

äthyl-acetylcarbamid) mit dem Phenothiazin-Derivat „Atosil“, ist die Wirkung der beiden Einzelkomponenten potenziert.

Ein Schlaflmittel, das einen tertiären, ungesättigten Alkohol, 1-Bromäthyl-cyclohexanol-1, enthält, ist das „Recopal“ des Desitin-Werk Carl Klinke. Nachteile dieser Klasse von barbitursäure-freien Schlaflmitteln, die in USA schon seit Jahren eingeführt ist, sind noch der schlechte Geruch und Geschmack.

Im „Depovirin“ und „Depofemin“ (Farbwurke Hoechst) sind Testosteron bzw. Östradiol, um eine Depotwirkung zu erzielen, mit Cyclopentylpropionsäure verestert. Die 4-5fache Wirkungsstärke und -dauer von bestimmten Estern des Testosterons ist schon länger bekannt. Die Wirkung der Cyclopentylpropionate soll der der Propionate überlegen sein. Beide Präparate werden als ölige Lösung in der injektionsfertigen Spritze „Manole“ geliefert. [VB 728]

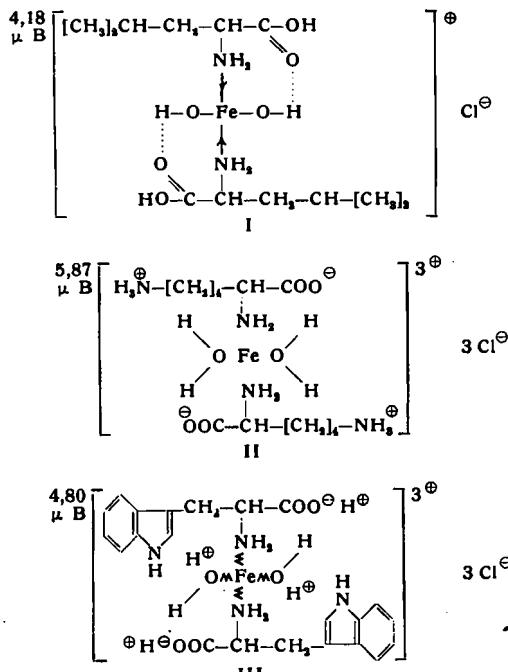
### Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg

am 4. Juli 1955

HANS-JOACHIM BIELIG, Heidelberg-Freiburg i. Br.:  
Bauplan und Stoffwechsel des Ferritins.

Das Eisen(III)-Speicherprotein Ferritin<sup>1, 2</sup>, (16 % des Gesamtkörpereisens), enthält im Mittel 20 % Fe als Goethit FeOOH<sup>3</sup>). Vortr. hat mit Ernst Bayer gefunden, daß das Ferritin als Eisen(III)-Komplex des Apoferritins aufzufassen ist<sup>4</sup>).

Modellversuche: Eisen(III)-salze, z. B. FeCl<sub>3</sub> (1 Mol), bilden mit Aminosäuren, Aminosäureestern und deren N-Dialkyl-Verbindungen (2 Mol) braunrote, wasserlösliche Eisen(III)-komplexe<sup>5</sup>). Es wurden drei Typen erhalten: I, eben gebaut, aus neutralen oder sauren aliphatischen Aminosäuren (z. B. Leucin) in Anwesenheit von Natronlauge; II, ionar oder tetraedrisch angeordnet, aus basischen Aminosäuren (z. B. Lysin); III, magnetisch durch Zwischenwerte zwischen I und II charakterisiert, aus aromatischen Aminosäuren (z. B. Tryptophan). Daß das Eisen nicht an den Carboxyl-Gruppen der Aminosäuren haftet, läßt sich infrarotspektrographisch nachweisen. In niedere Peptide, z.B. Leucylglycin, kann Fe<sup>3+</sup> stufenweise eingelagert werden<sup>6</sup>.



Nach Farbe, magnetischem Moment und anderen Eigenschaften ähnelt Ferritin den Eisen(III)-komplexen neutraler Aminosäuren und Dipeptide. Auch hier hat das Zentralatom 4 Liganden, die die Ecken eines Planquadrates besetzen<sup>7</sup>), wobei sich ein Neutralkomplex (IV) ausbildet. Hiermit stimmt überein, daß das N: Fe-Verhältnis wie bei den Modellkomplexen im Grenzfall = 2 ist. Bei unvollständiger Sättigung des Apoferritins mit Eisen wird der Wert > 2, in Anwesenheit von Eisenhydroxyd (amorphe Präparate) < 2.

<sup>1)</sup> O. Schmiedeberg, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 33, 101 [1894].

<sup>2)</sup> L. V. Laufberger, Bull. Soc. Chim. biol. 19, 1575 [1937].

<sup>3)</sup> R. Kuhn, N. A. Sørensen u. L. Birkof, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 823 [1940].

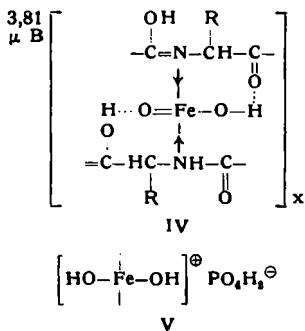
<sup>4)</sup> H.-J. Bielig u. E. Bayer, Naturwissenschaften 42, 125 [1955].

<sup>5)</sup> H.-J. Bielig u. E. Bayer, Chem. Ber. 88, 1158 [1955].

<sup>6)</sup> H.-J. Bielig, diese Ztschr. 67, 527 [1955].

<sup>7)</sup> Vgl. E. Bayer u. K. H. Haussler, Experientia 11, 254 [1955].

Die Inhomogenität von Ferritin-Präparaten in der Ultrazentrifuge<sup>8</sup>) erklärt sich so durch wechselnden Eiseneinbau und unterschiedliche Aggregation. Phosphorsäure (1 Phosphorsäure-Rest je 6-22 FeOOH-Gruppen) ist wahrscheinlich gemäß V gebunden.



Phosphor-freies, kristallisiertes Ferritin wurde partial-synthetisch aus Apoferritin, Eisen(II)-ammoniumsulfat und Luftsauerstoff in Bicarbonat-CO<sub>2</sub>-Puffer vom pH 7,2 erhalten<sup>4</sup>). Diese zellmögliche Synthese bildet das Modell für die primäre Ferritin-Bildung bei der Resorption von Fe<sup>2+</sup>-Ionen in der Darmwand<sup>9</sup>). Andere Metalle lassen sich in Apoferritin nicht einbauen. Der nach der Reaktion mit Eisen zu erwartende spezifische Aufbau der Apoferritin-Molekeln wurde an elektronenoptischen Bildern vom Ferritin<sup>10</sup>) erörtert. Die Remobilisierung des 3wertigen Eisens aus Ferritin ist unter physiologischen Bedingungen insbes. mit Ascorbinsäure und Glutathion möglich. So gebildetes Fe<sup>2+</sup> vermag im Dialysat mit  $\beta_1$ -Serumglobulin bei pH 7,1 und Luftsauerstoff zu Eisen(III)-siderophilin (Transferrin) zusammenzutreten<sup>11</sup>). Es handelt sich um einen Eisenaustrausch zwischen Proteinen in vitro, wie er in vivo angenommen wird<sup>12</sup>). [VB 736]

### Steine- und Erden-Kolloquium

Das Institut für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal veranstaltete in Verbindung mit dem Institut für Gesteinsforschung der T. H. Aachen und dem Beirat der Praxis vom 23.-24. Juni 1955 ein Kolloquium in Clausthal.

#### Aus dem Programm:

K. H. LINTERMANN, Aachen: Über die Auslaugbarkeit von Gläsern.

Die Auslaugbarkeit von Gläsern ist schon 1892 von Weber und Sauer experimentell untersucht worden. Eingehende Untersuchungen über den Laugenangriff verdanken wir Geffken und Berger. Indem sie alle Versuchsbedingungen, wie Zusammensetzung des Glases, Versuchstemperatur und Wirksamkeit der Lauge konstant hielten, benötigten sie eine große Menge Angriffsflüssigkeit für eine kleine Glasfläche. Ihre Ergebnisse zeigten, daß bei einer genügend großen Umdrehungsgeschwindigkeit des Glases die Auslaugung mit der Zeit konform geht.

Die Auslaugbarkeit von Gläsern wurde im Institut für Gesteinsforschung in Aachen an Objektträgern gravimetrisch bestimmt. Unbenutzte Objektträger wurden an einem Platindraht aufgereiht in Natronlauge getaucht. Der Platindraht war an einem Balken einer Analysenwaage befestigt, so daß die Auslaugung durch Gewichtsmessungen laufend bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse zeigen, daß die Auslaugung in den ersten 10 h sehr schnell verläuft, dann aber nur noch unwesentlich ansteigt. Es kann daher angenommen werden, daß die Glasoberfläche sich mit Reaktionsprodukten bedeckt, so daß die Lauge nur eine sehr viel kleinere Angriffsfläche zur Verfügung hat. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wäre die, daß es sich dabei um einen Diffusionsvorgang handelt. Quantitativ betrachtet zeigt die Auslaugbarkeit schlecht reproduzierbare Werte. Das könnte durch die Annahme erklärt werden, daß einige Stellen bevorzugt ausgelauft werden. An Mikroaufnahmen konnten einige bevorzugt ausgelauft Stellen gezeigt werden. In Fortführung der Untersuchungen wurde die Versuchsausrüstung mit einem Rührwerk versehen, das die Lauge in dauernder Bewegung hält und somit die Bildung von etwaigen Grenzschichten verhinderte. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ergab sich die überraschende Tatsache, daß die Auslaugung bei umlaufender Flüssigkeit wesentlich kleiner als bei stehender Lauge war.

<sup>8)</sup> A. Rothen, J. biol. Chemistry 152, 679 [1944].

<sup>9)</sup> S. Granick, Physiol. Rev. 31, 489 [1951].

<sup>10)</sup> J. L. Farrant, Biochim. Biophys. Acta 73, 569 [1954].

<sup>11)</sup> H.-J. Bielig u. E. Bayer, Naturwissenschaften 42, 466 [1955].

<sup>12)</sup> vgl. A. Mazur, S. Baez u. E. Shorr, J. biol. Chemistry 213, 147 [1955].

Werden Tonminerale bzw. Tone in wäßrigen Lösungen von Fluoreszenzfarbstoffen suspendiert, so adsorbieren die Tonteilchen den Farbstoff und färben sich dabei gut und unterschiedlich an. Um eine gute Anfärbung zu erreichen, müssen nach den bisherigen Versuchen Amino-Gruppen in der Moleköl vorhanden sein.

Es wurden Kaolinit, Fireclay-Mineral, Halloysit, Illit und Montmorillonit (Ca- und Na-Bentonit) u. a. mit Acridingelb, Acridinorange, Berberinsulfat, Auramin, Rhodamin B und Thioflavin angefärbt. Eosin und Fluorescein, die keine Amino-Gruppe enthalten, färben nicht. Die Menge des aufgenommenen Farbstoffes nimmt von Kaolinit zu Montmorillonit in der angegebenen Reihenfolge zu und erreicht bei Montmorillonit 60 Gew.-%. Die maximale Farbstoffaufnahme der verschiedenen Tonminerale nimmt in der gleichen Reihenfolge zu wie der *Enst-Wert* (Wasserbindevermögen) und der S-Wert (Summe der austauschfähig gebundenen Kationen).

Beim Montmorillonit werden Farbstoffmoleküle u. a. von Acridingelb, Acridinorange, Berberinsulfat zwischen den Silicatschichten eingelagert. Dabei ändert sich der Schichtabstand  $d(001)$  von etwa 16 Å weder beim Trocknen noch unter Wasser.

Durch verschiedene Farbstoffe, Farbstoffkonzentration und Färbedauer ist es möglich, die Tonminerale auch in Mischungen unterschiedlich anzufärben. Es wird sich heraus vielleicht eine Methode entwickeln lassen, die eine einfache und rasche Identifizierung von Tonmineralien, z. B. in Tonen, ermöglicht.

H. SCHLEGEL, Clausthal: Beitrag zur Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse.

Nach einer Kritik an den gegenwärtigen Verfahren zur Bestimmung der Frostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse, dem Frostversuch nach DIN 105 und der graduellen Wasseraufnahme nach DIN 52104 berichtete der Vortr. über Dehnungs-Schwindungs-Messungen an wassergesättigten Probenkörpern der Abmessung  $40 \times 10 \times 10$  mm im Temperaturbereich von  $+15^{\circ}\text{C}$  bis  $-15^{\circ}\text{C}$ <sup>1)</sup>. Das am Institut für Steine und Erden entwickelte Frostdilatometer besteht aus einem Kühlaggregat und der Meßeinrichtung, die Längenänderungen auf  $1/10 \mu$  genau anzeigt. Für die Untersuchungen wurden Probenkörper aus verschiedenem Ziegelmaterial, deren Frostbeständigkeit bzw. -empfindlichkeit teilweise bekannt war, herangezogen. Die Ergebnisse der Längenausdehnungen wurden graphisch als Temperatur-Schwindungs-Zeit-Diagramm und als Temperatur-Schwindungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt. Auf Grund der unterschiedlichen Dehnungs-Schwindungskurven lassen sich die Ziegel in 4 Gruppen einteilen: I: sehr gut frostbeständig, II: frostbeständig, III: mäßig frostbeständig, IV: nicht frostbeständig.

Gruppe I: Keine Überschneidung der Abkühlungs- und Aufheizungskurve, keine Dehnung durch den Eisdruk erkennbar.

Gruppe II: Überschneidung der Abkühl- und Aufheizungskurve, keine Dehnung durch den Eisdruk erkennbar.

Gruppe III: Überschneidung der Abkühl- und Aufheizkurve, keine Dehnung durch das Eis feststellbar, jedoch größere Schwingung beim Aufheizen.

Gruppe IV: Starke Überschneidung der Abkühl- und Aufheizkurve, große Dehnung und Schwindung.

Eine Tafel, in der die Ziegel nach der gefundenen Frostbeständigkeit eingeteilt sind und in der zum Vergleich die S-Werte angegeben wurden, lässt erkennen, daß keine Proportionalität zwischen S-Wert und der gefundenen Frostbeständigkeit besteht.

H. KOLKMEIER, Clausthal: Porzellanglasurfehler und ihre Ursachen.

Es werden die Gruppe der „Nadelstiche“ und damit zusammenhängende Glasurfehler herausgegriffen. Nadelstiche sind Vertiefungen in der Glasur, die vorwiegend an Flachgeschirr zu beobachten sind. Beobachtungen am Tunnelofen ergaben, daß eine über ein gewisses Maximum hinausgehende Gaszufuhr immer zu Nadelstichen führte. An Tellern, die  $1250^{\circ}\text{C}$  ausgesetzt waren, zeigten sich deutlich kleine Blasen, die beim zweiten Brand bei höherer Temperatur in Nadelstiche übergingen. Es ist also anzunehmen, daß sich in der Masse oder Glasur Gase bilden, die z. T. erst nach dem Schließen der Glasur entweichen und dann zu einer Aufwallung der Glasuroberfläche führen. Um zu klären, welche Gase die Blasen bilden, wurde im Erhitzungsmikroskop die Einwirkung verschiedener Gase auf Porzellanglasuren untersucht.  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2$ -haltige Atmosphären waren ohne schädlichen Einfluß.  $\text{CO}$ -Zufuhr von  $1000^{\circ}\text{C}$  ausgängend bis zu Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Glasur führte zu intensiver

<sup>1)</sup> S. dazu Hans Lehmann: Die Beurteilung der Frostbeständigkeit grobkeramischer Erzeugnisse mit Hilfe dilatometrischer Messungen, Ziegelind. x, 569 (1955).

Blasenbildung, wobei Blase neben Blase entstand, platzte und wieder verschwand. Nach dem Brand zeigten die Probekörper eine große Zahl von Nadelstichen neben eingelagertem elementarem Kohlenstoff. Das  $\text{CO}$  muß also in  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}$  zersetzt worden sein. Wahrscheinlich verbrennt der Kohlenstoff z. T. erst nach dem Dichtbrennen der Glasur. Entstehendes  $\text{CO}_2$  will dann entweichen und ruft die Blasen hervor. Bei allen Versuchen setzte die Blasenbildung erst dann ein, wenn die  $\text{CO}$ -Zufuhr eingestellt war und Luft in den Ofen eindringen konnte. Die Blasenbildung ist verstärkt, wenn Luft durch den Ofen geleitet wird. Der Sauerstoff bzw. die Luft kann also in die im Schmelzfluß befindliche Glasur eindringen und den Kohlenstoff oxydieren. Der Kohlenstoff setzt sich in größeren Mengen erst dann ab, und zwar in der Glasur, wenn die Glasur eine Sinterungs- bzw. Schmelzerscheinung zeigt.

In weiteren Versuchen wurde die Einwirkung von  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  auf das Schmelzverhalten von Porzellanglasuren ermittelt. Besonders das  $\text{CaSO}_4$  kann, ähnlich dem Kohlenstoff, Nadelstiche hervorrufen. Ein Teil dieses Sulfates dissoziert erst nach dem Dichtbrennen der Glasur, so daß das freiwerdende  $\text{SO}_2$  keine Gelegenheit zum Entweichen hat. Bei Laborversuchen ruft bereits ein Zusatz von 0,5%  $\text{CaSO}_4$  Nadelstiche hervor. Die Sulfate des Natriums und Magnesiums dissoziieren bereits bei niedrigeren Temperaturen. Bei einem schnellen Brand sind jedoch ebenfalls Blasenerscheinungen im Erhitzungsmikroskop zu erkennen.

Bei Untersuchungen zur Prüfung des Einflusses von  $\text{SO}_2$  auf Porzellanglasuren zeigte sich, daß die im Erhitzungsmikroskop beobachteten Oberflächenerscheinungen und die nach dem Brand zu erkennenden Glasurfehler sehr ähnlich sind mit den Erscheinungen, die beim Zusatz von  $\text{CaSO}_4$  auftreten.  $\text{SO}_2$  wirkt sich bis  $1200^{\circ}\text{C}$  sehr ungünstig auf das Schmelzverhalten von Glasuren aus.

[VB 722]

## GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 1. Juli 1955

G. FRITZ, Marburg/L.: Radikalreaktionen von Siliciumwasserstoff-Verbindungen.

Es wurden die bei der pyrochemischen Umsetzung zwischen Siliciumwasserstoff-Verbindungen  $(\text{SiH}_2)_x$ , Siloxen,  $\text{SiH}_4$  und Kohlenwasserstoffen  $[\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}, \text{Pantan, Cyclohexan}]$  entstehenden nieder- und höhermolekularen siliciumorganischen Verbindungen behandelt. Diese Reaktionen werden durch den Zerfall der Siliciumwasserstoff-Verbindungen  $(\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H})$  eingeleitet. Die einfachen Alkylsilane wie  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$  beteiligen sich am Ablauf der Reaktionen. Durch photochemische Zersetzung des  $\text{SiH}_4$  (wobei ebenfalls Siliciumwasserstoff-Radikale und H-Atome entstehen) lassen sich mit Äthylen die gleichen Verbindungstypen erhalten wie bei der pyrochemischen Reaktion. Auch  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$  wird in Anwesenheit von Hg-Dampf durch Einstrahlen der Linie  $2537 \text{ \AA}$  unter Bildung nieder- und höhermolekularer siliciumorganischer Verbindungen zersetzt und reagiert dabei mit Äthylen, wobei wiederum siliciumorganische Verbindungen entstehen. Die pyrochemische und photochemische Umsetzung von  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  führt zu den gleichen Verbindungstypen. Der Zerfall des  $\text{SiH}_4$  und die Beteiligung der einfachen Alkylsilane an der Umsetzung bestimmen weitgehend den Ablauf der Reaktion.

Der quantitativen Bestimmung der SiH-Bindung kommt besondere Bedeutung zu. Es wurde beobachtet, daß  $\text{SiH}_4$  von einer wäßrigen  $\text{HgCl}_2$ -Lösung quantitativ absorbiert wird nach



Die jodometrische Titration des entstandenen  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ermöglicht die Bestimmung der SiH-Bindung. Entsprechend ist die Bestimmung im  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$  möglich.

$\text{SiH}_4$  reagiert auf Grund seines Zerfalls in  $\text{SiH}_2$  und H-Atome oberhalb  $400^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{PH}_3$  unter Bildung von Wasserstoff-haltigen Silicium-Phosphor-Verbindungen, unter denen bisher das  $\text{H}_3\text{Si-}\text{PH}_2$  näher untersucht wurde.  $\text{H}_3\text{Si-}\text{PH}_2$  ist eine bei  $12,7^{\circ}\text{C}$  siedende farblose Flüssigkeit, die mit dem Sauerstoff der Luft sofort unter Feuererscheinung reagiert. Im alkalischen Gebiet wird das  $\text{H}_3\text{Si-}\text{PH}_2$  unter Bildung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{Si(OH)}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  und  $\text{PH}_3$  hydrolysiert. Ähnliche Zersetzungsprodukte erhält man mit Säuren, nur daß sich hier an Stelle der Kiesel säure unlösliche Oxyhydride bilden. Mit gasförmigem  $\text{HBr}$  vermag das  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  keine beständige Additionsverbindung zu bilden wie das  $\text{PH}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{PH}_2$ , sondern es ist eine Aufspaltung der Si-P-Bindung zu  $\text{SiH}_3\text{Br}$  und  $\text{PH}_3$  zu beobachten. Das  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$  zersetzt sich oberhalb  $400^{\circ}\text{C}$  unter Bildung höhersiedender Silicium-Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen, in denen auf Grund der Hydrolyseprodukte  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$  das Vorliegen von Si-P-Bindungen erwiesen ist. Daneben bilden sich bei der thermischen Zersetzung geringe Mengen  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_2$ . Die Bildung höhersiedender