

H. UEBERWASSER, P. WIELAND, G. ANNER und K. MIESCHER, Basel: Die Totalsynthese von D-homo-Steroiden. (Referent: G. Anner).

Nach den vier erfolgreichen Totalsynthesen nichtaromatischer Steroide von Woodward, Robinson, Sarett und Johnson ist auch in den Laboratorien der Ciba die Totalsynthese eines Steroid-Hormons, des D-homo-Androstandions, gelungen. Die D-homo-Steroide sind in vielen Fällen biologisch ebenso wirksam wie die Vertreter der natürlichen Reihe. Ihre Totalsynthese gestaltet sich einfacher und kürzer als diejenige von Steroiden mit dem fünfgliedrigen Ring D.

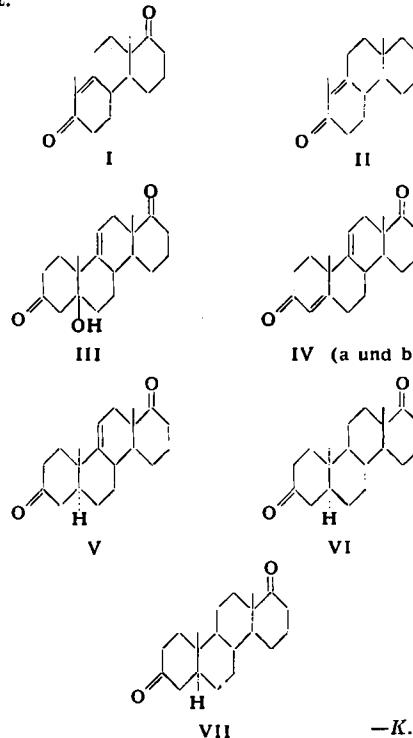
Über die Herstellung des Zwischenproduktes $\Delta^{8,14}$ -1,7-Dioxo-8,11-dimethyl-dodecahydro-phenanthren (I) ist bereits berichtet worden⁴⁾. In mehreren Stufen ließ sich die Keto-Gruppe in Stellung 1 dieser Verbindung entfernen, wobei das Keton II entstand, das bereits von Woodward hergestellt worden war. Damit war die sterische Übereinstimmung des Diketons I mit den natürlichen Steroiden sichergestellt.

Die Angliederung des Rings A gelang durch Kondensation des Diketons I mit Methyl-vinyl-keton nach Michael. Gleichzeitig trat eine Aldolkondensation ein. Es resultierte ein Gemisch von Verbindungen der Konstitution III. Durch Abspaltung von Wasser wurde das Diketon IV in zwei Formen erhalten (a und b), die sich durch den räumlichen Bau am C-Atom 10 unterscheiden.

Aus Verbindung IVa (Fp 201 °C) wurde durch Hydrierung mittels Palladium-Katalysator das $\Delta^{9,11}$ -D-homo-Androsten-dion-(3, 17a) (V) erhalten. Die weitere Hydrierung mit Platin führte zum D-homo-Androstandion (VI). Dieses racemische Produkt erwies sich im IR-Spektrum als identisch mit einem Präparat, das aus natürlichen Ausgangsmaterialien partial-synthetisch hergestellt worden war. Die biologische Wirkung des Razemats war halb so groß wie die des partial-synthetischen optisch aktiven

⁴⁾ P. Wieland, H. Ueberwasser, G. Anner u. K. Miescher, Helv. chim. Acta 36, 376 [1953].

D-homo-Androstandions. Durch analoge Umsetzungen wurde aus der Verbindung IVb (Fp 151–153 °C) D-homo-Testandion (VII) hergestellt.



—K. [VB 499]

Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft

vom 19. bis 20. September 1958 in Hamburg

Die Tagung fand im Anschluß an die GDCh-Hauptversammlung statt. Aus den Vorträgen:

A. J. P. MARTIN, London: Gas — Liquid Partition Chromatography, a Technique for the Analysis of Volatile Materials.

In der Verteilungs-Chromatographie können an Stelle einer ruhenden und einer strömenden flüssigen Phase eine ruhende flüssige und eine strömende Gasphase verwendet werden. Das Trennverfahren ist anwendbar auf praktisch alle Substanzen, die sich unter einigen Torr destillieren lassen, und wurde im einzelnen für die Trennung der Fettsäuren, der aliphatischen und der aromatischen Amine ausgearbeitet. Seine Vorteile sind: hervorragende Trennschärfe, die bei Destillationen nicht erreicht werden kann, geringer Substanzbedarf (rd. 1 mg) und geringer Zeitaufwand (rd. 1 h).

Die Substanz wird im Gasstrom durch eine geheizte, waagerechte Kolonne destilliert, die die flüssige Phase auf einem Träger entbält, z. B. im Fall der Trennung der niederen Fettsäuren Silicond und Stearinäure auf Silicagel. Eine Kolonnenlänge von 2,5 m ist im allgemeinen ausreichend. Sie genügt z. B. zur Trennung Valeriansäure/Methyläthylessigäure (Siedepunktdifferenz 0,3 °C). Die Wanderungsgeschwindigkeit einer Komponente in der Kolonne wird durch die Wechselwirkungskräfte mit der flüssigen Phase maßgeblich beeinflußt. Das Auftreten der einzelnen Komponenten am Kopf der Kolonne kann durch automatische, registrierende Titration photometrisch verfolgt werden. Ein neu entwickeltes hochempfindliches Gerät nutzt für das Erkennen der Komponenten die Änderung der Gasdichte aus. Die Trennschärfe kann durch Verlängerung der Kolonne und durch Temperaturerhöhung gesteigert werden. Mit wachsender Temperatur nimmt jedoch auch das „retention volume“ ab, so daß für jede Trennung eine optimale Temperatur gegeben ist.

Das Gerät erweist sich auch als wertvolles Hilfsmittel für Untersuchungen intermolekularer Kräfte in Flüssigkeiten. Beobachtung der Änderung der retention volumes bei Verwendung verschiedener ruhender Phasen gibt Hinweise auf den Aufbau der zu trennenden Komponenten. So können prim., sek. und tert. Amine unterschieden und die Anwesenheit aromatischer Kerne und aktiver H-Atome erkannt werden.

Aussprache:

H. Erbring, Köln: Kann das Verfahren für die Trennung optischer Isomere herangezogen werden? Vortr.: In einer flüssigen Phase

gibt es so zahlreiche Möglichkeiten der Orientierung der Lösungsmittel-Moleküle um eine Molekel der Substanz, daß ein einziges asymmetrisches C-Atom keine wesentlichen Unterschiede in den Wechselwirkungskräften bei optischen Isomeren verursachen dürfte. Aussichtsreicher erscheint deshalb hierfür die Verwendung einer festen Oberfläche als ruhende Phase.

D. G. DERVICHIAN, M. JOLY und R. S. TITCHEN, Paris: Recherches mécaniques et optiques sur la structure des solutio[n] colloidales.

Mit einer Couetteischen Strömungsapparatur wurden Viscositäten und Strömungsdoppelbrechungen des Systems Wasser — Kaliumlaurat — Kaliumchlorid (oder Kaliumcarbonat) im Gebiete vollkommener Mischbarkeit untersucht. Es zeigte sich, daß dieses Gebiet in vier Zonen aufzuteilen ist, die sich in ihrem optischen und mechanischen Verhalten voneinander unterscheiden. Die erste Zone hat die Eigenschaften einer Newtonschen Lösung, in der die Viscosität unabhängig vom Strömungsgefälle ist. Strömungsdoppelbrechung ist in dieser Zone nicht zu beobachten. Zwei weitere Zonen verhalten sich wie nicht Newtonsche Flüssigkeiten, die Viscosität ändert sich mit dem Strömungsgefälle, außerdem tritt Strömungsdoppelbrechung auf. In einer vierten Zone hat die Lösung thixotrope Eigenschaften, gleichzeitig tritt der Weissenberg-Effekt auf. Durch die Strömungsbewegung wird hier eine teilweise Entmischung der Komponenten hervorgerufen. Die Ergebnisse werden gedeutet als Auswirkung von Umwandlungen höherer Ordnung, die innerhalb einer im Ruhezustand isotropen Phase spontan auftreten oder durch die Störungsbewegung hervorgerufen werden können.

Aussprache:

F. H. Müller, Marburg: Der Ausdruck Phase darf in diesem Zusammenhang nur mit Vorsicht benutzt werden. Es handelt sich hier um irreversible Vorgänge, auf die die reversible Thermodynamik nicht anwendbar ist. Die irreversible Thermodynamik liefert — soweit bisher entwickelt — rechnerisch nur einfache lineare Ansätze, deren Gültigkeitsbereich hier auch wohl bereits überschritten ist. Ich möchte weiter auf Arbeiten von W. Kuhn hinweisen, der — allerdings unter anderen Bedingungen — einen umgekehrten Effekt beobachtet hat: Homogenisierung durch Strömung. H. Erbring, Köln: Worin wirkt sich der Einfluß der Anionen (Chlorid oder Carbonat) aus? Vortr.: Aufgetragen über der Kalium-Konzentration, decken sich die für beide Systeme aufgetragenen Kurven der Form nach. Die Absolutwerte der Viscosität sind jedoch verschieden. Sie werden also durch das Anion beeinflußt.

H. L. BOOIJ, Leiden: *Die Assoziation zwischen Proteinen und Lipoiden und ihre Bedeutung für die biologische Permeabilität.*

Nach neueren Theorien der Permeabilität biologischer Substanzen ist die Grenzschicht des Protoplasmas aus Lipoid und Protein aufgebaut. Über gegenseitige Lage und Bindung dieser Bausteine gehen die Ansichten noch auseinander. Versuche von *Bungenberg de Jong* zeigen, daß in wässriger Lösung Gebilde aus Gelatine und Lipoid synthetisiert werden können, die als Modell für biologische Substanzen dienen könnten. Sie bestehen aus einer Lipoid-Doppelschicht, die beiderseits mit einer Eiweiß-Schicht bedeckt ist. Die Permeabilität dieser Gebilde für Kationen kann durch Detergenzen verändert werden, z. B. sind sie für K^+ durchlässiger als für Na^+ , doch kehrt sich bei Oleat-Zugabe dieses Verhältnis um.

Vorläufige Versuche an Bäckerhefe scheinen zu bestätigen, daß die Protoplasma-Grenzschicht eine ähnliche Schichtstruktur besitzt. Die Giftigkeit von UO_2^{2+} (gemessen an verminderter Fermentation) wird durch Zusatz von Detergenzen (z. B. Dodecylsulfat) vermindert. Vermutlich wirkt das UO_2^{2+} auf Grund seiner Affinität zu den Phosphat-Gruppen, indem es durch seinen Eintritt die Permeabilität herabsetzt. Eintritt von Dodecylsulfat, zu dessen aktiver Gruppe UO_2^{2+} keine Affinität besitzt, hält dagegen die Permeabilität aufrecht. Andererseits erhöht Eintritt von Cetyltrimethylammonium-Ionen die Giftigkeit von J- (nicht von Cl^-), weil es zu J- Affinität besitzt.

D. BOURGOIN und *M. JOLY*, Paris: *Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Gel-Bildung* (vorgetr. von *M. Joly*).

Messungen der Intensität der Strömungsdoppelbrechung und des Auslösenschwinkels in Abhängigkeit von der Zeit erlauben es, die Gel-Bildung zu verfolgen. Untersucht wird der Einfluß von Konzentration und Molekulargewicht der Gelatine, Temperatur, Druck und pH-Wert sowie des Zusatzes von Elektrolyten (Chloride, Nitrate, Phosphate, Chromalaun u. a.), von Polyelektrolyten (Gummi arabicum) und Nichtelektrolyten (Alkohol, Glycerin, Harnstoff, Formaldehyd). Im allgemeinen vollzieht sich die Umwandlung Sol-Gel in zwei Schritten: Zunächst tritt eine Ordnung der Lösung ein, die sich dann verstetigt. Durch Steigerung der Gelatine-Konzentration und der Temperatur wird die Umwandlung beschleunigt. Von großem Einfluß sind weiter der pH-Wert und die Natur zugefügter Salze. Die meisten Elektrolyte verzögern die Gelierung, doch ist die Ionenstärke der Lösung — ebenso wie das Molekulargewicht der Gelatine — kein charakteristischer Parameter der Umwandlungs geschwindigkeit. Je nach Konzentration der Gelatine kann der Einfluß einer zugesetzten Substanz (z. B. Alaun oder Formaldehyd) nach Größe und Vorzeichen verschieden sein. Mischungen Gelatine-Gummi arabicum zeigen ein komplexes Verhalten, z. T. sind Entmischungen zu beobachten.

P. EKWALL, Åbo: *Konzentrationsgrenzen in den Lösungen der Assoziationskolloide.*

Zur Mizellbildung befähigte Substanzen verhalten sich nur in sehr verdünnten Lösungen wie gewöhnliche 1:1-wertige Elektrolyte. Mit wachsender Konzentration treten in den Eigenschaften der Lösung sprunghafte Änderungen ein. Es zeigt sich, daß die Annahme nur einer „kritischen Konzentration“, oberhalb derer Mizellbildung einsetzt, nicht ausreicht zur Erklärung der beobachteten diskontinuierlichen Änderungen von Sättigungskonzentration zugefügter Substanzen (Xylool, Decanol u. a.), Dissoziationskonstanten, Hydrolysegrad, Aktivität, osmotischen Koeffizienten und Äquivalentleitfähigkeit sowie des plötzlichen Auftretens von Röntgen-Interferenzen. Beobachtungen an Cholaten, Lauraten, Capraten und Oleaten lassen im wesentlichen drei mehr oder weniger scharfe charakteristische Konzentrationen erkennen, bei denen Strukturänderungen der Lösung eintreten, die mit der Bildung von Doppelionen, von kleinen Mizellen und von Großmizellen gedeutet werden können.

E. J. W. VERWEY, Eindhoven: *Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen.*

Die zwischen den einzelnen Teilchen eines Kolloids wirksamen Kräfte sind sehr komplexer Natur. Unter den stark vereinfachenden Annahmen homogener Ladungsverteilung und ebenor Teilchenoberflächen (Reduzierung auf eindimensionales Problem) werden Anziehungs- und Abstoßungskräfte theoretisch berechnet. Die hieraus erhaltenen Potentiale vermögen das Verhalten lyophober Kolloide weitgehend zu erklären. Die Kräfte sind über relativ große Abstände wirksam. Die Abstoßung beruht auf Wechselwirkung der diffusen Doppelschichten, die sich bei Annäherung zweier Teilchen gegenseitig verformen und durchdringen. Sie hängt stark von der Konzentration ab, und zwar setzt sie in konzentrierterer Lösung erst bei geringerem Abstand ein, erreicht

dann aber höhere Werte. Die Anziehung geht auf von der Waals-London-Kräfte zurück, die zwischen parallelen Platten mit der dritten Potenz des Abstandes abnehmen. In die Berechnungen geht die Polarisierbarkeit ein. Aus Ermittlung der Potentiale in Abhängigkeit von Abstand und Doppelschicht-Potential sind die Flockungsbedingungen abzulesen. Sie stimmen mit der empirischen Regel von *Schulze-Hardy* überein.

Einige anscheinend nicht realisierte Folgerungen aus der Theorie haben ein weiteres Studium der van der Waals-London-Kräfte auf theoretischem wie auch auf experimentellem Wege veranlaßt. Aussprache:

H. Erbring, Köln: *Welchen Einfluß hat die Form des Kolloidteilchens?* Vortr.: Unsere Theorie gilt in bester Annäherung für große Teilchen. Für kleine Teilchen führt die Rechnung zu schwächerer Abstoßung. Hieraus erklärt sich die Schwierigkeit, sole sehr kleiner Abstoßung. Hieraus erklärt sich die Schwierigkeit, sole sehr kleiner Teilchengrößen herzustellen. B. *Jacobi*, Marl: Die Theorie setzt homogene konstante Ladung voraus. Welche Änderungen ergeben sich im Hinblick auf Emulgatoren daraus, daß dies an kleinen kugeligen Teilchen wohl nicht erfüllt ist? Vortr.: Je größer die Teilchen, desto günstiger die Bedingungen. Natürlich setzt praktisch die Schwerkraft eine Grenze. E. *Matijevic*, Zagreb: Unsere experimentellen Ergebnisse an Silberhalogeniden haben uns zu einer anderen Modellvorstellung geführt: wir nehmen einzelne diskrete Ladungen in Abständen voneinander an, eine kumulative Wirkung dieser Ladungen tritt nicht ein. Vortr.: Wir haben unser Modell weitgehend vereinfacht, weil es damit einer exakten Berechnung zugänglich wird. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen muß dann zeigen, wo Verfeinerungen anzubringen sind. Wir stimmen jedoch auch qualitativ mit der Auffassung von B. *Težak* und E. *Matijevic* nicht vollständig überein.

W. FEITKNECHT, Bern: *Ordnungsvorgänge bei kolloid-dispersen Hydroxyden und Hydroxosalzen.*

Die Konkurrenz zwischen Fällungs- und Ordnungsgeschwindigkeit ist bestimmd für die Struktur der Fällungen bei Zugabe von Lauge zu Metallsalzlösungen (Fe, Ni, Co, Mn, Al, Zn, Cu u. a. enthaltend). Die Fällungen und ihre Alterungsprodukte wurden röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Primär fallen aus: amorphe oder feinkristalline Hydroxyde, durch Adsorption von Metallsalz gebildete Hydroxysalze mit Doppelschichtstruktur oder Hydroxosalze mit Hydroxygitter. Amorphe Hydroxyde kann spontan kristallisieren durch Zusammenlagerung zum Gitter oder auch auf dem Wege über die Lösung, es kann ferner durch nachträgliche Adsorption von Metallsalz in kristallines Hydroxosalz von stark fehlgeordneter Doppelschichtstruktur übergehen. Entstehen vollkristalliner Formen unter Beseitigung der Fehlordnung (Ausheilung) geht stets über die Lösung vonstatten.

K. HECKMANN, Göttingen: *Leitfähigkeitsmessungen und Ionenaktivitäts-Bestimmungen an Elektrolytkolloiden.*

Die Äquivalentleitfähigkeit von Na-Cetylulfat gehorcht bei großen Verdünnungen den Gesetzen der starken Elektrolyte. Oberhalb der sog. kritischen Konzentration lagern sich die einzelnen Seifenionen zu Mizellen zusammen, deren Größe u. a. von der Konzentration abhängt. Diese Mizellen tragen eine hohe Ladung und sind deshalb nur teilweise dissoziiert. Das zeigt sich in einem plötzlichen Absinken der Äquivalentleitfähigkeit oberhalb der kritischen Konzentration. Bei Zugabe von Hexylalkohol wird die Leitfähigkeit gegenüber der reinen Seifenlösung erhöht. Dies wird erklärt durch die Annahme, daß die Alkoholmoleküle in der Mizelle zwischen den Seifenionen eingebaut werden, diese auseinander drängen und dadurch die Ladungsdichte auf der Mizelloberfläche erniedrigen. Eine Folge davon ist eine Erhöhung des Dissoziationsgrades (Erhöhung der Anzahl stromtransportierender Teilchen). Durch Aktivitätsbestimmungen mit Membranpotentialmessungen werden diese Annahmen gestützt.

Da die Seifen faden- oder blätterförmige Mizellen bilden, ist zu erwarten, daß ihre Lösungen eine Anisotropie der Leitfähigkeit zeigen, wenn die Mizellen durch äußere Kräfte orientiert werden¹⁾. Entsprechende Versuche in einer Couetteschen Strömungsapparatur zeigten, daß die Leitfähigkeit in Strömungsrichtung größer, senkrecht dazu kleiner ist als in einer ruhenden Lösung. Relaxationszeiten von mehreren Stunden wurden nach Abschalten des Strömungsfeldes beobachtet.

Aussprache:

J. H. Schulman, Cambridge: Es ist zu beachten, daß der Raumbedarf der Moleküle in der Oberfläche durch Alkohol-Zugabe stark verringert wird. Dies zeigen Messungen an monomolekularen Filmen.

E. MATIJEVIC, Zagreb: *Über Fällungsscheinungen der Silberphosphat-Sole in statu nascendi.*

Die Fällungssysteme Silbernitrat-Alkaliphosphat und Silbernitrat-Alkaliphosphat-Kaliumbromid wurden tyndallometrisch untersucht. Im ersten System treten zwei Trübungsmaxima bei verschiedenen Konzentrations-Verhältnissen der Komponenten

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 573 [1953].

auf, die als Silberoxyd- und Silberphosphat-Maximum anzusuchen sind. Im zweiten System tritt zusätzlich ein Silberbromid-Maximum auf. Zugabe von Salpetersäure ändert die relative Lage der Maxima, das Silberphosphat-Maximum tritt dabei stets im selben pH-Gebiet auf. Zusatz von Gelatine (0,5 %) unterdrückt die Koagulation, nicht aber die Kristallisation. So kann das Silberbromid-Maximum als Koagulations-, das Silberphosphat-Maximum als Kristallisierungs-Maximum identifiziert werden.

H. THIELE, Kiel: Versuche zur Synthese Mizellärer Strukturen.

Die Synthese von Modellen nativer Substanzen mit mizellärer Struktur gelingt, wenn man Elektrolyt langsam in Sole anisometrischer Teilchenform (Fäden oder Plättchen wie bei V_2O_5 , Alginäsure, Chologen u. a.) eindiffundieren lässt. Sind Kristallisations- und Flockungsgeschwindigkeiten hinreichend klein, erhält man geordnete Gele, die die Kriterien der Quellbarkeit und der Doppelbrechung erfüllen.

K. HESS, Hannover: Protein, Kleber und Lipoid in Weizenkörnern und Mehl²⁾.

E. GORTER, Leiden: Heparin und Eiweiß (vorgetr. von Seeder).

Komplexe Verbindungen von Eiweiß und Heparin sowie Eiweiß und Germanin wurden in der Tiselius-Apparatur (Elektrophorese), im Langmuir-Trog (monomolekulare Filme) und durch Ausflockungsexperimente bei großen pH-Unterschieden untersucht. Nach Komplexbindung mit Heparin bzw. Germanin verlieren die Eiweiß-Körper die Fähigkeit, sich auf einer Wasseroberfläche in monomolekularen Filmen auszubreiten. Die Änderung der filmbildenden Eigenschaften hängt außerdem vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration der Pufferlösung im Trog und vom Zahlenverhältnis Heparin zu Eiweiß ab. In einer Reihe noch nicht beendeter Experimente wurde der Einfluß des Heparins auf Lipoproteine (Thromboplastin) studiert. Es zeigte sich, daß das Heparin mit dem Thromboplastin einen Komplex bildet, der in Lipoid und Heparin-Eiweiß-Verbindung zerfällt. Die frei werdenden Lipide sind sehr Phosphat-reich, während der Eiweiß-Heparin-Komplex Phosphat-arm war. Da der Komplex die Koagulationszeiten nicht verlängerte, gilt als erwiesen, daß das Heparin nicht frei vorliegt. Die Filmbildungstendenz war sehr gering. — Das Studium der Einwirkung von Heparin auf Lipoproteine verschiedener Art hat zu einer neuen Auffassung über die Therapie und Prophylaxe der arteriosklerotischen Veränderung der großen Arterien geführt.

J. H. SCHULMAN und J. LEJA, Cambridge/England: Molecular Interactions at the Solid/Liquid Interface with Special Reference to Flotation and Solid Particle Stabilized Emulsions (vorgetr. von J. H. Schulman).

Frühere Untersuchungen über die Wirksamkeit von Schaumbildnern beschränkten sich im allgemeinen auf die Grenzfläche flüssig/gasförmig, jedoch gehen die Schaumbildner (meist langketige Alkohole) auch an die Grenzfläche fest/flüssig, und zwar auf Grund von Wechselwirkungskräften mit dort adsorbierten Ionen. Umfangreiches Versuchsmaterial zeigt, wie der Benetzungs-winkel und damit die Eigenschaften der Emulsion durch Struktur und Konzentration zugesetzter Stoffe (z. B. Oleat, Xanthat) und durch Veränderung des pH-Werts nahezu beliebig gesteuert werden kann.

S. HELLER, Göttingen: Neue Methoden zur Untersuchung monomolekularer Filme.

Die Kraft, die ein monomolekularer Film in einem Langmuir-Trog auf die seitlichen Begrenzungen ausübt, wird mit einem neuartigen Meßorgan photoelektrisch registriert. Mit dieser Methode ist es auch möglich, innerhalb weniger Sekunden die Schubflächen-Isothermen des Filmes aufzunehmen. Die Feinheiten der Isothermen gehen selbst bei den großen Geschwindigkeiten, mit denen sie aufgenommen werden können, nicht verloren. Gleichzeitig können mit einer Sonde die elektrischen Grenzflächenpotentiale und die Wasserdampfdurchlässigkeit der monomolekularen Filme fortlaufend nach einer Differentialmethode registriert werden. Die durch den Film tretenden Wassermoleküle werden auf einer gekühlten Sonde, an der ein Thermoelement befestigt ist, kondensiert. Das Thermoelement einer zweiten Sonde, die über einer freien Wasseroberfläche angebracht ist, ist gegen das erste geschaltet. Wenn der monomolekulare Film und die freie Wasseroberfläche verschiedene Wasserdampfdurchlässigkeiten besitzen, werden beide Sonden durch die Kondensation der Wassermoleküle verschieden erwärmt, und der gemessene Thermostrom ist der veränderten Wasserdampfdurchlässigkeit des Filmes proportional.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 378 [1953].

G. WETZEL, Göttingen: Zusammenhänge zwischen Film-eigenschaften, chemischer Struktur und biologischem Verhalten langkettiger Verbindungen.

Mit den im vorhergehenden Referat beschriebenen neuen Meßmethoden wurden die Film-eigenschaften langkettiger Moleküle untersucht. An Palmitinsäure/Phytansäure (je 16 Kohlenstoffatome in der Hauptkette) wurden die Unterschiede im Filmverhalten normaler und verzweigter Verbindungen aufgezeigt. Die verzweigten Ketten bilden flüssige, d. h. weichere Filme als die normalen, die Verzweigungen wirken wie Weichmacher. Ihre Wasserdampfdurchlässigkeit ist wesentlich größer und ihre elektrischen Grenzflächeneigenschaften sind verändert gegenüber Filmen normalkettiger Verbindungen. Ähnlich krasse Unterschiede im Filmverhalten zeigen gesättigte und ungesättigte Verbindungen gleichen Kohlenstoffgerüstes (z. B. Vitamin A und Perhydrovitamin A). Das Pentaen-System des Vitamin-A-Gerüstes wirkt stabilisierend auf den Film. Eine Veränderung der polaren Gruppe (z. B. Säure an Stelle von Alkohol) beeinflußt die Film-eigenschaften nur unwesentlich. Eine Verlängerung der Paraffinkette hat eine Erniedrigung der Wasserdampfdurchlässigkeit zur Folge. Die Natur bedient sich deshalb hauptsächlich langkettiger Wachse, wenn lebende Organismen vor Verdampfungsverlusten durch die Oberfläche geschützt werden sollen. Weitere Parallelen zwischen Film-eigenschaften und biologischem Verhalten wurden diskutiert.

Aussprache:

D. G. Dervichian, Paris: Hat Bedenken, ob die Formulierung eines Grenzflächenpotentials nach Kondensationsbeginn in physikalisch sinnvoller Weise möglich ist, da der Film dann keine homogene Phase darstellt, sondern sich teilweise in verdünntem Gaszustand, teilweise in verdichtetem Zustand befindet.

F. H. MÜLLER, Marburg/L.: Untersuchungen an monomolekularen Filmen hochpolymerer Substanzen.

Mit einer Langmuir-Waage werden Schub-Flächen-Diagramme auch über den Kollapspunkt hinaus gemessen. Zwischenzeitlich eingeschaltete Entlastungen geben Aufschluß über die Reversibilität des Filmverhaltens. Es zeigt sich, daß nur echt spreitbare Hochpolymere (Polyacrylester, Polyvinylacetat), und zwar unterhalb des Kollapses, sich reversibel verhalten, Polystyrol dagegen völlig irreversibel, während die Polyamide eine Mittelstellung einnehmen. Die für Polyamid-Fraktionen verschiedener Molekulargewichte aufgenommenen Kurven decken sich, wenn über Fläche pro Grundbaustein aufgetragen wird. Aufschlußreich ist der Vergleich eines Mischpolymerats (Acrylsäure/Styrol) mit einer Mischung derselben Hochpolymere (Polyvinylacetat/Polystyrol): Der Raumbedarf pro Grundbaustein steigt für das Mischpolymerat nur wenig, für die Mischung dagegen erheblich an. Es darf angenommen werden, daß Polystyrol und seine Mischpolymerate verknäult auf der Oberfläche liegen, während die Polyvinylacetat-Fäden sich wirklich auf der Oberfläche ausbreiten.

Aussprache:

E. Jenckel, Aachen: Die Ergebnisse erscheinen durchaus plausibel, wenn beachtet wird, daß die Einfrier temperatur für Polystyrol bei rd. 85 °C, für Polyvinylacetat bei rd. 30 °C liegt. Das Polyamid ist vermutlich teilweise kristallisiert, für seine glasigen Anteile wird eine Einfrier temperatur angenommen, die unter Zimmertemperatur liegt.

H. SCHULLER, München: Hysterese-Erscheinungen an monomolekularen Polyamid-Schichten.

Bei Untersuchungen der Schub-Flächen-Kurve von monomolekularen Schichten von Poly- ϵ -Caprolactam in verhältnismäßig niedrigen Schubbereichen zeigen sich Hysterese-Erscheinungen bei Komprimieren und nachfolgendem Dilatieren des Filmes. Es dauert jeweils eine gewisse Zeit, bis sich die Schubwerte eingestellt haben. Die Beobachtung dieses Druckabfalles bietet die Möglichkeit, Umlagerungsvorgänge in der Monoschicht zu untersuchen. Auch bei der Registrierung der Gleichgewichtswerte liegen die Oberflächendrücke beim Dilatieren unter den Kompressionswerten. Wiederholt man zwischen gleichen Grenzen mehrmals Kompression und Dilatation, so erhält man eine völlig reproduzierbare Hysterese-Kurve. Bei Bestrahlung des Filmes mit einer UV-Lichtquelle verschwindet diese Hysterese vollständig, und man erhält bei Verkleinerung und Vergrößerung der Fläche dieselben Druckwerte. Dies dürfte dadurch zu erklären sein, daß sich bei Kompression zwischen stark genährten Molekülketten gewisse Bindungen ausbilden, die bei der Dilatation nur teilweise, bei UV-Einwirkung jedoch vollständig gelöst werden. Durch Ein- und Ausschalten der Lichtquelle ist der Übergang von der Hysterese-Kurve (ohne Bestrahlung) zur einfachen Kurve (mit Bestrahlung) bei ein- und demselben Film mehrmals möglich.

Aussprache:

J. H. Schulman, Cambridge: Ob es sich bei den durch Bestrahlung zerstörten Bindungen um H-Brücken handelt, ließe sich vielleicht durch Zugabe von Harnstoff klären. Vortr.: Wir untersuchen gegenwärtig, wie der Effekt beeinflußt werden kann; z. B. verlaufen die Kurven bei Spaltung auf Säuren anders.

H. LANGE, Düsseldorf: Zur Kinetik der Grenzflächenaktivität.

Bei Benetzungs vorgängen ändert sich i. a. gleichzeitig die Grenzfläche flüssig-gasförmig. Daher spielt auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit neben den Grenzflächenenergien festflüssig und fest-gasförmig eine Rolle. Bei verdünnten Netzmittellösungen bewirkt eine Vergrößerung der Oberfläche eine vorübergehende Verminderung der Oberflächenkonzentration und damit eine Zunahme der Oberflächenspannung. Bei einer Verkleinerung ist es umgekehrt. Zur Erzielung einer großen Benetzungs geschwindigkeit ist es günstig, wenn diese dynamischen Änderungen der Oberflächenspannungen möglichst klein sind. Zu ihrer Messung wird eine Kapillare benutzt, die teilweise mit der Flüssigkeit gefüllt ist und vollständig benetzt sein muß. Bei Neigung der Kapillare bewegt sich der Flüssigkeitsfadens abwärts. Dabei wird am rückwärtigen Meniskus der die Glaswand benetzen de Flüssigkeitsfilm auseinander gezogen und somit die Oberflächenspannung vergrößert, am vorderen Meniskus hingegen der Flüssigkeitsfilm zusammengeschoben und die Oberflächenspannung verkleinert. Dadurch tritt eine Bremsung der Bewegung des Flüssigkeitsfadens ein, die um so stärker ist, je mehr die Oberflächenspannung dynamisch beeinflußbar ist. Untersuchungen an verschiedenen technischen Textilnetzmitteln zeigten, daß die nach der deutschen Normmethode gemessenen Textilnetzeiten mit der in der Kapillare beobachteten Bremsung parallel gehen. Weitere Versuche befaßten sich mit Beziehungen zwischen der dynamischen Veränderlichkeit der Oberflächenspannung und dem Diffusionskoeffizienten des Netzmittels. Die Ergebnisse lassen folgern, daß die

Netzmittelmolekülen beim Übergang aus dem Innern der Lösung an die Oberfläche eine Hemmung — vielleicht elektrischer oder sterischer Art — zu überwinden haben.

Aussprache:

H. UMSDÖTTER, Berlin: Für sehr zähe Flüssigkeiten ist diese Methode nicht anwendbar. Der Flüssigkeitsfilm verkleinert dann die Kapillarweite und beeinflußt so die Fallgeschwindigkeit des Flüssigkeitsfadens.

E. JENCKEL, Aachen: Zur Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren³⁾.

J. KRUSE, Hamburg: Zum Problem der Ruß-Kautschuk-Mischungen⁴⁾.

H. J. O. BREITNER, Leverkusen: Über Registrierungen kolorimetrischer, nephelometrischer und fluorometrischer Messungen von automatischen kontinuierlichen Verdünnungsreihen.

Eine einfache Apparatur erlaubt kontinuierliche registrierende Messung von Verdünnungsreihen. In die mit konzentrierter Lösung gefüllte Meßzelle aus Plexiglas strömt mit konstanter Geschwindigkeit Lösungsmittel ein, überschüssige Lösung fließt ab. Als Meßgerät dienen Photozelle und Galvanometer mit Registrieraufzett. Das zeitsparende Schnellverfahren ist besonders wertvoll für die Untersuchung von Substanzen, deren Eigenschaften sich in Lösung zeitlich verändern.

Sch. — [VB 511]

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 571 [1953].

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 373, 374 [1953].

Symposium on Geochemistry Zürich

11. bis 18. August 1958

Zu dem internationalen Treffen von Geochemikern, dem ersten seiner Art, hatte die „Commission on Geochemical Localisation of the Elements“ innerhalb der Internationalen Chemischen Union aufgerufen. Diesem Ruf waren über 60 Vertreter aus nicht weniger als 18 europäischen und überseeischen Ländern gefolgt. Die Veranstaltung wurde geleitet von Dr. M. FLEISCHER, U.S. Geological Survey, Washington.

Die erste Vortragsgruppe behandelte die Sammlung und Veröffentlichung geochemischer Daten einschließlich der Berechnung und Darstellung von Gesteinsanalysen. Auch für die Geochemie gilt, daß die Veröffentlichungen ständig anwachsen und zudem weit verstreut sind. So sind z. B. für die Neubearbeitung des Standardwerkes von F. W. Clarke „Data of Geochemistry“ (zuletzt 1924 in 5. Auflage als U. S. Geological Survey Bulletin Nr. 770 erschienen) an 60000 Arbeiten zu berücksichtigen.

Die zweite Vortragsgruppe gab einen Ausschnitt über geochemische Forschungsarbeiten in verschiedenen Ländern. Eine Umfrage von Prof. Barth, Oslo, hat ergeben, daß ohne Berücksichtigung der USA (und der Sowjetunion) in 19 Ländern an über 100 rein geochemischen, mineralogischen, petrographischen, chemischen, ozeanographischen und physikalischen Instituten geochemische Arbeiten ausgeführt werden.

Aus den Vorträgen:

H. C. UREY, Chicago: Composition and origin of meteorites¹⁾.

Von Steinmeteoriten, auf die 93,5 Gew.-% der gesamten Meteoritenmasse entfallen, liegen 350 Analysen vor. Ihre wichtigsten Vertreter, die Chondrite, haben nach etwa 300 Analysen eine ziemlich gleichmäßige Zusammensetzung. Schaltet man aber die Analysen der Chondrite aus, deren Zusammensetzung durch Verwitterungseinflüsse verschoben oder offensichtlich falsch oder unvollständig bestimmt ist, ergeben sich aus 94 übrig bleibenden Analysen zwei Gruppen mit verschiedenen Gehalten an Gesamt-eisen und korrespondierenden Gehalten an Nickeleisen und oxydiertem Eisen: in der ersten Gruppe bei 28,58 % Gesamt-Fe mit 21,38 % Fe in der Metallphase und in Form von Troilit (FeS), 7,20 % Fe in der Silicat-Phase; Verhältnis Gesamt-Fe zu Ni = 17,01; entsprechende Werte in der zweiten Gruppe: 22,33 %, 10,70 %, 11,63 % und 21,07. In den Fe-reichereren Chondriten sind gegenüber den Fe-ärmeren auch die siderophilen Elemente und S angereichert; die lithophilen Elemente zeigen keine deutliche Differenzierung mit Ausnahme vielleicht des Ca, das stärker in der Fe-reichereren Gruppe vertreten ist. Von den Achondriten sind die Ca-armen, abgesehen von ihrem geringen Metallgehalt und dem Fehlen der Chondren, mit den Chondriten vergleichbar, die Ca-reichen mit irdischen Gesteinen. Mineralogischer und struktureller Aufbau der Meteorite sowie astronomische und physikalische

sche Überlegungen sprechen dagegen, daß die Meteorite Bruchstücke eines großen Planeten sind, sie sind vielmehr aus Asteroiden hervorgegangen. Durch Anhäufung kosmischen Materials bei niedriger Temperatur, so daß auch ziemlich flüchtige Komponenten erhalten bleiben, haben sich zunächst Planetesimalen von Asteroidengröße gebildet. Erhitzung durch adiabatische Kompression von Gasen führte zur Reduktion von Fe sowie zum Verdampfen und Schmelzen von Silicaten, und zwar auf den verschiedenen Körpern in verschiedenem Umfang. Während im Kern das ursprüngliche Material erhalten blieb, trat an der Oberfläche eine gewisse Differenzierung in geringmächtige Schichten mit basaltischem Material, Sulfiden und Nickeleisen ein. Ein Zusammenstoß solcher Körper verschiedener Größe hatte einmal partielles Schmelzen zur Folge (Bildung von Chondren), ferner die Anhäufung von Schuttmassen mit Chondren, Silicaten und Nickeleisen. Ein späterer Zusammenstoß (nach 10⁹ Jahren und später) zweier großer Asteroiden verschiedener Zusammensetzung verfestigte die Schuttmassen hauptsächlich an der Stelle des Zusammenstoßes, die verfestigten Massen splitterten ab als Eisenmteroite, Chondrite und Achondrite. Ein Mischen des Materials der beiden Asteroiden ist, wie es aus der verschiedenen Zusammensetzung der beiden Chondrit-Gruppen hervorgeht, kaum anzunehmen.

H. SCHWANDER, Basel: Sauerstoff-Isotopenverhältnisse in Silicat-Gesteinen und -Mineralien.

Die im Verlauf einer magmatischen Differenzierung zuerst ausgeschiedenen Komponenten haben einen höheren Gehalt an ¹⁸O als die später ausgeschiedenen (Unterschiede bis zu 39 ‰). Andererseits nimmt in durch Kontaktmetamorphose veränderten Gesteinen der Gehalt an ¹⁸O in Richtung auf den Kontakt mit dem Eruptivgestein ab.

W. NODDACK, Bamberg: Energiespeicherung in Mineralien.

In „metamikten“ (isotropisierten) Mineralien wie Blomstrandin und Gadolinit läßt sich auch der geringe Anteil des isotropisierten Materials und die damit verbundene Energiespeicherung experimentell (durch Aufstellung von Erhitzungskurven) feststellen. Als Ursache der Isotropisierung ist nicht — entgegen älteren Theorien — ein Gehalt an Th oder U, sondern wahrscheinlich ein Gehalt an Yttererden anzunehmen.

H. HABERLANDT, Wien: Bericht über geochemische Arbeiten.

Die mittels fluoreszenzanalytischer Methoden (Genauigkeit bis zu Gehalten von 10 g/t) nachgewiesene Vergesellschaftung der in Flußspäten, Apatiten und Scheeliten als Spurenelemente auftretenden Seltenen Erden wie Dysprosium, Terbium, Erbium,

¹⁾ Vgl. Geochem. Cosmochim. Acta 4, 36/82 [1953].