

Da bei der Depolymerisation eine allmähliche Vereinheitlichung polydisperser Ausgangsstoffe eintritt, wird es möglich, unter bestimmten experimentellen Bedingungen die abgeleitete Gleichung an durch Ultraschall abgebauten Polystyrol-Lösungen allein durch Zähigkeitsmessungen zu bestätigen.

Bei der Ultraschall-Depolymerisation wird meist ein Molekulargewicht erhalten, das auch bei längerer Beschallungsdauer nicht mehr unterschritten werden kann. An Versuchen mit sehr verdünnten Apfelpektin-Lösungen konnte gezeigt werden, daß dieses „Endmolekulargewicht“ bei sonst gleicher Versuchsanordnung von der Intensität des Ultraschalls abhängt. Bei Intensitätsverhältnisse 1:10 in Boratpuffer bei  $p_H$  8,3 auf Papier, so kommt es im elektrischen Feld (Anfangsspannung 70 Volt) zur Ausbildung von zwei verschiedenen weit zur Kathode wandernden Zonen (Anfärbung mit Azokarmin), deren Auftreten durch die Annahme des Entstehens von Eiweiß/Invertseifen-Verbindungen erklärt werden kann. Durch Dialyse gegen Wasser lassen sich solche Komplexverbindungen spalten. Dies konnte durch das Elektropherogramm von nach bestimmten Zeitabständen entnommenen Proben festgestellt werden. Nach 28 h zeigt ein Teil des Albumins wieder eine Zone auf der anodischen Seite, entsprechend etwa derjenigen eines Gemisches von Eiweiß zu Invertseife 1:2, ein Teil davon ist ausgefallen. Nach weiteren 8 h ist die gesamte Menge an Eiweiß unlöslich geworden. Die Bildung und Wanderungsgeschwindigkeit von im elektrischen Feld beweglichen Invertseifen-/Eiweiß-Verbindungen ist sowohl abhängig von Konstitution und Kettenlänge der Invertseifen als auch von der Art des verwendeten Eiweißes.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Etwaige chemische Mitwirkung von  $O_2$  ließ sich am empfindlichsten durch Infrarotspektren erbringen, da nach Mecke OH-Banden und  $H_2O$  sehr empfindlich nachweisbar sind. Vortr.: Wird die entgaste Lösung mit Wasserstoff oder Argon unter Ausschluß von Sauerstoff begast, so findet Depolymerisation statt. In organischen Lösungsmitteln tritt mit  $H_2$ -Begasung stärkerer Abbau ein als mit  $O_2$ -Begasung. Eine Mitwirkung von  $O_2$  scheint in diesen Fällen nicht vorhanden zu sein.

D. JERCHEL, Mainz: Papierelektrophoretische Studien zur Einwirkung von Invertseifen auf Eiweißkörper (gemeinsam bearbeitet mit H. Scheuer).

Mit Invertseifen lassen sich Eiweißkörper unter bestimmten Bedingungen ( $p_H$ -Wert, Art der Invertseife, Gewichtsverhältnis Invertseife zu Eiweiß) fallen. Solche, durch Zugabe von überschüssiger Invertseife wieder in Lösung gebrachte, Eiweißfällungen zeigen bei der Untersuchung durch Papierelektrophorese kationischen Charakter. Gibt man Serumalbumin (Rind) und Dodecyl-trimethylammoniumbromid im Verhältnis 1:4 oder

1:10 in Boratpuffer bei  $p_H$  8,3 auf Papier, so kommt es im elektrischen Feld (Anfangsspannung 70 Volt) zur Ausbildung von zwei verschiedenen weit zur Kathode wandernden Zonen (Anfärbung mit Azokarmin), deren Auftreten durch die Annahme des Entstehens von Eiweiß/Invertseifen-Verbindungen erklärt werden kann. Durch Dialyse gegen Wasser lassen sich solche Komplexverbindungen spalten. Dies konnte durch das Elektropherogramm von nach bestimmten Zeitabständen entnommenen Proben festgestellt werden. Nach 28 h zeigt ein Teil des Albumins wieder eine Zone auf der anodischen Seite, entsprechend etwa derjenigen eines Gemisches von Eiweiß zu Invertseife 1:2, ein Teil davon ist ausgefallen. Nach weiteren 8 h ist die gesamte Menge an Eiweiß unlöslich geworden. Die Bildung und Wanderungsgeschwindigkeit von im elektrischen Feld beweglichen Invertseifen-/Eiweiß-Verbindungen ist sowohl abhängig von Konstitution und Kettenlänge der Invertseifen als auch von der Art des verwendeten Eiweißes.

Aussprache:

A. Lüttringhaus, Freiburg: Wenn neben Invertseifen noch anionaktive Seifen, z. B. Sulfonate in die Untersuchungen einbezogen würden, wäre wohl eine noch feinere Differenzierung der Eiweißkörper möglich. Vortr.: Anionaktive Seifen wurden auch in die orientierenden Untersuchungen mit der Papierelektrophorese einbezogen. Der Zusatz von Dodecylsulfonat zu Rinderalbumin (10:1) hatte eine Wanderungsgeschwindigkeits-Erhöhung der Eiweißbande zur Anode zur Folge, führte somit zu einer Verstärkung des anionischen Charakters dieses Eiweißkörpers.

K. F. JAHR und A. BRECHLIN, Berlin-Charlottenburg: Über kryoskopische Molekulargrößenbestimmungen an basischen Aluminiumnitrat-Lösungen mit Hilfe des Eutektikums Eis-Kaliumnitrat (vorgetragen von A. Brechlin)<sup>61)</sup>. [VB 414]

<sup>61)</sup> Vgl. den Vortrag auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung 1952 in Braunschweig, diese Ztschr. 64, 598 [1952].

## Kolloquium der Chemischen Institute der Universität Göttingen

am 16. September 1952

F. CRAMER, Heidelberg: Einschlußverbindungen im Reaktionsgeschehen.

Cyclodextrine (Schardinger-Dextreine) geben mit zahlreichen organischen Verbindungen schwerlösliche Einschlußverbindungen, die z.T. so stabil sind, daß sie aus Wasser umkristallisiert werden können. Dabei bleibt das ursprüngliche Kristallgitter der Dextreine selbst bei der Aufnahme von bis zu 30 Gew.% an Fremdstoffen erhalten. Die 3 bisher bekannten Schardinger-Dextreine ( $\alpha = 6$ ,  $\beta = 7$  und  $\gamma = 8$  Glucose-Einheiten) zeigen dabei charakteristische Unterschiede. Beim Auflösen in Wasser bleibt die Beziehung zwischen den Komponenten in ausgeprägtem Maße bestehen. Die Cyclodextrine verschlucken sozusagen in Lösung die Fremdmoleküle (z. B.  $J_2$ ).

In der äußerlich homogenen wäßrigen Lösung wird das Innere der Cyclodextrine als „mikro-heterogene Phase“ im Sinne des Gibbschen Phasengesetzes angesehen, wodurch charakteristische Veränderungen der Lösung eintreten (z. B. die Hemmung der Spaltung von Indican durch Emulsin).

Für die verschiedenartigen Reaktionsweisen bei Gegenwart der Cyclodextrine wird die innere Struktur der Hohlräume verantwortlich gemacht. Neutrale Farbstoff-Lösungen verhalten sich wie alkalische Lösungen, d. h. es tritt im Spektrum eine Verschiebung nach längeren Wellen (Salzbildung, aci- oder Enol-Form) im Sinne einer Elektronenauflockerung ein. So wird z. B. eine neutrale Lösung von Kongorot und  $\gamma$ -Dextrin bei Zusatz von Mineralsäuren nicht mehr blau. Am Beispiel der Oxydation von Furoin zu Furil und von Dioxindol zu Isatin wird die Möglichkeit gezeigt, Reaktionen, die sonst nur im alkalischen Medium ablaufen, auch im neutralen Medium schon zu erwirken. Die Enolierung von Furoin (als der reaktionsbeschleunigende Schritt) tritt bereits bei  $p_H$  9,5 ein und konnte zudem auch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Möglichkeit einer „neutralen Alkalikatalyse“ (physiologische Bedingungen!) weist auf einen Ferment-artigen Charakter dieser Katalyse hin. Vortr. bezeichnet daher die Cyclodextrine als Apo-Ferment-Modelle und leitet die Berechtigung hierzu aus folgenden Parallelen zu den natürlichen Fermenten ab:

- 1) Die Wirkung der Fermente beruht auf dem Vorhandensein einer mikro-heterogenen Phase.
- 2) Bei Oxydationen liegt eine Aktivierung entweder des Sauerstoffs oder des Substrats vor. Die Cyclodextrine repräsentieren speziell den Fall einer Substrataktivierung.

3) Für Fermente ist ebenso wie für Cyclodextrine eine ausgesprochene Substratspezifität kennzeichnend.

4) Fermente können zu optisch aktiven Verbindungen führen, in welchem Zusammenhang die Fähigkeit der Cyclodextrine, optische Antipoden selektiv einzuschließen, erwähnt wird.

5) Fermente können sonst nur im alkalischen Gebiet ablaufende Reaktionen unter physiologischen Bedingungen ablaufen lassen.

6) Bei gewissen Fermentreaktionen treten kurzfristige Farbverschiebungen auf, deren Entstehung auch durch Einschlußverbindungen denkbar erscheint.

7) Ebenso wie eine Fermentmoleköl kann eine Cyclodextrin-Moleköl eine ganze Reihe von Gastmolekülen zum Umsatz bringen.

Aussprache:

H. Brokmann, Göttingen: Können bei den in wäßrigen Lösungen monomolekular vorliegenden Addukten nicht einfach die Oberflächenegenschaften der symmetrisch gebauten Moleköl für die Veränderung der Reaktionsweise verantwortlich gemacht werden? Vortr.: Die Tatsache, daß ähnlich gebaute, aber nicht cyclische Saccharide diesen Effekt nicht bewirken, ist ein gewichtiges Argument für die Formulierung dieser Addukte als Einschlußverbindungen. (Literatur vgl. diese Ztschr. 64, 437 [1952]). K. [VB 415]

## GDCh-Ortsverband Mainz

am 3. Juli 1952

H. HELLER, Bristol (England): Antidiuretische Substanzen in Körperflüssigkeiten und das Schicksal des antidiuretischen Hormons der Hypophyse.

Vorversuche zeigten, daß die Konzentration antidiuretischer Wirkstoffe in den Körperflüssigkeiten gesunder Menschen und Tiere so gering ist, daß neue Methoden zu ihrer Bestimmung ausgearbeitet werden mußten. Solche Methoden, in denen das Versuchsmaterial intravenös Mäusen, Ratten oder Kaninchen zugeführt wird, wurden geschildert. Mit Hilfe dieser Methoden konnte gezeigt werden, daß der Gebrauch bestimmter Anästhetica die antidiuretische Wirksamkeit des Blutes bedeutend steigert. Der Umstand, daß sowohl in Narkose als im wachen Zustand venöses Blut aus dem Abflußgebiet der Hypophyse einen viel stärkeren diuresehemmenden Effekt hatte als Blutproben, die von „peripheren“ Venen stammten, legte nahe, die beobachteten antidiuretischen Wirkungen dem antidiuretischen Hypophysenhinterlappenhormon zuzuschreiben. Während aber in gewissen Tiergattungen wie z. B. der Ratte oder dem Schaf die Hypophysenhinterlappenwirkstoffe hauptsächlich durch die Vv. jugulares

externae in den Kreislauf gelangen, strömen diese Hormone beim Menschen fast ausschließlich durch die Vv. jugulares internae ab. Blutproben von Menschen wurden deshalb stets aus einer Vena jugularis interna entnommen. Der Unterschied zwischen der Wirksamkeit des Jugularis- und des peripheren Blutes wies auf ein rasches Verschwinden des endogenen Hormons aus der Blutbahn hin und regte zu Untersuchungen über das Schicksal des antidiuretischen Hormons an. In Versuchen an Ratten konnte gezeigt werden, daß kleine intravenös injizierte Mengen von Vasopressin (= Pitressin) nach wenigen Minuten im Blut nicht mehr nachweisbar werden, wobei die Hormonkonzentration exponentiell absinkt. Leber und Nieren spielen bei dieser „Entgiftung“ des antidiuretischen Wirkstoffes die Hauptrolle. Die Nieren wirken — zumindest in dem untersuchten Dosenbereich — auf zweifache Weise, indem ein geringer Prozentsatz des injizierten Vasopressins im Harn ausgeschieden wird, ein größerer Anteil aber von den Nieren gebunden und vielleicht zerstört wird. [VB 411]

### Bäckereitagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung

Detmold, 9. bis 11. September 1952

Die Bäckereitagung vereinigte etwa 300 Teilnehmer aus der Bäckereipraxis, der Rohstoff liefernden Industrie, der Getreidewissenschaft usw. Von den 23 Vorträgen seien einige für den Chemiker besonders interessante referiert.

Probleme der Wiener Bäckerei behandelte *Schwarz* (Wien). Im Zusammenhang mit dem Nachtbackverbot wendet man in Wiener Brotfabriken die Gärunterbrechung durch Teigkühlung an, besonders für fetthaltige Gebäcke. Eine österreichische Spezialität ist der in Cellophan verpackte Strudelteig. Die Lagerfähigkeit dieser dünnen Teigblätter ist ein schwieriges Problem, das wegen der erforderlichen Konservierungsmittel auch den Chemiker angeht. Die besten Erfahrungen wurden versuchsweise mit Dehydratessäure gemacht, gegen die jedoch in jüngster Zeit gesundheitliche Bedenken erhoben wurden. Calciumpropionat verursacht besonders während der warmen Sommermonate Produktionschwierigkeiten, da der Teig brüchig wird und außerdem die Belegschaft durch Propionsäure-Dämpfe belästigt wird. Die Mehlqualität wurde mit Hilfe des Zeleny-Testes festgestellt, wobei sich nur Mehl mit einem unter 30 liegenden Zeleny-Wert als geeignet erwies.

Brotherstellung und Geschmack behandelten *F. Lieken* (Bremen) und *H. Stephan* (Detmold). *Lieken* lehnt Chemikalien bei der Brotherstellung aus geschmacklichen und gesundheitlichen Gründen ab und fordert möglichst naturreine Nahrung. Zur Abwechslung im Brotgeschmack weist er auf Möglichkeiten der Geschmacksbeeinflussung durch Brotform, verschiedene Gärreife des Teiges und verschiedene lange Backzeit hin.

Mit der Geschmacksbeeinflussung von Mischbroten befaßte sich *Stephan* (Detmold). Es wurde besonders auf die Bedingungen eingegangen, die bei Sauerteigführung eingehalten werden müssen, um ein mild-aromatisch-schmeckendes Mischbrot zu erzielen. Wichtig sind die Höhe des Saueranteils, die Temperatur und die Länge der Sauerteigstufen. Warne und kurze Sauerteigführung ergeben ein mild-aromatisch-schmeckendes Mischbrot, während kühle und lange Sauerteigstufen ein starker sauer-schmeckendes und wenig aromatisches Brot ergeben. Der Saueranteil soll 35 bis 50 % des gesamten Roggengemehlanteiles betragen. Entscheidend für die Brotqualität ist auch die Backzeit.

*A. Schulz* (Detmold) behandelte die Verwendung von Pilzamylase in der Bäckerei und wies auf die Verbesserung der Teigbeschaffenheit, die durch Pilzamylase trockener und wolliger wird, auf die Gärbeschleunigung und die Porenverfeinerung des Gebäckes hin.

*P. Weiland* (Ingelheim) berichtete über die Verwendung von Siliconen als Trennmittel in der Bäckerei. Die Siliconen werden in organischen Lösungsmitteln gelöst und zum Ausstreichen von gut gereinigten Backformen verwendet. Der Überzug muß eingebrannt werden, was wegen der Entstehung von gesundheitsschädlichen Dämpfen in Amerika nicht in der Bäckerei selbst, sondern in besonderen Betrieben vorgenommen wird. Die so eingebrannten Formen können mehr als 200 mal benutzt werden. Bei der Erneuerung des Überzuges müssen die alten Glasurrückstände restlos beseitigt werden. Dies ist schwierig und wird in den erwähnten Spezialbetrieben vorgenommen. Für zuckerhaltige Teige eignen sich Siliconen als Trennmittel nicht.

*E. Drews* (Detmold) berichtete über Untersuchungen an deutschen Handelsmehlen der vorjährigen Ernte. Die Weizenmehle zeigten dabei einen höheren Klebergehalt und eine bessere Kleberqualität als die Mehle früherer Untersuchungen. Es wurde gleichzeitig eine Zunahme der chemischen Mehlbehandlung in den Mühlen festgestellt. Roggengehle zeigten zum Teil leichte Auswuchsschäden und stark unterschiedliche Verkleisterungskurven (Amylogramme). Ihre Verarbeitung erforderte einen etwas erhöhten Saueranteil.

Mit der Gärunterbrechung durch Teigkühlung, wie sie im Ausland seit Jahren zur Ausschaltung der Nacharbeit angewendet wurde, befaßten sich *A. Rotsch* und *E. Tehsmer* (Detmold). Es wurde auf die verschiedenen, in England und USA gebräuchlichen Kühlanlagen hingewiesen und auch die Arbeitstechnik erläutert. Daneben wurden Versuchsergebnisse mit deutschen Feingebäcken mitgeteilt, die in einigen wesentlichen Punkten von den Auslandserfahrungen abweichen. Besonders wichtig ist neben der richtigen Kühltemperatur (+ 4 bis + 8° C), genügende hohe Luftfeuchtigkeit und ausreichende Erholungszeit der Teigstücke nach der Kühlung. Für die Feinbäckerei bedeutet dieses Verfahren eine erhebliche Rationalisierung der Herstellungstechnik.

R. [VB 417]

### Rundschau

**Eine Explosion von 90proz. Perameisensäure.** Die Säure war hergestellt worden durch Zugabe von 25 g 99proz.  $H_2O_2$  zu 20 g Ameisensäure in Gegenwart von 6,5 g konz.  $H_2SO_4$  als Katalysator und anschließende Destillation. Als nach der Destillation (5–10 mm Hg; 30–35° C) der Kolben, gekühlt auf –10 bis –15° C, von der Destillationsapparatur abgenommen werden sollte, trat die Explosion ein. Es war sorgfältig und sauber gearbeitet worden und die Umsetzung vorher bereits mehrfach erfolgreich ausgeführt. Die Hauptreaktion bei der Explosion ist vermutlich der Zerfall in  $H_2O$  und  $CO_2$ . Es entstand Sachschaden und ein Student wurde durch Glassplitter verletzt. (Chem. Engng. News 30, 3041 [1952]). —Bo. (667)

**Zur Berechnung der Kapazität von Pufferlösungen** geben *H. Freiser* und *R. Dassy* eine Formel an, die die Berechnung derjenigen Säure- bzw. Basenmenge gestattet, die notwendig ist, um den  $p_H$ -Wert einer Pufferlösung bekannter Zusammensetzung um ein bestimmtes Maß zu verschieben oder welche Konzentration eine Pufferlösung besitzen muß, um zu verhindern, daß sich der  $p_H$ -Wert der Lösung um mehr als einen bestimmten Betrag ändert, wenn eine gewisse Menge Säure oder Base zugegeben wird. Bezeichnet man mit C die Konzentration einer schwachen Säure  $HA$ , mit S die Konzentration des Natriumsalzes der schwachen Säure  $HA$  und mit R den zehnfachen Betrag der durch den Säure- bzw. Basezusatz B hervorgerufenen  $p_H$ -Änderung, so besteht der Zusammenhang

$$B = \frac{C \cdot (R-1)}{R+C/S}$$

Bei der numerischen Auswertung dieser Gleichung sind für C, S und B die entsprechenden Moläquivalente einzusetzen. (Anal. Chim. Acta 7, 20 [1952]). —Bd. (661)

**Die papierelektrophoretische Trennung anorganischer Substanzen** beschreiben *M. Lederer* und *F. L. Ward*. In 0,5 n Salzsäure wandern die Kationen binnen 50 min in folgender Reihenfolge:

2,5–1,5 cm	1,5–0,5 cm	Start	0,5–1,5 cm	1,5–2,5 cm
$Hg^{2+}$	$Au^{3+}$ , $Ir^{4+}$	$Cd^{2+}$	$Mo^{6+}$ , $Zr^{4+}$ , $Rh^{3+}$	$Cr^{3+}$ , $UO_2^{2+}$ , $Ti^{4+}$ , $Be^{2+}$ , $Fe^{3+}$
$Pd^{2+}$	$Bi^{3+}$ , $Tl^{2+}$		$As^{3+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sb^{3+}$ , $Pb^{2+}$	$Co$ , $Ni$ , $Al$ , $Cu$ , $Zn$ , $Sr$ , $Ba$

Dadurch sind zahlreiche Trennungen auf einfache Weise möglich. Die Anwendung eines hohen Potentials, 10–12 V/cm, erlaubt es, Mischungen von Cu-, Pb-, Cd-, Bi- und Hg-Salzen innerhalb von 15 min zu trennen. Zur Trennung der Ionen von Co, Ni und Fe arbeitet man in gesättigter alkoholischer Kaliumrhodanid-Lösung (in 75 proz. Alkohol), das gleichzeitig als Elektrolyt und als Komplexbildner dient. Co wandert als blaue Zone am raschesten anodisch, gefolgt in einem Abstand vom roten Fe, während Ni, das als Sulfid lokalisiert wird, fast am Startpunkt bleibt. Hiermit ist auch die Existenz anionischer Rhodanid-Komplexe bewiesen. (Analyst. Chim. Acta 6, 355 [1952]). —J. (657)