

Deutsche Physiologische Gesellschaft

11. bis 14. Juni 1957 in Münster

Aus den Vorträgen:

H. EGLI, Bonn: Untersuchungen zur Bildung von Blutthrombokinase.

Der Einfluß des Oberflächenkontaktes auf die Aktivität der im Serum enthaltenen, an der Bildung von Blutthrombokinase beteiligten Gerinnungsfaktoren wurde untersucht. Serum, welches zur Vermeidung von Kontakt mit benetzbaren Oberflächen ausschließlich in siliconierten Glasgeräten aufbereitet wurde, vermochte nicht oder nur sehr unvollkommen Blutthrombokinase zu bilden. Durch Zusatz von Glaswolle wurde bereits nach wenigen Minuten die thrombokinase-bildende Serumaktivität erheblich gesteigert. Die aktivierende Wirkung von Glaswolle nahm mit steigendem Prothrombin-Gehalt des Serums zu. Mit Silicontechnik aufbereitete Seren führten auch bei stärker differierendem Prothrombin-Gehalt zu keiner unterschiedlichen Blutthrombokinase-Bildung. Danach erscheint eine ausschließlich additive Wirkung des Serumprothrombins bzw. des aus diesem hervorgehenden Thrombins auf die Blutthrombokinase-Bildung wenig wahrscheinlich. Vielmehr muß ein spezifisch beschleunigender Einfluß von Prothrombin bzw. Thrombin, der eine ausreichende Kontaktaktivierung der im Serum enthaltenen Bildungsfaktoren der Blutthrombokinase zur Voraussetzung hat, gefordert werden. Danach haben quantitative Untersuchungen der Blutthrombokinase-Bildung sowohl die Wirkung eines Oberflächenkontaktes auf die Aktivität der serumständigen Blutthrombokinase-Bildner als auch den Gehalt an Serum-Prothrombin zu berücksichtigen.

R. BERZON, G. SCHUBART und J. CONRAD, Leipzig: Spektrophotometrie des roten Blutfarbstoffes im nahen Infrarot.

Abweichend von den Angaben Horeckers¹⁾ über die Extinktionskoeffizienten von oxydiertem und reduziertem hämolysiertem Blut im nahen IR finden Vortr. eine um $0,08 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{Mol}$ nach größeren Werten des Extinktionskoeffizienten verschobene HbO_2 -Kurve, während die Unterschiede der Hb-Kurve z. T. noch größer und nicht einheitlich sind. Dadurch verschiebt sich die Lage des ersten infraroten isobestischen Punktes von 805 μ (Horecker) nach 829 μ . Ein zweiter infraroter isobestischer Punkt existiert bei 1165 μ . Die Unterschiede zu Horecker können wahrscheinlich auf das andersartige Lösungsmittel (0,1proz. Sodälösung) und die chemische Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zurückgeführt werden. Da Horecker, ähnlich den Verhältnissen im Organismus, physikalisch reduziert, stellt der Wert von 805 μ für unter natürlichen Verhältnissen reduziertes Blut weiterhin den besten Näherungswert dar, er muß aber für photometrische Untersuchungen, bei denen aus Gründen der Beständigkeit die Hb-Lösung durch chemische Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ hergestellt wird, durch die Wellenlänge 829 μ ersetzt werden²⁾.

E. GERLACH, Freiburg: Der intermediäre Phosphat-Stoffwechsel des Menschenerythrocyten.

Durch ^{32}P -markiertes Orthophosphat in Kombination mit papierchromatographischen Trennungsvorverfahren wurde das Stoffwechselverhalten säurelöslicher Phosphor-Verbindungen (Orthophosphat, ATP, ADP, 1,6-Fructosediphosphat, Triosephosphat, 2,3-Diphosphoglycerinsäure in glykolysierenden menschlichen Erythrocyten unter verschiedenen Bedingungen studiert. Der ^{32}P -Austausch erfolgt an den end- und mittelständigen P-Atomen (P^γ und P^β) von ATP und am terminalen P^δ von ADP stets am raschesten; dagegen ist die Geschwindigkeit des Einbaus von ^{32}P in alle anderen P-Verbindungen, besonders in die konzentrationsmäßig dominierende 2,3-Diphosphoglycerinsäure wesentlich geringer. Der Temperaturfaktor (Q_{10}) für den ^{32}P -Einbau in die organischen P-Fractionen liegt im Bereich von 20–37 °C zwischen 3,5 und 4,0.

Von der pro min in die Erythrocyten eingeschleusten Absolutmenge an extrazellulärem Orthophosphat werden etwa 60 % in die ATP- und ca. 20 % in die ADP-Fraktion inkorporiert; nur rd. 16 % gelangen in die 2,3-Diphosphoglycerinsäure. Es ist daher anzunehmen, daß diese – entgegen anderen Auffassungen – in menschlichen Erythrocyten auf einem Nebenweg des glykolytischen Abbaus der Kohlenhydrate liegt. Dies bestätigen auch Experimente mit Monojodacetat und Triäthylmelamin. In diesen Vergiftungsversuchen konnte außerdem gezeigt werden, daß bei stärkstens reduzierter ATP-Konzentration und einer etwa 90proz. Hemmung des ^{32}P -Austauschs am noch vorhandenen ATP und ADP der absolute Einstrom von extrazellulärem Orthophosphat in Fructosediphosphat und Triosephosphat praktisch nicht vermindert ist. Wahrscheinlich kann in den glykogen-freien menschlichen Erythrocyten ein noch unbekannter Weg der Zuckerphosphorylierung eingeschlagen werden, auf dem ^{32}P direkt und ohne das ATP zu passieren in Fructosediphosphat und Triosephosphat gelangt. [VB 951]

²⁾ Ausführliche Veröffentlichung in Pflügers Arch. Ges. Physiol. Menschen, Tiere, im Druck.

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

25. bis 28. Juni 1957 in Heidelberg

W. JENSEN, Helsinki: Einige Laboratoriumsversuche über Birke als Rohstoff zur Herstellung von Papier.

Die Verwendungsmöglichkeit von Birken-Chemieschliff in Zeitungsdruckpapier, von Birkensulfat- und -sulfatzellstoff in feineren Druckpapieren und von Chemieschliff und Birkensulfat-High-Yield-Stoff in Pergamentersatzpapier wurden untersucht. Birkenchemieschliff beeinflußt die Entwässerungseigenschaften und initiale Naßfestigkeit von Zeitungsdruckpapier ähnlich wie Fichtenschliff. Bezüglich der Festigkeiten und Bedruckbarkeitseigenschaften wirkt Birkenchemieschliff ähnlich wie Fichtensulfatzellstoff. Aus einem Gemisch von Fichtensulfatzellstoff und Birkensulfat- bzw. Birkensulfatzellstoff wurden Muster feinerer Druckpapiere hergestellt. Bei gleichem Mahlgrad der Komponenten werden Reißlänge und Oberflächenfestigkeit durch einen Zusatz von Birkensulfatzellstoff erniedrigt und durch einen Zusatz von Birkensulfatzellstoff erhöht. Die Farbaufnahmeeigenschaften werden durch Birkensulfatzellstoff verbessert. Auch für Pergamentersatzpapier lassen sich Gemische aus Fichtensulfat- und Birkenholzschliff sowie aus Fichtensulfat und Birkensulfat-High-Yield-Stoff einsetzen.

F. WULTSCH und W. FLUCHER, Graz: Der Escher-Wyss-Kleinrefiner als Standardprüfgerät für moderne Stoffaufbereitungsanlagen.

Wiederholt auftretende Unstimmigkeiten zwischen der üblichen Klassifizierung von Zellstoffen und deren Verhalten in modernen Stoffaufbereitungsanlagen legten es nahe, die Zellstoffprüfmethoden der Arbeitsweise des Refiner-Betriebes (d. h. höhere Mahlgeschwindigkeiten gegenüber dem Holländer und genau nach Durchgängen abgesetztes Mahlen) anzupassen. Ein hierfür brauchbares Gerät stellt der Escher-Wyss-Kleinrefiner dar, der weitgehende Anpassung an die Betriebsverhältnisse durch veränderlichen Mahl-

druck und auswechselbare Mahlwerkzeuge zuläßt. Es wurden mit diesem Kleinrefiner sehr gute und auf Großanlagen direkt übertragbare Ergebnisse hinsichtlich der Mahlgrad- und Festigkeitsentwicklung erzielt.

E. GIESE, Heidenau und D. LINK, Dresden: Beitrag zur Gütebewertung von Holzschliff-Feinstoff.

Ein Holzschliff ist um so wertvoller, je mehr „Schleimstoff“ und je weniger „Mehlstoff“ in seinem Feinstoffanteil enthalten ist. Es war jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, den Schleimstoffanteil quantitativ zu bestimmen. Versuche an fast reinem Schleimstoff und künstlich hergestellten Mehlstoff zeigten, daß der erstgenannte sich beim Sedimentversuch sehr langsam, der letztere aber relativ schnell absetzt. Aus der Zeitabhängigkeit des Absetzens beliebiger Feinstoffe läßt sich eine Kennzahl ermitteln, die ein Maß für den Schleimstoffgehalt darstellt. Zur Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Sedimentation wurde eine Apparatur entwickelt, in der zahlreiche Feinstoff-Sedimentationsversuche ausgeführt und fotografisch festgehalten wurden. Es besteht ein guter Zusammenhang zwischen der Sedimentationskennzahl (Schleimstoffgehalt) und anderen Gütemerkmalen des Holzschliffs, wie z. B. seiner Zugfestigkeit, seinem Raumgewicht und Entwässerungsverhalten, der Durchreißarbeit, der Falzzahl und der initialen Naßfestigkeit.

G. JAYME, Darmstadt: Über ein neues, farbloses, wäßriges Lösungsmittel für Cellulose und seine Bedeutung.

Es wurde ein weiteres Cellulose-Lösungsmittel im Tri-(en)-Cadmiumhydroxyd gefunden, abgekürzt „Cadoxen“, das große Vorteile bietet¹⁾; es ist nicht schwer herstellbar, vollkommen wasserklar, stabil und besitzt hohe Lösekraft, auch für nicht abgebaute Zell-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 242 [1957].

stoffe bei gewöhnlicher Temperatur. Mikroaufnahmen von Zwischenstufen des Auflösevorganges zeigen neben Kugelquellung und Spindelzerfall strangartige, etwas gewundene Bänder, die auf die Kantenverdickung der Faser und daran haftende Ligninschnüre zurückgehen. Die besondere Bedeutung des Lösungsmittels liegt auf analytischem Gebiet. Es kann damit qualitativ und quantitativ die Eigenfarbe eines Cellulose-Präparates rasch und sicher bestimmt werden. Die Eigenfarbe beruht auf der Anwesenheit färbender Stoffe, wie Restlignin, Harze, Fette, Wachse, Spuren nicht ausgewaschener Ablagen oder Bleichrückständen. Dabei ergibt sich, daß die bisher angewandten optischen Methoden zur Bestimmung des Weißgrades nicht in der Lage sind, zwischen der vorhandenen Eigenfarbe (Absorption) und der durch die überlagerte Lichtstreuung verursachten Aufhellung zu unterscheiden. Es konnte nun gezeigt werden, daß auch das Wasserrückhaltevermögen feuchter Stoffe den anscheinenden Weißgehalt getrockneter Zellstoffe mitbeeinflusst, und daß optisch bestimmter Weißgehalt und die wichtigere „Eigenfarbe“ sich nicht entsprechen müssen. Die Cadoxen-Lösungen besitzen außerdem die bemerkenswerte Eigenschaft, Sulfatlignin schnell und vollständig zu lösen, so daß z. B. ungebleichte Sulfatzellstoffe klare, gelb-braun gefärbte Lösungen ergeben.

G. VAN NEDERVEEN, Delft: *Über die Beurteilung des Mahlzustandes von Zellstoffen.*

Nach der mikroskopischen Beobachtung führt die mechanische Bearbeitung, also Mahlung, zu einer Zersetzung der Faser (Fibrillierung). Daneben treten auch Quellung und Faserverkürzung auf, so daß man beim Mahlprozeß mindestens mit drei Erscheinungen zu rechnen hat. Ein Vergleich der Methoden, mit deren Hilfe sich die genannten Erscheinungen quantitativ erfassen lassen zeigt, daß bei Forschungsarbeiten Messungen mit dem HS-Apparat (Faserfraktionierung), der Zentrifuge (Quellungsgrad nach Jayme) und dem Permeabilitäts-Apparat von Robertson und Mason (Spezifische Oberfläche bzw. Fibrillierung) zu bevorzugen sind. Für die Betriebskontrolle bietet dagegen der Imsetsche oder der Iwanowsche Apparat zur gleichzeitigen Bestimmung der Faserverkürzung und Faserquellung Vorteile.

O. TÖPPEL, Aschaffenburg: *Die technische Herstellung von Vanillin aus Sulfitaubleuge.*

Die moderne Vanillin-Synthese aus Sulfitaubleuge nach Freudenberg und Mitarbeitern wurde in den USA weiterentwickelt. Für deutsche Verhältnisse mußte das bisherige Fertigungsschema, Neutralisation, Druckoxydation mit Luft, Extraktion des Vanillins und seine Reinigung durch Destillation verbessert werden. So konnte die Mineralsäureneutralisation durch eine kombinierte Behandlung der Reaktionsflüssigkeiten mit betriebseigener Abfallkohlen säure und solchen Abraumsalzen, die durch Hydrolyse in wäßriger Lösung sauer reagieren, wesentlich verbilligt werden. Dabei scheiden sich die unterhalb p_H 10,5 ausfallenden extraktionsstörenden Stoffe leicht entfernen ab. Weiterhin wurde dadurch die Extraktion des Vanillins aus neutraler Lösung möglich, während in Amerika mit den nur dort wirtschaftlichen höheren Alkoholen oberhalb dieses kritischen p_H -Gebietes gearbeitet wird. Eventuell trotzdem noch auftretende „armierte Polyederschäume“ wurden in einem Kolloidfilter zerstört, das mit einer Filtermasse aus Ligninharz gefüllt ist. Schließlich gelang es auch durch Kationenaustauscherprozesse das Vanillin aus der Reaktionsmischung zu isolieren und vom Acetovanillon u. ä. Substanzen abzutrennen. Das Rohvanillin konnte anstelle der in Amerika benutzten Hochvakuumdestillation in Silber- oder Nickelapparaturen durch eine fraktionierte Heißwasserdampfdestillation gereinigt werden. Durch diese Verfahrensvereinfachung scheint die Vanillinherstellung auch in Deutschland wirtschaftlich zu werden. Auf Grund reaktionskinetischer Studien der Druckoxydation von Sulfitaubleuge war es möglich, die Vanillinausbeute auf 18,2%, bezogen auf Lignin, und den Gehalt der Reaktionslösung auf 6,5–8 g/l Vanillin zu steigern.

G. JAYME und **K. REIMANN**, Darmstadt: *Papierchromatographische Untersuchungen eines Nadelholz-Dämpfkondensates aus dem Werk Oberau der Papier- und Pappe A. G.*

In der Reihe der Untersuchung von Abwässern der Zellstoff- und Papierindustrie wurde das Abwasser eines Braunschläffverarbeitenden Werkes einer umfassenden Analyse unterzogen. Zunächst wurde das Kondensat analysiert, welches beim Dämpfen des Holzes anfällt. Die Ergebnisse gelten aber ebenso für die beim Schleifen des Holzes freiwerdenden und somit im Kreislaufwasser und Abwasser enthaltenen organischen Verbindungen, die dort nur wesentlich verdünnter vorliegen. Die Papierchromatographie gestattete einen schnelleren Analysengang als bisher üblich und ermöglichte mit Hilfe spezifischer Lösungsmittel und Farbreak-

tionen eine Auftrennung des Stoffgemisches. Qualitativ wurden untersucht: Zucker (u. a. Xylose, Arabinose, Glucose, Galaktose), Zuckeralkohole (diese auch mit Hilfe der Papierelektrophorese), organische Säuren (u. a. Oxalsäure, Äpfelsäure, α -Keto-Glutarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure), Phenole, Ligninbausteine und -Derivate (wie Koniferylaldehyd, Vanillin etc.). Die Abtrennung von weiteren phenolischen Holzsubstanzen, flavonartigen Verbindungen (Anthoxanthinen), wie sie Lindstedt im Kernholz von Pinusarten in größerer Zahl fand, ist gerade im Gange. — Die Zucker, die mengenmäßig vorherrschend im Dämpfkondensat enthalten sind, wurden sowohl ohne vorherige Behandlung der Ablauge als auch nach Hydrolyse zur Aufspaltung der Hemicellulosen in ihrer quantitativen Zusammensetzung untersucht. Denn papierchromatographisch lassen sich nur Mono-, Di- und Trisaccharide darstellen. Die quantitative Analyse wurde durch Auswertung der Fleckenintensität auf den Papierchromatogrammen vorgenommen.

H. KIESSIG, Köln-Weidenpesch: *Die röntgenographischen Untersuchungen der großen Periode bei Cellulose.*

Es ist gelungen, an künstlichen Cellulose-Fäden Meridianinterferenzen zu finden. Die zunächst schwachen Interferenzen konnten durch Behandlungsmethoden, die die Cellulose-Ketten abbauen, wesentlich verstärkt werden. Die geordneten Bereiche in der Cellulose gehen nicht allmählich in die amorphen Bereiche über, sondern an der Übergangsstelle besteht eine gewisse Unstetigkeit. Die kristallinen Bereiche sind auch nicht statistisch verteilt, sondern relativ regelmäßig angeordnet. Es kann nun das für synthetische Fasern entwickelte Modell mit dem periodischen Wechsel von kristalliner Ordnung und Unordnung auch für die ungeordneten künstlichen Cellulose-Fäden übernommen werden. Bei natürlichen Cellulose-Fäden konnte keine Meridianinterferenz mit großer Periode gefunden werden.

K. HESS, Rubi/Allg.: *Die Ultrastruktur von Faserstoffen.*

Die Struktur der Cellulose wird durch elektronenmikroskopische Abbildung großer Faserperioden bei Cellulosefasern nach Einlagerung schwerer Atome klarer. Voraussetzung für das Auftreten der Perioden ist, daß sich die schweren Atome (Jod oder Thallium) ausschließlich in die röntgenamorphen Segmente der Fasern einlagern und somit diese gegenüber den kristallinen Bereichen auf dem elektronenmikroskopischen Bild kontrastieren. Jodiert wurde mit wäßrigem Jod-Jodkalium, das Thallium wurde nach Purves durch Einwirkung von Thalliumäthylat-Lösung in Benzol auf die ätherfeuchten Fasern eingelagert. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelang es, die Anfärbung auf die ungeordneten Segmente zu beschränken. Als natürliche Cellulosefasern wurden Fichtenzellstoff, Baumwolle und Ramie (alle mercerisiert), als gefällte Cellulosefasern hochverstreckte Zellwolle und Reifenseide verschiedener Herkunft untersucht. Alle Cellulosefasern zeigen in Abhängigkeit vom Material eine große Periode zwischen 500 und 800 Å und jeweils eine oder mehrere Unterperioden mit 60 bis ungefähr 200 Å (bei Ramie 300 Å). Die z. T. auffallend scharf ausgebildeten Perioden ähneln denen von natürlichen und gefällten Proteinfasern auch in Einzelheiten weitgehend, so daß ein allgemein gültiges Ordnungsprinzip für hochmolekulare Kettenmoleküle anzunehmen ist. Außerdem wurde elektronenmikroskopisch eine gewisse seitliche Ordnung sichtbar, derzufolge jeweils gitterungeordnete und geordnete Bereiche seitlich auf gleicher „Höhe“ liegen. Man kann annehmen, daß die ungeordneten energiereichen Anteile benachbarter Micellarstränge eine Affinität zueinander zeigen.

H. DOLMETSCH, Neumünster: *Neue Beobachtungen an Fällungsstrukturen aus hochverdünnten Celluloselösungen.*

Beim Ausfällen oder Eintrocknen hochverdünnter Lösungen von Sekundärwandcellulosen oder ihrer Ester in dünner Schicht beobachtet man Strukturen, die immer wieder in gleicher Weise auftreten und eine gewisse Ordnung besitzen. Elektronenmikroskopische Abbildungen zeigen, daß die aus Elementarsträngen zusammengesetzten Körper in Größe und Struktur mit Abbauprodukten aus Naturfasern übereinstimmen. Der Zerfallsmechanismus solcher nativer Faserstrukturen während des Abbaues und der Auflösung ergab charakteristische Unterschiede zwischen den Zerfallsformen veresterter und unveresterter Cellulosen, während andererseits charakteristische Strukturkomplexe einzelner Zellwandschichten bis in die höchsten Verdünnungen unverändert erhalten bleiben. Vermutlich haben die beim Ausfällen und Eintrocknen beobachteten Strukturen den Löseprozeß überstanden. Dafür spricht auch, daß sich aus einer hochverdünnten Lösung von Bakteriencellulose (die von vornherein weniger gut geordnet ist) nur lose Geflechte aus Elementarsträngen regenerieren lassen, ohne daß Körper einer höheren Ordnung auftreten.

A. SIPPPEL, Freiburg: Über eine Möglichkeit der Berechnung zwischenmolekularer Kräfte mit Hilfe von Dichtemessungen. Ein Beitrag zur Frage der Reichweite zwischenmolekularer Kräfte bei Cellulose.

Quellungsgrad und Löslichkeit von Cellulose in Natronlauge hängen unter anderem von der Stärke der Lauge ab. Nach Bartunek bildet Natronlauge, je nach Konzentration, verschiedene Hydrate, die verschieden stark mit der Cellulose in Wechselwirkung treten können. Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Natronlauge zur Bildung höherer Hydrate führen. Gleichzeitig gelingt es, die Stärke der Bindung zwischen Wasser und gelösten Makromolekeln (z. B. Cellulose) zu bestimmen.

Es wird angenommen, daß sich das Lösungsmittel unter der Wirkung der von der Makromolekel ausgehenden Kräfte in Schalen um die Makromolekel anordnet. Aus der Kompressibilität des Lösungsmittels bzw. der „Schalendichte“ läßt sich der Druckgradient und daraus das Abstandsgesetz der Anziehung ausrechnen. Für Saccharose ergibt sich, daß eine sehr große Zahl von Wassermolekeln ziemlich fest gebunden ist. Dies ist auch insofern von Interesse, als die gestreckte Form von Makromolekeln mit der starken Ausbildung einer Solvathülle zusammenhängt.

J. SCHURZ, Graz: Beiträge zum Lösungszustand von verdünnten Viscose-Lösungen.

Die Fließkurve einer hochpolymeren Lösung weist bei einem bestimmten Geschwindigkeitsgradienten (\hat{D}) einen Wendepunkt auf, dessen Wert nach einer Gleichung von dem Molekulargewicht

$$\hat{D} = \alpha \cdot M^{-\beta}$$

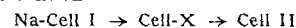
abhängen soll. (Nach einer Diskussionsbemerkung von Prof. Mark wurde diese Annahme mittlerweile theoretisch fundiert). Fließkurvenmessungen und Interpretationen an verdünnten Viscose-Lösungen ergaben, daß die Größe der gelösten Teilchen sehr von der Zusammensetzung der Viscose abhängt. Unter Umständen kann Verdünnung die Teilchengröße ungemein beeinflussen, in anderen Fällen fast gar nicht, je nach Zusammensetzung und Herstellung. Ebenso hängt die Teilchengröße deutlich vom NaOH-Gehalt ab in dem Sinne, daß bei etwa 8 % NaOH die Teilchengröße minimal ist. Hieraus ergibt sich, daß Viscose-Lösungen an sich nicht molekulardispers sind, man kann aber molekulardisperse verdünnte Lösungen herstellen. In den technisch verwendeten optimalen Viscosen dürfte ein recht guter Lösungszustand herrschen, d. h. die Teilchen sind stabil und große Assoziate sind nicht sehr häufig. Zuletzt wird gezeigt, wie man aus den Fließkurven von Viscosen Polydispersitäts-Kennkurven konstruieren kann, die ein gewisses Maß für die Häufigkeitsverteilung der Polymerisationsgrade darstellen.

G. JAYME und W. BERGMANN, Darmstadt: Über alkalische Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplexlösungen (EWNN) und ihre Anwendung in der Cellulosechemie.

Das System Eisen-Weinsäure-Alkali wurde systematisch untersucht und seine Verwendungsmöglichkeit in der Cellulose-Chemie geprüft. Es gelang, eine Herstellungsverfahren für das Lösungsmittel zu entwickeln, die es gestattet, große Mengen in gewünschten Konzentrationsverhältnissen herzustellen. Dem System liegen, je nach den Konzentrationsbedingungen, zwei celluloselösende Komplexe zugrunde: Eisen(III): Weinsäure: Alkali = 1:1:1 und 1:3:6. Das erste System ergibt dunkelbraun gefärbte Lösungen und wurde noch nicht näher untersucht, dagegen ist das System im Verhältnis 1:3:6 mit Alkali-Überschuß (EWNN) ausführlich untersucht. Die Lösungen sind klar, grün und völlig geruchlos. Die erhaltenen Cellulose-Lösungen sind weitgehend unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Bisher wurden die Verwendungsmöglichkeiten von EWNN für morphologische Untersuchungen, Messung der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen, Fraktionierung von Zellstoffen und für DP-Messungen, für welche eine Vorschrift erarbeitet wurde, geprüft.

B. PHILIPP, Teltow-Seehof: Kinetische Untersuchungen zur Faserxanthogenat-Bildung mit CS_2 und COS in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Alkalicellulose.

Für die homogene Umsetzung von CS_2 und COS mit NaOH einerseits, niedermolekularen Alkoholen andererseits, wird für alle vier Reaktionen ein analoger geschwindigkeitsbestimmender Primärschritt, nämlich die bimolekulare Umsetzung von OR^- bzw. OH^- mit CS_2 bzw. COS angenommen. Dabei laufen die Hydrolyse mit Hydroxyl-Ionen und die Xanthogenat-Bildung mit Alkoholat-Ionen sehr wahrscheinlich unabhängig voneinander ab. Die um Zehnerpotenzen höhere Umsetzungsgeschwindigkeit von COS im Vergleich zu CS_2 wird in erster Linie auf einen Unterschied in den Aktivierungsentropien zurückgeführt. Für die Xanthogenat-Bildung aus technischer Alkalicellulose ergab die direkte gasanalytische Untersuchung der Faserxanthate mit CS_2 -Überschuß maximale γ -Werte von 85–90, mit COS-Überschuß von ca. 80. Der zeitliche Verlauf der CS_2 -Xanthatbildung und -Zersetzung konnte durch eine Folgereaktion



dargestellt werden. Maßgebend ist dabei die Menge der chemisch gebundenen Natronlauge. (Na-Cell I als stöchiometrische Verbindung $1\ C_6:1\ NaOH$), während bei der ca. 300mal rascher verlaufenden COS-Xanthogenierung zwischen 0 und $-20^\circ C$ und einem COS-Druck von 1 atm offenbar in erster Linie Diffusionsvorgänge bestimmend sind. Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes mit CS_2 von der Tauchlaugenkonzentration wie auch der Vergleich verschiedener Celluloseausgangsmaterialien lassen auf eine wesentlich raschere Xanthogenierung der wenig geordneten Bereiche gegenüber den Bezirken strenger kristalliner Ordnung schließen. [VB 957]

Neuere Fortschritte in der Gelatine- und Leimforschung

1. bis 5. Juli 1957 in Cambridge

Auf dieser internationalen Diskussionstagung, veranstaltet von der British Gelatin and Glue Research Association wurden in 39 Vorträgen folgende Probleme behandelt: Strukturbestimmung an Kollagenfasern aus Röntgenbeugungsaufnahmen, mikroskopische Struktur der Kollagenfasern, Biogenese, chemische und physikalische Eigenschaften des löslichen Kollagens, Polykondensationsprodukte aus Prolin und Oxyprolin, Vorgänge beim Übergang von Kollagen in Gelatine, Zusammensetzung der Kollagene verschiedener Tierarten, chemische und physikalische Eigenschaften der Gelatine, Vorgänge bei der Gelbildung, Gerbung von Gelatine, Wirkung von Gelatine als Schutzkolloid, Verwendung von modifizierter Gelatine als Ersatz für Blutplasma.

Aus den Vorträgen:

Über die Struktur des Kollagens berichteten A. Rich und F. H. C. Crick sowie R. E. Burge, P. M. Cowan und S. McGavin. Röntgenbeugungsaufnahmen und IR-Daten lassen sich durch zwei Modelle beschreiben, die aus drei spiralförmigen Peptidketten aufgebaut sind (Linksschraube mit drei Aminosäure-Resten pro Windung). Diese Ketten sind um eine gemeinsame Achse spiralförmig gewunden (Rechtsschraube mit wesentlich größerer Steigung). Die Hauptunterschiede der beiden Modelle sind die Art der Wasserstoff-Bindungen und der für die Seitenketten der Aminosäuren verfügbare Raum. Bevorzugt wird dasjenige (Kollagen II), bei der jeder dritte Rest Glycin sein muß und bei der die OH-Gruppen des Oxyprolins Wasserstoff-Bindungen zu benachbarten Dreierketten eingehen können. Von den insgesamt möglichen Wasserstoff-Bin-

dungen werden für den Zusammenhalt innerhalb der Dreierketten $1/3$ ausgenutzt.

In den Vorträgen über die Biogenese des Kollagens wurde von D. S. Jackson gezeigt, daß die Faserbildung außerhalb der Fibroblasten aus einer löslichen Vorstufe geschieht. Aus der Messung der Einbaugeschwindigkeit von ^{14}C -Glycin ergab sich, daß zunächst ein in Neutralsalzlösungen lösliches Kollagen gebildet wird, das dann in citrat-lösliches und später in unlösliches Kollagen übergeht. S. Fittón, D. S. Jackson und R. H. Smith untersuchten die Kollagenbildung und den Einbau von Prolin und Oxyprolin in Gewebekulturen von Osteoblasten. Der Gehalt von Oxyprolin erreichte einen konstanten Wert noch bevor Bildung von Fibrillen einsetzte. Wie aus Untersuchungen mit ^{14}C -Prolin hervorging, wird das Oxyprolin aus Prolin gebildet. Da zugesetztes inaktives Oxyprolin den Einbau von markiertem Oxyprolin nicht beeinflusst, wird angenommen, daß bereits gebundenes Prolin zu Oxyprolin oxydiert wird.

Fünf Arbeiten beschäftigten sich mit den löslichen Kollagenen. P. Doty und T. Nishihara stellten für das citrat-lösliche Kollagen der Kälberhaut ähnliche Eigenschaften fest, wie sie das lösliche Schwimmblasenkollagen hat¹⁾. Es handelt sich um stabförmige Teilchen ($3300 \times 13,5\ \text{\AA}$; Molekulargew. 360 000). Ähnlich wie für die Schrumpfungstemperatur der unlöslichen Kollagene besteht für die Denaturierungstemperatur der löslichen Kollagene ein enger Zusammenhang mit dem Oxyprolin-Gehalt. Bei der Denaturierung wird gleichzeitig die starre Form der Fibrillen

¹⁾ H. Boedtker u. P. Doty, J. Amer. chem. Soc. 78, 4267 [1956].