

Ein strenger Vergleich der von G. Porter und Mitarbeitern durch die Blitzlichtspektroskopie nachgewiesenen Molekülen in einem langlebigen photochemischen Anregungszustand mit den chemisch und kinetisch nachgewiesenen phototrop-isomeren Diradikalen ist erst möglich, wenn, wie beabsichtigt, gleiche Objekte unter übereinstimmenden Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur usw.) mit den im übrigen völlig verschiedenen Methoden in Cambridge und in Göttingen untersucht sind. Die blitzspektroskopisch untersuchten Anregungsprodukte des Anthracens und der Chlorophylle und die phototrop-isomeren Diradikale dieser Verbindungen zeigen gemeinsam die charakteristische O_2 -Affinität und müssen jeweils identisch sein, da gleichen Molekülen bei gleicher wirksamer Absorption der gleiche photochemische Primärzustand zukommt.

—K. [VB 600]

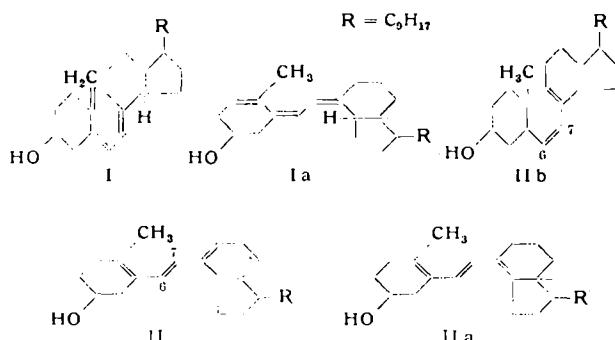
GdCh-Ortsverband Göttingen

am 9. Juli 1954

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: *Partialsynthesen und Umlagerungen in der Vitamin-D-Reihe; zugleich ein Beitrag zur Konstitution der ringoffenen Bestrahlungsprodukte des Ergosterins.*

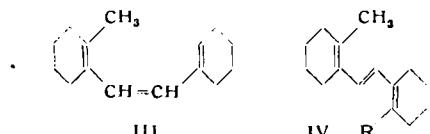
Bei partialsynthetischen Versuchen in der Vitamin-D-Reihe bereitet die richtige Lage des Triensystems Schwierigkeiten. Solche Schwierigkeiten waren für das Vitamin D mit seiner semicyclischen Doppelbindung eher zu erwarten als für das Tachysterin. Eine Synthese des Tachysterins würde aber schließlich entweder durch Einwirkung des UV-Lichtes (Winkaus) zum Vitamin D führen, oder auch durch eine, der thermischen Bildung der Pyrovitamine aus Vitamin D analoge, vielleicht chemische Ringschlußreaktion in die Sterinreihe führen.

Bei den beiden bisher ausgeführten Partialsynthesen entstehen jedoch weder Vitamin D (I) noch Tachysterin (II), sondern iso-Vitamin D (Ia) und iso-Tachysterin (IIa). Die Konfiguration von Ia und IIa scheint so stark begünstigt zu sein, daß die Aussicht auf einen Übergang in I oder II mit den bisher bekannten Methoden kaum besteht.



Auch die oben erwähnte Ringschlußreaktion zu einem Sterin ließ sich bisher weder mit Ia noch mit IIa verwirklichen. Es ergab sich, daß Tachysterin zwischen C₆ und C₇ nicht, wie bisher angenommen, cis-(IIb) sondern trans-Konfiguration (II) besitzt. Die Konfiguration der cis-Verbindung IIb wird dem Winkauschen Protachysterin zugeschrieben; sie bildet ein weiteres, bisher nicht genauer bekanntes Zwischenstück in der Reihe der Bestrahlungsprodukte des Ergosterins.

Als Tachysterin-Modell wurden die cis-trans-Isomeren III und IV aufgebaut, die bei 250 (cis) bzw. 278 m μ (trans) absorbieren ($R = H$). Das Methyl-Derivat von IV, ($R = CH_3$), absorbiert bei 284 m μ , also 6 m μ kurzwelliger als das „homologe“ iso-Tachysterin (IIa, 290 m μ). Hieraus und an Hand weiterer Vergleichspaare errechnet sich der bathochromic Einfluß der Substitution



durch den Fünfring zu 6 m μ . Werden diese 6 m μ den Absorptionswerten von III und IV ($R = H$) hinzugerechnet, so kommt man rein rechnerisch für ein cis-Tachysterin (IIb) zu einer Absorption bei 256 m μ und für ein trans-Tachysterin bei 284 m μ . Der für Tachysterin gemessene Wert von 281 m μ stimmt gut mit dem für die trans-Verbindung (II) errechneten überein.

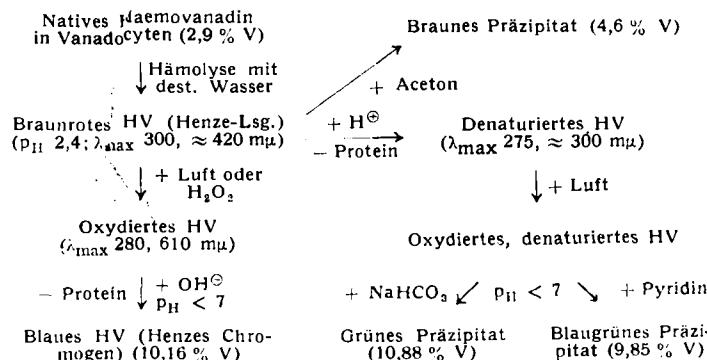
—K. [VB 590]

GdCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 24. Juni 1954

H.-J. BIELIG, Heidelberg/Freiburg/Br.: *Über einen Vanadin enthaltenden Blutfarbstoff¹⁾.*

Haemovanadin (HV), der in der Seescheide *Phallusia mammata* Cuvier vorkommende, Vanadin enthaltende Blutfarbstoff läßt sich in folgenden Formen erhalten²⁾:



In den Vanadocyten und in der Henzelösung ist das Vanadium nach Bestimmung des aus Triphenyl-tetrazoliumchlorid bei p_H 8,5 gebildeten Formazans 3wertig, im blaugrünen Präzipitat 4wertig³⁾. Magnetische Messungen am braunen Präzipitat³⁾ ergeben 2,52 Bohrsche Magnetonen (VIII ber. 2,83 BM), am grünen Präzipitat²⁾ 1,68 Bohrsche Magnetonen (VIV ber. 1,73 BM).

Entsprechend dem aus Salicylaldehyd-äthylendiimin und Sulfatovanadin(III)-säure erhaltenen Modellkomplex Disulfato-salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadin(III)-säure⁴⁾ kommen im natürlichen Haemovanadin ebenfalls 2 komplex gebundene Sulfato-Gruppen auf 1 Atom 3wertiges Vanadium. Der dissoziierbare Wasserstoff ist wahrscheinlich ganz oder teilweise salzartig durch $R-NH_3^+$ -Gruppen ersetzt, die von Protein herrühren. Das in den Hämolyse-lysaten enthaltene braunrote Haemovanadin ist ein Chromoproteid, dessen Molgewicht nach anaeroben Diffusionsmessungen 24400 ± 1900 beträgt, und das je Moleköl etwa 24 Atome Vanadium aufweist⁵⁾. Die Dissoziation des braunroten Komplexes unter Freilegung von SO_4^{2-} -Ionen spricht für einen Normalkomplex. Die Proteinbindung wird durch Säuren und Alkalien gelöst. Die mit gesättigter, wäßriger Trichloressigsäure gefällte, Vanadin-freie Proteinkomponente enthält (Papierelektrophorese, Papierchromatographie) etwa 3 Teile neutrale Aminosäuren (Glycin, Alanin, Valin oder Isoleucin, Serin, Threonin, Phenylalanin, Tyrosin, Prolin und Oxyprolin), 1 Teil basische Aminosäuren (Arginin, Histidin, Lysin) und 1 Teil saure Aminosäuren (Glutaminsäure, Asparaginsäure)²⁾. Ferner wurden 4,7 % Tryptophan gefunden⁶⁾. Durch Säuren ($p_H \approx 2$) wird die komplexe Bindung des Vanadiums gelöst und dieses dialysabel.

Bei der acroben Neutralisation von so denaturiertem Haemovanadin tritt erneute Komplexbildung unter Fällung des grünen bzw. blaugrünen Präzipitates ein. Das grüne Präzipitat hat nahezu dieselbe elementare Zusammensetzung wie blaues Hämovanadin. Das blaugrüne Präzipitat weist zusätzlich eine Moleköl Pyridin je 2 Atome Vanadium koordinativ gebunden auf. Beide Präzipitate sind Schwefel-frei. Im grünen VIV-Komplex kommen auf 1 Atom V 2 Atome N und 11 Atome O, von denen 1 Sauerstoffatom nach UR-spektroskopischen Befunden in der Vanadyl-Gruppierung vorliegt ($\lambda = V-O$ -Bande bei $10,5 \mu$)⁷⁾, wie sie auch im grünen Oxo-salicylaldehyd-äthylendiimin (IV) gefunden wird.

Mit 8-Oxychinolin in methanolischer Lösung läßt sich das 3wertige Vanadium aus dem braunen Präzipitat in das äußerst stabile Tri-(8-oxychinolin)-vanadin (III)⁷⁾ überführen⁸⁾. Entsprechend geht das 4wertige Vanadium aus dem grünen Präzipitat mit 8-Oxychinolin primär in das olivgrüne Oxo-di-(8-oxychinolin)-vanadin (IV) über, das sich rasch zur roten Form des Hydroxo-oxo-di-(8-oxychinolin)-vanadin (V) autoxydiert⁸⁾. Die rote Form, welche sich zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanadiums eignet (Grenzkonz. 0,2 γ V je 1 ml $CHCl_3$)²⁾ entsteht auch unter der katalytischen Wirkung von alkoholischem

¹⁾ Gleichfalls vorgetragen vor den Chemischen Gesellschaften zu Heidelberg am 15. Juni und Marburg am 9. Juli.

²⁾ H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano u. L. Wirth, Pubbl. Staz. zool. Napoli 25, 26 [1954].

³⁾ E. Bayer, H.-J. Bielig u. K. H. Haussler, unveröffentl.

⁴⁾ Diese Ztschr. 64, 624 [1952]. — H.-J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 580, 135 [1953].

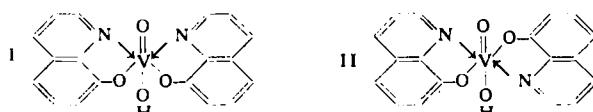
⁵⁾ H.-J. Bielig u. E. Bayer, Experientia, 10, 300 [1954].

⁶⁾ L. Califano u. P. Caselli, Pubbl. Staz. zool. Napoli 21, 255 [1948].

⁷⁾ H.-J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 581, 96 [1953].

⁸⁾ E. Bayer, Dissert. Freiburg/Br. [1954].

Hydroxyl aus der violetten Form des Hydroxo-oxo-di-(8-oxy-chinolino)-vanadin(V). Dieses bildet sich aus 8-Oxychinolin und



Natriumvanadat bei pH 4,2 über die Stufe eines mono-Natrium-dichinolyl-ortho-vanadates⁷). Der violette und der rote Durchdringungskomplex stehen zueinander im Verhältnis einer trans-syn Form (I) zur trans-anti-anti Form (II).

-B. [VB 593]

Technical Section Canadian Pulp and Paper Association

Montreal, 27. bis 29. Januar 1954

In den Vorträgen wurden neben der Grundlagenforschung im wesentlichen Probleme des Holzaufschlusses, der Zellstoffbleiche, der Papierherstellung und der damit zusammenhängenden technischen Prozesse behandelt. Einige spezielle Vorträge betrafen die Kocherkorrosionen beim alkalischen Aufschluß, die Sulfitablaugen-Eindampfung und -Verbrennung, sowie verschiedene Test- und Kontrollmethoden. Der größte Teil der Vorträge wird ungekürzt 1954 im „Pulp and Paper Magazine of Canada“ veröffentlicht werden.

W. H. RAPSON, Toronto: Kontinuierliche Herstellung von Chlordioxyd.

Es werden weitere Verbesserungen der durch U.S.-Patente 2598087, 2481240, 2481241 geschützten Verfahren (Canadian International Paper Co) mitgeteilt. Der bei der Chlordioxyd-Abspaltung aus Chlorat mit Schwefeldioxyd gebildeten Schwefelsäure kommt für den Reaktionsablauf besondere Bedeutung zu. Im Gegensatz zu anderen bekannten Verfahren erübrigts sich ein Schwefelsäure-Zusatz.

C. B. PURVES, Montreal: Einwirkung von Chlordioxyd auf Lignin und Modellsubstanzen.

In Analogie zu den technischen Bleichvorgängen wird die Einwirkung von Natriumchlorit sowie Chlordioxyd auf Methoxyhydrochinon, Vanillin, Acetylvanillin, Veratrumaldehyd, mehrwertige Phenole und Perjodatlignin in verschiedenen pH -Bereichen näher untersucht. Bei niederen pH -Werten und gewöhnlicher Temperatur wird Methoxyhydrochinon sowohl vom Chlorit als auch vom Chlordioxyd zum gelben Chinon oxydiert. Bei steigendem pH ergeben sich jedoch erhebliche Unterschiede in der Oxydation mit Chlorit bzw. Chlordioxyd. Im ersten Falle bildet sich 4,4'-Dimethoxydichinon. Bei Vanillin ist bei pH 6 die Oxydation durch Chlorit gering, die durch Chlordioxyd beträchtlich. Das Oxydationsprodukt war im pH -Bereich von 4 bis 5 in beiden Fällen ein Dioxyvanillin. Bei pH 3 und darunter gab Vanillin eine phenolische Substanz, bei der die Aldehyd-Gruppe in eine Carboxyl-Gruppe umgewandelt war. Veratrumaldehyd wird bei pH 2,5 und gewöhnlicher Temperatur von Chlordioxyd nur wenig angegriffen, bei pH 1 wird pro Mol 1 Mol verbraucht. Es bildet sich Veratrumsäure. Der acetylierte Aldehyd gibt die acetylierte Säure. Bei pH 1 zeigt sich rasche Bildung von 6-Chlor- und 5,6-Dichlor-vanillinsäure. Mehrwertige Phenole werden in niederen pH -Bereichen sowohl vom Chlorit als auch vom Chlordioxyd angegriffen, in höheren im wesentlichen nur vom Chlordioxyd. N. Levitt und N. Thompson haben die Einwirkung von Chlorit und Chlordioxyd auf Fichten-Perjodatlignin untersucht. Chlordioxyd oxydiert rascher und unter wesentlich geringerem Verbrauch zu einer Lösung des Lignins. Das Lignin zeigt mehr das Verhalten eines Phenolathers als das eines freien Phenols. Es scheint, daß auch in der Chlorit-Oxydation das wirksame Agens Chlordioxyd ist. Die Chlordioxyd-Oxydation des Lignins zeigte sich als pH -unabhängig. Durch fraktioniertes Lösen wurden die Fraktionen A, B und C des Oxylignins erhalten. Fraktion A enthält zusätzliche phenolische Hydroxyl-Gruppen, die in den stärker oxydierten Fraktionen B und C zerstört erscheinen und zwar unter Ausbildung stark saurer Carboxyl-Gruppen. Der Methoxyl-Gehalt in Fraktion B ist vermindert, in Fraktion C fast gänzlich eliminiert. Die Fraktionen B und C zeigten sich gegenüber Alkali unbeständig und gaben stark gefärbte Lösungen. Die UV-Spektren zeigen bei den Oxyligninen ein Verschwinden der für normales Lignin charakteristischen Absorption im Bereich von 280 μm . Dieser Befund ist praktisch wichtig, denn er zeigt, daß die Bestimmung des Restlignins durch UV-Absorption bei mit Chlorit oder Chlordioxyd gebleichten Zellstoffen ungeeignet ist.

R. M. DORLAND, R. A. LEASK und J. W. MCKINNEY, Sault Ste. Marie: Neutraler Sulfitaufschluß von Harthölzern.

Der „Semichemical“-Aufschluß von Aspenholz und Hartholzmischungen (Hackspäne) mit neutralem Natriumsulfit wurde näher untersucht. Beim Aspenholz fallen die Ausbeuten mit zunehmender Kochdauer, werden aber durch steigende Chemikalienkonzentrationen nicht wesentlich beeinflußt. Die Permanganatzahlen nehmen mit zunehmender Aufschlußzeit und Chemikalienkonzentration ab. Die Berstzahl zeigt ein Maximum bei einer Natriumsulfit-Konzentration von 20 % bezogen auf Holz, während die Reißfestigkeit gleichzeitig ein Minimum zeigt. Hartholzmischungen ergaben ähnliche Resultate, etwas höhere Ausbeuten und Permanganatzahlen bei geringerem Weißgrad.

F. G. HURTBISE, Hawkesbury: Chlordioxyaufschluß von Jack Pine- und Black Spruce-Hackspänen.

Der Verlauf des Aufschlusses ist im wesentlichen vom Eindringen des Chlordioxides in die Hackspäne abhängig. Dünne Black Spruce-Hackspäne ergaben in einem Arbeitsgang in hohen Ausbeuten weiße Zellstoffe, die praktisch frei von Lignin und Harz waren. Der Pentosat-Gehalt solcher Zellstoffe liegt bei etwa 10 %. Der hohe Chlordioxyd-Verbrauch von etwa 50 % bezogen auf Holz ermöglicht zur Zeit keine wirtschaftliche Anwendung.

G. GAVELIN, Quebec City: Der Einfluß von Gasblasen auf die Eigenschaften von Fasersuspensionen.

Der Einfluß von Luft im Stoff auf Blattbildung und Papierqualität unter technischen Bedingungen mit und ohne Stoffentlüftung ist bereits von R. D. Duncan und Mitarbeitern untersucht worden. Dieser Vortrag beschäftigt sich mit dem Einfluß auf die Entwässerung auf den Sieben und Saugpressen. Die im Stoff als dreiphasiges System enthaltenen Gasblasen gehören zwei Gruppen an und zwar verhältnismäßig großen und leicht entweichenden Blasen mit gerissener Luft einerseits und kleinen an den Fasern fest haftenden kleinen Gasbläschen andererseits, die aus ihren Lösungen in den Stoffsuspensionen entwickelt werden und die als Restgas bezeichnet werden. Die Entwicklung der Restgasbläschen hat ihre Ursache in auftretenden Übersättigungen und wird beeinflußt durch Oberflächenspannung und vorhandene hydrophobe Partikel. Je stärker wasserabweisend die Faseroberflächen sind, umso geringer ist der zur Blasenbildung nötige Druckunterschied zwischen gelöster und gasförmiger Phase. Feine Blasen bilden sich, wenn übersättigte Gaslösungen mit den Fasern in Berührung kommen, z. B. beim Verdünnen von Fasersuspensionen. Es trifft dies besonders für mit Harz und Aluminiumsulfat geleimten Stoff zu, dessen wasserabstoßende Eigenschaften stark erhöht sind. Die feinen Bläschen des Restgases in Fasersuspensionen mit niedarem pH enthalten erhebliche Mengen CO_2 . Unter den gelösten Gasen erreicht CO_2 den höchsten Grad an Übersättigung und leitet daher die Blasenbildung ein. Die feinen Bläschen des Restgases beeinflussen das Verhalten der Fasersuspensionen in mehrfacher Hinsicht: 1.) Sie beeinflussen das spez. Gewicht der Fasern und damit die Sedimentation derselben. 0,1 % Restgas in technischen Stoffsuspensionen entspricht volumenmäßig etwa 25 % des Faservolumens. 2.) In den Faserflocken berühren einzelne Bläschen zwei und mehrere Einzelfasern, die auf diese Weise zusammengehalten werden, wobei die auftretenden Kräfte der Oberflächenspannung entsprechen. 3.) Bei der Blattbildung erschweren die in den Kapillaren zwischen den Einzelfasern fest sitzenden Gasbläschen die Entwässerung und bedingen Ungleichmäßigkeiten, die besonders bei Druckpapieren unerwünscht sind. Die Versuche wurden mit dem Entwässerungsprüfgerät von Ivarson bzw. mit einem eigens für technische Stoffsuspensionen entwickelten Gerät ausgeführt.

A. A. ROBERTSON und S. G. MASON, Montreal: Über Flockung in fließenden ZellstoffSuspensionen.

Es wurde die Flockung in fließenden ZellstoffSuspensionen von 0,1 bis 0,7 % Fasergehalt in einem Glasrohr (Durchmesser 22 mm, Länge 1828,8 mm) bei Fließgeschwindigkeiten bis zu 3,5 m/sec untersucht. Die Intensitätsschwankungen eines quer zur Fließrichtung durch die Fasersuspension fallenden Lichtstrahles wurden in einem speziellen Gerät bestimmt. Aus den Messungen wurden zwei Parameter abgeleitet, und zwar für die Änderung der Lichtintensität als Maß der Teilchengröße und für die Anzahl der Intensitätsschwankungen (Abweichungen vom Mittelwert) als Maß für die Flockenzahl. Mit steigender Geschwindigkeit ergeben sich zwei Übergangsgebiete, wovon das untere jenes Grenzgebiet darstellt, in dem über den ganzen Strömungsquerschnitt mit Ausnahme einer sehr kleinen Randzone annähernd gleiche Fließgeschwindigkeit herrscht, während im oberen bereits im ganzen Strömungsquerschnitt ein Geschwindigkeitsgradient auftritt. Im Zwischengebiet herrscht „gemischte“ Strömung. Bei steigenden