

Ergebnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf die Gerbung ganzer Häute übertragen, weil hierbei auch Diffusionsvorgänge der Chromsalze in die Haut eine entscheidende Rolle spielen.

E. HEIDEMANN, Darmstadt: *Das Quellungsverhalten von Kollagen im Äscher*.

Die Quellung von einheitlichen Kollagenstücken aus dem Mittelspalt von Rindshäuten wurde in Lösungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2S , NaCl und CaCl_2 gravimetrisch bestimmt. Es lassen sich zwei Quellungs-effekte unterscheiden: 1. die alkalische Quellung, hervorgerufen durch anionische Aufladung des Kollagens (Kollagenat-Bildung), wobei der Dissoziationsgrad des Kollagenats von der Art und der Konzentration der Gegenionen (Ca bzw. Na) abhängt. 2. die hydrotrope Quellung, die nur durch Calciumchlorid, nicht hingegen durch die anderen Äscherchemikalien herbeigeführt wird. Zugabe von NaCl zum System Kollagen/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung führt zunächst zu einer Quellungs-erhöhung, die durch Austausch der Ca - gegen die Na -Ionen am Kollagenat erklärt wird. Weitere Kochsalzzusätze drängen infolge Erhöhung der Natrium-Ionenkonzentration die Quellung wieder zurück. Auf das System Kollagen/ Na_2S -Lösung wirkt Kochsalzzusatz quellungs-herabsetzend, ebenso im System Kollagen/ $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{S}$. CaCl_2 in geringen Mengen zum System Kollagen/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugesetzt, setzt die Quellung herab, weil infolge des geringen Löslichkeitsproduktes von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei Gegenwart zusätzlicher Ca -Ionen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper ausfällt. Von einer bestimmten Konzentration des CaCl_2 an tritt wieder eine Quellung auf, die jedoch als hydrotrope Quellung einen anderen Charakter hat. Auch auf das System Kollagen/ Na_2S wirkt ein CaCl_2 -Zusatz zunächst quellungs-verhindernd; es scheidet sich in diesem Falle ein Bodenkörper ab, der zu 90 % aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und zu 10 % aus CaS besteht.

G. REICH, Flöha (Sachsen): *Herstellung synthetischer Gerbstoffe durch Mischkondensation unsulfonierter und sulfonierter Komponenten*.

Bei der Herstellung synthetischer Gerbstoffe bevorzugt man die Sulfonierung eines auskondensierten Novolaks gegenüber dem nachträglichen Zusammenkondensieren von Phenolsulfosäuren, weil sich mit dieser Arbeitsweise schwächer sulfonierte Produkte von höherer Gerbaktivität erhalten lassen. Ein weiterer Weg besteht in der Mischkondensation von Oxarylen mit aromatischen Sulfonsäuren mittels Formaldehyd. Dabei ist es wünschenswert, daß die sulfonierte Komponente an die unsulfonierte „ankondensiert“ wird und Eigenkondensation des sulfonierten Anteils möglichst unterbleibt. Vortr. kondensierte Naphtholsulfosäure (I) mit Phenol (II), Brenzkatechin (III) und Dioxy-diphenylsulfon (IV) zusammen. Die Produkte wurden durch ihre Gerbwirkung und durch fraktionierte Aussalzung und Untersuchung der ätherlöslichen Bestandteile gekennzeichnet. Bei Kombination von (I) mit (II) ließen sich novolakähnliche Substanzen mit durchschnittlich fünf Phenol-Kernen pro Sulfosäure-Einheit erhalten. Kondensationsprodukte mit höherem Phenol-Anteil sind Äther-extrahierbar und nicht klar wasserlöslich, werden aber durch die im Kondensationsgemisch vorhandenen Anteile mit weniger Phenol, d. h. mit höherem Sulfonierungsgrad, dispergiert. Die Gerbwirkung befriedigt, ist aber besser bei dem Kondensat aus (I) mit (III). Letztere Kombination führt vorzugsweise zu einem Eigenkondensat von (III), das aber — besonders im Gemisch mit dem dispergierend wirkenden Mischkondensat (I/III) — genügend wasserlöslich ist. (IV) ist zur Mischkondensation ungeeignet, da im wesentlichen (I) mit sich selbst unter Rotfärbung kondensiert. Aus den Kondensationsprodukten läßt sich mit Äther eine wasserunlösliche Fraktion extrahieren, die hauptsächlich aus unverändertem (IV) besteht. Mit Kationenaustauschern lassen sich leicht die Äquivalentgewichte einzelner Fraktionen bestimmen.

R. G. MITTON, Egham: *Fettausschlag auf Chromleder*.

Vortr. untersuchte das Entstehen von Fettausschlägen auf Chromledern, die mit Fettemulsionen (Fettlicker) behandelt sind. Es wurden Lederstreifen mit dem hinteren Ende in flüssige Gemische von Fettsäuren und triglyceridischem Fett eingehängt. Bei dem kapillaren Aufwärtswandern dieses Fettgemisches im Lederstreifen zeigte sich, daß der Triglycerid-Anteil schneller wandert als die freien Fettsäuren. Bringt man freie Fettsäuren, Stearinsäure, Triglyceride von Stearinsäure und (oder) sulfoniertes Triolein einzeln oder in Mischungen auf ungefettetes Leder, so verteilt sich das Fett im Laufe der Lagerung über die ganze Faseroberfläche des Leders. Daher tritt auch dann ein Fettausschlag auf der Narbenseite auf, wenn die genannten Fettkomponenten bzw. Mischungen auf die Fleischseite aufgebracht worden waren. Der Fettausschlag, der durch triglyceridisches Fett gebildet wird, unterliegt anderen Gesetzmäßigkeiten als ein Fettausschlag aus freien Fettsäuren. Der Triglycerid-Ausschlag tritt bei

höheren Temperaturen und niedriger Luftfeuchtigkeit auf, der Fettsäuren-Ausschlag umgekehrt bei niederen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit. Entstehen auf der Lederoberfläche kristalline Bildungen von Fetten, so wirken diese als Keime für weitere Kristallisation und begünstigen die Ausschlagsbildung.

E. KOMAREK, Leverkusen: *Die Spaltung der Pyrogallol-Gerbstoffe und ihre Folgen für die Praxis*.

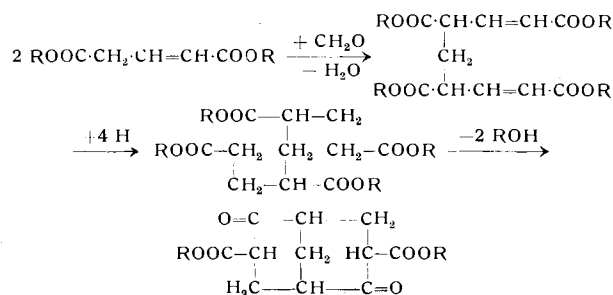
Nach **O. Th. Schmidt**³⁾ enthalten die Ellagengerbstoffe an Zucker esterartig gebunden Hexaoxydiphensäure, die durch Esterasen (gebildet von Schimmelpilzen der Gerbbrühen) leicht abgespalten wird. Schließlich bildet sich das Dilacton, die unlösliche Ellagsäure. Vortr. zeigte, daß durch den fermentativen Abbau der hydrolysierbaren Gerbstoffe der Ellagen- und Galloyl-Klasse Veränderungen in der Gerbbrühe entstehen, die sich weniger in der quantitativen Gerbstoffbestimmung, als in der Qualität des erhaltenen Leders bemerkbar machen. Daher ist es notwendig, die Schimmelbildung bzw. die damit im Zusammenhang stehende fermentative Gerbstoffzersetzung zu verhindern, was durch Mitverwendung von synthetischen Gerbstoffen möglich ist. Die Abscheidung von Ellagsäure auf dem Leder, die zu Fleckenbildung führen kann, läßt sich durch eine neue Nachweismethode für die auf Leder abgeschiedene Ellagsäure kontrollieren: beim Eintauchen des Leders in Sodalösung färben sich die kleinen Ellagsäure-Kristalle an den Rändern der Porenlöcher gelb und lassen sich mit der Lupe deutlich erkennen. [VB 800]

Münchener Chemische Gesellschaft

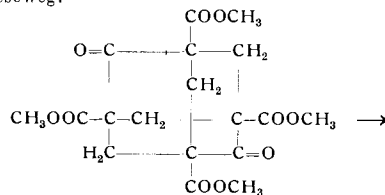
am 29. Mai 1956

H. STETTER, München: *Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur*.

Der für die Adamantan-Synthese nach **V. Prelog** und **R. Seiwert**¹⁾ als Ausgangsmaterial dienende Bicyclo-[3,3,1]-nonandion-(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-dimethylester, der bisher nur durch partielle Verseifung und Decarboxylierung von *Meerwein-Ester* (Bicyclo-[3,3,1]-nonandion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester) zugänglich war, konnte auf einem neuen Syntheseweg ausgehend von Glutaconsäureester erhalten werden. Kondensation dieses Esters mit Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin ergab Methylen-bis-glutaconsäureester, der durch katalytische Hydrierung in Heptan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-ester übergeht. Dessen *Dieckmann*-Kondensation liefert Bicyclo-[3,3,1]-nonandion-(2,6)-dicarbonsäure-(3,7)-ester in 50 % Ausbeute.



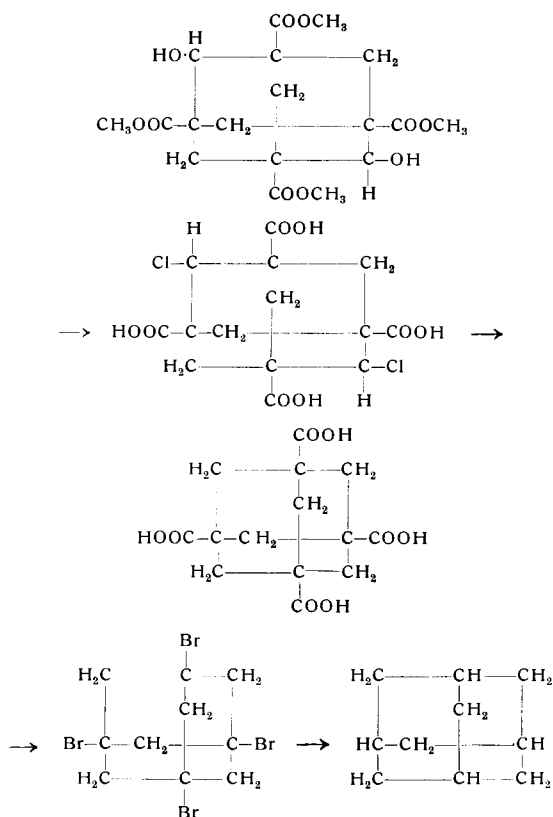
Ein weiterer Weg zum Adamantan wurde ausgehend von dem aus *Meerwein-Ester* nach **O. Böttger**²⁾ zugänglichen Adamantan-dion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7)-tetramethylester gefunden. Durch katalytische Hydrierung und Verseifung erhält man 2,6-Dioxy-adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7), die durch Behandlung mit Phosphor-pentachlorid in 2,6-Dichlor-adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) übergeführt werden kann. Die katalytische Reduktion dieser Säure gibt Adamantan-tetracarbonsäure-(1,3,5,7). Durch Silbersalz-Abbau der Säure erhält man 1,3,5,7-Tetrabrom-adamantan, das bei der katalytischen Hydrierung in Adamantan übergeht. Adamantan wird auf diesem Wege in einer vierfach höheren Gesamtausbeute erhalten als auf dem bisher besten Syntheseweg.



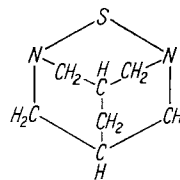
³⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 103 [1956].

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1644, 1769 [1941].

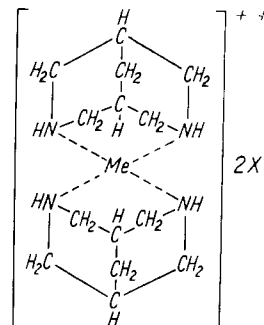
²⁾ Ebenda 70, 314 [1937].



Durch Umsetzung von Bispidin mit Sulfoxylsäureester konnte 2-Thia-1,3-diaza-adamantan als neues Ringsystem mit Urotropin-Struktur und entspr. Eigenschaften erhalten werden.



Bispidin gibt mit Kupfer- und Nickel-Salzen stabile Komplexe der allgem. Formel:



denen ebenfalls Urotropin-Struktur zukommt. Diese Komplexe erweisen sich als stabiler als entspr. Komplexe mit Äthylendiamin.

[VB 795]

Rundschau

Silicon-Filme an der Ausflußöffnung von Mikrobüretten und -pipetten verhindern das lästige Hochkriechen von Flüssigkeitströpfchen an der Außenwand der Öffnung, das durch die hydrophile Natur des Glases begünstigt sein dürfte. Der Silicon-Film schafft eine hydrophobe Oberfläche, so daß z. B. mit der Koch-Mikrobürette Volumina von nur 0,0001 ml bequem abgemessen werden können. Vor allem bei Eichungen und Volumenbestimmungen kleinster (etwa biologischer) Körper, oder auch der quantitativen Ultra-Mikroanalyse müßte der Beseitigung solcher Störungen Bedeutung zukommen. (Mary H. Pugh, Analytic. Chem. 28, 557 [1956]). —Gä. (Rd 244)

„Bikini-Asche“ und Uran-Spaltprodukte wurden papierchromatographisch untersucht von S. Nakano. Vortrennungen am Ionenaustauscherharz Amberlit I-R 120 führten zu vier Gruppen: I. Anionen und Ruthenium, II. Zirkon-Gruppe (Zirkon, Niob usw.), III. die Seltenen Erden und Cäsium und IV. die Erdalkalien. Die einzelnen Gruppen wurden in den Lösungsmittelgemischen iso-Amylalkohol 74/konz. HCl 26 bzw. Methanol 9/konz. HNO₃ oder 1% Oxin in Eisessig papierchromatographiert. In der „Bikini-Asche“ konnte auf diese Weise ¹⁰⁶Ru und ⁹¹Y nachgewiesen werden. Das Ruthenium verhält sich in verschiedenen Chromatographiergemischen unterschiedlich. So werden in iso-Amylalkohol/HCl zwei gut voneinander getrennte Flecke erhalten, während sich in Methanol/HNO₃ das Ruthenium stärker verteilt. Aus der Leber von Thunfischen konnte ⁴⁵Ca extrahiert werden, die Aktivitäten waren aber zu gering, um im Papierchromatogramm sicher nachgewiesen werden zu können. (Bul. chem. Soc. Japan 29, 219 [1956]). —Pä. (Rd 250)

Einen neuen Kettentyp in der Kristallstruktur des hochpolymeren Silicates Rhodonit wiesen W. Hilmer, F. Liebau, E. Thilo und K. Dornberger-Schiff nach. Aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen eines Rhodonits, [(Mn, Ca)SiO₃]_x, der Zusammensetzung 4,03 MnO, 0,97 CaO, 5 SiO₂ ergaben sich die Gitterkonstanten $a = 6,68 \text{ \AA}$, $b = 7,66 \text{ \AA}$, $c = 12,20 \text{ \AA}$, $\alpha = 111,1^\circ$, $\beta = 86,0^\circ$, $\gamma = 93,2^\circ$ und in Verbindung mit der Dichte $d = 3,65 \text{ g/cm}^3$ in der Elementarzelle die Zahl der Formeleinheiten (Mn, Ca) SiO₃ zu $X = 10$. Die Patterson-Projektion ist bezüglich Anordnung und Form der Maxima der des (NaAsO₃)_x sehr ähnlich, so daß beide Ketten und die Kationenlagen eine strukturelle Übereinstimmung zeigen. Jedoch umfaßt die Periodizität der Rhodonit-

Kette wegen des Inhalts der Elementarzelle 5 SiO₄-Tetraeder. Im Rhodonit liegt demnach neben den bereits bekannten Zweierketten (Diopsid) und Dreierketten (Bustamit, β -Wollastonit) ein noch nicht beschriebener Typ von Fünferketten vor, der auch mit den Spaltbarkeiten der Rhodonit-Kristalle gut übereinstimmt. (Naturwissenschaften 43, 177 [1956]). —Ma. (Rd 208)

Die komplexometrische Titration von Ni(II)-, Cu(II)- und Co(II)-chloriden in wasserfreien Lösungsmitteln beschreiben B. D. Brummet und R. M. Hollweg. Die wäßrige Lösung der Metallchloride wird eingedampft, mit Methanol aufgenommen, mit dem Chelat-Komplexbildner versetzt und mit dem 4fachen Volumen (des Methanols) an Benzol verdünnt. Dann wird potentiometrisch mit 0,1 n NaOH-Lösung in Methanol/Benzol(1:4) titriert. Als Komplexbildner wurden untersucht: Dimethylglyoxim, 8-Oxychinolin, Dithizon, 1-Nitroso-2-naphthol. Die Genauigkeit der Methode entspricht der im System starke Base-starke Säure. Die mittlere Abweichung bei der Titration von NiCl₂ mit Dimethylglyoxim betrug z. B. 0,2%. Es ist zu erwarten, daß sich das Verfahren auf weitere Metalle ausdehnen läßt, und daß auch Gruppenanalysen von Metall-Ionen ausgeführt werden können. (Analytic. Chem. 28, 448 [1956]). —Gä. (Rd 243)

Die potentiometrische Titration schwacher Säuren mit Tetrabutyl-ammoniumhydroxyd (I) in wasserfreien Lösungsmitteln untersuchen G. A. Harlow, C. M. Noble, G. E. A. Wyld und R. H. Cundiff sowie P. C. Markunas. I wird dargestellt entweder durch Passieren von Tetrabutyl-ammoniumjodid (II) durch einen Anionenaustauscher (in der OH-Form), oder durch Umsatz von II mit Ag₂O in Methanol oder Äthanol. Als geeignete Lösungsmittel für I erwiesen sich Isopropylalkohol und Benzol/Methanol (10:1)-Gemisch. Vorteile des Verfahrens: Die Salze von I mit den schwachen Säuren bilden im Gegensatz zu den K- und Na-salzen keine Niederschläge, außerdem wird die Empfindlichkeit der benutzten Glaselektrode durch das schwächer alkalische I nicht beeinflusst. Das Verfahren gestattet die potentiometrische Differenzierung dibasischer Säuren wie Oxal-, Wein-, Malein-, Bernstein-, Fumar- und Phthal-säure, deren Dissoziations-Konstante sich nur um rd. 10² unterscheiden; ferner wurden titriert Phenol, Aminosäuren, Imide, Thiole, Enole usw. Als Lösungsmittel für die Säuren eignen sich Isopropylalkohol, Äthyläther, Aceton und Methyläthylketon. (Analytic. Chem. 28, 787, 792 [1956]). —Gä. (Rd 242)