

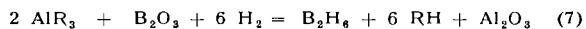
Man kann die Umsetzung ohne oder auch mit einem geeigneten indifferenten Lösungsmittel vornehmen. Die Bortrialkyle selbst haben sich als ausgezeichnete Verdünnungsmittel bewährt.

Gegenüber den bisher bekannten Herstellungsverfahren von Bortrialkylen aus Aluminiumtrialkylen, bei denen mit Hilfe von Borfluorid<sup>2)</sup> (z. B. auch in der Form des festen Kaliumborfluorids<sup>3)</sup>) oder Borsäureestern<sup>4)</sup> nach der allgemeinen Gleichung



gearbeitet wird, bietet die „Boroxol-Methode“ u. a. den Vorteil, daß keine Hilfsstoffe (z. B. Fluor oder Alkohol) mehr benötigt werden. Das Bortrioxyd als einer der einfachsten Grundstoffe der Bor-Chemie ist – in den Bortrialkylen als Boroxol quasi „gelöst“ – bei der hier angegebenen Methode vielmehr unmittelbar für die Reaktion verwendbar.

Da die Boralkyle mit Hilfe von Wasserstoff in Borwasserstoff-Verbindungen<sup>5,6)</sup> umgewandelt werden können, wobei die Anwesenheit eines tert. Amins nicht zwingend notwendig ist, ergibt sich jetzt eine äußerst einfache Synthese z. B. für Diboran nach einem Zweistufenverfahren, bei welchem außer den in den folgenden Gleichungen erwähnten Verbindungen keine weiteren Hilfsstoffe benötigt werden:



Verbraucht werden, wenn man die Synthese der Aluminiumtrialkylen mit berücksichtigt, pro Mol  $B_2H_6$  2 Grammatome Aluminium und 6 Mol eines Olefins, das zum Paraffin hydriert wird. Der nötige Wasserstoff könnte durch Spaltung der Paraffine gewonnen werden<sup>7)</sup>.

Eingegangen am 9. Januar 1958 [Z 563]

<sup>1)</sup> J. Goubeau u. H. Keller, Z. anorg. allg. Chem. 267, 16 [1951]; vgl. auch: G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby, J. Amer. chem. Soc. 79, 5194-96 [1957]. – <sup>2)</sup> E. Viberg, FIAT Rev. Bd. 23, 228 [1948] nach J. Goubeau. – <sup>3)</sup> Kalichemie A.G., Hannover, Erf. H. Jenkner, DBP.-Anm. K 20071 IVb/12 o. v. 4. 11. 1953 u. K 22285 IVb/12a o. v. 19. 5. 1954. – <sup>4)</sup> R. Köster u. K. Ziegler, diese Ztschr. 69, 95 [1957]. – <sup>5)</sup> R. Köster, ebenda 68, 383 [1956]; 69, 94, 684 [1957]. – <sup>6)</sup> R. Köster u. G. Bruno, unveröffentl. – <sup>7)</sup> Vgl. z. B. Chem. Engng. 64, 148 [1957].

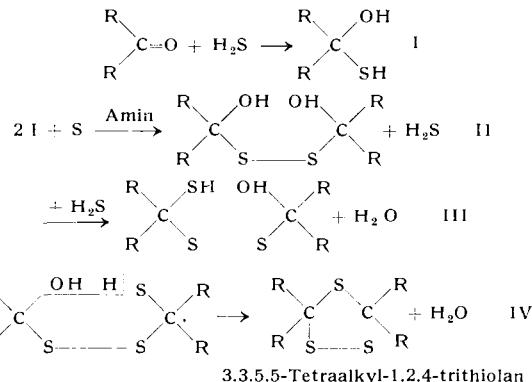
### 1.2.4-Trithiolane (Trithio-ozonide) und Duplo-dithioketone

Von Prof. Dr.-Ing. habil. F. ASINGER und Dr. rer. nat. M. THIEL in Gemeinschaft mit Dipl.-Chem. G. LIPPERT, Dipl.-Chem. RUTH-EVA PLESSMANN und Dipl.-Chem. J. MENNIG

Institut für Organische Chemie der Universität Halle  
und Pharmazeutische Abteilung der Leuna-Werke

Bei der gemeinsamen Einwirkung von gasförmigem  $H_2S$  und elementarem Schwefel auf Ketone bzw. Aldehyde in Gegenwart von Ammoniak oder besser prim. Aminen erhält man stückstofffreie, drei Schwefelatome in der Moleköl enthaltende, ringförmige

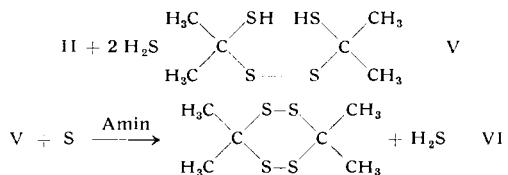
Verbindungen, die als 1.2.4-Trithiolane erkannt wurden und deren Bildungsweise folgendermaßen formuliert wird:



#### 3.3.5.5-Tetraalkyl-1.2.4-trithiolan

Zunächst entsteht I, das durch elementaren Schwefel, der durch Ammoniak oder Amin aktiviert ist, zu einem Disulfid (II) dehydriert<sup>1, 2)</sup> wird. In II wird eine der beiden offenbar sehr reaktionsfähigen Hydroxyl-Gruppen durch die SH-Gruppe ersetzt (III), worauf unter abermaliger Wasserabspaltung Ringschluß zum 1.2.4-Trithiolan (IV) stattfindet. (1.2.4-Trithiolane vgl.<sup>3)</sup>.)

Unsere Versuche ergaben, daß Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylpropylketon, Cyclohexanon, aber auch aliphatische Aldehyde, wie Butyraldehyd, mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten durch gemeinsame Einwirkung von  $H_2S$  und elementarem Schwefel bei Gegenwart von z. B. n-Butylamin zu 1.2.4-Trithiolanen umgesetzt werden können. Beim Aceton wird je nach der Arbeitsweise mit 5–10 proz. Ausbeute als Nebenprodukt eine bei 95 °C schmelzende, gut kristallisierte Verbindung erhalten, die sich mit dem von C. Willgerodt<sup>4)</sup> beschriebenen Duplo-dithioaceton als identisch erwies. Nach unseren Untersuchungen kommt dem Duplo-dithioaceton (VI) die Struktur eines cyclischen Tetrasulfides zu; Reaktionsschema:



Mit Cyclohexanon bildet sich analog Duplo-dithio-cyclohexanon. Eingegangen am 12. Mai 1958 [Z 621]

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 70, 4143 [1948]; vgl. a. B. Holmberg, Liebigs Ann. Chem. 359, 81 [1908]. – <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. (im Druck). – <sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1576, 1836, 2175 [1928]; J. Amer. chem. Soc. 68, 769 [1946]; J. org. Chemistry 12, 807 [1947]. – <sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2467 [1887].

## Versammlungsberichte

### Konfigurationen und gegenseitige Beeinflussung bei Makromolekülen und flüssigen Kristallen

Diskussionstagung der Faraday Society, 15. bis 17. April 1958 in Leeds

Aus den Vorträgen:

E. M. BRADBURY, R. E. BURGE, J. T. RANDALL und G. R. WILKINSON, London: Die Polypeptidketten-Konfiguration nativen und denaturierten Kollagens.

Die neueren Theorien über die Struktur des Kollagens schlagen eine Helixstruktur vor, in der eine „Super-Helix“ aus drei einfachen Helices aufgebaut ist. Untereinander sollen diese durch intrachenare H-Brücken in ihrer eigentümlichen Konfiguration gehalten werden. Denaturierung des Kollagens in saurer Lösung durch Neutralsalzzusätze hoher Ionenstärke oder höhere Temperaturen zerlegen die Super-Helix durch Zerstörung der Salzbrücken und der intramolekularen H-Brücken in ihre Untereinheiten. Die Verteilung von Wasser-Molekülen in Kollagen nach dem Modell unter der Annahme, daß die O-Atome des Wassers entlang den NH- und CO-Bindungsrichtungen und in der Ebene der Peptid-Gruppen liegen, läßt sich röntgenographisch bestätigen. Die IR-spektroskopische Untersuchung von kalt und heiß gegossenen Filmen sowie denaturiertem Kollagen (einschließlich der Bandendichroismen) in Verbindung mit Deuterierungsversuchen zeigte

das Vorkommen zweier verschiedener Mechanismen von Wasserstoff-Brückenbindungen. Die relativen Prozentsätze an NH-Gruppen, die an beiden Systemen beteiligt sind, sowie die Orientierungen der Übergangsmomente, die mit den Amidgruppen-Schwingungen verbunden sind, befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Annahmen über die Struktur des Kollagens. Das Verhältnis der NH-Gruppen, die in intramolekularen H-Brücken stehen, zu denen, die an Wassermolekülen gebunden sind, ist etwa 1:1,3. Nach Denaturierung wird die Deuterierungs geschwindigkeit des Kollagens um mehrere Größenordnungen höher. Die Verschiebung der NH-Frequenz von 3330 K auf 3300 K nach der Denaturierung hängt mit dem Aufbrechen der H-Brücken zusammen. Die Spektren werden allgemein nach der Denaturierung durch Bandenverbreiterung unbestimmt. Die IR-Spektren nativen sowie durch Salzzusätze denaturierten Kollagens nach Salzentfernung und kaltgegossener Kollagen-Gelatine sind im wesentlichen identisch. Filme von denaturiertem Kollagen zeigen keine intra- oder intermolekulare Ordnung mehr. In den bestorientierten nativen Kollagenfilmen läßt sich mit Hilfe der IR-Banden-Dichroismen der nicht-orientierte Anteil zu 25 % ermitteln.

C. W. BUNN und D. R. HOLMES, Welwyn (England): *Kettenkonfigurationen in Kristallen einfacher, linearer Polymerer.*

Die Konfiguration von Molekellketten in kristallinen Bereichen linearer Polymerer wird durch intra- und intermolekulare Kräfte bestimmt. Der Orientierungseffekt zwischen zwei Rotationszuständen einer zickzackförmigen Kette schafft Energieschwellen um 3000 cal/mol, die auf *Van der Waals*-Kräfte, Quadrupolmomente u. ä. zurückgeführt werden. Obwohl in Polyäthylenen die ebene all-trans-Zickzackform der Kette die energieärmste ist, spielen insbesondere bei vorhandenen Substituenten auch die Fragen der Packungsdichte im Kristall eine Rolle. Normalerweise wird bei Zimmertemperatur eine Raumerfüllung von 0,70 bis 0,73 gefunden, in Extremfällen aber Werte wie 0,76 und 0,66. Für Kohlenwasserstoffe liegt der Energiegehalt bei 0,76 um 300 cal/mol CH<sub>2</sub> niedriger als für die Packungsdichte von 0,66, während in n-Butan die Differenz zwischen trans- und gauche-Konfiguration rd. 800 cal/mol beträgt. Schließlich beeinflussen z. B. die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Substituenten, die evtl. zu Valenzwinkel-Änderungen führen, entscheidend die Konfiguration der Molekellkette im kristallinen Bereich. Es wird gezeigt, daß die Zickzackform der Kette für Polyäthylen, Polytrimethylenoxyd und einige syndiotaktische Vinyl-Polymeren am günstigsten ist, während für die großen Substituenten tragenden Ketten wie Polytetrafluoräthylen, Polyisobutylen u. a. schraubenförmige Anordnungen verschiedener Symmetrie in Frage kommen. Treten wie in Kautschuk-hydrochlorid zwei nahe beieinanderliegende Energieterme entgegengesetzten Vorzeichens für einen weiten Bereich verschiedener Konfigurationen auf, so resultieren Moleküle großer Flexibilität und kautschukartiger Eigenschaften bei Zimmertemperatur.

A. ELLIOT, W. E. HANBY und B. R. MALCOLM, Maidenhead (England): *Optische Drehung und IR-Spektren einiger Polypeptid- und Protein-Filme.*

Die Untersuchung der Dispersion der optischen Drehung an Polyalanin-Filmen mit verschiedenen Anteilen an *D*- und *L*-Alanin-Resten (aus 5 proz. Lösung in Dichloressigsäure durch Eingießen in Alkohol bei Raumtemperatur) zeigte, daß die durch anomale Dispersion erkennbare  $\alpha$ -Helix nur bei Verhältnissen von  $L/(D+L) > 0,8$  auftritt. Die Absolutwerte der dabei beobachteten Drehungen sind negativ. Von den bei  $\alpha$ -Polyalanin bekannten IR-Banden bei 893 und 906 K scheint die letztere, die nur bei  $L/(D+L) > 0,8$  vorhanden ist, mit der Kristallstruktur der  $\alpha$ -Helix verknüpft zu sein. Für  $L/(D+L) = 0,67$  verschwindet diese Absorption, und es erscheint ein anderes aus  $\beta$ -Polyalanin bekanntes starkes Maximum bei 966 K. Die Carbonyl-Bande weist ein scharfes Maximum bei 1630 K (charakteristisch für  $\beta$ -Polypeptide) und eine Absorption bei 1655 K auf. Diese Bande erscheint jedoch auch in Filmen von Alkalosen der *L*-Polyglutaminsäure, die keine Helix-Struktur besitzen, desgleichen in solchen aus wasserlöslicher *Bombyx mori*-Seide, deren Moleküle statistisch geknäult sind. Das gleiche gilt für völlig wasserfreie Filme und wäßrige Dispersionen dieses Proteins. Ferner findet man die Carbonyl-Bande bei kristallinem Lysozym, dem weder eine gestreckte  $\beta$ -, noch eine  $\alpha$ -Helix-Form zugeordnet werden kann, bei 1660 K. Damit wird eindeutig gezeigt, daß die erwähnte Frequenz in Polypeptiden keinesfalls als Beweis für das Vorliegen einer  $\alpha$ -Helix-Struktur herangezogen werden kann. Für  $L/(D+L) > 0,8$  in Polyalanin und allgemein für *L*-Polypeptide erscheint die rechtsgängige Form der  $\alpha$ -Helix als belegt.

M. JOLY, Paris: *Strömungsinduzierte Molekell-Assoziationen einiger makromolekulärer Polyelektrolyte.*

Molekulare Lösungen einer Reihe von hochmolekularen Polyelektrolyten aggregieren in laminarer Strömung zu Teilchen kolloider Dimensionen. Im reversiblen Falle zeigt das Phänomen Hysteresis. Die Aggregation vieler Polymerer und Eiweiße (gemessen mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung) wie Acrylsäure/Acrylnitril-Copolymeren, Pferde-Serumalbumin, Myosin usw. zeigte, daß das Maximum der Aggregation bei kleinen Geschwindigkeitsgradienten erreicht wird, wenn große Proteinkonzentration und Ionenstärke der Lösung sowie ein  $p_H$  nahe dem isoelektrischen Punkt des Polymeren vorliegen. Häufig treten starke Trübungen und sogar Ausfällungen auf. Zu hohe Scherkräfte (große Geschwindigkeitsgradienten) führen wieder zu einem Abbau der Aggregationen und damit kleineren Partikeln. Möglicherweise führen ähnliche Vorgänge zur Struktur der lebenden Materie während ihrer Bewegung in der Zelle.

G. KELLER und A. O'CONNOR, Bristol: *Über Einzelkristalle und ihre Assoziation in Polymeren.*

Durch elektronenmikroskopische und Elektronenbeugungsaufnahmen wurde lineares „Marlex 50“-Polyäthylen untersucht, das aus Lösung kristallin gewonnen worden war. Die in der Grundform rautenförmigen Kristalle erwiesen sich als laminar geschichtet, wobei die Schiehthöhe rund 100 Å betrug. Die Wachstumsflächen

waren {110}, wenn die Molekellängsachse darstellt. Die Molekellachsen standen senkrecht zu den Kristallflächen. Damit wird auf eine regelmäßige Faltung der Kettenmolekülen von durchschnittlich 6000 Å Länge geschlossen, wobei zwei Kettestücke einer Molekel außerhalb der Biegungen aneinanderliegen, wie dies für größere cyclische Paraffine bekannt ist. Eine ähnliche Faltung wurde an Polyamiden gefunden. Aus dem Kurvenverlauf von „Moiré-Mustern“ auf elektronenoptischen Bildern von Kristallen wird auf eine Gitterdeformation geschlossen. Aus der verschiedenen Anordnung übereinander liegender Schichten soll sich im größeren Verband eine Torsion ergeben. Die Verdickungen eines Kristalls entlang der kristallographischen b-Achse kann zu faser- und garbenförmigen Strukturen führen, die vermutlich den Beginn der Sphärolith-Bildung darstellen. Aufgeschwommene zusammenhängende Filme aus Lösung in o-Chlorphenol zeigten eine zweidimensionale sphärolithische Struktur unter dem Polarisationsmikroskop.

A. KLUG und ROSALIND E. FRANKLIN, London: *Ordnungs/Unordnungsübergänge in Strukturen mit schraubenförmigen angeordneten Molekülen.*

In Kristallen von Kettenmolekülen werden hauptsächlich zwei Störungen beobachtet. In einem Fall sind einzelne Kettenmoleküle um die Längsachse der Kette verdreht, im anderen der Achse entlang verschoben. Bei Polymeren mit schraubenförmiger Anordnung der Moleküle kommt auch die Kombination der beiden genannten Typen, eine Schraubenstörung vor. Diese wurde beispielweise beim Tabakmosaikvirus aus dem Röntgendiagramm abgeleitet<sup>1)</sup>. Polytetrafluoräthylen zeigt bei 20 °C einen Übergang erster Ordnung von dreidimensionaler kristalliner Ordnung zu einem niederen Ordnungsgrad. Aus Röntgendiffraktionsdaten bei über 25 °C geht hervor, daß es sich dabei um eine Schraubenstörung handelt. Die molekulare Konfiguration bleibt unverändert, doch geht die durchgehende Kristallinität verloren. Verschiedene Schichtlinien im Röntgendiagramm werden dabei diffus. Aus der Tatsache, daß die Übergangstemperatur – bei 20 °C – so tief unter dem  $F_p$  von 330 °C liegt, folgern die Vorr. r., daß die relativ starren Polytetrafluoräthylen-Moleküle sehr leicht aneinander vorbeigleiten, oder umeinander zu rollen vermögen. Dies soll mit dem glatten Profil der fast zylindrischen Oberfläche der Fluorkohlenwasserstoff-Kette zusammenhängen. Die Moleküle erscheinen in einer angehährt hexagonalen Anordnung etwas ineinander „verschraubt“.

A. S. C. LAWRENCE, Sheffield: *Über das Lösungsvermögen von Seifenlösungen.*

In Wasser nicht oder kaum lösliche organische Substanzen sind in Seifenlösungen stets besser löslich. Ionische Seifen werden in Gegenwart von Wasser von niedermolekularen Solventien mit polaren Gruppen (Alkohole, Ketone, Amine, Phenole) sehr gut gelöst. Mit höheren Homologen ( $C_{10}$  und darüber) wird eine dritte flüssig-kristalline Phase ausgebildet, die Schichtgitterstrukturen enthält und von smektischem Typ ist. Natriumdodecylsulfat vermag in Gegenwart von überschüssiger Capronsäure 7–110 Moleküle Wasser pro Seifenmoleköl in der smektischen Phase in dieser Form in Lösung zu halten, d. h. maximal bis ungefähr 10 % Seife in Wasser. Die Wasserschichten in der gebildeten Sandwich-Struktur sind 8–130 Å dick. Höhere Alkohole als Dodekanol geben mit Seifenlösung nur isotrope Lösungen. Beim Erhitzen jedoch werden sie von verschiedenen Seifen unter Bildung flüssiger Kristalle bei einer bestimmten charakteristischen Temperatur ( $T_p$ ) in Lösung gebracht, die unterhalb ihres Schmelzpunktes liegt.  $T_p$  ist in weiten Grenzen von der Seifenkonzentration unabhängig. „Amphiphile“ Substanzen (mit hydrophobem und hydrophilem Ende innerhalb der Moleköl) bilden mit Seife und Wasser zeitweilig verzerrte flüssig-kristalline Sphärolithe von Röhrenform, in deren Wändungen eine Wasserschicht liegt (z. B. Na-Laureat und Laurinsäure). Aus festen Lösungen von Seifen wurden gut ausgebildete Seifenkristalle erhalten.

V. LUZZATH, H. MUSTACCHI und A. SKOULIOS, Straßburg: *Die Struktur der Flüssigkristall-Phasen einiger Seifen-Wasser-Systeme.*

Im System Palmitat/Wasser besteht die smektische „seifenreiche“ Phase (*neat soap phase*, 60–80 % Seife) aus äquidistanten Doppelschichten von Seifenmolekülen, die durch Wasserschichten voneinander getrennt sind. Die „Mittelseifen“-Phase (*middle soap phase*, 30–55 % Seife) weist in hexagonaler Anordnung lange parallele Stäbe von Seifen-Molekülen auf, deren polare Gruppen nach außen stehen. Der Stab-Durchmesser ist bis zu 110 °C von der Konzentration der Seife unabhängig, wird aber von der Länge der Kohlenwasserstoff-Ketten beeinflußt. Aus Röntgenbeugungsdiagrammen wird auf das Vorkommen weiterer Phase zwischen den

<sup>1)</sup> Biochim. Biophys. Acta 19, 403 [1956].

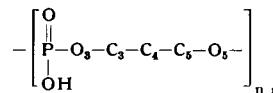
beschriebenen geschlossen, die nicht durch bloße Überlagerung der Eigenschaften beider entstehen. Sie werden als H-, C- und O-Phase bezeichnet. Für die H-Phase werden als Modell Röhren mit Doppelschichten der Seifenmoleküle vorgeschlagen. Für die optisch isotrope C-Phase werden abgeplattete kubische Strukturlemente vermutet. Die einzelnen Phasengebiete bei  $C_{12}$ - bis  $C_{18}$ -Seifen sind nicht gleich, dergleichen nicht für K- und Na-Seifen. Meist werden nicht alle der neuen Phasen bei einer Seife beobachtet. Die Kohlenwasserstoff-Ketten der Seifen sind in allen Phasen trotz der Fernordnung als „flüssig“ anzusehen, d. h. daß ihre Anordnung mehr der in flüssigen Paraffinen als einer in einem regulären Kristall ähnelt.

**H. MORAWE TZ**, Brooklyn: *Moleköl- und Gruppen-Assoziationsgleichgewichte in Polymeren mit weit auseinanderliegenden reaktionsfähigen Gruppen.*

In Makromolekülen mit weit auseinanderliegenden assoziationsfähigen Gruppen können sowohl inter- als auch intramolekulare Wechselwirkungen auftreten. Lösungsgemische von Methylmethacrylat-Copolymeren mit 4,9 Mol-% Methacrylsäure ( $MGN = 32300$ ) bzw. 5,8 Mol-% Dimethylamino-methacrylat ( $MGN = 135\,000$ ) ergaben in Butanon Komplexe, die auch bei geringen Konzentrationen (0,01 g/100 ml) keine Anzeichen beginnender Dissoziation zeigten. In Benzol tritt neben der intermolekularen „Salzbildung“ Assoziation von Molekülen mit Säuregruppen untereinander auf. Assoziates des Copolymeren Methylmethacrylat/Methacrylsäure (4,9 Mol-%) mit einem Assoziationsgrad von 0,0686 in Benzol werden durch Lösungsmittelzusätze wie Essigsäure oder Methylacetat aufgebrochen. Dabei hat der Ester die größere Wirkung. Man nimmt daher an, daß die Assoziate vor allem durch Wechselwirkungen von Säure- und Ester-Gruppen entstehen. Die Wasserstoff-Bindungen scheinen gegenüber dem Ester auch stärker zu sein als zum Butanon. Das Studium der intramolekularen Assoziationen des Methacrylsäure-Copolymeren zeigt, daß die Dimerisation fast ausschließlich von der Copolymeren-Zusammensetzung und dem Lösungsmittel abhängig ist, nicht aber von der Lösungskonzentration oder der Kettenlänge des Polymeren. Die Konstanz des Dimerisationsgrades scheint bis zu Konzentrationen zu gelten, bei denen bereits eine merkliche Durchdringung der einzelnen Molekelnäuel stattfindet. Ein Polymer ( $MGN = 102\,000$ ) war in Tetrachloräthan zu 70 % dimerisiert, jedoch waren nur 1,5 Ketten pro osmotisch wirksame Einheit vernetzt. Die Carboxyl-Assoziation in festen Copolymerisaten aus Styrol und Methacrylsäure hat über 100 °C eine Dissoziationsenergie von 8–10 kcal/mol. Das Gleichgewicht friert wegen des Viscositätsanstieges in der Nähe des Übergangspunktes zweiter Ordnung in Polystyrol (bei 82 °C) nahe dieser Temperatur ein.

**R. S. MORGAN**, Boston: *Polynucleotid-Konformationen.*

Polynucleotide haben als Diester der Phosphorsäure mit Ribose oder 2-Desoxyribose als hauptsächliche Struktureinheit



wenn man der Numerierung der C-Atome in der Ribose folgt. Die Konformation wird dadurch bestimmt, daß die Summe der Abstände nicht direkt aneinandergesetzter Atome insgesamt ein Maximum sein soll. Nimmt man an, daß die HO-P=O-Rotationen um die O-P-Diester-Bindungen den größten Einfluß haben, kommt man mit Modellbetrachtungen zu verschiedenen wahrscheinlichsten Helix-Formen, die sich weiterhin aussortieren lassen und teilweise für experimentell gefundene Helices schon zugeordnet sind. Obwohl der Einfluß aller Rotationsmöglichkeiten auf die Konformation der Polynucleotide nicht rechnerisch erfassbar ist,

beruht der Wert der Modellbetrachtungen auf der Möglichkeit der Vorausberechnung von Röntgenbeugungsdiagrammen unter bestimmten Annahmen und deren Vergleich mit experimentellen Röntgenbefunden.

**C. ROBINSON, J. C. WARD und R. B. BEEVERS**, Maidenhead (England): *Flüssigkristall-Strukturen in Polypeptid-Lösungen.*

In doppelbrechenden Lösungen von Poly- $\gamma$ -benzyl-(L)-glutamat (I) und Poly- $\gamma$ -methyl-(L)-glutamat (II) treten Strukturen in Art flüssiger Kristalle auf, die durch eine spirale Windung großer und gleichförmiger Steigungshöhe charakterisiert sind. Eine racemische Mischung von D- und L-Enantiomeren des Poly- $\gamma$ -benzyl-glutamat ergibt eine doppelbrechende Lösung und wird in einer Glaskapillare von 0,05 cm Durchmesser hoch orientiert. Der absolute Wert der Doppelbrechung ist reproduzierbar; das Material bildet einen einzigen einachsigen flüssigen Kristall. Die nematische Struktur der racemischen Mischung soll der ungewöhnlichen Form der Struktur in der L-Enantiomeren-Lösung entsprechen. Die Moleküle von I und II können in der Konfiguration der  $\alpha$ -Helix als starre Stäbe betrachtet werden, von denen die Seitenketten bei voller Ausstreckung radial abstehen. Der Durchmesser des Zylinders über die Seitenketten beträgt 28,2 Å. Die gewundene Struktur in den L-Lösungen geht auf eine Torsion zurück, die der hexagonalen Anordnung paralleler Moleküle überlagert ist. Röntgendiagramme belegen, daß die Windung entlang der kristallographischen Achse verläuft, wenn die hexagonale Anordnung der Stäbe zugrunde gelegt wird. Daneben tritt ein Anteil in statistischer Verteilung auf. Die gewundenen Strukturen in den untersuchten Polypeptid-Lösungen verschiedenen Molgewichtes scheinen höher organisiert zu sein als andere bisher beschriebene Flüssigkristall-Systeme.

**J. M. STURTEVANT, S. A. RICE und E. P. GEIDUSCHECK**, Yale und Chicago: *Die Stabilität der schraubenförmigen Desoxyribonucleinsäure-Moleköl in Lösung.*

Die schraubenförmige Struktur der Desoxyribonucleinsäure ist in Gegenwart einer Reihe nichtwässriger Solventien nicht mehr stabil. Es wurde gezeigt, daß die bisherige Theorie zur Erklärung der Stabilität der Desoxyribonucleinsäure-Helix nur über H-Brücken vermutlich nicht vollkommen richtig ist. Aus vielen Versuchen wird geschlossen, daß auch andere Faktoren von Bedeutung sind. Dafür kommen u. a. gegenseitige Abstoßungs- und Solvationseffekte der Adenyl-, Guanyl- und Cytidyl-Gruppen in Frage sowie die Protonen-Bindung an die Purine und Pyrimidine.

**J. WILLEMS**, Krefeld: *Orientierte Aufwachungen mit organischen Hochpolymeren.*

Epitaxie von Paraffinwachs-Kristallen auf Streifen kaltgezogenen Polyäthylens und Polyäthylenebacats sind bekannt und wegen der Ähnlichkeit der Konfiguration und Kettenanordnung leicht verständlich. Auf kaltgezogenes Polyäthylen läßt sich leicht auch Pentachlorphenol (I), und Hexamethylbenzol (II) aufwachsen. Bei I liegen die Achsen der Kristallnadeln der Verstreckungsrichtung parallel, bei II im rechten Winkel zueinander, wobei die Verzugsrichtung den Winkel halbiert. Aufwachungen von I, Pentabromphenol, Pentachloranilin und Anthrachinon auf kaltgezogenes Nylon 66 sind ebenfalls möglich. Die Kristallnadeln liegen parallel oder etwa rechtwinklig zur Verstreckungsrichtung. Ferner ließen sich Epitaxien von Pentachlorphenol auf Sehnen eines Gliederfüllers (*Paralithodes camtschatica*) mit den Kristallnadelachsen parallel zur Faserachse des Chitins gewinnen. Hochpolymere Stoffe, wie Polyäthylen („Marlex“ Mol.-Gew. = 10500) zeigen Epitaxie auch auf Kristallen, wie Natriumchlorid, auf der (001)-Fläche. Das Polymer ist mit seinen Kristallnadelachsen parallel zu [110] und [110] orientiert. [VB 32]

## Kolloquium über Raman-Spektroskopie

13. und 14. März 1958 in Stuttgart

Die Tagung fand im Laboratorium für anorganische Chemie der T.H. Stuttgart statt.

Aus den Vorträgen:

**M. DEL HAYE**, Lille: *Photoelektrisches Raman-Spektrometer mit großer Aufnahmefähigkeit.*

Es wurden ein Prismenspektrometer mit vierfachem Strahlengang und eine Niederdruckquecksilberdampflampe, die im Impulsbetrieb mit durchschnittlich 2 KW Leistung arbeitet, beschrieben. Die Raman-Spektren werden auf dem Schirm eines Kathodenstrahlzillographen beobachtet. Die Anordnung gestattet die Aufnahme von Raman-Spektren mit einer Registriergeschwindigkeit von 2000–3000  $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ .

**G. MATZ**, Ludwigshafen: *Einige apparative Entwicklungen zur Verbesserung und Auswertung der Raman-Analyse.*

Für die Verwendung der Raman-Spektroskopie als analytisches Hilfsmittel in der Industrie ergeben sich drei Forderungen: Schnelligkeit und Einfachheit der Meßmethode, geringe Substanzmengen für die Analyse, große Dispersion und Auflösung des Spektalapparates. Deshalb wurden die folgenden apparativen Verbesserungen eingeführt bzw. erprobt. Eine Verkürzung der Aufnahmefrist von Raman-Spektren konnte erzielt werden durch den Bau geeigneter Lampen, für die als Quecksilber-Brenner entweder ein Hochdruck-Brenner S 700, drei Hochdruck-Brenner S 500 in U-Form oder ein Niederdruck-Brenner mit einer Betriebstemperatur von 30 °C verwendet wurden. Bei Verwendung des S 700- und

des Niederdruck-Brenners betrug das Substanz-Volumen 10 cm<sup>3</sup>, bei den drei S 500-Brennern 5 cm<sup>3</sup>. Der Vorteil des Niederdruck-Brenners gegenüber einem Hochdruck-Brenner besteht darin, daß neben einem stark verminderten Untergrund die 2. und 3. Erregerlinie im Raman-Spektrum kaum noch in Erscheinung treten. Die Intensität des Brenners in dem verwendeten Versuchsaufbau ist jedoch um 1/3 schwächer als die eines Hochdruck-Brenners trotz etwa vierfacher Leistungsaufnahme. Mit diesen lichtstarken Raman-Lampen war neben photographischer Erfassung der Raman-Spektren auch die Registrierung der Spektren mit einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher möglich. Aus käuflichen Einzelteilen, einem Spektrographen GH 650/640, einer Registrierkassette mit einem Multiplier 1 P 21 (beide Geräte von der Firma Steinheil) und einem „Speedomax“ mit eingebautem stufenweise veränderlichen Vorverstärker, wurde eine Registrierapparatur zusammengebaut, die es erlaubt, in 2 min ein Übersichtsspektrum und in etwa 10 min ein Spektrum normal streuender Substanzen für eine quantitative Auswertung zu gewinnen. Die Auflösung der registrierten Spektren wurde durch Testmischungen wie Benzol-Toluol (992/1003 cm<sup>-1</sup>) bzw. o/m-Xylol (727/735 cm<sup>-1</sup>) geprüft. Die totalsymmetrische Benzol-Schwingung (992 cm<sup>-1</sup>) zeigt neben dem Hauptpeak einwandfrei einen Nebenpeak (984 cm<sup>-1</sup>), der dem Vorhandensein des <sup>13</sup>C-Isotops im natürlichen Benzol zuzuschreiben ist. Als Analysenbeispiele wurden Bestimmungen aus dem Gebiet der isomeren substituierten Aromaten gebracht; auch der Verlauf chemischer Reaktionen, etwa das Gleichgewicht der *cis/trans*-Dibromäthylen, konnte raman-spektroskopisch untersucht werden. Vergleiche der qualitativen-analytischen Aussagemöglichkeiten der Raman- und IR-Spektroskopie wurden geführt; sie ergaben, daß sich die Methoden bestens ergänzen und von Fall zu Fall der einen oder anderen Methode der Vorzug zu geben ist. Abschließend wurde über Erfahrungen mit einer Einrichtung zur Integrierung der Intensität registrierter Raman-Linien der Firma A. Knott, München, berichtet.

F. FEHÉR, Köln: Über Erfahrungen mit dem Hilger-Raman-Gerät, insbesondere über die Anregung von Spektren mit der grünen  $Hg_C$ -Linie.

Um die besten Arbeitsbedingungen des Gerätes festzustellen, wurde die Abhängigkeit der Trennschärfe und der Intensität von den Registrierdaten systematisch ermittelt. Durch sorgfältige Eichung wurde die spektrale Empfindlichkeit der Hilger-Registrier-Raman-Anordnung bestimmt. Diese Untersuchungen zeigten, daß die Empfindlichkeit des Gerätes im grün-gelben Gebiet es erlaubt, Registrieraufnahmen auch durch die  $Hg_C$ -Linie angeregt, im Bereich bis zu 1000 cm<sup>-1</sup> aufzunehmen. Die Leistungsfähigkeit des Gerätes wurde durch einige Originalaufnahmen an Sulfanen und ihren Derivaten dargelegt.

A. SCHÜHLY und R. MECKE, Freiburg i. Br.: Über eine Einrichtung zur Registrierung polarisierter Raman-Streuung mit dem Hilger-Raman-Spektrometer.

Zur Messung des Polarisationsgrades der Raman-Linien wird eine Einrichtung beschrieben, die sich in einfacher Weise in die Hilger-Raman-Lampe einbauen läßt. Die Proberöhre (Volumen 5 ml) sitzt in Scheiben dünnen geschwärzten Blechs, so daß das Erregerlicht senkrecht zur Achse der Proberöhre mit einem Öffnungswinkel kleiner als 20° einfällt. Um diese Anordnung wird eine Polarisationsfolie (Typ B der Firma Zeiß Ikon) gelegt. Bei zwei zueinander senkrechten Stellungen dieser Folie wird das Raman-Spektrum photoelektrisch registriert.

E. LIPPERT, Stuttgart: Über einige Fehlerquellen bei der spektroskopischen Analyse von Lösungen.

Zur Bestimmung der spektralen Verteilung der Streuintensität in Raman-Spektren ist die Kenntnis der spektralen Empfindlichkeitsverteilung des Spektrometers erforderlich. Als Strahlungsstandard für die Intensitätszeichnung eignet sich die Wolframbandlampe Philips W 2 KGV 321, für die spektrale Energieverteilung  $E_K(\lambda)$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  sowie der Stromstärke bekannt ist. Die relative Energie einer Linie als Funktion der Wellenzahl  $v = 1/\lambda$  ergibt sich aus den Intensitätsmeßwerten  $\alpha_L$  der Linie und  $\alpha_K$  der Bandlampe (Kontinuumstrahler; erfaßter Bereich  $\Delta v$ ) zu:

$$I_L(v) = \frac{\alpha_L}{\alpha_K} \frac{\Delta v}{v^2} E_K(\lambda).$$

Mit der Brechzahl und der Dielektrizitätskonstanten der Lösung, also mit dem Lösungsmittel, ändern sich u. a. die Reflexionsverluste, der Faktor des inneren Feldes (der die Abhängigkeit der Intensität von der Lichtgeschwindigkeit und von der Amplitude der elektromagnetischen Wellen als Funktion der Brechzahl berücksichtigt) und die Polarisierung der gelösten Moleküle in ihrem Reaktionsfeld, das sie durch ihre elektrischen Momente im umgebenden Medium induzieren. Dieser Effekt ist bisher nur IR- und nicht raman-spektroskopisch untersucht worden. Der Sub-

stituenteneinfluß auf die IR- und Raman-Intensität etwa der Nitril-Valenzschwingung von Benzonitrilen sowie die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsintensität lassen eine starke Abnahme der Streuintensität bestimmter Linien stark polarisierbarer Moleküle beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln erwarten.

E. PREUSS, München: Einige Erfahrungen mit einer Toronto-Lampe.

Verschiedene Quecksilber-Niederdrucklampen vom Toronto-Typ (Welsh, Kemp) mit horizontaler Wendel (Brandmüller und Moser) wurden auf ihre Konstanz und Abhängigkeit der Linienintensität von Hg 4358 Å und Hg 4991 Å geprüft. Änderungen der Betriebsbedingungen (Stromstärke, Temperatur der Elektrodengefäße, Luftkühlung der Wendel) wirken sich sehr verschieden auf die Intensität der Linien aus. Gegenüber früheren Angaben kann die Linienintensität sehr von der Stärke der Luftkühlung der Wendel abhängen. Bei bestimmten Betriebsbedingungen können Änderungen der Stromstärke oder der ElektrodenTemperatur oder Wendelkühlung ohne Einfluß auf die Intensität sein, wie bereits früher erkannt wurde. Vorläufige Messungen an einer Toronto-Lampe mit Wassermantel um die Wendel zeigen Verbesserungen der Konstanz- und Lichtausbeute.

A. REULE, Oberkochen: Vergleich zwischen einer Toronto-lampe und einer geraden Quecksilberlampe mit Ellipsenspiegel zur Anregung von Raman-Spektren.

Die Torontolampe ist gekennzeichnet durch Betriebsdaten (Wasserkühlung, damit niedriger Druck) und Form (Spiral um Raman-Rohr). Nach dem Satz von der Konstanz der Strahlungsdichte strahlt ein innen verspiegelter elliptischer Zylinder, in dessen einer Brennlinie eine gerade Lampe angeordnet ist, mit der Strahlungsdichte dieser Lampe in eine Küvette, deren Achse mit der anderen Brennlinie zusammenfällt. Ein spiralförmig gewundener Brenner kann also die Küvette – von Verlusten und Unvollkommenheiten der Abbildung abgesehen – nicht stärker bestrahlen als der Spiegel. Vergleich zwischen einer Torontolampe und einem Quecksilber-Kipp-Brenner im Ellipsenspiegel ergab als Verhältnis Toronto-Lampe zu Ellipse: Bestrahlungsstärke 1,7; Energieaufwand 5,7; damit Ausbeute 0,3.

G. BERGMANN, Dortmund: Erfahrungen an Quecksilber-Hochdrucklampen im Impulsbetrieb.

Es wurde eine Anordnung zur Raman-Spektroskopie fester Proben nach der Methode der komplementären Filter beschrieben. Die Verwendung lichtstarker Kondensoren (Öffnungsverhältnis 1:0,8) und schmalbandiger Interferenzfilter erlaubt es, intensive Raman-Spektren durch Anregung mit kleinen Quecksilber-Brennern (80 W) zu erzeugen. Luftkühlung der Brenner führt zu einer sehr erheblichen Verbesserung des Untergrundverhältnisses; die Intensitätsverminderung kann z. Z. durch Betrieb des Brenners mit kurzeitigen Impulsen von 40 Amp ausgeglichen werden.

G. HEINTZ, Dresden: Zwischenmolekulare Kräfte bei der monomeren und polymeren Acrylsäure und deren Derivaten.

Die Raman-Spektren von wasserfreier und gelöster Polyacrylsäure lassen auf eine Dimerisierung der Carboxyl-Gruppen im wasserfreien Zustand schließen. Polyacrylsäure wird deshalb bei Zimmertemperatur als durch Wasserstoff-Brücken vernetzt, beim Erweichungspunkt dagegen als weitgehend unvernetzt angesehen. Das Raman-Spektrum des Äthylesters liefert keinen Hinweis auf zwischenmolekulare Kräfte, so daß die bekannte Differenz der Erstarrungspunkte zwischen Acryl- und Methacrylverbindungen nicht auf die Wirkung der  $CH_3$ -Gruppe bei den Methacryl-Derivaten zurückzuführen ist.

G. GLATZER, Nördlingen: Veränderungen an Raman-Spektren durch Wasserstoff-Brückenbindungen (Bericht über Untersuchungen an binären Gemischen mit Siedemaximum).

Abweichungen verschiedener Gemischegenschaften vom idealen Verhalten werden durch Wasserstoff-Brückenbindungen verursacht. Besonders in Gemischen mit Siedemaximum lassen sich Veränderungen der Frequenzen, Halbwertsbreiten und Streufähigkeiten der Raman-Linien der Gemischpartner gut beobachten, wenn ein Partner Protonendonator (Carbonsäuren, Chloroform), der andere Protonenacceptor (Pyridin, Ketone, Dioxan) ist. Aus den Veränderungen des Raman-Spektrums erhält man unter Heranziehung der möglichen Wechselwirkungsstrukturen, (Pyridinium-, Keto-Enol- bzw. Oxonium-)Grenzstrukturen und Normalschwingungsformen der Partnermoleküle Aufschluß über deren Beeinflussung durch die Bildung der Brückenbindungen. Ebene ( $\nu$ - und  $\delta$ -)Schwingungen der Brücke zeigen Frequenzniedrigung,  $\gamma$ -Schwingungen senkrecht zur Ringebene (Pyridin, Dioxan) zeigen Frequenzerhöhung mit zunehmender Wechselwirkung der Partner. Halbwertsbreite und Frequenzverschiebung sind

zueinander proportional. Die Frequenz neuer Pyridin-Linien in Gemischen hängt von der Struktur der Protonendonatorgruppe ab: Mit Wasser  $995 \text{ cm}^{-1}$ , mit Alkohol  $997 \text{ cm}^{-1}$ , mit Säuren  $1006 \text{ cm}^{-1}$ .

**WILHELM MAIER** und **O. SCHIFFERDECKER**, Freiburg: *Über die Gitterschwingungen des Benzoesäure-Kristalls.*

An orientierten Benzoesäure-Einkristallen wurde die Polarisierung der Raman-Streuung im Niederfrequenzbereich untersucht. Die Linien  $28 \text{ cm}^{-1}$  (asym) und  $45 \text{ cm}^{-1}$  (sym) sowie  $113 \text{ cm}^{-1}$  (sym) und  $122 \text{ cm}^{-1}$  (asym) gehören zu symmetrischen (sym) bzw. antisymmetrischen (asym) Schwingungen bezüglich der monoklinen Gleitspiegellebene und weisen den Auswahlregeln entsprechende Intensitätstensoren auf. Die Linien  $70$  und  $91/93 \text{ cm}^{-1}$  haben einen allgemeinen Intensitätstensor. Sie zeigen bei bestimmten Kristallorientierungen kleine Aufspaltungen, besonders  $91/93 \text{ cm}^{-1}$ , so daß eine Überlagerung von symmetrischen und antisymmetrischen Intensitätstensoren anzunehmen ist. Die Zuordnung wird wie folgt getroffen: Die Doublets  $2S/15$ ,  $91/93$  und  $113/122 \text{ cm}^{-1}$  gehören zu den Drehschwingungen der beiden dimeren Benzoesäure-Molekülen in der Elementarzelle um die Achse des größten bzw. mittleren bzw. kleinsten Trägheitsmomentes.  $70 \text{ cm}^{-1}$  wird einer nichtebenen Kniekschwingung des dimeren Assoziats zugeordnet, wobei Kopplung mit der Drehschwingung  $91/93 \text{ cm}^{-1}$  anzunehmen ist. Das Raman-Spektrum eines an der Hydroxyl-Gruppe deuterierter Benzoesäure-Kristalls zeigt keine Frequenzverschiebungen im Niederfrequenzgebiet.

**A. SIMON**, Dresden: *Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen an  $\text{H}_2\text{SeO}_3$*  (vorgetr. von **R. Paetzold**).

Auf Grund der Spektren der  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  im festen Zustand, in der wässrigen Lösung und in der Schmelze wird im Gegensatz zu Venkateswaran für die Säure in allen drei Zuständen die symmetrisch konstituierte Molekelform  $\text{SeO}(\text{OH})_2$  bewiesen. Die Existenz zweier breiter infraroter OH-Banden mit ihren Maxima bei  $2350$  und  $2950 \text{ cm}^{-1}$  im festen Zustand und in der gesättigten wässrigen Lösung sowie die starke Abnahme der  $\text{Se}=\text{O}$ -Valenzfrequenz mit zunehmender Konzentrierung der wässrigen Lösung finden ihre Erklärung in der Annahme H-Brücken-gebundener  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ -Assoziate.

**E. STEGER**, Dresden: *Die Schwingungsspektren kondensierter Phosphate.*

Durch Raman-Aufnahmen an den Kristallpulvern und durch IR-Spektroskopie konnte für die Tetrametaphosphate des Al und  $\text{NH}_4$ , deren Kristallstruktur aus Röntgenuntersuchungen bekannt ist, die Anwendbarkeit der klassischen Kristall-Auswahlregeln geprüft werden. Es sind dann neue Aussagen möglich über die Form des Anions in  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Modifikationen, in  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ . Bei den Salzen der mehrfach geladenen Kationen wird der Metaphosphat-Ring im Gegensatz zur wässrigen Lösung und zu den Alkalusalzen stark gefaltet, wobei – dem Koordinationsbedürfnis des Kations entsprechend – hohe Symmetrien wie  $\text{S}_4$  oder  $\text{V}_d$  auftreten. Auch für das Trimetaphosphat-Ion zeigt sich eine gewisse Veränderlichkeit der Form; in kristallisierten Salzen ist der Ring nicht eben, wie es in Lösung der Fall ist. Das letztere konnte durch IR-Untersuchung in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  bestätigt werden.

**M. L. DELWAULLE, M. DELHAYE, G. SCHILLINGER**, Lille: *Ramanspektroskopische Untersuchung des Halogen austauschs zwischen  $\text{BX}_3$  und  $\text{SnY}_4$  oder  $\text{GeY}_4$  ( $X$  und  $Y = \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ ).*

Die Chloride und Bromide des Bor, Germanium und Zinn bilden durch einfaches Mischen die gemischt substituierten Halogenide im Gleichgewicht mit den Ausgangsprodukten. Die im Gemisch vorliegenden Verbindungen wurden durch ihre Raman-Spektren bestimmt. In Mischungen aus  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{SnBr}_4$  und  $\text{BBr}_3$  mit  $\text{SnCl}_4$  im Molverhältnis 4:3 entstehen momentan nahezu ausschließlich  $\text{BCl}_3$  und  $\text{SnBr}_4$ . In Mischungen aus  $\text{BBr}_3$  und  $\text{GeCl}_4$  erfolgt der Substituentenaustausch langsam. Nach zwei Monaten kann man  $\text{BBr}_2\text{Cl}$  und  $\text{GeCl}_3\text{Br}$  in beträchtlichen Mengen nachweisen.

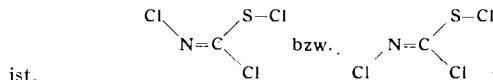
**F. FEHÉR** und **H. WEBER**, Köln: *Struktur des Rhodantrichlorids und der homologen Reihe der Cyansulfane.*

An den Raman-Spektren wurde die kettenförmige Struktur des Schwefelcyanids, des Dihydrons, des Schwefeldirhydrons und des Dischwefel-dirhydrons diskutiert. Die Verbindungen werden als erste Glieder der Cyansulfan-Reihe aufgefaßt. Weitere Glieder der Reihe bis  $\text{S}_8(\text{CN})_2$  werden durch Umsatz der Chlorsulfane  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_8\text{Cl}_2$  mit  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  dargestellt und raman-spektroskopisch untersucht.

Mit Hilfe des Raman-Spektrums und chemischer Reaktionen wurde die Struktur des Rhodantrichlorids als  $\text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{Cl}$  aufgeklärt.

Von seinen Umsetzungsprodukten werden das Dichlordirhydron,  $\text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CN}$ , und das Bis-(dichlorcyan)-trisulfan  $\text{Cl} \quad \text{Cl}$   $\text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{C}=\text{N}$ , näher charakterisiert. Das Raman-Spektrum  $\text{Cl} \quad \text{Cl}$   $\text{Cl} \quad \text{Cl}$

des Rhodantrichlorids macht es wahrscheinlich, daß die Substanz ein Gemisch zweier Syn- und Anti-Isomeren



**G. MICHEL**, Liège: *Die Molekularstruktur und die Intensität der Raman-Linien.*

Die Intensität der  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung in den Raman-Spektren von Estern, Ketonen und Aldehyden ist nach Messungen des Vortr. von der Molekelform abhängig. Starke Intensitätsänderungen wurden vor allem dann beobachtet, wenn die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung zu ungesättigten Bindungen konjugiert ist. Der Einfluß der Substituenten, der Konjugation und sterischer Effekte auf die Raman-Intensität der  $\text{C}=\text{O}$ -Linie kann durch die Elektronentheorie der Bindung befriedigend gedeutet werden.

**CHIORBOLI PAOLO**, Bologna (Italien): *Beitrag zur Zuordnung der Raman-Linie  $1320 \text{ cm}^{-1}$  des Salicylaldehyds durch Intensitätsmessungen.*

In den Raman-Spektren des Salicylaldehyds und allen anderen Benzol-Derivaten mit einer  $\text{C}=\text{O}$ - und  $\text{O}-\text{H}$ -Gruppe in o-Stellung findet man eine sehr starke Linie zwischen  $1310$  und  $1330 \text{ cm}^{-1}$ , welche hingegen fehlt, wenn sich die genannten Gruppen in m- oder p-Stellung befinden. Vortr. zeigte, daß die Linie einer Schwingung des Benzol-Kerns zugeordnet werden muß, welche von der relativen Stellung der substituierten Gruppen beeinflußt wird.

**J. GOUBEAU**, Stuttgart: *Intensitätsverhältnisse in monosubstituierten Benzol-Derivaten.*

An einer großen Anzahl von monosubstituierten Benzol-Derivaten wurde gezeigt, daß das Intensitätsverhältnis der beiden starken und weitgehend lagekonstanten Raman-Linien bei  $1000$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  sich in Abhängigkeit vom Substituenten ändert. Der vom Substituenten auf den Benzol-Ring ausgeübte Elektronenzug wurde als mögliche Ursache dieser Verhältnisse diskutiert.

**M. BAUDLER**, Köln: *Ramanspektroskopische Untersuchung von Verbindungen mit Phosphor-Phosphor-Bindung.*

Im Unterschied zu Kohlenstoff, Silicium und Schwefel, bei denen eingehende Kenntnisse über die spektroskopischen Eigenschaften der Element-Element-Bindung vorliegen, war bis vor kurzem über die Phosphor-Phosphor-Bindung nichts Näheres bekannt. Der erste Fall, in dem Vortr. ramanspektroskopisch eine P-P-Frequenz beobachten konnten, war das Anion der Unterphosphorsäure. Besonders eingehend wurde dann das Diphosphin  $\text{P}_2\text{H}_4$  untersucht, das überraschenderweise drei Raman-Linien im P-P-Valenzschwingungsbereich zeigt. Die Untersuchung am Deutero-diphosphin hat bestätigt, daß es sich dabei nicht um zwei zusätzliche besonders tiefe P-H-Deformationsfrequenzen, sondern um die P-P-Valenzfrequenzen von neuen Phosphorwasserstoff-Verbindungen mit mehr als zwei P-Atomen handelt. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen über die ramanspektroskopische Identifizierung der Phosphor-Phosphor-Bindung konnte in einer Reihe von Fällen, so z. B. beim Anion der Diphosphorigen Säure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  und beim Tetraphosphoryl-dekachlorid  $\text{P}_4\text{O}_10\text{Cl}_{10}$ , das Vorliegen einer P-P-Bindung in der Moleköl nachgewiesen werden. Die Kraftkonstante fpp liegt für die Bindung zwischen 5-bindigen P-Atomen bei  $2,3$  und für die Bindung von 3-bindigen P-Atomen bei  $1,9 \cdot 10^5 \text{ Dyn/em}$ .

**A. KRIEGSMANN**, Dresden: *Untersuchungen an Methyl-polysiloxanen.*

Die Raman- und IR-Spektren der Methyl-polysiloxane bauen sich infolge geringer Kopplung aus den Frequenzen der Gruppen  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}\equiv$  und denen des Si-O-Gerüstes auf. Diese Gerüstfrequenzen treten in 3 Gruppen auf:  $\sim 150$ – $200 \text{ cm}^{-1}$  (Deformationsschwingungen)  $\sim 470$ – $710 \text{ cm}^{-1}$  (z.T. symmetrische Valenzschwingungen)  $\sim 1020$ – $1120 \text{ cm}^{-1}$  (antisymmetrische Valenzschwingungen). Die Gerüstspektren verzweigter und vernetzter Körper unterscheiden sich charakteristisch von denen ihrer geradkettigen Isomeren. Die Spektren der Ringe  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$  unterscheiden sich bei  $n = 3$  und  $4$  wesentlich von denen der entsprechenden Ketten, während bei  $n = 5$  und  $6$  die entsprechenden Spektren einander sehr ähnlich werden. Die Unterschiede in den  $\text{SiOSi}$ - und  $\text{OSiO}$ -Frequenzen lassen sich mit den in den Ringen auftretenden Winkelveränderungen erklären.

**W. BUES** und **K. BÜHLER**, Stuttgart: *Raman-Spektren von Alkalifluorphosphaten in der Schmelze.*

In Gemischen von KF mit  $\text{NaPO}_3$  und  $\text{KPF}_6$  mit  $2 \text{ NaPO}_3$  lassen sich ramanspektroskopisch die Anionen  $\text{PO}_3^{2-}$  bzw.  $\text{PO}_2\text{F}_5^-$  nachweisen. Der spektrale Übergang  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_5^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  und  $\text{POF}_4^-$  zeigt, daß die PF-Frequenzen sehr lagekonstant sind, während die PO-Frequenzen systematisch in der Reihe zunehmen. [VB 31]

# Deutsche Gesellschaft für Ernährung

9. bis 11. April 1958 in Mainz

## Aus den Vorträgen:

**A. I. VIRTANEN**, Helsinki: *Das Vorkommen und die Bedeutung antibiotischer Substanzen in unseren Kulturpflanzen.*

Auch in Nähr- und Futterpflanzen kommen antimikrobielle Substanzen vor, die offenbar eine wichtige Aufgabe beim Schutz der Pflanzen gegen durch Mikroorganismen bedingte Krankheiten erfüllen. Die im Knoblauch (*Allium sativum*) enthaltene schwefelhaltige Aminosäure Alliin geht enzymatisch in Alliin über, das das Wachstum verschiedener Bakterien, u. a. mehrerer gramnegativer, schon in einer Verdünnung von 1:125000 hemmt. In Zwiebeln (*Allium cepa*) wurde neben den schon früher bekannten flüchtigen und nichtflüchtigen Antibiotica, die jedoch noch nicht näher charakterisiert sind, eine an Alliin erinnernde Substanz gefunden, die sich auf prinzipiell gleichartigem Wege wie das Alliin aufspaltet. Durch Biosynthese aus Alliin entsteht vermutlich die neuerdings gefundene Iminosäure 3-Methyl-1,4-thiazan-5-carbonsäure-1-oxyd, die auch im Knoblauch nachgewiesen werden konnte. Ihre physiologische Wirkung ist noch nicht hinreichend aufgeklärt. In Kreuzblütlern wurde ein Stoff mit antithyreoидischer Wirkung gefunden (1,5-Vinyl-2-thioxazolidon), der in allen Teilen von *Brassica*-Arten vorkommt. Bei Verfütterung von 0,5 kg Rübsamen (= 4,5 g Vinylthiazolidon) an Kühe schien nichts von dieser Substanz in Milch überzugehen, dagegen wurde in der Milch als Folge der Verfütterung von Rübsamen eine bisher noch nicht identifizierte Verbindung mit einem Absorptions-Maximum bei 255  $\mu$ m gefunden, von der man jedoch noch nicht weiß, ob sie antithyreoидische Wirkung besitzt. Im Kohl wurden 40 mg, in Sauerkohl 2 mg Vinylthiazolidon pro kg Frischsubstanz bestimmt. Die Beständigkeit von Mohrrüben gegen schädliche Pilze, die vor allem im Herbst nach der Ernte beobachtet wird, beruht sicher zum großen Teil auf dem Gehalt der Möhre an Benzoesäure, p-Oxybenzoesäure, Vanillinsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure und Chlorogensäure. Die antifungale Wirkung sinkt mit zunehmender Lagerungsdauer. In Roggencrionen, jungen Weizen- und Maispflänzchen und Rotklee u. a. wurden Faktoren mit fungistatischer Wirksamkeit entdeckt (2,3)-Benzoxazolinon (Benzoxazon), 6-Methoxy-benzoxazolinon, 7-Oxy-4'-methoxyisoflavan), die gegen *Fusarium nivale* und *Sclerotinia trifoliorum*, aber auch gegen Insekten (Maisbohrer) wirksam zu sein scheinen.

**G. WINTER**, Köln: *Infektion und Ernährung im Lichte der Antibiotica-Forschung, dargestellt am Beispiel des Senföls.*

29% (378) aller untersuchten Pflanzen enthielten antibiotisch wirksame Inhaltsstoffe, wie in vivo-Experimente am Menschen zeigten. Das Antibiotikum ist in Verdünnungen von 1:1- bis 5 Millionen wirksam. Die antimikrobielle Wirkung wird auch beobachtet beim Verzehr entsprechender Pflanzen mit der Nahrung, was therapeutisch ausgenutzt werden kann. Die therapeutisch erforderlichen Mengen können dem Organismus in Form von Senf, der derartige Substanzen enthält, nicht zugeführt werden, weil dazu zu große Senfmengen erforderlich wären. Dagegen zeigen Versuche, daß beim Verzehr von 10 bis 20 g Meerrettich oder Blättern von Kapuzinerkresse im Harn der Versuchspersonen wirksame Mengen des Antibiotikums gefunden werden. Die Ausscheidung beginnt 2 h nach Verzehr. Auch im Speichel und Atemluft wird das Antibiotikum ausgeschieden, was bei Infektionen der Atemwege und Lunge bedeutsam sein kann. Die Wirkung richtet sich nicht nur gegen Pilze und Bakterien, sondern – vermutlich indirekt – auch gegen Viren (Influenza). Als wirksame Substanzen wurden Allyl- und Benzylsenföl identifiziert. Es erscheint bedeutungsvoll, daß auch im Erdboden vorkommende Antibiotica von der Pflanze aufgenommen und gespeichert werden können. Pflanzliche Nahrung kann demnach auch therapeutische Wirkungen entfalten.

**W. CATEL** und **W. KÜBLER**, Kiel: *Der Wert der Möhre für die Vitamin-A-Versorgung des Säuglings.*

Ausgeschließlich mit Kuhmilchverdünnungen ernährte Säuglinge zeigen einen deutlich erniedrigten Vitamin-A-Blutspiegel. Daraus schließen die Vortr. auf einen latenten Vitamin-A-Mangel, zumal Veränderungen am Vaginalepithel beobachtet wurden. Durch die Zufütterung von Gemüsebrei kommt es dann beim älteren Säugling zu einem Anstieg der Werte im Serum. Um eine Verbesserung der Vitaminversorgung schon beim jungen, nur durch Kuhmilch ernährten Säugling zu erreichen, bei dem eine Zufütterung von Gemüsebrei noch nicht möglich ist, wird die Wirkung einer zusätzliche verabfolgten Karottensuppe auf den Serum-Carotin- und Vitamin-A-Spiegel untersucht. Bilanzen zeigen, daß im Gegensatz zum Erwachsenen etwa 41% des Möhrenkarotins resorbiert wer-

den. Es kommt zu einer Erhöhung der Serum-Carotin-Werte, die nach Absetzen der Möhrensuppe nur langsam wieder absinken. Milchpulverzufütterung scheint die Resorption zu fördern. Der Vitamin-A-Blutspiegel zeigt dagegen nach Verabfolgung von Möhren kein eindeutiges Verhalten. Über die Beziehungen zwischen Carotin und Vitamin A und die Möglichkeit der Umwandlung von Carotin in Vitamin A sagen die Befunde der Vortr. bisher nichts aus.

**J. BRÜGGERMANN**, München: *Aufgaben der modernen Nutzertierernährung.*

Vortr. weist auf die Notwendigkeit einer konsequenten biochemischen Konzeption in der Tierernährung hin, ohne die die Ernährungswissenschaft schlechthin auf der Stufe der empirischen Diätetik stehen geblieben wäre. Ziel der praktischen Nutzertierernährung ist es, hohe stoffliche Leistungen mit den jeweils wirtschaftlichsten Mitteln zu ermöglichen. Hiermit ergibt sich die Aufgabe, die Vielfalt von Futtermitteln in exakte Beziehungen zu den mit ihnen erzielbaren Leistungen zu setzen. Die Voraussetzung dafür ist die Ermittlung des Nährstoffgehaltes vom Futter, der dem Bedarf des Tieres bei der jeweiligen Leistungsrichtung gegenübersteht. Kriterium für die optimale Bedarfserfüllung ist die Erzielung maximaler Leistungen. – Zwischen den Einzelbestandteilen der Kost bestehen enge Wechselbeziehungen. Es ist daher notwendig, den Wert eines Futtermittels nicht isoliert, sondern in seiner Gesamtwirkung zu erfassen. Die Nährstoffbedarfzahlen schwanken beim gleichen Individuum, sind aber auch von Tier zu Tier unterschiedlich, auf Grund endogener und exogener Gegebenheiten. Das macht die Einbeziehung von Sicherheitszuschlägen erforderlich. – Aus Gründen der Leistungssteigerung werden dem Tierfutter oft Substanzen beigemischt, die häufig auch im sog. natürlichen Futter vorkommen, ohne eigentliche Nährstoffe zu sein. – Die in der beschriebenen Richtung betriebene Tierernährungsforschung hat entscheidend dazu beigetragen, daß während der letzten 40 Jahre bei Schwein und Huhn eine Verdopplung des täglichen Fleischansatzes bei Halbierung des Nährstoffaufwandes pro kg Gewichtszuwachs erzielt wurde.

**K. DREPPEL**, München: *Welche Aussagen gestatten die Ergebnisse aus biologischen Wertbeurteilungsmethoden für Futtermittel-Rohproteine?*

Vortr. hat zwei grundsätzliche Probleme, die für alle Methoden der Nahrungswertermittlung von Futtermittelrohproteinen im Tierversuch Gültigkeit haben, herausgestellt:

1. Den Wert einzelner Futtermittelproteine im Tierversuch getrennt zu untersuchen, ist nur von theoretischem Interesse, weil in praxi Kombinationen einzelner Proteine verzehrt werden. Dabei steht die Eiweißwertigkeit der Einzelkomponenten in keinem voraussagbaren Zusammenhang zur Wertigkeit der Mischproteine. Der Grund dafür ist in dem mehr oder weniger umfangreichen Ergänzungsvermögen der den Einzelkomponenten entstammenden Aminosäuren untereinander zu sehen. Einzelproteine haben in einer Mischung, so wie sie üblicherweise verzehrt werden, lediglich einen Ergänzungswert, der für jede Futtermittelmischung unterschiedliche Höhe haben kann.

2. Methodisch gesehen darf die einzige Variable zu untersuchender Kostformen nur das Rohprotein sein. Von Kostform zu Kostform variieren jedoch Einflüsse anderer Nahrungsinhaltsstoffe die Verwertbarkeit der N-haltigen Komponenten. Damit ist ein Vergleich von Wertigkeiten unterschiedlich zusammengesetzter Rationen – und auch verschiedenartiger Einzelkomponenten – nur unter großen Vorbehalten möglich.

Unter Berücksichtigung der angeführten Bedenken empfiehlt der Vortr. die Beurteilung von Gesamtrationen für praktisch interessierende Leistungen anzustreben, wobei für jede Tierart und jede zu erbringende Leistung eine reproduzierbare Standard-Diät als Vergleich heranzuziehen wäre.

**W. KOLB**, München: *Umweltbedingte Schwankungen des Vitamin-A- und Carotin-Gehaltes in der Milch und im Blut des Rindes und deren Beeinflussung durch Vitamin-Zufütterung.*

Die sich in den jahreszeitlichen Kurven zeigenden Schwankungen im Vitamin-A- und Carotin-Gehalt der Kuhmilch (Maxima im Mai, Juni und Oktober) sowie in den betreffenden Serumwerten sind bedingt durch Unterschiede im Carotin-Gehalt des Futters. Einfluß darauf haben das Klima (Kleinklima), die Schnittzeiten, damit die Qualität des Grases sowie Niederschläge während der Trocknung. Fütterungsbedingt ist auch der unterschiedliche Carotin-Gehalt der Sommer- und Winterbuttermilch. Carotin-Zufü-

terung (22,4 mg/Tag) gibt einen Anstieg der Carotin-Werte der Milch. Man ist in der Lage, durch Verbesserung der Qualität des Futters eine Erhöhung der Carotin-Werte der Milch zu erzielen.

*G. KEIZ, Wielenbach/Obb.: Vitamin-A- und Carotin-Gehalt eines Süßwasserfisches in Abhängigkeit von Entwicklung, Fütterung und Jahreszeit, gezeigt am Beispiel des Karpfens.*

Der Vitamin-A-Gehalt des Karpfens weist jahreszeitliche Schwankungen auf. So zeigte die Leber, das Hauptspeicherorgan für Vitamin A, einen Anstieg der Vitamin-A-Werte in den Sommermonaten, z. Zt. der herbstlichen Teichabfischung jedoch bereits ein Absinken. Diese Schwankungen entsprechen dem jahreszeitlich wechselnden Nahrungsangebot und der Nahrungsaufnahme. Einengung der Fische wirkt sich ungünstig auf den Vitamin-A- und Carotin-Gehalt aus. Naturweide der Fische ist einer Beifütterung von Mais- und Sojabohnenschrot hinsichtlich der Carotin-Versorgung überlegen. Extreme Intensivierung der Zucht, Mast, enge „Hälterung“ der Fische können sich daher negativ auf die Qualität der Fische auswirken.

*R. WENGER, Wien: Zur Frage des Fettsäuregehaltes der Nahrung, insbesondere im Zusammenhang mit der Arteriosklerose-Entstehung.*

Der durchschnittliche Fettverzehr in Österreich beträgt 140 g Fett pro Kopf und Tag. Davon werden 30% als gesättigte Fettsäuren, 55% als Ölsäure und 12% als Linolsäure aufgenommen. Vortr. hält „Ernährungsanamnesen“ bei Gesunden, Arteriosklerotikern und Coronarsklerotikern unter besonderer Berücksichtigung des Fettsäuregehaltes der Nahrung für wesentlich für eine weitere Klärung des Arteriosklerose-Problems.

*E. KOFRANOVY I, Dortmund: Die Berechnung der biologischen Wertigkeit von Eiweißstoffen aus ihrer Bausteinanalyse.*

Nach einer Einleitung über den gegenwärtigen Stand des Wissens auf dem Gebiet der Bestimmung der biologischen Eiweißwertigkeit wird die Schlüssigkeit der von Rose ermittelten Aminosäure-Bedarfszahlen angezweifelt. Nach Ansicht des Vortr. gibt es drei Hinweise dafür, daß diese Zahlen nicht stimmen: 1. Sie sind für Männer und Frauen ganz verschieden. 2. Es besteht kein Zusammenhang zwischen der Höhe der Bedarfzahlen und der Zusammensetzung des aufzubauenden körpereigenen Proteins. 3. Erhält eine Gruppe von wachsenden Ratten eine Kost mit reinen Aminosäuren, deren Menge den Rosesschen Bedarfzahlen entspricht, eine zweite Gruppe ein Aminosäure-Gemisch entsprechend dem Aminosäure-Muster des Volleies als einzige Eiweißquelle, dann ist die Proteinwirksamkeit der zweiten Gruppe doppelt so hoch wie die der ersten.

Aus eigener Erfahrung aus sehr langfristigen Selbstversuchen wird abgeleitet, daß nur lange Versuchsperioden genaue Werte liefern können. Die Wertbestimmung von Nahrungsmittelproteinen durch Ermittlung des Gehaltes an „Eckaminosäuren“ (in der üblichen Ernährung leicht ins Minimum kommende Aminosäuren wie Lysin, Methionin, Threonin, Tryptophan) vorzunehmen, wird vorgeschlagen. Bei diesem Bewertungssystem kann allerdings nicht geprüft werden, ob eine die Wertigkeit beeinflussende Aminosäure-Imbalanz vorliegt (Diskussionsbeitrag). Wird die biologische Wertigkeit verschiedener Proteine an Menschen und Ratten ermittelt, dann ergeben sich die folgenden Zusammenhänge: Junge Ratten zu alten Ratten: Korrelationskoeffizient (K) = 0,66. – Alte Ratten zu Menschen: K = 0,67. – Junge Ratten zu Menschen: K = 0,915. Es wurde darauf hingewiesen, daß an der Überlegenheit tierischer Proteine über pflanzliche nicht gezweifelt werden kann.

*H. BANSI, Hamburg: Stickstoffbilanz-Versuche bei rein vegetabiler Ernährung.*

Ausgehend von der Auffassung, daß den Wert eines Proteins sein Aminosäure-Muster bestimmt, wurden pflanzliche Eiweißträger so kombiniert, daß der Gesamtaminosäure-Gehalt dem Bedarfsmuster weitgehend entsprach. Bei 33 Personen wurden mit dieser rein vegetabilen Kost Stickstoffbilanzversuche ausgeführt, nachdem vorher der Stickstoff-Haushalt unter Mischkost genau beobachtet worden war. Sofort nach Umsetzung auf die vegetabilische Kost ging die N-Ausscheidung im Urin zurück. Damit war es möglich, die Stickstoffbilanz bei Zufuhr von 1 g Protein pro kg Körpergewicht positiv zu erhalten. Bei Reduzierung der Eiweißgabe unter 1 g pro kg Körpergewicht wurde die Bilanz dagegen deutlich negativ. Es wird einschränkend darauf hingewiesen, daß die Versuchsdauer viel zu kurz war, um entscheiden zu können, ob nicht doch bei längerer Zeit die Bilanz als Folge der einseitigen Ernährung negativ wird, als Zeichen einer Einschmelzung N-haltiger Körpersubstanz.

*H. D. CREMER, Gießen: Industrielle Behandlung und Nährwert von Erbsenpräparaten.*

Es wird über die Veränderung des Eiweißwertes bei unterschiedlich industriell vorbehandelten Erbsen berichtet. Erbsen gleichen Ausgangsmaterials, die nach einem besonderen Aufschlußverfahren hergestellt und als präparierte Erbsen (Garzeit 10 min), bzw. als Erbsmehl (Kochzeit 1 min) im Handel sind, wurden mit nicht vorbehandelten getrockneten Erbsen (Kochzeit 2 h) verglichen. Es wurden drei Verfahren der Prüfung angewandt: Wachstumsversuche an Ratten, Körperanalysen-(N-Bilanz)-Versuche an Ratten, Verdauulichkeitsversuche in vitro. Nach allen Versuchsmethoden wurde ein gleichartiges Ergebnis erzielt: Der Wert der tischfertigen Produkte „ganze Erbsen“, „präparierte Erbsen“ und „Erbsmehl“ verhält sich wie 100:114:151. Die Differenzen sind statistisch gesichert. Die Präparation führte also letzten Endes zu einer Verbesserung des Eiweißwertes, vermutlich, weil infolge der kürzeren Kochzeit der Eiweißwert besser erhalten bleiben konnte.

*W. WIRTHS, Dortmund: Erhebungen über die bäuerliche Ernährung im Emsland.*

Im November-Dezember 1956 wurde der Nahrungsmittelverbrauch in 22 kleinbäuerlichen Haushaltungen/Meppen (Ems) statistisch untersucht. Während der Verbrauch an Brot, Nährmitteln, Hülsenfrüchten, Kartoffeln, Fleisch, Milch, Butter und Schlachtfetten höher als im Durchschnitt des Bundesgebietes liegt, ist der Verbrauch besonders an Obst, Gemüse und Süßfrüchten erheblich geringer. Der durchschnittliche Fettverbrauch betrug 41 kcal (= 38 kg/Kopf im Jahr), im Bundesgebiet 37 kcal % (= 25 kg/Kopf im Jahr). Der Anteil des Handelsfettes sind dabei 25 kcal % im Kreis Meppen (= 50% Schlachtfette) und 22 kcal % im Bundesgebiet (= 25% Schlachtfette). Der durchschnittliche Verbrauch an Nährstoffen in den Haushaltungen pro Kopf und Tag war: 110 g Eiweiß (davon 63 g tierisches Eiweiß), 180 g Fett, 455 g Kohlenhydrate und 3950 kcal. Es bestand bei den untersuchten Personen keine Übergewichtigkeit. Die Untersuchungen fanden während einer Arbeitsspitze (Rübenernte) statt.

*H. THALER, München: Zur Kenntnis der Getreide-Proteasen.*

Roggen- und Weizenmehle zeigten bei pH 4,6 und 46 °C nach 2 h eine proteolytische Aktivität, die bis zu 4 h anhielt. Der anschließende Abfall der Aktivität ist wahrscheinlich dem Verbrauch an Aktivatoren zuzuschreiben. Im Gegensatz zu amerikanischen Untersuchungen findet der Vortr. eine Aktivierbarkeit der Getreideproteasen durch Cystein. Diese Enzyme sind daher nach seiner Ansicht in die Gruppe der Papainasen einzuordnen. Eine weit schwächere proteolytische Aktivität ließ sich an in einer Dampfkammer bei 75 °C gebackenen Versuchsbroten (12 h Backzeit) nachweisen.

*W. KELLER, Dortmund: Der Energiebedarf von Sechs-Tagefahrern.*

Der durchschnittliche tägliche Nahrungsverbrauch wurde bei 6 Teilnehmern an einem 6-Tage-Rennen ermittelt: 284 g Eiweiß (= 17,2 kcal %), 210 g Fett (= 28,9 kcal %), 891 g Kohlenhydrate bei einem Kalorienverbrauch von 6800 kcal (4800–9000 kcal). Dabei wurden pro Tag etwa 1 kg Fleisch (Fisch) und 4 l an Getränken konsumiert. Gewichtsverluste der Fahrer 1–2 kg, in einem Falle Zunahme. Der errechnete Arbeitskalorienverbrauch betrug etwa 5500 kcal. Der gesamte Energieverbrauch des Organismus lag wahrscheinlich insgesamt höher als die Energieaufnahme.

*VERA von BRAND und N. ZÖLLNER, München: Über die Verwertung parenteral zugeführter FettEmulsionen und die Beeinflussung durch Heparin.*

Entsprechend der vom Kliniker erhobenen Forderung, den Energiebedarf des Patienten in verschiedenen Fällen auch parenteral durch Infusionen decken zu können, werden Versuche mit einer FettEmulsion, bestehend aus <sup>14</sup>C-markiertem Triplamit, aus Triolein und Tween 20, an Ratten vorgenommen und die Verwertung der Emulsion im Organismus verfolgt (Tröpfchengröße  $\sim 7 \mu$ ). Nach 1 h fand sich <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> in der Ausatmungsluft; die höchste Aktivität war in den Organen und nur Restaktivität im Serum. Nach Heparin-Injektionen verschwand die FettEmulsion, gemessen an der Radioaktivität, noch schneller aus dem Blut bei gleichzeitig höherem Gehalt an <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> in der Atmungsluft. Untersuchungen der Organfette zeigten mehr Radioaktivität in den Phospholipoiden bei „Heparin-Tieren“ als bei den Kontrollen. Die Heparin-Wirkung wird einem unter Vermittlung des Heparins entstehenden „Klärfaktor“ des Serums zugeschrieben. [VB 30]

# Nordwestdeutsche Physikalische Gesellschaft

14. bis 17. April 1958 in Bad Neuenahr

Aus den Vorträgen:

*W. KERN*, Bonn: Ein neues Elektrofilter für die Abscheidung radioaktiver Aerosole.

Durch Autoradiographien von Schwebstofffiltern wurde gefunden, daß ein Teil der Spaltproduktaktivität der Luft sehr inhomogen verteilt ist. In den aktivitätsarmen Wintermonaten 1957-58 war die Teilchendichte ca. 0,1 bis 1 Teilchen  $\text{m}^{-3}$  Luft mit einer mittleren Aktivität von ca.  $10^{-11}$  bis  $10^{-13}$  Curie/Teilchen. Man muß daher ein gewisses Mindestvolumen zur Probenahme benutzen, sonst erhält man statistische Fehler.

Zur Sammlung der Aktivität wird ein Elektro-Plattensatzfilter benutzt, das gegenüber dem Faserfilter um 1 bis 2 Größenordnungen mehr Luft durchsetzt. Der Ansaugquerschnitt beträgt  $80 \times 80 \text{ cm}^2$ , die Plattengröße  $35 \times 50 \text{ cm}^2$ , die durchgesaugte Luftmenge  $40000 \text{ m}^3/24 \text{ h}$ . Die Sammelpflatten sind mit Polyäthylen-Folien bespannt, auf denen sich der Staub abscheidet. Die Folien werden nach der Sammelperiode abgezogen, bei  $500^\circ\text{C}$  verascht und unter dem Zählrohr ausgemessen.

Da das Elektrofilter eine partielle Fraktionierung nach Korngrößen vornimmt, kann Grob- von Feinstaub getrennt werden. Es zeigt sich, daß die am Feinstaub ( $\leq 1 \mu$ ) hängende Aktivität manchmal größere mittlere Halbwertszeit hat, also offenbar älterer Ursprungs ist als die am Grobstaub hängende. Gelegentlich werden einzelne, stark aktive Körnchen (ca.  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Curie) gesammelt, die zur Eichung der Zählapparatur verwendet werden. Die gesammelten Aktivitäten sind so groß (einige  $10^{-8}$  Curie/24 h in aktivitätsarmen Monaten), daß radiochemische Trennungen des Spaltproduktgemisches möglich sind.

*H. GRÜNDIG*, Göttingen: Reinigung von Alkalihalogenid-Kristallen durch Zonenschmelzen.

Es wird gezeigt, daß das Zonenschmelzverfahren auch für die Reinigung von Alkalihalogenid-Kristallen geeignet ist. Zur Bestimmung der erzielten Reinheit wird die elektrische Ionenleitfähigkeit gemessen. Die von den Verunreinigungen herrührende Störleitung kann im Falle des Kaliumbromids gegenüber analysenreinem Material um den Faktor 250 verringert werden. Die Zonenreinigung geschieht bei diesen Versuchen in einem Quarzgefäß. Das Kaliumbromid wird vorher durch Aufschmelzen unter Brom von Oxyden befreit, um ein Ankleben des Kristalls an der Quarzwand zu verhindern. Verunreinigungen, die aus dem Gefäßmaterial in die Schmelze diffundieren, begrenzen bisher die Wirksamkeit des Verfahrens.

*A. KOCHENDÖRFER* und *H. EWERTZ*, Düsseldorf: Über die Herstellung von Einkristallen aus Reinstseisen.

Es wurde das Rekristallisationsverhalten von sehr reinem Eisen untersucht. Es ergab sich, daß Rekristallisation erst bei Glühtemperaturen oberhalb  $800^\circ\text{C}$  nach Verformungsgraden über 16% eintritt. Bei geringeren Reckgraden und tieferen Temperaturen ergab sich Polygonisation, die mit zunehmendem Reckgrad und steigender Temperatur deutlicher in Erscheinung trat. Bei Glühtemperaturen unter  $500^\circ\text{C}$  wurde weder Polygonisation noch Rekristallisation festgestellt. Daraus wurde in Übereinstimmung mit Arbeiten von *G. Chaudron*, *J. Talbot* und *C. de Beaulieu* gefolgt, daß es nicht möglich ist, Einkristalle unmittelbar aus Reinstseisen herzustellen. Dagegen können mit aufgekohltem Eisen große Kristalle erhalten werden. Die Bedingungen dafür wurden näher untersucht. Der aufgenommene Kohlenstoff wird bei der Rekristallisationsglühung in Wasserstoff vollständig wieder entfernt. [VB 35]

## Emailtechnische Tagung

8. bis 10. Mai 1958 in Goslar

Aus den Vorträgen:

*G. GESCHE*, Wetzlar: Säurebeständigkeit, Fließverhalten und Ausdehnungskoeffizient von Emails als Funktion ihrer chemischen Zusammensetzung.

Die Säurebeständigkeit der sehr einfach aufgebauten Emails wurde in einer Apparatur bestimmt, die mit einer ca. 9prozentigen Citronensäure-Lösung quantitative Werte brachte. Ein Stickstoff-Strom hielt die Citronensäure-Lösung in Bewegung.

Das Fließverhalten bei Emailhersteller wie -verarbeiter gleich wichtig. Aus Emailpulver formte man zur Bestimmung kleine zylindrische Körper, die auf einer vorgebrannten keramischen Platte im Muffelofen zum Ablauen gebracht wurden. Vergleichsweise wurde ein Standardemail auf der gleichen Platte mit geprüft. So ergaben sich Relativwerte für das Fließvermögen. Diese Arbeitsweise war wegen ihrer Einfachheit und der Kürze der Prüfzeit der umständlichen und aufwendigen exakteren Messung mit einem Viscosimeter vorzuziehen.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde mit einem Dilatometer zwischen  $30^\circ\text{C}$  und  $130^\circ\text{C}$  gemessen. Die Emailstäbchen im Dilatometer wurden mit Äthylenglykol über einem Thermostaten erwärmt.

Die Ergebnisse zeigen, daß besonders Zusätze von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  zum Email die Säurebeständigkeit verbessern. Das Fließverhalten wird durch  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  günstig beeinflußt. Die Wärmeausdehnungsmessungen lassen keinerlei Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit bekannter Faktoren zur Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten zu. [VB 34]

## Rundschau

Ein Siliciumsubchlorid  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  stellte *Grant Urry* durch Behandeln von 50prozent. Ferrosilicium mit  $\text{SiCl}_4$  bei  $600$  bis  $1000^\circ\text{C}$  und 75 mm Hg her. Die Verbindung, Glied einer Reihe ungesättigter oder aromatischer Silicium-Derivate, entstand dabei als Hauptprodukt; sie ist weiß, kristallin und im Vakuum bei  $110^\circ\text{C}$  sublimierbar,  $\text{Fp}$   $187^\circ\text{C}$ .  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  wird in Wasser sehr langsam hydrolysiert, löst sich in Methanol ohne Alkoholyse, in Äther unter Adduktbildung. Mit trockener Luft gibt  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  eine weniger flüchtige Verbindung, die aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkristallisiert werden kann. Mit Dimethylquecksilber liefert  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  bei  $25^\circ\text{C}$  kristallines, flüchtiges  $\text{Si}_6(\text{CH}_3)_6$ ,  $\text{Fp}$   $73,2^\circ\text{C}$ , das an der Luft selbstentzündlich ist. Die Äther-Lösung des  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  läßt sich mit  $\text{LiBH}_4$  zu  $\text{Si}_6\text{H}_6$  reduzieren,  $\text{Fp}$  knapp unter  $0^\circ\text{C}$ , das im Vakuum bis  $75^\circ\text{C}$  beständig ist. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). - Eb. (Rd 178)

Über die polarographische Bestimmung von Gasen berichten *D. T. Sawyer* und *R. S. George*. Bei polarographischen Bestimmungen sind das Vorhandensein einer Diffusionsschicht und eines elektrischen Kontaktes mit einer Bezugselektrode Voraussetzung. Deshalb waren bisher Gase polarographisch nur dann bestimmbar, wenn sie in einer Flüssigkeit gelöst waren. *Clark* und Mitarb. (J. Appl. Physiol. 6, 189 [1953]) zeigten, daß eine dünne Cellophan-Folie als selektive Membran zur Bestimmung des in Blut gelösten Sauerstoffs geeignet ist. Es wurde nun untersucht, in welchem Umfange eine Membran die Stelle der Diffusionsschicht bei der Polarographie übernehmen kann. Die Versuchsanordnung besteht aus einer Kunststoffmembran, die zu untersuchende Probe von der Leitsalzlösung trennt, in welche eine Platinalektrode eintaucht; über eine Salzbrücke ist diese mit einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode verbunden. Damit wurden orientierende Untersuchungen über das polarographische Verhalten von  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  ausgeführt. Man hat

sowohl gesättigte wässrige Lösungen als auch Gasmischungen untersucht; dabei zeigte sich, daß der Diffusionsstrom für ein Gas seinem Partialdruck proportional ist, gleichgültig, ob es in Gasphase oder in flüssiger Phase gelöst vorliegt. Das Verfahren kann im Konzentrationsbereich 0,01-100 Vol% angewendet werden. Von verschiedenen Materialien, die in unterschiedlicher Membrandicke hinsichtlich ihres Einflusses auf das Halbstufenpotential und den Diffusionsstrom untersucht wurden, scheinen Teflon und Polyäthylen am besten geeignet zu sein. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). - Bd. (Rd 177)

Eine rotierende  $\text{W}_2\text{O}_5$ -Indikatorelektrode wird von *J. Jordan* und *L. R. Jimenez* zur polarographischen Bestimmung von Substanzen mit hohem Oxydationspotential vorgeschlagen. Die Elektrode besteht aus reinem Wolframdraht, der oberflächlich in  $\text{W}_2\text{O}_5$  übergeführt wurde. Von allen in der Literatur für die Zwecke der Polarographie vorgeschlagenen Indikatorelektroden besitzt die  $\text{W}_2\text{O}_5$ -Elektrode die höchste Überspannung für Sauerstoff. Sie kann in sauren oder neutralen wässrigen Grundlösungen noch bis zu einem Potential von + 2,0 V bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode angewandt werden. Die mit Ce(IV) bzw. Mn(VII) erhaltenen Polarogramme sind reproduzierbar, wobei die Grenzströme den jeweiligen Konzentrationen proportional sind. In 1 m Perchlorsäure als Grundlösung ließen sich die Analysenergebnisse bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  m Ce(IV)-Lösungen während einer Versuchsperiode über 40 Tage hinweg bis auf 0,5% reproduzieren. Dabei betragen die Abweichungen der Analysenergebnisse vom wahren Gehalt etwa 1 %. Die mit der rotierenden  $\text{W}_2\text{O}_5$ -Elektrode erhaltenen Stromstärke-Spannungskurven lassen Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Elektroreduktion stark oxydierender Stoffe zu. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). - Bd. (Rd 175)