

Es wurde über Versuche berichtet, die eine weitere Verbesserung der Fasereigenschaften durch Herausfraktionieren einer Celluloseacetat-Faktion mit dem Polymerisationsgrad von 390 zum Gegenstand hatten. Fasern aus dieser Fraktion zeigten tatsächlich ein beträchtlich verbessertes mechanisches und elastisches Verhalten.

H. J. MARRINAN und J. MANN, Urmston b. Manchester: *Zur Ultrarotspektroskopie der Wasserstoff-Brücken in Cellulose.*

Im Frequenzbereich von 4000–2400 cm^{-1} wurden 3–5 μ dicke Filme aus folgenden Cellulose-Materialien untersucht: Viscose, gefärbte Cellulose (Cuprammonium oder Cupriäthylen-diamin), Bakterienzellulose (*Acetobacter acetigenum*), aus dem Triacetat regenerierte Cellulose.

Eine allgemeine Schwierigkeit der Ultrarotspektroskopie solcher Polymerer, die sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche enthalten, stellt die Überlagerung entsprechender Absorptionsbanden dar. Diese Störung läßt sich jedoch bei der Cellulose durch die vorzügliche Austauschmöglichkeit der OH-Gruppen in den amorphen Bereichen gegen OD-Gruppen beseitigen. Die Vortr. stellten durch Messungen der Dichte des verwendeten schweren Wassers fest, daß der Austausch nach etwa 4 h beendet ist und bestätigten darin H. Mark, V. J. Frelle und Mitarb., im Gegensatz zu G. Champetier und R. Vialard, welche nach 36-stündiger Deuterierung von Linterzellulose bei 30 °C einen vollständigen Austausch erhalten zu haben glaubten.

Vor der Deuterierung zeigt Viscose eine außerordentlich breite Bande mit einem Maximum bei 3450 cm^{-1} . Nach der Deuterierung fällt diese Bande in ihrer Extinktion stark zusammen und löst sich in vier Einzelbanden im Bereich von 3600–3000 cm^{-1} auf. Diese vier diskreten Banden werden Valenzschwingungen der OH-Gruppen innerhalb der kristallinen Bereiche zugeordnet. Außerdem erscheint eine zusätzliche Bande bei 2550 cm^{-1} , welche auf Grund von Messungen einer aus Cellulose-triacetat und NaOD hergestellten, völlig deuterierten Cellulose, die nur noch diese Bande, leicht aufgespalten und um den Faktor 1,36 verschoben, enthält, ebenfalls als OH-Schwingung anzusehen ist. Zum weiteren Vergleich wurden die Spektren der kristallisierten α -Glucose, Cellobiose, -triose, -tetraose und -pentaose herangezogen, wobei letztere wegen der außerordentlich großen Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Viscose nach der Deuterierung das gleiche H-Brückensystem im Kristallgitter haben muß. Gefärbte Cellulose zeigt bereits im undeuterierten Zustand auf Grund ihrer außerordentlich hohen Kristallinität ein Spektrum ähnlich dem der übrigen Cellulosen nach der Deuterierung. Es läßt sich aus dem Vergleich der Spektren folgende Reihe steigender Kristallinität ermitteln:

| | |
|---|-----------|
| Cellulose aus Triacetat | (38 %) |
| Viscose | (38–40 %) |
| Viscose in der Siedehitze mit NaOH beh. | (45–53 %) |
| Gefärbte Cellulose | (52–54 %) |

Die in Klammern angeführten Prozentsätze der Kristallinität werden von P. H. Hermans für vergleichbare Materialien angegeben, jedoch auf anderem Wege erhalten. Während die angeführten Cellulosen ihre vier Maxima im Bereich von 3600–3000 cm^{-1} jeweils an der gleichen Stelle haben, liegen diese vier Maxima bei der deuterierten Bakterienzellulose etwas anders und sind auch in der Extinktion verschieden, was auf eine andere kristalline Modifikation mit verschiedenen H-Brückensystemen hinweist (Cellulose I und II). Die Gleichheit der Kristallform der ersten Cellulosen steht im Gegensatz zu Röntgenbefunden von H. J. Wellard.

Die Möglichkeit, daß die diskutierten vier Banden nicht den OH-Gruppen oder über Wasserstoff-Brücken verbundenen OH-Gruppen zuzuordnen sein könnten, sondern u. U. als Kopplungen zwischen Gitterschwingungen und Molekelschwingungen gedeutet werden könnten, erscheint sehr unwahrscheinlich.

Da die Elementarzelle von regenerierter Cellulose zwei Cellobiose-Einheiten enthält, kann unter Voraussetzung einer triklinen Zelle höchstens eine von 12 OH-Gruppen nicht an einer Wasserstoffbrücken-Bildung beteiligt sein. Da jedoch keine Bande, die dieser Gruppe zuzuordnen wäre, gefunden wird, schließen die Vortr., daß alle OH-Gruppen H-Brücken bilden müssen, was im Gegensatz zu den Ermittlungen von F. T. Peirce steht, welche in natürlicher Cellulose eine von drei OH-Gruppen und in regenerierter Cellulose eine von sechs als frei vorsehen.

R. C. Lord fand eine für mehrere Substanzen gültige, lineare Abhängigkeit zwischen der Länge einer Wasserstoff-Brücke (bestimmt aus Röntgendiffrakten) und der Differenz zwischen der UR-Absorption in der Gasphase und im Kristall. Die Frequenz der

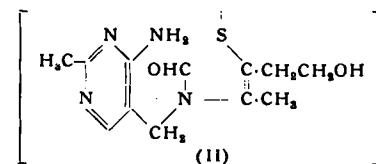
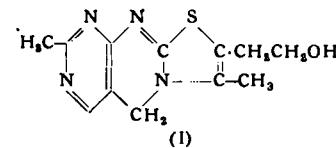
OH-Gruppe in der Gasphase beträgt 3700 cm^{-1} . Hier nach sollte es möglich sein, durch einfache UR-Messungen die O–O-Abstände zu erhalten. Es wurden eine größere Anzahl Verbindungen, die zu Wasserstoffbrücken-Bildung befähigt sind, daraufhin untersucht, ohne jedoch exakte Ergebnisse zu erhalten. Z. F. [VB 557]

**Kolloquium des Chemisch-technischen Instituts
der T. H. Aachen**

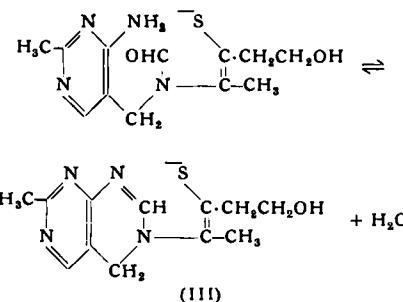
am 20. März 1954

P. SYKES, Cambridge: *Die Oxydation des Thiamins.*

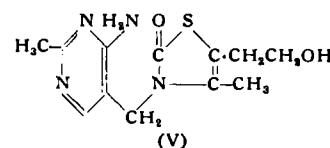
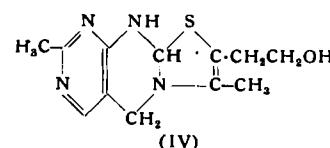
Die Wirkung von Oxydationsmitteln auf Thiamin in alkalischer Lösung führt immer entweder zur Bildung von Thiochrom (I) oder von Thiamindisulfid (II), aber nicht zu einer Mischung der beiden. Das Studium einer großen Zahl verschiedener Oxydationsmittel hat gezeigt, daß Thiochrom durch die Wirkung von ein-elektronigen Oxydationsmitteln wie Kalium-eisen(III)-cyanid, Natriumkobaltnitrit, Hg^{II} -oxyd usw. gebildet wird, während Thiamindisulfid durch die Einwirkung von zwei-elektronigen Oxydationsmitteln wie Jod oder Wasserstoffperoxyd gebildet wird.



Thiamin liegt in alkalischer Lösung wenigstens zum Teil in cyclischer Form (III) vor. Der Ring (B) ist durch die Gegenwart des $-\text{S}^-$ stabilisiert; dieses Bauelement unterliegt der Oxydation.



Mechanismen für die Bildung des Thiochroms (I) aus Thiamin sind schon früher von Kuhn und Vetter¹) und von Barger, Bergel und Todd²) vorgeschlagen worden, aber beide Vorschläge sind unbefriedigend. Der erstere verlangte die Oxydation eines Zwischenproduktes (Dihydrothiochrom (IV)), welches sich als an der Luft spontan oxydierbar erwies, so daß man kein anderes Oxydationsmittel als Luft brauchen würde, was im Gegensatz zur Erfahrung steht; der letztere Vorschlag erforderte die Cyclisierung einer damals hypothetischen Zwischenstufe (V).



¹) Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2375 [1935].

²) Ebenda 68, 2257 [1935].

Es ließ sich aber später zeigen, daß (V) die Struktur eines Produktes der thermischen Disproportionierung von Thiamindisulfid von Zima und Williams³⁾ besitzt und Vortr. konnte es synthetisch darstellen. Das Thiaminthiazolon (V) ist recht stabil und zeigt gewöhnlich keine Tendenz, in Thiochrom (I) überzugehen.

Nach Vortr. ist der erste Schritt der Oxydation des Thiamins die Umwandlung von RS- zu RS, und die darauf folgende Addition des Radikals an die C=N-Bindung (dies geschieht in einfachen Modellen sehr leicht); es entsteht ein tricyclisches freies Radikal, welches mit dem Lösungsmittel eine Austauschreaktion eingeht und das autoxydierbare Dihydrothiochrom (IV) bildet. Dieser Mechanismus wird dadurch bestätigt, daß ein Äquivalent Eisen(III)-cyanid ebensoviel Thiochrom (I) gibt wie ein Überschüß, vorausgesetzt, daß Luft anwesend ist, aber nicht in Abwesenheit von Luft, was bedeutet, daß die primäre Oxydation nur ein Elektron betrifft, und die Oxydation dann durch ein autoxydierbares Zwischenprodukt weitergeht.

Oxydation vieler Thiazolium-Verbindungen, die wegen der Abwesenheit einer geeignet gelagerten -NH₂-Gruppe, cyclische Zwischenprodukte in alkalischer Lösung (s. III) nicht geben können, führt zur Bildung der entspr. Disulfide. Das zuerst gebildete RS hat keine additionsfähige C=N-Bindung und dimerisiert, da es sonst keine Reaktionsmöglichkeit hat.

Oxydation von Thiamin in alkalischer Lösung mit zwei-elektronigen Oxydationsmitteln führt mit sich den anfänglichen Zwei-elektronenoxydationsschritt RS- zu RS⁺, worauf mit RS⁺ einer weiteren Molekel RS- reagiert und das Disulfid (II) gibt. Der Ring (B) öffnet sich, da er nicht länger durch -S- stabilisiert ist.

Es wurde auch ein Mechanismus vorgeschlagen, um die Disproportionierung von Thiamindisulfid (II)³⁾ zu Thiochrom (I) und Thiaminthiazolon (V) zu erklären; der Mechanismus der Thiochrom-Bildung ist derselbe wie bei der Oxydation von Thiamin. Es ließ sich zeigen, daß eine geeignet gelagerte -NH₂-Gruppe (wie im Thiamin) wesentlich ist, ehe die Reaktion stattfindet, wobei der erste Schritt die Dehydratation zu einem cyclischen Zwischenkörper (s. III) ist, in welchem die Disulfid-Bindung leicht bricht. Eine Vielzahl von Modell-Disulfiden (z. B. 4-OH, 4-NH-CH₃, usw. Thiamin-disulfide), bei denen eine solche Dehydratation nicht stattfinden kann, haben sich als ganz beständig erwiesen, da in ihnen die -S-S-Bindung keineswegs brechen kann. F. [VB 554]

GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

6. Arbeitstagung in Mainz

Die Fachgruppe veranstaltete am 16./17. März 1954 ihre 6. Arbeitstagung im Max-Planck-Institut in Mainz. Die Tagung befaßte sich in erster Linie mit den Möglichkeiten der radiometrischen Analyse und gab Gelegenheit zur Besichtigung einer Bestrahlungsanlage und eines Laboratoriums für Massenspektrometrie. Es wurden folgende Vorträge gehalten:

F. A. PANETH, Mainz: Einführungsvortrag.

Vortr. gab einen Überblick über die Benutzung radioaktiver Elemente als Indikatoren. Die erste Arbeit bei der dieses Hilfsmittel verwendet und die Bezeichnung „radioaktive Indikatoren“ eingeführt wurde, betraf vor 41 Jahren einen Fall der analytischen Chemie.

A. FLAMMERSFELD, Mainz: Aktivierung durch Bestrahlung.

Das Verfahren ist in dieser Zeitschrift bereits ausführlich behandelt worden⁴⁾. Die verschiedenen Neutronenquellen, wie Hochspannungsanlagen, Cyclotrons und Kernreaktoren, wurden vom Vortr. beschrieben und die Primär-Energien und Ausbeuten an langsamem Neutronen nebeneinander gestellt. Während Hochspannungsanlagen etwa 10⁹ Neutronen pro sec und cm² ergeben, liefern Uran-Reaktoren etwa 10¹¹ bis 10¹⁴ Neutronen pro sec und cm². Die damit bei Spurensuche theoretisch erzielbaren Nachweisgrenzen eines Elementes sollten bei Ausschluß von Störungen durch andere Elemente und bei einem Wirkungsquerschnitt für ein Atom des betreffenden Elementes von $\sigma = 1 \cdot 10^{-24}$ cm² etwa 10 γ , 10⁻² γ , 10⁻⁴ γ für Neutronenintensitäten von 10⁹, 10¹² bzw. 10¹⁴ Neutronen pro sec und cm² betragen.

Nachmittags fand eine Besichtigung der Mainzer Hochspannungsanlage statt, bei der Proben von Silber, Aluminium und Nickel mit Neutronen aktiviert wurden. Es handelt sich bei der Hochspannungsanlage um einen Kaskadengenerator der Spannungen bis 2 Mill. Volt hergibt.

³⁾ Ebenda 73, 941 [1940].

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 679 [1952].

H. HINTENBERGER, Mainz: Über die Verwendung stabiler Isotope als Indikatoren in der Chemie.

Stabile Isotope, z. B. von Stickstoff und Sauerstoff, sind vorteilhaft, wenn auf eine Genauigkeit der Resultate Wert gelegt wird, die mit Hilfe der radioaktiven Meßmethoden nicht erreicht werden kann. Besonders bei der Auswertung von Verdünnungsanalysen ist das der Fall. Hierfür wurden folgende Beispiele behandelt:

1.) Elementaranalysen von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel in organischen Verbindungen.

2.) Quantitative Bestimmung von organischen Verbindungen in komplizierten Gemischen, etwa die Bestimmung einer Aminosäure in einem Gemisch von anderen Aminosäuren und

3.) die Bestimmung von kleinen Substanzmengen, die bei Atomkernreaktionen entstehen.

Mit verschiedenen stabilen Isotopen kann die gleiche Moleköl auch an verschiedenen Stellen gleichzeitig markiert werden, was zur Lösung komplizierter reaktionskinetischer Fragen oft von Bedeutung ist. Mit radioaktiven Indikatoren ist eine solche Mehrfachindizierung nicht möglich, weil sich die Strahlungen der einzelnen Indikatorisotope gegenseitig stören würden. Als Beispiel einer Doppelindizierung wurde die Aufklärung des Reaktionsmechanismus für die Umwandlung von Serin in Glycin im Tierkörper mit Hilfe von Serin, das in der Amino-Gruppe mit schwerem Stickstoff, in der Carboxyl-Gruppe mit schwerem Kohlenstoff markiert ist, genannt.

W. HERR, Mainz: Radiometrische Arbeitstechnik mit Vorführungen⁵⁾.

Vortr. zeigte an praktischen Beispielen, z. B. Papierchromatographie und Papierelektrophorese, die Verwendungsmöglichkeiten von Radioisotopen. Der Vortr. hat die Trennung der Elemente Tc (⁹⁹Tc, T = 1,2 · 10⁵ a) und Re und Ru, Os auf Papier ausgearbeitet und berichtete auch über die Chloroform-Extraktion der Tetraphenylarsonium-Komplexe. Auf die Aktivierungsanalyse eingehend wurden Radiographien von im Neutronenreaktor bestrahlten sehr reinen Mo-Glanz Mineralien vorgeführt, die die ungleichmäßige Verteilung der Spurenelemente, insbes. des Re zeigen. Die Bedeutung solcher Untersuchungen, wie etwa die Verteilung von radioaktiven Spuren (Zn, Ru) im Kristallgefüge von Reinstmetallen (Al und Ag) wurde an einer Gegenüberstellung von Mikroradiographien und Ätzbild ersichtlich. Die einfache radiometrische Analyse des Li, des Uran und des Thorium mit Hilfe der Kernphotoplatte wurde geschildert.

W. GEILMANN und A. GÄNSSLE, Mainz: Anwendung radioaktiver Isotope zur Ermittlung von Fehlerquellen in der Silical-Analyse.

Mit Hilfe der radioaktiven Isotope von Kalium, Rubidium und Caesium werden Fehlerquellen der Alkalibestimmung in Silicaten überprüft. Es wird gezeigt, daß infolge von Versprühen beim Flußsäureaufschluß merkliche Verluste möglich sind, während beim Aufschluß nach Smith Verluste durch Verdampfen von Alkali eintreten können. Ebenso werden die beim Abtrennen von Beigleitstoffen durch Adsorption oder Einschluß in dem ausfallenden Niederschlag auftretenden Alkaliverluste festgestellt und es werden Wege zur Vermeidung bzw. Ausschaltung dieser Fehler gezeigt⁶⁾.

W. GEILMANN und WALTER RAUD GEBAUHR, Mainz: Zur Bestimmung des Sulfat-Ions als 4-Chloro-4'-amino-diphenylsulfat.

Die Überprüfung der von R. Belcher, A. J. Nutten und W. Stephan vorgeschlagenen Bestimmung⁷⁾ ergibt, daß die nach diesem Verfahren erhaltenen vorzüglichen Ergebnisse auf einer Fehlerkompensation beruhen, die dadurch bedingt ist, daß ein Mitfallen von Reagenz eintritt, während sich ein Teil des Sulfates der Fällung entzieht oder ausgewaschen wird. Bei geeigneter empirischer Arbeitsweise sind brauchbare Bestimmungen möglich, die schneller als bei der Bariumsulfat-Fällung anfallen.

H. GÖTTE, Mainz und DORIS PÄTZKE, Wiesbaden: Papierchromatographische Identifizierung radioaktiver Atomarten.

In Gemischen in unwägbarer Menge vorliegende radioaktive Atomarten können mit Hilfe des Trägerverfahrens nach den klassischen Methoden der Radiochemie getrennt und analysiert werden. Meist läuft eine solche Identifizierung auf die chemisch reine Abtrennung eines der zugegebenen Trägerelemente hinaus, was umfassende und sehr spezielle analytische Verfahren erfordert. Mit Hilfe papierchromatographischer Trennungen kann man eine sol-

⁵⁾ S. a. diese Ztschr. 65, 303, 568 [1953].

⁶⁾ Vgl. Glästechn. Ber. 27, 80 [1954].

⁷⁾ Microchimica Acta 42, 51 [1953].