

20 g bzw. 50 g auf 100 kg Weizen zur restlosen Abtötung, während Pybuthrin-Puder in der Dosierung von 100 g/100 kg die Käfer nur zu 80 % abtötete. Mit 100 g/100 kg beider γ -HCH-Einstreumittel war das Getreide noch 1 Jahr ganz, mit dem Pybuthrin-Staub nur etwa 4 Wochen teilweise vor zuwandernden Kornkäfern geschützt. Eier und Larven konnten durch γ -HCH je nach Alter zu 70 bis 100 %, durch Pybuthrin-Staub gar nicht abgetötet werden. Demnach eignen sich Pybuthrin-Präparate nur dazu, die Gradation eines Kornkäferbefalls, z. B. während eines Überseetransports, zu verzögern. Die Versuche erwiesen, daß man wahrscheinlich die bisherigen γ -HCH-Dosierungen von 4,8 bis 10 g/100 kg Getreide auf einen Bruchteil vermindern kann, so daß kaum noch gesundheitliche Bedenken bestehen.

W. FREY, Kitzberg: *Amerikanische Mittel und Methoden im Vorratsschutz.*

In den USA stehen bei der Getreidebehandlung gegen Vorratsschädlinge die hygienischen Belange im Vordergrund. Zugelassen als Einstreumittel zur Befallsverhinderung sind nur Pybuthrin-Präparate. Versuche, das Pyrethrum durch Ester einer Chrysanthemumsäure zu ersetzen, scheinen erfolgversprechend. Applikation entweder als Aerosolbelag auf den Körnern mit Hilfe des Durchlüftungssystems oder bei Spritzmitteln als Kollodialfilm. In Silos wird ein Gemisch von Äthylendichlorid + CCl_4 (3:1) eingegossen. Eine nur 95proz. Abtötung der Käfer (Brut noch weniger) wird in Kauf genommen. Bei Neubefall ist erneute Behandlung notwendig. Mit CCl_4 und Äthylendibromid ist die Abtötung der Stadien in den Körnern günstiger. Zunehmend werden Zirkulationssysteme für Methylbromid-Behandlung gebaut. Aussichtsreich erscheint Behandlung mit γ -Strahlen. Gegen andere Vorratsschädlinge (u. a. Fliegen) kommt zunehmend das Dimethyl-dithiophosphorsäure-Derivat Malathion in Gebrauch. [VB 633]

GDCh-Ortsverband Gießen

9. November 1954

TH. WIELAND, Frankfurt/M.: *Über Zonenelektrophorese.*

Nach einer kurzen theoretischen Behandlung des Prinzips der elektro-(iono-)phoretischen Trennwirkung mit und ohne Träger wurde auf die historische Entwicklung der Zonenelektrophorese eingegangen und die Trennung von Metall-Ionen in Agar (Kendall u. Mitarb., 1923), von Albumin/Globulin auf Glaswolle (Coolidge, 1939), von Farbstoffen auf Aluminiumoxyd (Strain, 1939), von Aminosäuren und Peptiden in Kieselgel (Consden, Gordon, Martin, 1946) und von Aminosäuren und Peptiden auf Filterpapier (Wieland, Fischer, 1948) erwähnt. Als universell anwendbar hat sich seither das Filtrierpapier erwiesen; die einfache Apparatur ist in der Folgezeit variiert und verbessert worden und zwar durch Verwendung von Kontaktkühlung, Arbeiten auf weitgehend getrockneten Streifen und mit flüchtigen Puffern. So ist auch eine Anwendung von höheren Spannungen möglich geworden (H. Michl). Vortr. beschrieb eine neue Apparatur (mit G. Pfeleiderer), die es gestattet, auf einer gekühlten Glasplatte von 50×50 cm viele Analysenproben nebeneinander, größere Substanzmengen als Banden mikropreparativ (ca. 20 mg), oder als runde Flecken aufgebrachte Gemische zweidimensional auf Papier zu trennen. Dieselbe Vorrichtung gestattet auch die Auflage einer dickeren, kühlbaren Schicht von Stärke, Kieselgel, Cellulose oder Glaspulver und somit die Bearbeitung von Quantitäten bis zu mehreren cg.

Anschließend wurde die allgemeine Anwendbarkeit der Zonenelektrophorese (Pherographie) an konkreten Beispielen aufgezeigt: zweidimensionale Trennung der Aminosäuren, Isolierung einer bisher nicht bekannten Aminosäure als Baustein des Phalloidins (mit W. Schön), Trennung zahlreicher Peptide des Hypophysenvorderlappens, routinemäßige Analyse der Serumproteine verschiedener Tierarten, präparative Eiweißtrennung in der Stärkesäule und in Stärke auf der gekühlten Glasplatte, Trennung von Sacchariden in Boratpuffer, Trennung von Nucleotiden, auch winziger Mengen, auf einer Kunstseidefaser (Edström), Trennung radioaktiver Zuckerphosphate, Phenol-Sulfonsäuren, Oxy-carbonsäuren, Malein-Fumarsäure und verschiedener Amine. Auf dem Alkaloid-Gebiet kann in stark alkalischen Puffern zwischen quartären und anderen Basen leicht unterschieden werden, da hierbei nur die ersteren als Kationen wandern. Schließlich wurden auch einige Beispiele aus der anorganischen Analytik gebracht, wie die komplette Auftrennung der Metalle der Cu-Gruppe (Strain), von Mono-, Di- und Triphosphat (Klement) und einiger O-haltiger Säuren der Halogene wie Chlorit, Chlorat, Hypochlorit (Dose). Infolge der relativ großen Beweglichkeiten der meisten anorganischen Ionen läßt sich durch Pherographie eine einfache Entsalzung organischer Naturstoffe bewirken. [VB 631]

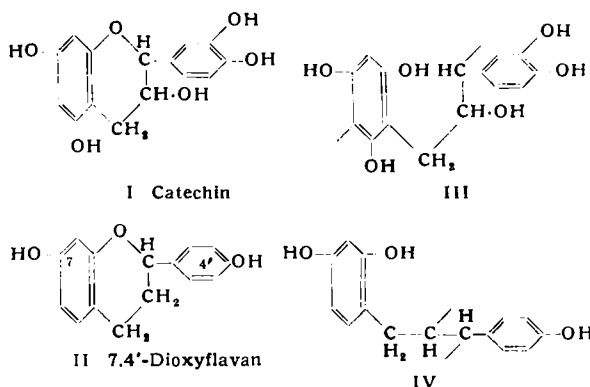
Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 9. November 1954

K. FREUDENBERG, Heidelberg: *Polykondensationsprinzip der Catechingerbstoffe und des Lignins.*

Vortr. ging aus von seinen Arbeiten über Polysaccharide. An der Cellulose konnte ab 1921¹⁾ kinetisch und präparativ die seither allgemein übernommene einheitliche Bindung von Kettenglied zu Kettenglied bewiesen werden. Das Amylopectin der Stärke, dessen verzweigter Bau von Waldschmidt-Leitz ausgesprochen und von Staudinger als Kettenverzweigung erkannt war, besitzt einheitliche Maltose-Bindungen und zusätzlich in den Verzweigungsstellen eingestreute, als 1—6-Verknüpfungen erkannte²⁾ Isomaltose-Bindungen. Aus der Aufklärung der Cyclohexane (Schardinger-Dextrine)³⁾ und aus der Beziehung der Jod-Verbindung des Cyclohexaglucons zum Jod-Addukt der Stärke ergab sich, daß Teile der Stärkekettenglieder, insbes. der Amylose, zu Röhren gewunden sind, in deren Hohlraum sich Jod einlagern kann⁴⁾. Außer diesen hydrolysierbaren hochmolekularen Naturstoffen wurden die irreversibel kondensierten bearbeitet.

Zu dieser Gruppe polymerer Naturstoffe gehören die Catechingerbstoffe. Catechin (I) erleidet durch verd. Säuren eine irreversible Kondensation bei gleichbleibender Zusammensetzung. Die ersten Glieder dieser Polykondensation sind lösliche Gerbstoffe, die späteren zählen zu den unlöslichen Gerbstoffen. Der Konstitutionsermittlung des Catechins⁵⁾ folgte die Synthese hydroxylarmer Catechine^{6, 6)}. Es wurde festgestellt, daß für das Zustandekommen der Catechin-Eigenschaften die Hydroxyle 7 und 4' Voraussetzung sind (II). Hieraus ergeben sich für die Polymerisation oder Polykondensation zwei Möglichkeiten. Die dem



Hydroxyl 7 benachbarten CH-Gruppen sind höchst kondensationsfreudig und können mit der Benzyläther-Gruppe des als bifunktionelle Molekel anzusehenden Catechins reagieren. In III ist eines der möglichen Kettenglieder eines Catechingerbstoffs dargestellt. IV zeigt die andere Möglichkeit, die eines linear polymerisierenden Cinnamylbenzols.

Das Kondensationsprinzip des Coniferen-Lignins ist wiederum um eine Stufe komplizierter. Coniferylalkohol V wird am Phenolhydroxyl dehydriert. Das zunächst entstandene Radikal stabilisiert sich über mehrere mesomere und isomere radikalartige Formen zunächst im wesentlichen zu drei dimeren Zwischenstufen der Kondensation, die als sek. Bausteine bezeichnet werden: der Dehydro-diconiferylalkohol VI, das *dl*-Pinoresinol VII und der Guajacylglycerin-coniferyläther VIII, der neuerdings durch ein kristallines Derivat gekennzeichnet ist, das auch synthetisch gewonnen wurde. Er scheint das Hauptprodukt zu sein, das am schnellsten weiterkondensiert wird. Zu diesen sekundären Bausteinen kommt in ganz geringer Menge der Coniferylaldehyd IX. Diese sek. Bausteine VI—IX sind ihrerseits Phenole, die untereinander und mit weiterem hinzutretendem Coniferylalkohol durch erneute Dehydrierung wahllos und in verschiedener Menge zusammengeschweißt werden und hierdurch Lignin ergeben. Coniferylalkohol kann nach Art der Substanz VIII an jedes Phenol unter Bildung von Ätherbrücken fortlaufend angebaut werden. Zu dieser Phenolase-Reaktion tritt bei dem ungesättigten, instabilen Baustein VIII vielleicht eine Polymerisationsreaktion hinzu, die möglicherweise durch die zunächst entstehenden Radikale ausgelöst wird. Aus alledem entsteht das Lignin. Die sek. Bausteine VI, VII und VIII enthalten diejenigen Gruppen (Guajacyl-carbinol, seinen aliphatischen und aromatischen Äther), die Voraussetzung für die Bisulfit-Reaktion sind. Der Baustein des Coniferen-Lignins ist also der um ein bis zwei Wasserstoffatome

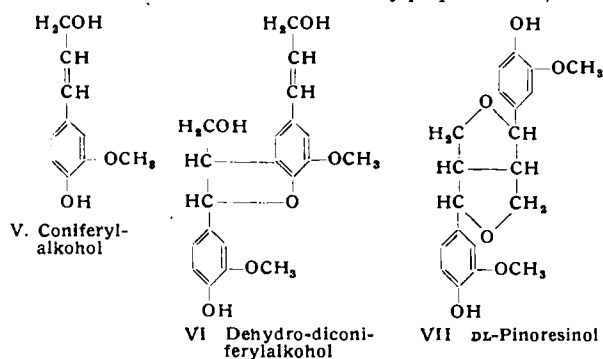
¹⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 54, 767 [1921].

²⁾ Ebenda 73, 609 [1940]. ³⁾ Ebenda 71, 1596 [1938].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 444, 135 [1925].

⁵⁾ Ebenda, 570, 193 [1934]. ⁶⁾ Ebenda, 590, 140 [1954].

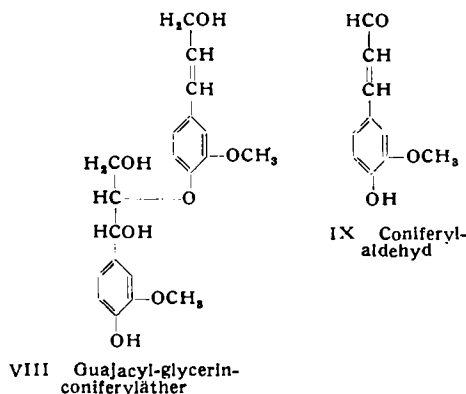
ärmere Coniferylalkohol. Er bildet zunächst dimere Zwischenprodukte von sehr verschiedener Struktur, die ihrerseits durch weitere Dehydrierung kondensiert und auch polymerisiert werden. Das Ergebnis ist, von dem einen Grundbaustein ausgehend, eine unübersehbare Mannigfaltigkeit der zu Lignin irreversibel kondensierten einzelnen Bausteine der Phenylpropan-Reihe⁷⁾.



Ein Gemisch der sekundären Bausteine würde pro Phenylpropan-Einheit etwa 0,6 Phenolhydroxyl enthalten. Bei der weiteren Dehydrierung wird erneut in wechselndem Umfange Phenolhydroxyl in Äther verwandelt. Hierdurch entstehen Lignin-Fractionen von geringerem Phenolgruppen-Gehalt als 0,6. Mit Bisulfit reagiert zuerst VIII und VII während VI erst bei verlängerter Kochung aufgespalten wird. Hierdurch erklärt sich,

⁷⁾ Ausführl. hierüber: Naturwiss. 41, Dezember 1954 u. 42, Febr. 1955; J. Polymer Sci. 1955, im Druck; K. Freudenberg: Fortschr. d. Chem. org. Naturstoffe, herausgeg. v. Zechmeister, XI, 43 [1954].

daß in der Ligninsulfosäure kein oder nur ein geringer Zuwachs an Phenolhydroxyl gefunden wird^{8,9)} und daß Fractionen mit Phenolhydroxyl-Gehalten von nahezu 0,5 pro Phenylpropan^{10, 11)} bis herunter zu 0,1 vorkommen¹²⁾.



Damit sind die wesentlichen Erscheinungen der Lignin-Chemie widerspruchsfrei erklärt. [VB 639]

⁸⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellulosechem. 22, 97 [1944].

⁹⁾ H. Erdtman, B. O. Lindgren u. T. Patterson, Acta Chem. Scand. 4, 228 [1950].

¹⁰⁾ Eigene Messungen, unveröffentl.

¹¹⁾ O. Goldschmid, Analytic. Chem. 26, 1421 [1954].

¹²⁾ G. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn. 55, 745 [1952]; 56, 91, 287 [1953]; 57, 745 [1954]; Techn. Assoc. Pulp a. Paper Ind. 32, 160 [1949].

Rundschau

Die Bestimmung von Molybdän und Wolfram auf spektrophotometrischem Wege mit Hilfe von SCN⁻ wird von C. E. Crouthamel und C. E. Johnson kritisch überprüft. Das Verhalten der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mo wird untersucht und dabei gefunden, daß es notwendig ist, das gesamte Mo in Mo(V) zu überführen, wenn genaue Werte erhalten werden sollen. Zur Reduktion verwenden Verf. deshalb eine Lösung von Cu(I)-chlorid, die sie durch Zugeben eines Unterschusses von SnCl₂-Lösung zu einer Lösung von CuCl₂ in konz. HCl bereiten. In stärker als 4 m salzsäuren Lösungen reduziert Cu(I) das Mo(VI) rasch und vollständig zu Mo(V), ohne daß niedrigere Wertigkeitsstufen entstehen. Nach der Reduktion wird die Lösung mit Wasser und 15 ml 1 m Ammoniumrhodanid-Lösung in Aceton versetzt und mit Wasser auf fast 25 ml verdünnt. Nach Zusatz von 5 Tropfen 10 Gew. proz. SnCl₂-Lösung füllt man auf 25 ml auf. Die Säurekonzentration dieser Lösung soll jetzt zwischen 0,3 und 1,0 m liegen. Absorptionsmaximum bei 460 mμ. Unter bestimmten Bedingungen kann sich ein rot gefärbter Mo(V)-SCN-Komplex bilden mit einem Absorptionsmaximum bei 512 mμ, der sich aber bald in den gelbbraunen Komplex umlagert. W wird durch Cu(I)-chlorid nicht reduziert. Ebenso wie beim Mo wird auch das Verhalten der verschiedenen Wertigkeitsstufen des W untersucht. Auch hier reagiert W(V). Zur Reduktion wird SnCl₂ verwendet, das nicht weiter als bis zum W(V) reduziert. Die Reduktion muß in wenigstens 10 m HCl durchgeführt werden, wenn das Auftreten von W-Blau sicher ausgeschlossen werden soll. Das Auftreten von W-Blau würde zu niedrige Werte für W zur Folge haben. (Analytic. Chem. 26, 1284—1291 [1954]). —Bd. (Rd 315)

Eine automatische spektrophotometrische Titration zur Bestimmung von Thorium mit Kupfer als Indikator beschreiben H. V. Malmstadt und C. Göhrbrandt. Das Verfahren beruht darauf, daß Äthylendiamin-Tetraacetat (Versenat) mit Thorium-Ionen einen stabileren Komplex als mit Kupfer-Ionen bildet. Infolgedessen wird bei Zugabe von Na-Versenat zur Thorium-Lösung, die etwas Kupfer enthält, zunächst alles Thorium komplex gebunden, und erst wenn dieses aufgebraucht ist, bildet sich der Kupferversenat-Komplex, der Licht der Wellenlänge 290 bis 320 mμ sehr viel stärker absorbiert als die übrigen Bestandteile der Lösung. Ein selbstschreibendes Spektralphotometer, das die Lichtabsorption bei beliebiger Wellenlänge in Abhängigkeit der zugegebenen Reagensmenge registriert, verzeichnet einen scharfen Knick, sobald zur Thorium-Lösung eine äquivalente Menge Versenat-Lösung zugegeben worden ist. 1 mg Thorium läßt sich nach dieser Methode noch mit einer Genauigkeit von 0,2 % bestimmen. Einige Schwermetalle (z. B. Pb, Ni, Bi, Fe, Sn) stören die Analyse. Die störenden Ionen können jedoch durch einmalige Extraktion der

Lösung mit Mesityloxyd, das nur Th, Zr, und U aufnimmt, abgetrennt werden. Die Versenat-Titration wird dadurch zu einer für Thorium spezifischen Analysenmethode. (Analytic. Chemistry 26, 442 [1954]). —St. (Rd 350)

Die Theorie des elektrolytischen Poliervorganges wird von E. Knuth-Winterfeldt auf Grund von Untersuchungen über den Einfluß der Wärmeentwicklung beim Poliervorgang erweitert. Beim Polieren bildet sich auf der Metalloberfläche ein dünner fester Film mit hohem Ohmschem Widerstand. Für den Fall, daß die Temperatur an der Metalloberfläche größer ist als im Film (Fall I) werden die Reaktionsprodukte schnell von der Oberfläche wegdiffundieren, falls dagegen ein Temperaturgefälle vom Film zur Metalloberfläche besteht (Fall II), wird die Wegdiffusion der Reaktionsprodukte von der Metalloberfläche geringer sein und die Sättigung unmittelbar an der Oberfläche beschleunigt erfolgen. Der Angriff ist also im Fall I stärker. Bei einer unebenen Metalloberfläche wird sich die Deckschicht besonders in den Tälern ausbilden. Die Stromdichte wird in den Tälern geringer sein als an den Spitzen, die Wärmeableitung von der Metalloberfläche in das Werkstück hinein in den Tälern besser als an den Spitzen. Es ist also an den Spitzen Fall I, in den Tälern Fall II ausgebildet. Diese Bedingungen beschleunigen den Profilanriff. Wegen der hohen Zähigkeit des Deckfilms werden bedeutende Temperaturunterschiede, selbst im mikroskopischen Abstand bestehen können. Ein solcher „Wärmetascheneffekt“ wird die schnelle Ausgleichung kleiner Unebenheiten bewirken. Da die Reaktionswärme bei der Metallauflösung von der Stromdichte in der ersten Potenz, die Ohmsche Wärmeentwicklung von dieser aber in der zweiten Potenz abhängt, werden sich die geschilderten Verhältnisse besonders ausgeprägt bei hohen Stromdichten ausbilden, was die Tatsache erklärt, daß beim Anlegen von Überspannung stärker glänzende Oberflächen erhalten werden. Der Verlauf der Stromdichte-Spannungs-Kurve beim elektrolytischen Polieren von Kupfer in Phosphorsäure wird unter Zusammenfassung verschiedener Theorien gedeutet. (Arch. Eisenhüttenwes. 25, 393—395 [1954]). —Bd. (Rd 313)

Die Analyse eines neuen Minerals Boggildit teilt A. H. Nielsen mit. Das neue Mineral wurde in einer Kryolith-Grube in Ivigtut (Grönland) aufgefunden. Es ist nur spurenweise mit Quarz, Ivigtit und wahrscheinlich Sphalerit verunreinigt. Die Zusammensetzung ergab sich auf Grund der chemischen Analyse zu Na₂Sr₂Al₂(PO₄)₂F₂, wobei noch geringe Mengen Fe(0,06 %) Ba, Mg, Ca (0,35, 0,18, 0,20 %) und K (0,15 %) aufgefunden wurden. Cl, Zn und Ce waren mikroanalytisch nicht nachweisbar. (Acta chem. scand. 8, 136 [1954]). —Ma. (Rd 340)