

Die Umsetzung zwischen Phenol und Metallhalogeniden verläuft in manchen Fällen bereits bei Zimmertemperatur ganz glatt unter lebhafter Halogenwasserstoffentwicklung. Bei den gut kristallisierten Reaktionsprodukten kann man verschiedene Typen erkennen, die sich durch ihre größere oder geringere Hydrolysierbarkeit unterscheiden. In dieser Hinsicht ist die außerordentliche Beständigkeit der Wolframphenolate gegenüber Säuren und Laugen und ihre leichte Löslichkeit in indifferenten organischen Lösungsmitteln besonders erwähnenswert.

F. [VB 361]

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

am 21. Februar 1952

O. WESTPHAL, Säckingen (Baden) und Freiburg i. Br.: *Bakterienreizstoffe und ihre Wirkungsweise.*

Aus gramnegativen Bakterien konnte der Vortr. mit O. Lüderitz mit Hilfe des Phenol/Wasser-Verfahrens¹⁾ die Polysaccharide lösen und durch fraktionierte Fällungsverfahren oder Elektrophorese hochreinigen. Die so erhaltenen protein- und nucleinsäure-freien Polysaccharide sind die wirksamsten Pyrogene: sie erzeugen beim Menschen schon nach intravenösen Dosen von 0.1–0.5 γ innerhalb weniger Stunden regelmäßige Fieber, typische Verschiebungen im weißen Blutbild und eine Stimulierung des Hypophysen-Nebennieren-Systems. Am Beispiel des Polysaccharids aus einem *Coli*-Keim zeigte der Vortr. den Gang der Analyse. Gemeinsam mit G. Schramm (Tübingen) wurde das Verhalten der Substanz in der Ultrazentrifuge untersucht. Hieraus

¹⁾ O. Westphal, O. Lüderitz u. F. Bister, Z. Naturforsch. 7b, 148 [1952].

wie aus Aufnahmen im Elektronenmikroskop ergab sich ein sehr hohes Teilchengewicht. Die kugelförmige Grundeinheit vom Molekulargewicht ~ 3 –4 Millionen lagert sich vielfach zu perlenkettenartigen Gebilden zusammen. Auch die Polysaccharide anderer gramnegativer Keime ergaben ähnlich hohe Teilchengewichte.

Die Bausteinanalyse wurde hauptsächlich papierchromatographisch vorgenommen. Bei den orientierenden qualitativen Analysen der sauren Hydrolysate bewährte sich u. a. die Rundfilteranalyse in Sektoren²⁾. Die quantitative Bestimmung der Zuckerbausteine wurde in Anlehnung an die Methode von K. Wallenfels³⁾ mit Triphenyl-tetrazoliumchlorid ausgeführt. Die Abhängigkeit der Extinktion des gebildeten Formazans (Pyridin-Extrakte) von der Menge aufgetragener Vergleichszucker ist über weite Bereiche linear. Bei dem *Coli*-Polysaccharid wurden folgende Zucker qualitativ ermittelt und quantitativ bestimmt: Rhamnose, Xylose, Glucose, Galaktose (wenig) und N-Acetylglucosamin, zusammen 84–89%, davon allein Rhamnose 48–51%. Der Rhamnose-Wert konnte unabhängig durch Bestimmung des C-Methyl nach Kuhn-Roth gesichert werden (50.8%). Außer diesen Bausteinen enthält die Substanz 7–8% Esterphosphat. Der bislang unaufgeklärte Rest (5–10%) scheint lipid-artiger Natur zu sein. – Bei anderen Polysacchariden (aus *Abortus equi*, *Enteritis Breslau*, *B. thyphosum* u. a.) wurden im Hydrolysat papierchromatographisch schnell wandernde Zucker mit höheren R_f -Werten als jenen der Methylpentosen, z. T. in erheblicher Menge, aufgefunden; sie scheinen keine Kunstprodukte (etwa durch Epimerisierung) zu sein. Ihre Isolierung in Substanz ist im Gange.

Verschiedene Abbauverfahren, vor allem der oxydative Abbau einiger Bakterienpolysaccharide mit H_2O_2 , gestattet die Herausarbeitung hochwirksamer, dialysabler Bruchstücke, deren biologische Eigenschaften geschildert werden. Weitere chemische Abwandlungen, z. B. Acylierungen, führen zu Produkten mit selektiven Reizstoffeigenschaften, welche therapeutisch von Interesse sind.

Versuche mit W. Keiderling (Freiburg) und E. Eichenberger (Bern) zeigen, daß die Reizwirkung der Bakterienpolysaccharide auf den Organismus offenbar durch primäre Bindung an gewisse Körperzellen, vermutlich über eine Veränderung der Zellgrenzflächen-spannung, zustande kommt. Durch diese Bindung werden Zellreizungen verursacht, deren Folgen man z. B. bei lokaler Reizstoff-Applikation am Tier oder Menschen beobachten kann: es kommt zu „entzündlichen Prozessen“, bei denen u. a. durch proteolytische Vorgänge körpereigene, sekundäre Reizstoffe entstehen. Diese dirigieren das weitere humorale Geschehen. Bei den sekundären Reizstoffen handelt es sich teilweise um dialysable Polypeptide, welche Vortr. aus verschiedenem Material isolierte, und die ihrerseits nach parenteraler Applikation am Tier und Menschen Fieber bzw. typische Blutbildveränderungen usw. auslösen, ähnlich den von V. Menkin⁴⁾ seit Jahren bearbeiteten Entzündungsstoffen. So konnten polypeptidische Stoffe aus Exudaten und auch aus Urin dargestellt werden, welche beim Kaninchen bereits mit $< 10 \gamma/\text{kg}$ intravenös optimal aktiv sind. Ihre Reindarstellung erfordert die Ausarbeitung von Trennverfahren für Polypeptide, die noch wenig bearbeitet sind. Elektrophoretische Methoden (mit B. Kickhöfen) scheinen besonders brauchbar.

Die weitere Bearbeitung primärer (bakterieller) und sekundärer (endogener) Reizstoffe hat nicht nur chemisches Interesse, sondern vor allem auch medizinisches. Für eine gezieltere Therapie mit Reizstoffen scheinen sich sowohl Bakterienpolysaccharide und ihre chemischen Abwandlungsprodukte wie auch relativ niedermolekulare, reine (körpereigene) Polypeptide und Polypeptid-derivate zu eignen.

W. [VB 364]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 26. März 1952

H. THALER, München: *Die Färbung von Lebensmitteln und ihr Nachweis.*

Zum Färben von Lebensmitteln wurden früher Farbdrogen (Safran usw.) verwendet, dagegen sind heute überwiegend künstliche Farbstoffe im Gebrauch. Das Färben soll dem Lebensmittel ein angenehmes, die Eblust anregendes Äußere geben, deshalb erscheint die Forderung, die künstliche Färbung ganz zu unterlassen, zu weit zu gehen.

Die Fachkommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoff-Problems des Deutschen Forschungsrates hat in der Resolution vom April 1950 sowie der 1. Mitteilung vom 12. Febr. 1951 eine Liste von Farbstoffen aufgestellt, die nach eingehender Prü-

²⁾ O. Lüderitz u. O. Westphal, ebenda 7b, 136 [1952].

³⁾ Naturwiss. 37, 491 [1950].

⁴⁾ V. Menkin: Newer Concepts of Inflammation; Charles C. Thomas Publ., Springfield, Ill. 1950.