

[Z 629]

Bild 1. Hemmung der Glykolyse von Ascites-Tumorzellen durch 0,01 mg pro ml Tetra-allylenimino-benzochinon I und Aufhebung der Hemmung durch 2 mg pro ml Nicotinsäureamid II.
Bedingungen der anaeroben Manometrie bei $p_{\text{H}} 6,0$ wie früher beschrieben^{5).}

mit 0,2 mg/kg vier von sechs Jensen-Sarkom tragenden Ratten durch geheilt werden konnten. Da bei Dipropoxy-diäthylen-imino-benzochinon (Bayer E 39) ca. 3 mg pro kg Körpergewicht als mittlere heilende Dosis bei Jensen-Sarkom tragenden Ratten notwendig sind und die mittlere tödliche Dosis bei diesem Präparat 4,3 mg pro kg Körpergewicht beträgt⁴⁾ ergibt sich, daß weitere Äthylenimino-Gruppen am Benzochinon-Ring die Wirksamkeit im Tierversuch steigern. I hat nach den bisherigen Versuchen etwa die zehnfache Wirkung von Bayer E 39 mit zwei Äthylenimin-Gruppen. Es wird zu prüfen sein, ob die Steigerung der Aktivität nur auf den doppelten Äthylenimin-Gruppen-Zahl beruht oder vielleicht damit zusammenhängt, daß erstmals in I ortho-ständige Disubstitution vorliegt.

Neben der Wirkung am Tier, welche sich nach einmaliger Gabe von 30–40 µg I im Laufe mehrerer Wochen voll auswirkt, läßt sich auch eine unmittelbare Wirkung auf Tumorzellen in vitro nachweisen. Bild 1 zeigt, daß I ebenso wie die Diäthylenimino-benzochinone, Bayer E 39 und Bayer A 139^{5, 6)} die Glykolyse von Ascites-Tumorzellen in großer Verdünnung hemmt. Die Hemmung läßt sich durch Zusatz von Nicotinsäureamid aufheben. Es greift also vermutlich ebenso wie diese Chinone hemmend in die DPN-Synthese ein. Tatsächlich findet man unter den in Bild 1 genannten Bedingungen bereits 30 min nach Einwirkung von I ein Absinken der DPN-Konzentration in den Asciteszellen um 95 %.

Eingegangen am 16. Juni 1958 [Z 629]

¹⁾ K. Wallenfels u. W. Draber, diese Ztschr. 70, 313 [1958]. — ²⁾ W. Gauss u. S. Petersen, diese Ztschr. 69, 252 [1957]. — ³⁾ Alle in dieser Mitteilung angegebenen letalen und curativen Dosen beziehen sich auf eine einmalige i.v.-Verabreichung der Substanzen. — ⁴⁾ H. Drückrey u. Mitarb., Arzneimittelforsch. 8, 120 [1958]. — ⁵⁾ H. Holzer, G. Sedlmayr u. A. Kemnitz, Biochem. Z. 328, 163 [1956]. — ⁶⁾ H. Holzer, P. Glogner u. G. Sedlmayr, ebenda 330, 59 [1958].

Versammlungsberichte

Physikalische Gesellschaft Württemberg-Baden-Pfalz

1. bis 3. Mai 1958 in Karlsruhe

Aus den Vorträgen:

W. ORT, Karlsruhe: Schwarze Metallauftaufdampfschichten.

Verschiedene Metalle ergeben, wenn man sie nicht im Hochvakuum, sondern bei Anwesenheit von Gasen bei Drücken um 1 Torr aufdampft, einen bräunlichen bis tiefschwarzen, rußartigen Belag auf dem Schichtträger (im vorliegenden Falle Hostaphan®). Trägertemperatur und Bedampfungsgeschwindigkeit üben nachweislich einen wesentlichen Einfluß aus: 1. Bei gleichem Restgasdruck und gleicher Kondensationsrate (Anzahl der pro cm^2 und sec kondensierenden Atome) nimmt das optische Reflexionsvermögen im sichtbaren Bereich mit der Trägertemperatur ab. 2. Hält man den Druck der Restluft und die Trägertemperatur konstant (Zimmertemperatur), so kann man mit Bi unterhalb einer Kondensationsrate von $\sim 3 \cdot 10^{14}$ Atome- $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei allen untersuchten Drucken (0,2, 0,4 und 0,6 Torr) noch stark metallisch reflektierende Schichten erhalten. Geht man zu größeren Kondensationsraten über, so fällt das Reflexionsvermögen um so stärker ab, je größer der Restgasdruck ist. Bei 0,6 Torr erhält man schon bei einer Kondensationsrate von $1 \cdot 10^{15}$ fast vollständig absorbierende Schichten.

Die Ergebnisse wurden unter der Annahme diskutiert, daß durch Chemisorption der Restgase die Oberflächenwanderung der kondensierenden Teilchen behindert und dadurch ein stark verändertes Schichtwachstum bedingt wird.

G. GLASER, Schramberg: Über die Diffusion von Wasserdampf durch Plexiglas®.

Die Diffusion von Wasserdampf spielt bei Gehäuseabdeckungen eine Rolle. Es wurden einfache Messungen mitgeteilt, um sowohl die Diffusion des Wasserdampfes durch Plexiglas bei konstantem Druckgradient im Plexiglas als auch die Aufnahme von Wasser im Plexiglas selbst zu bestimmen. Letztere bestimmt wesentlich das Durchdringen von Wasserdampf durch das Plexiglas. Die Messungen zeigen, daß sich diese Diffusion durch ein Randwertproblem partieller Differentialgleichungen erfassen läßt.

G. MÖLLENSTEDT, R. SPEIDEL und C. JÖNSSON, Tübingen: Sichtbarmachung von Elektronen-, Ionen- und UV-Bildern durch Metallbedampfung.

Eine Glasplatte wird nach E. Traub mit einer $1/1000$ bis $1/100$ monoatomarer Ag-Schicht durch Vakuumbedampfung bekernt, so daß sich Zink bei Zimmertemperatur, lichtmikroskopisch be-

trachtet, völlig strukturlos und besonders feinkörnig (E. Zehender) niederschlägt.

Wird eine so bekernte Platte in einem Vakuum von 10^{-4} Torr von Elektronen-, Ionen- oder UV-Strahlen getroffen, so nimmt sie an den bestrahlten Stellen infolge Kohlenwasserstoff-Niederschlags mit zunehmender Bestrahlungsstärke weniger Zink an.

Dieser Effekt wird zur Fixierung kornloser Bilder im Elektronen- und Ionenmikroskop herangezogen. Dadurch wird die Empfindlichkeit des schon früher von R. Speidel beschriebenen Verfahrens zur kornlosen Fixierung von Körpervorstellungen mittels lichtoptischer Interferenzfilter um den Faktor 10 gesteigert. Auch gelingt es, Feinnetze, Lochblenden, Spalte, Strichmarken und Gitter elektronenoptisch zu verkleinern und durch anschließende Bedampfung nutzbar zu machen.

B. WILD, Karlsruhe: Pyroelektrische Messungen an Bariumtitannat.

Die Temperatursteigung der Polarisation $\frac{dP}{dT}$ von Bariumtitannat (BaTiO_3) wurde mit Hilfe des pyroelektrischen Effektes in der tetragonalen, ferroelektrischen Phase untersucht.

Bei Einkristallen hängt $\frac{dP}{dT}$ und die Polarisation P in gleicher Weise von der Bereichsstruktur ab. Der bei konstantem elektrischem Gleichfeld gemessene Zeiteffekt von $\frac{dP}{dT}$ ist also auch ein Zeiteffekt der Polarisation. Er kann daher nur durch langsame Wandverschiebungen verursacht werden. Die Zeitkonstante des Effektes hängt von der Bereichsstruktur ab.

An polykristallinen Proben wurde $\frac{dP}{dT}$ bei festem angelegtem Gleichfeld als Funktion der Temperatur gemessen. Hierbei nimmt der Betrag $\frac{dP}{dT}$ von 20°C bis 80°C ab; erst dann steigt er — wie beim Einkristall — an. Das bedeutet, daß die Polarisation bei polykristallinen Proben relativ zum Einkristall zunimmt. Die einzige Deutungsmöglichkeit ist, daß mit steigender Temperatur mehr Kristallite in Feldrichtung umklappen. Dies konnte durch Röntgenrückstrahluntersuchungen bestätigt werden.

L. FRITSCH und **D. HAGMANN**, Stuttgart: Einstellung des thermischen Gleichgewichtes in CO_2-N_2 -Mischungen.

Die Neueinstellung des thermischen Gleichgewichtes von Molekülgasen nach einer plötzlichen Störung folgt einem asymptotischen Zeitgesetz, das — bei Abwesenheit chemischer Reaktionen — praktisch nur von der Relaxation der Schwingungsfreiheitsgrade mit einer Zeitkonstanten τ bestimmt wird. Periodische Nicht-

gleichgewichtsvorgänge dieser Art führen im Schallfeld zu einer – neben der durch Wärmeleitung und Reibung auftretenden – Zusatzabsorption, aus deren Verlauf sich τ ermitteln lässt. Messungen in reinem CO_2 liefern bei 20°C und Normaldruck für τ den Wert von ca. $4 \mu\text{s}$. Das bedeutet eine Schwingungsanregung auf ca. $0.5 \cdot 10^6$ Zusammenstöße. Beimengungen artfremder Moleküle führten bei allen bisher untersuchten Gasen zu einer Katalyse der Schwingungsanregung. Bei der untersuchten Mischung von 10 Mol% CO_2 und 90 Mol% N_2 (als Beimengung ohne merkliche Zusatzabsorption) wurde erstmalig eine Dekatalyse beobachtet: Eine CO_2 -Molekül nimmt in dieser Mischung erst nach ca. $1 \cdot 10^6$ Stößen ein Schwingungsquant auf. Die – wegen der kleinen CO_2 -Konzentration – geringe Zusatzabsorption verlangt große Meßgenauigkeit, die durch Verbesserung der Zylinderresonatormethode erreicht werden konnte. In Voruntersuchungen wurde festgestellt, daß eine weitere – durch Anwesenheit schallfeldbegrenzender Wände entstehende – Zusatzdämpfung genau der von Kirchhoff entwickelten klassischen Theorie genügt. [VB 43]

Physikalisches Kolloquium der Universität Heidelberg

am 9. Mai 1958

W. BUCKEL, Göttingen: Neue Experimente zur Supraleitung.

Seit Kamerlingh-Onnes 1911 entdeckt hatte, daß bestimmte Metalle bei einer Temperatur T_c in der Nähe des absoluten Nullpunktes schlagartig ihren elektrischen Widerstand verlieren, ist das Supraleitungsthemen Gegenstand experimenteller und theoretischer Forschung. Meissner und Ochsenfeld fanden 1933, daß im idealen Supraleiter – wie auch seine Vorgeschichte sein mag – niemals ein magnetisches Feld vorhanden ist. Durch Ergänzung der Maxwell'schen Gleichungen ließ sich dieser Effekt im Rahmen einer phänomenologischen Theorie (H. und F. London, 1935) verstehen. Von den atomistischen Theorien der Supraleitung war es die von Fröhlich (1950), die eine Abhängigkeit des Sprungpunktes von der Gitterionenmasse M fordert ($T_c \sim 1/\sqrt{M}$). Tatsächlich wurde dieser Isotopeneffekt fast zu gleicher Zeit experimentell bestätigt (Maxwell u. a.). Jüngst hat Bardeen (1957) die mikroskopische Theorie neu entwickelt, wobei sich auch eine befriedigende Deutung der thermodynamischen Erscheinungen ergab.

Die Göttinger Experimente zielen darauf ab, eine Korrelation zwischen Sprungpunkt und Elektronenkonzentration aufzuweisen. Buckel und Hilsch haben in einer ganzen Reihe schöner Versuche gezeigt, daß kräftige Strukturstörungen – hervorgerufen durch Aufdampfen bei tiefer Temperatur unter evtl. Beigabe einer Störsubstanz oder durch plastische Verformung – erhebliche Veränderungen der Sprungtemperatur zur Folge haben. So kann T_c bei Zinn auf das Doppelte ($7,4^\circ\text{K}$) gegenüber der ungestörten Probe anwachsen. An Wismut wird bis herunter zu $0,05^\circ\text{K}$ keine Supraleitung beobachtet; das aufgedampfte Material (Elektronen-Beugungsaufnahmen ergeben eine Flüssigkeitsstruktur) hat dagegen den Sprungpunkt bei 6°K . Eine ganze Reihe von Metallen und Legierungen zeigen derartige merkliche Veränderungen (auch zu niedrigen Temperaturen hin). Neuerdings wird außerdem am gestörten und ungestörten Material die Hall-Spannung gemessen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse bestätigen die Hypothese, daß der Sprungpunkt stark von der Elektronenkonzentration abhängt. [VB 37]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 23. Mai 1958

E. HEIM, Karlsruhe: Versuche über Sonolumineszenz¹⁾.

In zahlreichen gashaltigen Flüssigkeiten, wie Wasser, Glycerin und Benzol, ist bei Einwirkung einer genügend starken Ultraschallwelle eine schwache Leuchterscheinung zu beobachten. Träger dieses Ultraschalleuchtens sind die gelösten Gase, wobei die Helligkeit von der Art dieser Gase und von der Art gewisser dissoziierender Zusätze in charakteristischer Weise beeinflußt wird. Bei spektraler Zerlegung des emittierten Lichts erhält man ein kontinuierliches Spektrum, das vom nahen Ultrarot bis weit ins Ultraviolett reicht. Daneben treten in den Spektren einiger Alkali- und Erdalkalisalzlösungen Linien aus den Flammenspektren der entsprechenden Metalle auf, die zum Teil eine charakteristische Linienverbreiterung aufweisen.

Das Leuchten ist auf die Druckhäuse des sich stets zwischen Schwingern und Flüssigkeitsoberfläche ausbildenden stehenden Wellenfeldes beschränkt und schwankt in seiner Intensität periodisch mit dem sich dort periodisch ändernden Schallwechseldruck. Dabei wird nur während des Bruchteils einer Schwingungsdauer des

¹⁾ Siehe auch: P. Günther, W. Zeil, U. Grisar u. E. Heim, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 188 [1957].

Ultraschalls Licht emittiert, während in der gesamten übrigen Zeit völlige Dunkelheit herrscht. Der Zeitpunkt dieses kurzzeitigen Aufleuchtens ist einer ganz bestimmten Phase des Schallwechseldrucks zugeordnet.

Eigene experimentelle Ergebnisse sprechen für einen Anregungsmechanismus der Sonolumineszenz, der seine theoretische Grundlage in den Überlegungen von Noltingk und Neppiras²⁾ hat, die die Bewegung einer gasgefüllten Kavitationsblase in einer Flüssigkeit beschreiben, wenn sie einem alternierenden Druck ausgesetzt ist: Auf ein langsames Anwachsen der Blasengröße, das, wenn auch mit zunehmend verminderter Geschwindigkeit, noch bis weit in die Überdruckperiode des Flüssigkeitsdrucks hinein fort dauert, folgt ein relativ kurzzeitiger Kollaps, in dessen Verlauf enorme Radialgeschwindigkeiten und Drucke in der Flüssigkeit auftreten. Bei Annahme einer rein adiabatischen Kompression des gasförmigen Blaseninhalts treten dort gegen Ende des Kollapses Drucke in der Größenordnung von 10^8 atm und Temperaturen von 10^5°C auf.

Bohn³⁾ konnte das periodische Auftreten derartiger Druckspitzen im Verlauf der US-Kavitation experimentell nachweisen und ihre Phasenlage gegenüber dem Schallwechseldruck bestimmen. Sie ist mit der identisch, die sich nach der Theorie für den Endpunkt des Kollapses ergibt. Nachdem das untersuchte kurzzeitige Aufleuchten der Sonolumineszenz⁴⁾ ebenfalls die gleiche Phasenlage hat und zudem die Koinzidenz zwischen dem Einsatz der US-Kavitation und dem Auftreten des Leuchtens nachgewiesen werden konnte, wird dargelegt, daß für das Zustandekommen des US-Leuchtens der folgende Mechanismus verantwortlich ist, mit dem sich alle bisher bekannten Erscheinungen der Sonolumineszenz widerspruchlos erklären lassen: Die Blasenwandungen und damit auch die von ihnen eingeschlossenen Gaspartikel erreichen – gemäß den Berechnungen von Noltingk und Neppiras – gegen Ende des Kollapses außerordentliche Geschwindigkeiten. Im Augenblick der Beendigung des Kollapses, d. h. wenn die Blase im Verlauf einer Schwingungsdauer ihre Minimalgröße erreicht hat, wird die gesamte kinetische Energie der bewegten Flüssigkeitsmasse als Druckenergie frei, wobei eine Stoßwelle in die umgebende Flüssigkeit und ins Innere des hochkomprimierten Blaseninhalts hineingesandt wird. Die ins Blaseninnere gerichteten Komponenten dieser Stoßwellen prallen dann wenig später im Blasenzentrum zusammen und es kommt auf Grund einer Stoßanregung der Gasatome zu einem kurzzeitigen Aufleuchten des gasförmigen Blaseninhalts⁵⁾. Dies ist der Einzelvorgang, der bei der Betrachtung einer Vielzahl von Blasen das makroskopische Bild der Sonolumineszenz ergibt. [VB 54]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 22. Mai 1958

K. H. HAUSSER, Heidelberg: Hyperfeinstruktur der Elektronenresonanz organischer Radikale.

Die Hyperfeinstruktur der Elektronenresonanz freier Radikale beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und denjenigen Kernen, die ein magnetisches Moment besitzen. Aus der Analyse der Hyperfeinstrukturen lassen sich Schlüsse ziehen auf die Struktur der Radikale, insbesondere auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons⁶⁾.

Um eine bestmögliche Auflösung der Hyperfeinstruktur zu erreichen, wird eine möglichst kleine Linienbreite angestrebt. Die Linienbreite der Elektronenresonanz hängt von der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Wechselwirkung ab, die durch die Relaxationszeiten T_1 bzw. T_2 charakterisiert sind. Am 1,3-Bis-diphenyl-2-phenyl-allyl wurde gezeigt, daß in Benzol, Heptan, Schwefelkohlenstoff und Alkohol keine Hyperfeinstruktur auftritt, während man in einer Alkohol-Glycerin-Mischung, in Paraffin und in Dimethylsulfoxid neun Linien im Intensitätsverhältnis 1:8:28:56:70:56:28:8:1 beobachtet, die auf der Kopplung mit acht äquivalenten Protonen beruhen. Noch anschaulicher ist vielleicht die Untersuchung derselben Substanz in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen: Bei $+20^\circ\text{C}$ keine Hyperfeinstruktur, bei -40°C Beginn der Auflösung der einzelnen Hyperfeinstruktur-Linien, bei -80°C beste Auflösung, bei -120°C Verschlechterung der Auflösung und bei -140°C keinerlei Hyperfeinstruktur mehr feststellbar.

Der Grund zu diesem zunächst merkwürdig erscheinenden Verhalten liegt in der Konkurrenz zwischen zwei Effekten: die Linienbreite wird bei Zimmertemperatur (kleine Viscosität, kurze Kor-

²⁾ B. E. Noltingk u. E. A. Neppiras, Proc. physic. Soc., 63 B, 764 [1950]; 64 B, 1032 [1951].

³⁾ L. Bohn, Acustica [Zürich] 7, 201 [1957].

⁴⁾ P. Günther, E. Heim, A. Schmitt u. W. Zeil, Z. Naturforsch. 12a, 521 [1957].

⁵⁾ Vgl. u. a. A. Michel-Lévy u. H. Muraour, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 201, 828 [1935]; W. Finkelnburg, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 31, 109 [1936].

⁶⁾ Vgl. K. H. Hausser, diese Ztschr. 68, 729 [1956].

relationszeit) durch die Spin-Gitter-Wechselwirkung bestimmt, bei ganz tiefen Temperaturen (hohe Viscosität, lange Korrelationszeit) durch die Spin-Spin-Wechselwirkung. Dazwischen gibt es einen Temperaturbereich, bei dem die Linienbreite bzw. die reziproke Relaxationszeit $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{4T_2}$ ein Minimum hat.

Mit Hilfe von nach diesen Überlegungen ausgewählten Lösungsmitteln und Temperaturen gelingt es, bei Wursters Blau die theoretisch zu erwartenden Quintetts (Intensität = 1:4:6:4:1) aufzulösen. Ferner gelingt die Auflösung der bei Zimmertemperatur breiten Elektronenresonanz von N-Äthyl-phenazyl in über 40 Einzellinien und die Auflösung der Hyperfeinstruktur von Porphyrhexid und dem damit verwandten Diradikal Porphyrindin. [VB 52]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 8. Mai 1958

W. LÜTTKE, Freiburg/Brsg.: Spektroskopische Untersuchungen zur Struktur der Nitroso-Verbindungen¹⁾.

Zur weiteren Klärung der Bindungseigenschaften der monomeren und der dimeren Nitroso-Verbindungen wurde in Zusammenarbeit mit V. v. Keussler die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der langwelligen Elektronenbande ($\lambda \sim 7000-8000 \text{ Å}$) von einigen Monomeren photoelektrisch untersucht. Ihre Intensität folgt streng dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Die Bestimmung der Dimerisationsenergien ΔU_{Dim} ergab für Nitrosobenzol, p-Brom-nitrosobenzol, p-Nitroso-dimethylilanilin $\Delta U_{\text{Dim}} < 1 \text{ Kcal/Mol}$, für Nitroso-mesitylen 12,1, ω -Nitroso-toluol 20,4, Nitroso-cyclohexan 20,6 und α -Nitroso-methyl-isopropylketon 25,6 Kcal/Mol. Wie die Erörterung der Potentialkurven zeigt, stellen die erhaltenen Daten Bruttowerte dar, die dadurch zustande kommen, daß (formal betrachtet) die Dimerisation der monomeren Grundmoleküle zunächst eine Elektronenumordnung unter Energieaufwand erfordert, wobei das N-Atom aus dem Pyridin-analogen in den trigonalen Pyrrol-Valenzzustand übergeht. Erst dann folgt unter Energiegewinn die Verknüpfung von zwei so entstandenen „aktivierten Monomeren“ zum Dimeren. Auf der Grundlage dieser Vorstellungen werden die beobachteten Unterschiede in der Assoziationsneigung der C-Nitroso-Verbindungen und das Ausbleiben der entspr. Dimerisation bei den Nitrosyl-halogeniden, den Nitriten und den Nitrosaminen verständlich.

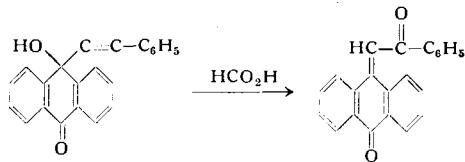
Die Strukturbestimmung der Monomeren und der Dimeren wird mit R. Kibler durch Untersuchung der Schwingungsspektren von Nitroso- und anderen Stickstoff-Verbindungen weitergeführt und gesichert, in denen das N-Atom jeweils durch ^{15}N ersetzt ist. Die Beobachtung der isotopenbedingten Frequenzverschiebungen ermöglicht eine sichere Lokalisierung der Banden der monomeren und der dimeren Nitroso-Gruppe und eröffnet einen direkten Einblick in die wechselseitige Kopplung der Eigenschwingungen der untersuchten Verbindungen. [VB 44]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 14. Mai 1958

W. RIED, Frankfurt/M.: Neue Reaktionen mit Acetylen.

Im Anschluß an die Äthinierung von Chinonen mit Acetylen und monosubstituierten Alkinen²⁾ wurden weitere Umlagerungsreaktionen der „Äthinyl-chindole“ in saurem Medium besprochen. So wandelt sich 1,4-Diphenyl-äthinyl-1,4-dihydroxy-cyclohexadien-(2,5) in der Kälte mit 2 n HBr oder HJ in 4-Äthinyl- ω -brom- bzw. ω -iodacetophenon um. 9-Hydroxy-9-phenyl-äthinylanthrachinon erleidet mit 85 proz. Ameisensäure Meyer-Schuster-Umlagerung zum Anthrachinon-9-(benzoyl)-methid.



Weiter wurden die Synthesen von 1,4-Diäthinyl-benzol, 1,4-Diäthinyl-2,3,5,6-tetrachlor-benzol, von 1,4-Diäthinyl-naphthalin, von 1,4-Diäthinyl-2,3-dichlor-naphthalin und 9,10-Diäthinylanthracen durch monovalente Reduktion der entspr. Chindole

¹⁾ Frühere Mitteilungen: W. Lüttke, diese Ztschr. 66, 159 [1954], 67, 235 [1955], 68, 417 [1956], 69, 99 [1957]; J. Physique Radium 15, 633 [1954]; Z. Elektrochem. 61, 302, 976 [1957].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 270, 271 [1958].

mit SnCl_2 besprochen. Die Herstellung der Mannich-Basen der Diäthinyl-Aromaten und C-Alkylierungen wurde mitgeteilt.

Einzelheiten der neuen Äthinierungsprodukte von Benz- und Naphtho-troponen, von kondensierten Pyronen und Thiopyronen sowie Folgereaktionen mit den Äthinierungsprodukten wurden besprochen. [VB 42]

GDCh-Ortsverband Nordbayern

am 22. Mai 1958 in Erlangen

H. SCHILDKNACHT und K. HOLOUBEK, Erlangen: Die Chemie des Explosionsvorganges beim Bombardierkäfer.

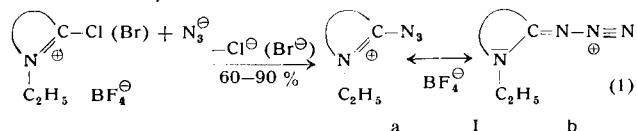
Die bereits mitgeteilten Untersuchungsergebnisse³⁾ konnten insoweit wesentlich erweitert werden, als es gelang, das eigentliche „Pulverhorn“ des Käfers, die Pygidialblasen, unverletzt, also ohne das sonst immer wahrnehmbare Schäumen, zu isolieren. Die vom übrigen Gewebe losgelösten, durchschnittlich 0,8 mg schweren Blasen können bei -50°C unter Äthanol ohne die geringste Gasentwicklung zerkleinert und damit schonend extrahiert werden. Nach der papierchromatographischen und spektralphotometrischen Analyse der so gewonnenen Lösungen zu schließen, ist der farblose Blaseninhalt eine wäßrige, 10 proz. Hydrochinon- und 20-30 proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung, wobei 80% der Hydrochinone ein Gemisch von ungefähr 4 Teilen Benzo- mit 1 Teil Toluhydrochinon ist. Beim Zerstören der Blase wird durch die Einwirkung von Katalase das H_2O_2 zu Wasser und Sauerstoff zersetzt und die Hydrochinone zu den entspr. Chinonen oxydiert, erkennbar an einer starken Gasentwicklung, die immer von einer Gelbfärbung begleitet ist, bzw. einer Rotviolettfärbung, bedingt durch die manchmal sich bildenden Chinhydrone. Die Analyse des Reaktionsgases mit dem Massenspektrometer ergab in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Mikroanalyse nach Berg⁴⁾ 95 bis 98 % O_2 und 5 bis 2 % N_2 . Die Chinone wurden wieder in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Derivate papierchromatographisch und spektralphotometrisch untersucht mit dem Ergebnis, daß auch sie in der Hauptsache ein Gemisch von Chinon und Toluchinon darstellen, das mit einer geringen Menge noch unbekannter Chinone verunreinigt ist. Von diesen und den bereits publizierten³⁾ Ergebnissen geleitet, also der Analyse der Blasenreaktion und des „Auspuffgases“, wird man nicht fehlgehen, unter Berücksichtigung der anatomischen Befunde die vom Käfer zu einem „Schuß“ gebändigte Explosionsreaktion wie folgt zu deuten: eine kleine Ladung des Pygidialblasensekretes wird mittels einer Chitinplatte in eine starkwandige, mit dem Sammelreservoir durch eine Schleuse verbundene Chitinkammer gespritzt und dort von der Wandung her mit Enzymen – sehr wahrscheinlich mit Katalase – versetzt. Als Folge davon bildet sich explosionsartig Sauerstoff, wodurch der nötige Druck erzeugt wird, um die gebildeten Chinone aus kleinen Chitinläufen auszustoßen und zu zerstäuben. [VB 53]

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 16. Mai 1958

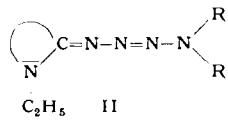
H. BALLI, Marburg/L.: Synthese und Reaktionen heterocyclischer Azidiniumsalze.

Azidiniumsalze (Ia, b) sind nach ihrem Verhalten gemäß der Grenzstruktur Ib als N-Diazoniumsalze aufzufassen.



Als Ausgangs-Heterocyclen dienten bisher Abkömlinge des Thiazols, Benzthiazols, Thiodiazols, Chinolins und Pyridins.

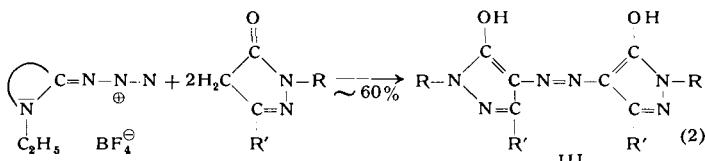
Azidiniumsalze verhalten sich chemisch teilweise analog den normalen Diazoniumsalzen. Mit Dialkylaminen bilden sich Tetraazane (II), mit Alkalicyanid entspr. Imino-diazocyanide und mit Arylsulfonaten die Imino-diazosulfone.



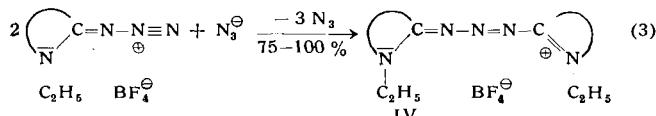
³⁾ H. Schildknecht, diese Ztschr. 69, 62 [1957].

⁴⁾ W. E. Berg, Science [New York] 104, 575 [1946].

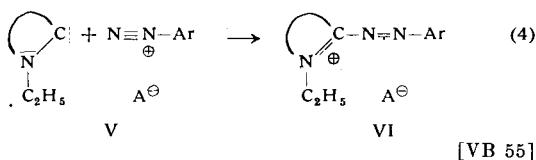
Symmetrische o,o'-Dihydroxy-azo-pyrazole (III) sind durch Direktübertragung der Azogruppe zugänglich.



Mit Alkali-aziden entstehen in einem protonen-freien Lösungsmittel Triazacarbocyanine IV¹⁾.



Bei der Reaktion (3) wird ein Zwischenprodukt V postuliert, welches bei geeigneter Reaktionsführung als starke Kohlenstoffbase mit Diazoniumsalzen Azofarbstoffe der Konstitution VI bildet.



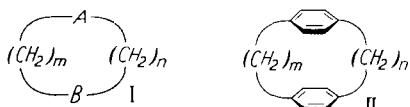
[VB 55]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 20. Mai 1958

D. J. CRAM, Los Angeles: *Transanular Effects in Large Ring Compounds*.

Ringverbindungen des Typs I sind auf ihre Molekärsymmetrie (*Lüttringhaus*) und Wechselwirkungen zwischen den Gliedern A und B untersucht worden (*Plattner, Cope, Prelog u. a.*). Vortr. stellte zahlreiche Ringe her, in denen A und B ungesättigt sind, um transanulare Wechselwirkungen zwischen A und B in Abhängigkeit von der Ringgröße zu untersuchen. Mit A = B = Phenyl (para-verknüpft) werden die Verbindungen „Paracyclophane“ genannt.

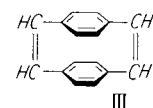


Der Abstand der flach aufeinanderliegenden Benzol-Ringe der Paracyclophane (II) beträgt bei m = n = 4 3,73 Å, bei m = n = 2 nur 1,54 Å, wenn man in erster Näherung normale Bindungslängen voraussetzt. Die UV-Spektren werden zunehmend abnormaler, wenn m oder n oder beide kleiner als 4 werden. (2,2)-Paracyclophane hat ein von der offenen Vergleichsverbindung ganz verschiedene Spektrum. Die elektronische Wechselwirkung zwischen den Benzolkernen zeigt sich auch bei der elektrophilen Substitution. Die Friedel-Crafts-Acylierung verläuft bei m = n = 6 normal, die Ringe werden unabhängig voneinander acetyliert. Bei m = n = 4 ist eine Acylierung beider Ringe nur schwer, bei m = n = 2 gar nicht mehr zu erreichen. Offenbar überträgt sich der elektronenanziehende Effekt der zuerst eingeführten Acetyl-Gruppe auf den zweiten Ring und deaktiviert ihn. Die Einführung der ersten Acetyl-Gruppe ist durch transanulare Resonanz beschleunigt, die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind: m = 6, n = 6:1; - m = 4, n = 4:2; - m = 3, n = 4:10; - m = 2, n = 2:30.

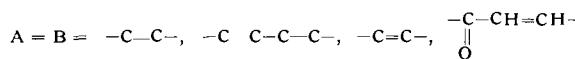
Einführung einer Carboxyl-Gruppe in einen der Ringe liefert in Antipoden spaltbare, molekular-asymmetrische Verbindungen mit m = 3 und n = 4 oder kleiner, da sich dann der die Carboxyl-Gruppe tragende Ring nicht mehr drehen kann. Hydrierung der Säure mit m = 3 und n = 4 erzeugt fünf asymmetrische C-Atome in den Cyclohexan-Ringen. Es entsteht mit fast 100 % Ausbeute nur ein einziges der denkbaren Stereoisomeren; alle H werden also völlig stereospezifisch eingeführt. Die Hydrierung der Paracyclophane liefert sehr stark gespannte Moleküle, da sich die Wasserstoffatome gegenseitig sterisch behindern. Mit m = n = 2 bleibt die Hydrierung nach der Aufnahme von 4 H₂ stehen, zwei weitere H₂ lassen sich nur sehr schwer einführen. Die entstehende Moleköl ist so stark gespannt, daß ihr Modell selbst mit den flexibelsten

¹⁾ A. J. Kiprianov u. Mitarb., Ukrain. Khim. Zhur 15, 460 [1949]; C.A. 49, 12834 h [1955].

Kalottenmodellen nicht gebaut werden kann. III hat ein besonders abnormales Spektrum, das keine Konjugation mehr erkennen



lässt, da die Ebenen der Benzolringe senkrecht zu denen der Doppelbindungen stehen. Außer den Paracyclophanen wurden Ringe mit



und Kombinationen daraus hergestellt. Bei allen treten transanulare elektronische Effekte auf, sobald die ungesättigten Funktionen sich nahe genug kommen. [VB 45]

Stärketagung 1958 in Detmold

In der Zeit vom 22. bis zum 26. April 1958 veranstaltete die Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. in Verbindung mit dem Fachverband der Stärkeindustrie e. V. in Detmold ihre 9. Stärketagung. An ihr nahmen 230 Besucher teil, davon rund die Hälfte Ausländer.

M. Samec (Ljubljana; Laibach): Die großen Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Strahlung. Kleine Strahlendosen von ⁶⁰Co seien zwar unbedenklich, Dosen von Millionen rep, wie sie für die Pasteurisierung und Sterilisation von Nahrungsmitteln vorgeschlagen würden, müßten das Stärkepolysaccharid jedoch wesentlich verändern. Das müsse sich bei der Verarbeitung von stärke-haltigen Nahrungsmitteln, also auch bei der Brotbereitung, auswirken. Mäßige Dosen von γ -Strahlen führen nach seinen Ausführungen in das Gebiet der löslichen Stärken, deren Eigenschaften und Verwendbarkeit besonders zu studieren wären.

Für den Umfang der Stärkehydrolyse in reinem Wasser zwischen 100 °C und 120 °C gab G. A. Gilbert (Birmingham) eine ungefähre Größenordnung an und zeigte, daß das Kartoffelamylopektin genügend groß ist, um durch eine derartige Hydrolyse während der Dispersion der Stärke angegriffen zu werden. Vortr. legte die infolge des leichten Abbaues einer verzweigten Moleköl zu erwartende Molekulargewichtsverteilung dar. Danach ist die Amylose-Moleköl zu klein, um durch eine solche Hydrolyse angegriffen werden zu können. Vermutlich ist die Luftoxydation zum größten Teil für die Abweichungen der veröffentlichten Werte des Amylose-Molekulargewichtes verantwortlich.

S. Winkler (Berlin) bezeichnet Stärken, deren Eigenschaften bei der Gewinnung aus dem Reibsel weder durch den Zellsaft noch durch das Gebrauchswasser verändert werden, als „zellreine“ Stärken (bei Nativ-Stärken sind die Eigenschaften durch den Zellsaft verändert, bei Handelsstärken sowohl durch den Zellsaft als auch das Gebrauchswasser). Vortr. schilderte die Bedingungen zur Herstellung zellreiner Stärken und ihren zeitlichen Umsatz mit dem Zellsaft bzw. Reibsel in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur des Zellsaftes bzw. Reisels sowie der Wasserstoffionenkonzentration. Der Ionenaustausch mit eigenem Zellsaft gehe infolge seines relativ hohen Kalium-Gehaltes sehr schnell vorstatten, so daß mit zunehmendem Kalium-Gehalt und entspr. Abnahme des Calcium-Magnesium-Gehaltes die Viscositäten ansteigen. Die Viscositätsunterschiede der zellreinen und der vollständig umgesetzten Nativ-Stärken soll so groß sein, daß Sortenunterschiede der Kartoffeln fast verschwinden. Beim Ionenaustausch laufen die Veränderungen des Kationengehaltes und der Viscositäten der Stärken zunächst parallel, jedoch treten andere Reaktionen (Enzymreaktionen?) hinzu, so daß bei konstantem Kationengehalt weitere Veränderungen der Viscosität der Stärken durch den Zellsaft folgen.

M. Čeh und D. Hadži (Ljubljana) studierten Austauschfähigkeit und Austauschgeschwindigkeit der Hydroxyl-Gruppen mit schwerem Wasser an Filmen aus frischer und gealterter Amylose bzw. Amylopektin mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Danach sind die Austauschfähigkeit sowie das Ausmaß des erreichbaren Austausches bei Filmen aus gealterter Amylose stark herabgesetzt gegenüber solchen aus frischer Amylose. Die Austauschfähigkeit von Amylopektin-Filmen änderte sich zeitlich fast nicht. Durch Behandlung von gealterter Amylose mit Kalilauge bzw. siedendem Wasser wurde die Austauschfähigkeit fast auf den Wert der frischen Amylose gebracht.

G. Tegge und W. Kempf (Detmold) untersuchten die Bestimmung geringer Kupfer- und Eisen-Mengen in organischen Substanzen durch photometrische Messung der mit Natrium-diäthylthiocarbamat bzw. o-Phenanthrolin entstehenden farbigen Kom-

plexverbindungen auf ihre Eignung für Stärke, Stärkesirup und Trockenkleber. Sie beschrieben u. a. eine zeitsparende Aufschlußmethode, die zu farblosen Aufschlußlösungen führte. Die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen* Gesetzes für die in dem genannten Produkten bei Anwendung von etwa 3 g Stärke oder Stärkesirup bzw. 1 g Trockenkleber gewöhnlich auftretenden Kupfer- und Eisen-Mengen wurde bewiesen. An einer Maisstärke zeigten sie, daß zugesetzte Kupfer- und Eisen-Mengen mit Hilfe der beschriebenen Methode wiedergefunden werden. Dabei auftretende Verluste konnten praktisch vernachlässigt werden.

Stärke und Stärkefraktionen, die aus wäßriger Lösung bzw. Dispersion durch Verdampfung des Wassers getrocknet worden sind, zeigen keinerlei Reaktionsfähigkeit bei heterogenen Reaktionen in nichtwässrigen Medien. Die Ursache liegt nach *J. M. Muelgeert* (Delft) in strukturellen Änderungen infolge dieser Trocknungs-technik. Die Veränderungen der Stärkefraktionen sind aber vollkommen reversibel, und durch eine einfache Inklusionstechnik mit Hilfe wäßriger Essigsäurelösung ergeben sie ein außerordentlich reaktionsfähiges Substrat. Das Verfahren gestattet eine industrielle Herstellung von Estern der Stärke und Stärkefraktionen, die sowohl technologisch als auch wirtschaftlich anwendbar ist.

Nach *P. Hiemstra* (Veendam/Holland) führt die Reaktion von Amylose mit Formaldehyd in erster Stufe in wäßriger Lösung zu Halbacetalen im Gleichgewicht mit den Reaktionskomponenten. Das Gelatinisieren einer wäßrigen Lösung von Amylose und Polyvinylalkohol kann durch Zugabe von Formaldehyd verhindert werden. Vollacetale bilden die Polyalkohole mit Formaldehyd bei 130 °C und Anwesenheit eines sauren Katalysators. Danach findet eine Vernetzung des polymeren Produktes über Methylenäther-Brücken zu mehr oder weniger löslichen Produkten statt. Die Bindung von Formaldehyd durch Amylose im Verlaufe dieser Reaktion konnte Vortr. analytisch nachweisen.

Bisher war man der Ansicht, daß es auf dem üblichen Wege der Stärkeverzuckerung mit Säure nicht möglich ist, haltbare, hochverzuckerte Sirupe herzustellen. Nach *G. Graefe* (Hamburg) wurde durch systematische Untersuchungen gefunden, daß sich mit abnehmender Säuremenge bzw. zunehmendem pH-Wert unter technisch üblichen Temperatur- und Druckverhältnissen bei gleichzeitig entsprechend verlängerter Reaktionsdauer die in Abhängigkeit von dem DE-Wert gebildete Glucose-Menge verringern läßt. Durch Verzuckerung im pH-Bereich von 2,0 bis 2,4 ist es möglich, haltbare, hochverzuckerte Sirupe mit DE-Werten von 53 bis über 60 herzustellen, die ähnliche Eigenschaften besitzen wie die in einem zweistufigen Verfahren durch enzymatische Nachverzuckerung hergestellten Erzeugnisse.

Die Gewinnung von Dextrose über das Dextrose-Natriumchlorid-Doppelsalz nach A. Ssipjagin haben *G. Tegge* und *W. Kempf* (Detmold) näher untersucht. Sie zeigten u. a., daß eine Zerlegung des Dextrose-Natriumchlorid-Doppelsalzes mit kaltem Wasser in kristallisierte Dextrose und Kochsalzlösung nur dann zu einem nennenswerten Erfolg führt, wenn die Zusammensetzung des Doppelsalzes dem seiner Formel $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$ gemäß stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Ein solches Doppelsalz kann aber nur dann rein erhalten werden, wenn zu seiner Darstellung nicht mit einem Kochsalz-Überschuß gearbeitet, sondern dem Sirup nur soviel Kochsalz zugesetzt wird, wie dem Dextrose-Gehalt entspricht. Die nach A. Ssipjagin zur Zerlegung des Doppelsalzes erforderliche Zeit von 10 min scheint nach den Ausführungen der Vortr. keineswegs optimal zu sein. Sie erhielten die reinsten Dextrose-Produkte bei weitaus größerer Zerlegungsdauer.

Nach *G. E. Hilbert* (Washington) ist es gelungen, Hilfsmittel zu finden, die gestatten, Amylose und Amylopektin zufriedenstellend voneinander zu trennen. Es haben sich die verschiedenartigsten Verwendungsmöglichkeiten für diese beiden Substanzen bzw. deren Derivate ergeben. Amyloseacetat dient zur Herstellung von Geweben, Fasern und Plastikstoffen. Amylopektin eignet sich zur Herstellung von Klebstoffen. Weitere und anders gelagerte Möglichkeiten bietet die Modifizierung von Stärke mit Harnstoff, Formaldehyd und Äthylenoxyd sowie die elektrolytische Oxydation von Stärke mit Perjodsäure. Je nach dem Oxydationsgrad können Stärke-Dialdehyde mit den unterschiedlichsten Eigenschaften hergestellt werden.

Wie *G. J. van der Wal* (Amsterdam) feststellte, hat das im Bergbau entwickelte Bogensieb Eingang in die Stärkeindustrie gefunden, wo es in erster Linie zur Abtrennung der Fasern in der Stärkemilch benutzt wird, oder z. B. in der Maisstärkeindustrie zur Entwässerung des Quellmaises, zur Behandlung des Mahlgutes nach der ersten und zweiten Entkeimungsstation, zum Auswaschen der Keime sowie zur Siebung des Mahlgutes und zum Auswaschen der Schalen und des Grießes.

W. Kempf (Detmold) berichtete über neue Erfahrungen mit dem Strahlsieb bei der Siebung der Rohmilch in der Weizenstärke-

industrie. Es läßt sich zeigen, daß der Siebeffekt des Strahlsiebes denjenigen des bisher in der Weizenstärkeindustrie verwendeten Schüttelsiebes erheblich übertrifft, was sich in einer Erhöhung der Ausbeute und Verbesserung der Qualität auswirkt. Darüber hinaus benötigt das Strahlsieb im Vergleich zu den Schüttelsieben unter gleichzeitiger Einsparung an Platz eine geringere Wartung und Pflege. [VB 58]

Verein für Gerberei-Chemie und -Technik

15. bis 17. Mai 1958 in Marburg/L.

Aus den Vorträgen:

H. ERDMANN, Ludwigshafen/Rh.: *Die Frage der Gerbung mit anionischen Chrom-Verbindungen am Beispiel der Oxalato chrom-Verbindungen.*

Die Konstitution von Oxalatochrom-Komplexen und der Kondensationsmechanismus dergleicher Verbindungen zu mehrkernigen Acidopolymersen definierter Zusammensetzung wird durch konduktometrische Titrationen, Lichtabsorptionsmessungen und Teilchengrößenbestimmungen (Dialyse) ermittelt. Die Zunahme der Teilchengröße mit steigender Basizität verläuft durch stufenweise Molekельverdopplung nach einer Hyperbel, die bei 66 % Basizität den Wert ∞ anstrebt. Aus dem Verhalten derartiger Verbindungen gegenüber Kollagen wird die Gerbung mit anionischen Chromkomplexsalzen als eine salzartige Anlagerung an die Amino-Gruppen des Kollagens, die Gerbung mit kationischen Chromkomplexsalzen als eine echte heißwasserbeständige Komplexbildung durch koordinativen Einbau von Carboxyl-Gruppen der Hautsubstanz in diese Chromkomplexe gekennzeichnet. Durch Acidoliganden-Austausch kann die anionische Chromgerbung in eine kationische übergehen. Der Zeitaufwand für eine derartige Komplexumwandlung beträgt bei den Oxalatochrom-Komplexen etwa einen Monat.

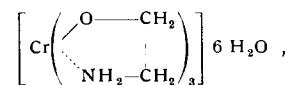
H. HÖRMANN, München: *Chemische Veränderung der Hautsubstanz unter Bedingungen von Äscher und Beize.*

Bei naß zerkleinertem ungereinigtem und gereinigtem Rinds-
hautkollagen spaltet eine 8-tägige Behandlung mit gesättigter
Kalklösung (Äscher) 75 % des Amid-Stickstoffs ab. Von einer
4-tägigen Behandlungsdauer an beginnt Oxyprolin zunehmend in
den Lösungsprodukten aufzutreten, wodurch ein Kollagen-Angriff
angezeigt wird. Zu Beginn gehen besonders oxyprolin-reiche Anteile
in Lösung. Bei eintägiger Kalkbehandlung bewirkt eine anschließende Trypsin-Einwirkung nur eine Entkalkung. Bei länger
dauernder Kalkvorbehandlung und anschließender tryptischer
Verdauung setzt Peptid-Hydrolyse ein, die mit der Dauer der
Kalkung zunimmt. Bei der enzymatischen Behandlung (Beize)
wird ein Kollagen-Anteil gelöst, der den gleichen Oxyprolin-Gehalt
besitzt wie das zurückbleibende Kollagen.

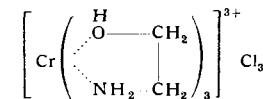
W. GRASSMANN, München: *Die Gerbstoffe der Fichtenrinde¹⁾.*

A. KÜNTZEL, Darmstadt: *Ein neuartiges Prinzip der Chromgerbung mit gerbinaktiven Chromsalzen, die durch langsame Komplexzerfall gerbaktiv werden, dargelegt am Beispiel des Tris-äthanolamin-Cr-Komplexes.*

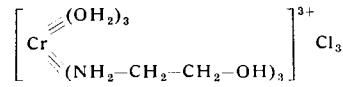
Das für die Chromgerbung gebräuchliche Chromsulfat in einem Überschuß von Monoäthanolamin geschmolzen, bildet beim Abkühlen farbige Komplexe. Bei großem Überschuß entsteht ein roter, bei geringem ein blauer Komplex. Voraussetzung für eine vollständige Umsetzung ist die Verwendung von β -hydroxydinem, d. h. gealtertem basischen Chromsalz. Der kristallisierte rote Komplex hat die Struktur



d. h. die eines chelatartigen komplexen Aminoäthylats. Dieser in Wasser unlösliche Komplex löst sich in Salzsäure unter Bildung von Triaminoäthylol-chromchlorid.



unter gleichzeitigem Aufgehen des Chelatringes



¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 169 [1958].

Dieser Triaquo-triaminoäthylol-chromchlorid-Komplex gibt die Äthanolamin-Liganden allmählich an die Lösung ab. Das freie Äthanolamin macht als Base den gebildeten Chromaquo-Komplex schrittweise basisch bis zum Ausfallen von Chromhydroxyd. Das Prinzip der technischen Chromgerbung, das im Angerben mit niedrig basischen und Ausgerben mit hochbasischen Chromsalzen besteht, kann durch den stufenlos verlaufenden Komplexzerfall auf neuartige Weise verwirklicht werden.

G. O T T O, Ludwigshafen/Rh.: Über „gerbende“ und „entgerbende“ Wirkung von Farbstoffen.

Es wurde beobachtet, daß manche Farbstoffe gegenüber Chromledern eine „gerbende“, andere eine „entgerbende“ Wirkung zeigen. Das Verhalten der Farbstoffe gegenüber Chromleder wird vom Molekulargewicht, dessen Verhältnis zur Anzahl der SO_3H -Gruppen ($\frac{M}{N_s}$) und Anzahl der konjugierten Doppelbindungen bestimmt. Sie wirken auf Chromleder entgerbend, wenn sie ein $\frac{M}{N_s}$ -Verhältnis um 400 und darunter und Oxy- bzw. NH_2 -Gruppen in o-Stellung zur Azo-Gruppe haben, wodurch ein koordinativer Einstrom des Choms unter Chelat-Bildung möglich wird. Bei Farbstoffen von höherem $\frac{M}{N_s}$ -Verhältnis werden sie über Chrom an das Leder gebunden. Das Verhalten verschiedener Farbstoffe wurde außer an Chromleder auch an Chromhydroxyd geprüft. Entgerbende Farbstoffe lösen das Chromhydroxyd teilweise auf, gerbende Farbstoffe werden adsorbiert. Werden Chromhydroxyd und Chromleder mit maskierenden Salzen (z. B. Sulfit) behandelt, dann verlieren diese ihre Affinität zu Farbstoffen.

T. S T I R T Z, Darmstadt: Experimentelle Beiträge zum Salzfleckenproblem.

Es gelang, die bei der Kochsalzkonservierung von tierischer Haut auftretenden mineralischen Inkrustierungen des Hautfasergewebes (Salzflecken) im Laboratorium bei 20–30 °C und relativ hoher Luftfeuchte zu erzeugen. Die Flecken treten dann auf, wenn Salz hoher Korngröße mit lokaler Anreicherung von Calciumsulfat-anhydrit verwendet wird. Die Inkrustierungen erweisen sich röntgenographisch als Gemische von Hydroxylapatit, Carbonatapatit und Calcit. Der Phosphorsäure-Rest wird aus Nucleinsäuren und Adenosin-phosphorsäuren der Haut autolytisch freigesetzt. [VB 46]

Glastechnische Tagung

19. bis 22. Mai 1958 in Freudenstadt/Schwarzwald

Zusammen mit der 26. Mitgliederversammlung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft fand die 32. Glastechnische Tagung in Freudenstadt statt.

Aus den Vorträgen¹⁾:

H. E. SCHWIEDE, Aachen: Über das Verhalten von Mulliten verschiedener Zusammensetzung gegenüber Gläsern.

Dem Mullit wird im Zweistoffsysteem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein Stabilitätsbereich von $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ bis $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ zugeordnet. In Abhängigkeit von der Temperatur kann der Mullit Fremdoxyde, z. B. Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , BeO u. a., aufnehmen, die je nach ihrem Kationenradius eine Gitteraufweitung oder -kontraktion bewirken. Das Verhalten solcher synthetisch hergestellter Mullite gegenüber technischen Gläsern verschiedener Zusammensetzung wurde bei 1450 °C untersucht und die Mengen des nicht zersetzen Materials und die des entstandenen Korunds bestimmt. Festgestellt wurden erhebliche Unterschiede zwischen der Reaktionsfähigkeit solcher Mullite und Glas, wobei im allgemeinen sich Mullit der Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ am stabilsten verhielt.

F. OBERLIES und G. POHLMANN, Würzburg: Veränderungen von Glasoberflächen in Gegenwart von Mikroorganismen (vorgetr. von F. Oberlies).

Gläser verschiedener Zusammensetzung wurden teils einer mit Bakterien angereicherten Kulturflüssigkeit, teils in einem Gewächshaus etwa tropischen Verhältnissen entsprechenden Bedingungen für längere Zeit ausgesetzt. Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen und Auswertung von Stereoaufnahmen konnte eine Zersetzung der Glasoberflächen durch die Einwirkung von Mikroorganismen nachgewiesen werden, während sich auf optischen Gläsern im Gewächshaus die sog. Fungus-Bildung zeigte.

H. REUMUTH, Mannheim: Fortschritte in der mikroskopischen Erforschung von Glasschmelz-Vorgängen bei Temperaturen bis 1600 °C.

¹⁾ Die Vorträge erscheinen in den Glastechnischen Berichten.

O. W. FLÖRKE, Würzburg: Über Kieselsäurekristalle in Gläsern.

Nach neueren Struktur- und Stabilitätsvorstellungen über die kristallinen SiO_2 -Modifikationen wurde auf deren Bildung aus der Glasschmelze und deren Umwandlung eingegangen. Gezeigt wurde, wie sich unter dem Einfluß von Fremdionen aus dem dendritischen Cristobalit tafelig ausschender Tridymit bildet. Nach gegebener Definition sollen alle dendritisch gewachsenen Formen als Cristobalit und die – oft in ersten Spuren vorhandenen – flächenartig ausgebildeten als Tridymit bezeichnet werden.

A. G. SMEKAL, Graz: Langzeitfestigkeit und Kurzzeitfestigkeit von Gläsern.

Beim kurzzeitigen Normalversuch ist für die Zerreißfestigkeit längsgedehnter Zylinderstäbe die Art und Weise der Belastung ausschlaggebend, nicht die Glazusammensetzung, wie aus der Analyse des Bruchbildes (relat. Spiegelgröße, Rauhigkeiten) geschlossen wird; diese wird auch zur Beurteilung der Bruchvorgänge und Bruchgeschwindigkeiten herangezogen. Durch Versuche in einer Manteldruckkammer bei Überlagerung der Bruchspannung durch eine Druckspannung oder mit zusätzlicher Torsionsbeanspruchung der Probstäbe konnte der Bruchverlauf zeitlich beeinflußt werden (Entstehen von Bruchverzweigungen, Lanzettbrüchen). Für viele Zwecke ist jedoch die niedrigere Langzeitfestigkeit für unveränderliche Dauerbeanspruchungen wichtig, während das Festigkeitsverhalten bei Kurzzeitbeanspruchungen mehr von grundsätzlicher Bedeutung ist und durch den Normalversuch ebenfalls nicht miterfaßt wird. Bei Langzeitversuchen ergab sich, daß durch eine Vorbelastung mit 5 kg/mm^2 nicht länger als 1 bis 2 h eine Zunahme der Zeitfestigkeit (Verfestigung), bei derselben Vorbelastung während 8 h jedoch eine Entfestigung auftrat. Das Ansteigen der mittleren Zerreißfestigkeit wird so deutet, daß durch Vorbelastung (ähnlich wie durch Tempern) Spannungsspitzen um Inhomogenitäten abgebaut werden, die den Kurzzeitversuch bestimmen. Bei einer Entfestigung haben sich bereits Anrisse gebildet und der Bruch geht von einer Bruchfront aus.

A. EISENBERG, Dortmund: Schalldämmung von Gläsern und Verglasungen.

Glasscheiben verschiedener Dicke wurden in die Außenwand eines Hallraumes eingebaut, von außen mit einem Lautsprecher zwischen 0 und 75 ° beschaltet und die Schalldämmung aus der Differenz der Schallpegel im Hallraum bei offener und geschlossener Prüffönnung ermittelt. Gefunden wurde eine Abhängigkeit der Schalldämmung vom Flächengewicht, ebenso von Dicke, Größe, Format sowie Oberflächenprofilierung und bei schrägem Schall-einfall ein verschlechternder Einfluß durch Biegesteifigkeit (Spannanpassungseffekt). Doppelscheiben sind für die Schalldämmung deshalb ungünstig, weil sie aus zwei schwingenden Massen und einem federnden Luftpolster bestehen.

M. COENEN, Würzburg: Zusammenhang zwischen Benetzbarkeit durch Glasschmelzen und elektrochemischen Eigenschaften bei Edelmetall-Legierungen.

Zwischen der Benetzbarkeit durch ein Natron-Kalk-Silicatglas und der Reversibilität elektrochemischer Eigenschaften bei Edelmetall-Legierungen verschiedener Zusammensetzung (Pt-Rh, Pt-Au, Pt-Be) wurde ein Zusammenhang gefunden. Als Maß der Benetzbarkeit wurde der Randwinkel bestimmt und außerdem an diesen Metallen die anodische Überspannung in 1 n H_2SO_4 und die EMK als Sauerstoff-Elektrode gemessen. Bei Pt-Rh 1 : 1 wies z. B. die Benetzbarkeit in Luft ein Minimum auf, während sich in Stickstoff ein geradliniger Verlauf ergab. Als Ursache für diese Zusammenhänge wurde die Diffusion von Sauerstoff-Atomen in das Metall angesesehen.

F. BOSNIKOVIC, Braunschweig: Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für die Wärmebilanz von Öfen.

Im allgemeinen wird eine Wärmebilanz mit absoluten Wärmemengen statt mit effektiven Nutzwärmen berechnet. Bei der Dampfmaschine steht z. B. dem Wert von 80 % ein Nutzeffekt von 35 % gegenüber. An Stelle der Energie ist die technische Arbeitsfähigkeit (Exergie) zugrunde zu legen. So kann sich z. B. bei großem Wärmeenergieaufwand nur eine geringe technische Arbeitsfähigkeit ausweisen, wenn der Temperaturgradient zur Umgebung klein ist.

R. MEISTER, Frankfurt/M.: Gasströmung und Druckverteilung in Glasschmelzöfen (Deutung von Untersuchungsergebnissen).

Wärme- und Exergiebilanzen beruhen auf der Kenntnis der im Ofensystem strömenden Gasmengen. Ihre Messung bereitet Schwierigkeiten, wenn im Unterofen eine Aufteilung über Strömungs-

verzweigungen eintritt. Zur Kontrolle der luftseitigen Beaufschlagung kann ein CO_2 -Impfverfahren unter gewissen Voraussetzungen angewendet werden, das aber zur Messung der Gasbeaufschlagung am mit Generatorgas beheizten Wannen versagt. Unter Umständen kann die Beaufschlagung auch über den Differenzdruck zwischen Brennerschacht und Oberofen bestimmt werden. Von großem Einfluß auf den Ofenbetrieb ist der Verlauf des Oberofendruckes, so haben z. B. Störungen durch Maschinenkühlung eine nachhaltige Wirkung. Besondere Schwierigkeiten treten hinsichtlich der Flammenführung in U-Flammenwannen durch ungeregelten Ofendruck auf, woraus Verlagerungen des Flammenumkehrpunktes mit ungleichmäßiger Temperaturverteilung folgen.

[VB 56]

Aktuelle Fragen bei der Analyse Cellulose-haltiger Stoffe

Im Rahmen der 50-Jahr-Feier des Instituts für Cellulosechemie an der T.H. Darmstadt vom 5. bis 11. 5. 1958 fand unter der Leitung von Prof. Dr. G. Jayme ein Symposium des Comité Européen de Liaison pour la Cellulose et de Papier statt.

Funktionelle Gruppen:

P. Rochas berichtete über den Carboxylgruppen-Gehalt und die Anfärbbarkeit bei Cellulose. Carboxylgruppen-haltige Cellulose-Präparate wurden mit Farbstoffen abgestufter Basizität behandelt. Die Farbstoffaufnahme stand dabei in eindeutiger Beziehung zum Carboxyl-Gehalt und war in typischer Weise von der Farbstoffstruktur abhängig. Daraus ergeben sich Folgerungen für die Textilfärberei.

In Fortsetzung früherer Versuche zeigte O. Ant-Wuorinen, daß das Ergebnis einer Carbonyl- oder Carboxylgruppen-Bestimmung entscheidend davon abhängt, wie das Cellulose-Präparat vorbehandelt wurde. Von Einfluß sind u. a. Behandlungen mit Säure oder Alkali, welche eine Erniedrigung der Werte bewirken. Da die Carboxyl- und die Carboxyl-Meßwerte sich gleichmäßig ändern, wird daraus geschlossen, daß die Ursache in einer Veränderung der Zugänglichkeit liegt. Die durch die Vorbehandlung verursachten Abweichungen fallen besonders dann ins Gewicht, wenn es sich um kleine Meßgrößen handelt, wie z. B. bei Zellstoff oder Baumwolle.

Sonderprüfmethoden:

Über die Bestimmung von Furfurol bei der Pentosan-Bestimmung gab O. Béthge einen Überblick. An Tollens-Destillaten wurden die Fällungsmethoden mit Barbitur- und Thiobarbitursäure sowie die UV-spektrophotometrische Methode und die Titrationsmethode mit Bromat überprüft. Das TAPPI-Verfahren liefert die Summe von Furfurol und Hydroxy-methylfurfurol mit zureichender Genauigkeit. Für das Verfahren nach Kullgreen-Tyden wurden Modifikationen vorgeschlagen. Durch eine einfache Chloroform-Extraktion kann man Hydroxy-methylfurfurol weitgehend von Furfurol trennen, so daß es möglich ist, den Gehalt an jedem Aldehyd für sich zu berechnen. Für sehr verdünnte Furfurol-Lösungen eignen sich colorimetrische Methoden, wobei als Reagenzien Amine oder Phenole, z. B. Orcin, verwendet werden.

Zur Bestimmung von Eisen, Kupfer, Mangan, Calcium und Silicium in Zellstoff hat M. J. Maurice ein Analysenschema entworfen, bei dem nach Zerstörung der organischen Substanz alle diese Spurenelemente nebeneinander bestimmt werden können. Vor der in mancher Hinsicht nachteiligen trockenen Veraschung ist die Zerstörung auf nassem Wege mit Schwefelsäure + Wasserstoffperoxyd zu bevorzugen, dann können die Spuren direkt spektrophotometrisch bestimmt werden. Zur Bestimmung des Eisens werden Dimethylglyoxim, Sulfosalicylsäure, 1,10-Phenanthroline oder 2,2'-Dipyridyl als Reagentien verwendet. Die übliche Thiocyanat-Methode ist aus mehreren Gründen abzulehnen. Für Kupfer gibt es die Dithizon- und die Diäthyl-dithiocarbaminat-Methode. Mangan läßt sich nach Oxydation als Permanganat bestimmen, während Silicium mit Molybdat bestimmt werden kann. Schließlich gibt es für Calcium neben einer flammenphotometrischen Methode die Bestimmung mit Murexid. Für Silicium wird statt nasser Zerstörung die trockene Veraschung mit anschließendem Alkalicarbonat-Aufschluß empfohlen.

Natriumperoxyd-Aufschluß großer Einwaagen von Zellstoff und Papier zur Gesamt-schwefel-Bestimmung beschrieb F. Neumann. Zellstoffe und (von schwefelsauren Füllstoffen freie) Papiere enthalten größtenteils etwa 0,1 % Schwefel. Um ihn analytisch vollständig zu erfassen, muß man die organische Substanz zerstören. Hierzu eignet sich bei Einwaagen von 10 g und mehr der Natriumperoxyd-Aufschluß in folgender Ausfüh-

rung: In einer langgestreckten Wanne (Eisen- oder Nickelblech $12 \times 5 \times 5$ cm) schichtet man wechselweise Zellstoff- bzw. Papierblätter mit Natriumperoxyd übereinander, gibt in eine Ecke 3 bis 5 Tropfen Äthylenglykol und zündet dort von außen durch kurzes Erhitzen mit einer Flamme. Die Reaktion setzt sich in etwa 10 sec durch die ganze Wanne hindurch fort. Derart auseinandergesetzten verläuft der Aufschluß relativ ruhig und völlig gefahrlos. Die Methode ist bis zu 0,01 % Schwefel herab anwendbar.

Da im Papier außer Casein noch andere Proteine und Phosphate enthalten sein können, wird von E. Pourchot und R. Sere der papierchromatographische Nachweis der für Casein charakteristischen Aminosäure Tryptophan vorgeschlagen. Hydrolyse der Proteine im Papier durch Trypsin in ammoniakalischem Medium liefert die Aminosäuren, die wie üblich papierchromatographisch getrennt werden. Das Tryptophan weist man dann mit p-Dimethylamino-benzaldehyd nach (blauer Fleck).

Viscositätsbestimmung:

Einige Faktoren, die bei einer routinemäßigen Viscositätsbestimmung der Cellulose zu beachten sind, schilderte K. Wilson. Eine Schnellmethode sollte für alle Arten von Cellulose-Präparaten brauchbar sein. Das Lösungsmittel muß die Cellulose leicht auflösen, und die Lösungen sollten möglichst wenig empfindlich gegenüber dem Sauerstoff der Luft sein. Die Cellulose-Konzentration ist so zu wählen, daß eine genügend hohe Viscosität und damit eine Genauigkeit von mindestens 1 % für η_{sp} erreicht wird und eine so weite Kapillare benutzt werden kann, daß Verstopfungen durch nicht-filtrierte Lösungen vermieden werden. Andererseits sollte die Viscosität so niedrig sein, daß Anomalien und Fehler beim Extrapolieren auf $c = 0$ möglichst gering bleiben. Dabei spielt das Geschwindigkeitsgefälle G eine entscheidende Rolle. Es wird vorgeschlagen, G so zu wählen, daß eine einfache und unzerbrechliche Ausführung des Viscosimeters mit handlichen Abmessungen benutzt werden kann (G ca. 200 em 2 sec $^{-1}$).

Das Verhältnis der Viscositäten in alkalischer Lösung bzw. als Nitrat in organischen Lösungsmitteln ist kleiner für Oxycellulose als für Hydrocellulose. Bisher ist dies auf Abbau der Oxycellulose in alkalischer Lösung zurückgeführt worden. Neue Versuche von B. Anthoni und H. Sihlola ergaben jedoch, daß umgekehrt bei der Nitrierung von mit Perjodat oxydierten Cellulosen eine Erhöhung des Molekulargewichts eintreten kann, und zwar vermutlich durch Bildung von Querbindungen während der Nitrierung.

Die Haltbarkeit der Eisen-tartrat-Komplex-Lösung wird zwar durch Zusatz von überschüssigem Na-tartrat erhöht, aber ihr Auflösevermögen für Cellulose wird dadurch herabgesetzt. Setzt man jedoch, wie L. Valtasaari fand, die Natronlauge bei der Darstellung des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur zu, so steigen dadurch sowohl die Haltbarkeit als auch die Auflösegeschwindigkeit der Cellulose. Die Tatsache, daß man die Auflösegeschwindigkeit durch Na-tartrat beliebig ändern kann, bietet Möglichkeiten zur Untersuchung der verschiedenen Faktoren, von denen die Löslichkeit der Cellulose abhängt.

Eignungsprüfung von Reyonzellstoffen:

Bekanntlich streuen die Filtrationswerte erheblich infolge der Heterogenität der Filtermaterialien und infolge von Viscositätsänderungen. Darüber hinaus deuten Messungen von Ø. Ellefsen und E. Øgaard bei 1 cm^2 Filterfläche ohne Unterlage und 18 cm^2 Filterfläche mit Unterlage darauf hin, daß die fertig evakuierte und nachgereifte Viscose sehr heterogen sein kann und daß deshalb ein repräsentativer Teil für Filterwertbestimmungen nur schwer zu entnehmen ist.

Zur automatischen Bestimmung der Filtrierbarkeit haben E. Kaila und H. Sihlola eine Apparatur entwickelt, in welcher das Volumen der filtrierten Viscose kontinuierlich gemessen wird, wobei gleichzeitig zwei Filtrationen registriert werden können. Dadurch erscheint es möglich, eine etwa durch Klumpenbildung oder durch eine schadhafte Stelle im Filtertuch fehlerhaft ausfallende Filtrationskurve durch Rechnung herauszufinden.

H. Sihlola, B. Nizowsky und E. Kaila diskutieren die Bestimmung der Vorreifegeschwindigkeit der Alkalicellulose. Bei der Bestimmung der Filtrierbarkeit bemüht man sich bekanntlich, Viscosen mit immer gleicher oder nur in engen Grenzen (40–45 sec) schwankender Viscosität herzustellen, was wegen der verschiedenen Vorreifegeschwindigkeiten verschiedener Zellstoffe meist erst nach mehreren Ansätzen gelingt. Statt dessen empfiehlt es sich, während der Vorreife x-Viscositätsmessungen nach einer Schnellmethode auszuführen. Man kann dann mit einer Genauigkeit von einer Stunde (25°C) die richtige Vorreifezeit durch Extrapolation voraussagen und die Vorreife zu rechter Zeit abbrechen.

Lignin- und Restlignin-Bestimmung:

Bei der Bestimmung von Lignin in ungebleichtem Sulfitzellstoff ergeben gravimetrische Methoden erheblich abweichende Werte, was auf die verschiedene Löslichkeit von teilweise sulfonierte Lignin zurückzuführen ist (*V. Loras und F. Lischbrandt*). Wenn dies durch absorptiometrische Bestimmung der Verluste berücksichtigt wird, erhält man übereinstimmende Werte für das „totale“ Lignin. Dieses ist, mit Ausnahme von sehr lignin-reichen Zellstoffen, der Sieber-Chlorzahl proportional. Desgleichen ergaben die absorptiometrischen Methoden direkte Proportionalität mit der Chlorzahl wie auch mit dem totalen Lignin.

Um die Möglichkeit einer Lignin- bzw. Aufschlußgradbestimmung in der festen Phase zu prüfen, wurden von *O. Töppel* „typische Farbkurven“ an Rapid-Köthen-Blättern durch Absorptionsmessungen im UV- und IR-Spektralgebiet sowie Remissionsmessungen im UV aufgenommen und die Ergebnisse mit „typischen Farbkurven“ von Lignin-Substanzen und Modellverbindungen in Lösungen verglichen.

Cellulose-Lösungen in „Cadoxen“, $[Cd(en)_3](OH)_2$ wurden von *G. Jayme, U. Schwartzkopff* und *F. Lang* hinsichtlich Trübung, Farbe und Löserückstand untersucht. Dabei ergab sich ein Zusammenhang zwischen Farbwert und Lignin-Gehalt bei verschiedenen weit gelblichen Zellstoffen. Absolute Lignin-Werte konnten jedoch auf diesem Wege noch nicht bestimmt werden. Immerhin können Relativmessungen z. B. zur Beobachtung von Aufschluß- oder Bleichvorgängen von Nutzen sein. Spezifische Unterschiede bestehen zwischen Sulfat- und Sulfit- bzw. Laub- und Nadelholzzellstoffen hinsichtlich Farbe und Löseverhalten in Cadoxen.

[VB 57]

Verein der Textilchemiker und Coloristen

1. bis 3. Mai 1958 in Baden-Baden

Aus den Vorträgen:

Im einleitenden Festvortrag gab Prof. *Elöd* u. a. einen Rückblick auf die Entwicklung des Vereins in den vergangenen zehn Jahren. Für seine tatkräftige Unterstützung in der anfänglich schwierigen Lage des Vereins wurde Dr. *Ris*, Basel, zum Ehrenmitglied ernannt. Mit der Verleihung der Goldmedaille wurden Dir. Dr. *Schwen*, Ludwigshafen, und Dr. *Christ*, Leverkusen, für Verdienste auf dem Gebiete der Textilchemie geehrt.

G. SCHWEN und *GÜNTER SCHMIDT*, Ludwigshafen: Einige Versuche über den Einfluß von Farbstoff, Faser und Atmosphäre auf die Lichtechnik.

Die Untersuchung ist unternommen worden, um die überraschende Beobachtung aufzuklären, nach der viele basische Farbstoffe auf Polyacrylnitril-Fasern wesentlich lichtechter sind als auf Baumwolle oder Wolle.

Durch einen Belichtungsansatz am natürlichen Licht mit basischen Farbstoffen aus der Oxazin-, Methin-, Triphenylmethan- und Diazacyanin-Reihe unter verschiedenen Bedingungen sollte geprüft werden, ob die bekannte Arbeitshypothese brauchbar ist, nach der das Ausbleichen der Farbstoffe durch oxydative Wirkung von Sauerstoff, Licht und Wasser über die Bildung von Wasserstoffperoxyd verläuft. Die bessere Lichtechnik auf Acryl-Faser wäre danach aus ihrer Hydrophobie zu erklären. Es wurde beleuchtet in trockener und feuchter Sauerstoff-Atmosphäre sowie in trockener und feuchter Stickstoff-Atmosphäre.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Farbstoffe der Diazacyanin-Reihe bei der Belichtung in Stickstoff-Atmosphäre stärker ausbleichen als in Sauerstoff-Atmosphäre. Die Zerstörung des Farbstoffes muß also hier reduktiver Natur sein. Vermutlich wird H_2O durch Licht in H und OH gespalten, was aber nur möglich ist, wenn der Farbstoff als Protonen-Acceptor fungiert. Die Verhältnisse im System Chlorophyll, Licht und Wasser wurden vergleichend herangezogen. In der trockenen Stickstoff-Atmosphäre war von der Faserfeuchtigkeit her genug Wasser für die Reaktion vorhanden. Zusätzliche Wassermengen geben keinen größeren Effekt, weil der wirksame Wasserstoff im Gegensatz zum Wasserstoffperoxyd nicht in dem Wasser der Faser gespeichert werden kann.

In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß das Ausbleichen der Farbstoffe nicht isoliert von der Wechselwirkung mit der Faser betrachtet werden sollte.

F. W. BEHMANN, Bad Nauheim: Einfluß der Hydrophobierung auf das bekleidungsphysiologische Verhalten von Textilien.

Der Wärmetransport durch Wolle ist geringer als durch Perlon®, weil die Dampfdiffusion durch Wolle infolge schlechter Benetzbarkeit gegenüber Perlon geringer ist. Es lag nahe, die Wärmehaltung von Textilien aus Perlon, Baumwolle und Wolle durch

künstliche Hydrophobierung verbessern zu wollen, was mit Hilfe von Silicon-Imprägnierung auch in geringem Maße möglich war. Andererseits wird aber durch Hydrophobierung die grobkapillare Feuchteleitung verhindert und das Wasseraufnahmevermögen stark herabgesetzt, so daß sich das bekleidungsphysiologische Gesamtverhalten stark verschlechtert. Unbehandelte Wolle bietet den Vorteil, bei schlechterer Benetzbarkeit doch eine gewisse Leitfähigkeit bei hohen Feuchtigkeitsgehalten zu besitzen.

O. GLENZ, Leverkusen: Das Aufziehvermögen von Dispersionsfarbstoffen auf Polyesterfasern.

Die Aufziegeschwindigkeit von Dispersionsfarbstoffen auf Polyesterfasern wird durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Faser bestimmt.

Mit Hilfe der Hillschen Gleichung

$$\frac{C_A}{C_\infty} = 1 - 0,692 \cdot e^{-5,78 \cdot \frac{D_t}{R^2}} + 0,190 \cdot e^{-30,5 \cdot \frac{D_t}{R^2}}$$

R = Faserradius

D = Diffusionskoeffizient, t = Zeit, C_A = Konzentration zur Zeit t auf der Faser, C_∞ = Gleichgewichtskonzentration auf der Faser wurden die Diffusionskoeffizienten von Dispersionsfarbstoffen bestimmt, die a) in ihrer Molekelform etwa übereinstimmen, aber verschiedene Substituenten tragen, b) in der Molekelform weit voneinander abweichen, aber ähnliche Substituenten tragen.

Die beobachteten Diffusionskoeffizienten können interpretiert werden, wenn man sie sich zusammengesetzt denkt aus einem Inkrement der Farbstoffgeometrie und einem Inkrement, das von der energetischen Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Faser herrührt. Substituenten, die den Dipolcharakter des Farbstoffs begünstigen oder zur Wasserstoff-Brückenbildung befähigt sind, wirken diffusionshemmend. So ist es zu erklären, daß manche kleinen Farbstoffmoleküle mit derartigen Substituenten viel schlechter auf Polyesterfasern aufziehen als andere größere Farbstoffmoleküle. Carrier begünstigen die Diffusion des Farbstoffs innerhalb der Faser proportional der in der Faser befindlichen Carrier-Konzentration unabhängig von der Struktur des Carriers.

W. LUCK, Ludwigshafen: Gekoppelte Vorgänge beim Färbe-
prozeß.

Es wurde untersucht, welche Faktoren am Gelingen einer Färbung beteiligt sind. Für diese einzelnen miteinander gekoppelten Vorgänge wurden Untersuchungsmethoden entwickelt. Der Hauptvorgang ist die Affinität Farbstoff-Faser, die die Oberflächenkonzentration bestimmt. Nicht in allen Fällen ist die Konzentration im Faserinnern gleich dieser Oberflächenkonzentration. Für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung im Faserinnern sind eine Reihe von Gleichgewichten im Färbebad zu beachten. Es sind dies: Farbstoff-Assoziationen, Farbstoff-Hilfsmittel-Anlagerungsverbindungen, Assoziationen der Hilfsmittelmolekülen untereinander sowie Wechselwirkungen des Wassers und der Säure- bzw. Salzionen mit den vorgenannten Prozessen. Weiterhin ist das Eindringen der verschiedenen Komponenten des Färbebades in die Faser zu diskutieren. Die Textilhilfsmittel können außerdem noch besondere Effekte an der Faseroberfläche ausüben. Die einzelnen Vorgänge wurden an einigen Beispielen studiert und untersucht, wie sich eine Kopplung der einzelnen Gleichgewichte untereinander auswirkt. Die Dispergierwirkung der Textilhilfsmittel und ihre Egalisierwirkung können durch die Diskussion dieser Kopplung verstanden werden.

Das hier diskutierte Beispiel einer Vielzahl gekoppelter Reaktionen dürfte auch für andere Gebiete der Chemie, wie für die Biochemie oder die katalytische Chemie typisch sein. Auf enge Parallelen zur Biochemie wurde besonders hingewiesen.

W. BECKMANN, Leverkusen: Zur Kinetik des Aufziehens basischer Farbstoffe auf Acryl-Fasern.

Mit Hilfe eines Dyeometers (Färbeapparat, bei dem laufend photometrisch die Farbstoffkonzentration bestimmt wird) werden die Aufziehkurven von basischen Farbstoffen bestimmt. In der Nähe von 100 °C ändert sich die Aufziegeschwindigkeit mit 1 °C Temperaturdifferenz um ca. 30 %, mit steigender Flottbewegung nähert sie sich einem Grenzwert.

Mit fallender Farbstoffkonzentration steigt die relative Aufziegeschwindigkeit. In Mischung können die Farbstoffkomponenten ein von den reinen Komponenten abweichendes Diffusionsverhalten zeigen.

Man bestimmt aus Aufziehkurven von Farbstoffmischungen bei verschiedenen Konzentrationen und Mischungsverhältnissen einen farbstoffkonstanten Mischungsparameter P_A bzw. P_B und die geschwindigkeitsbestimmende Konzentration. Mit Hilfe der Formel

$$C_S \text{ (Misch)} = C_{SA} + \frac{P_A}{P_B} + C_B + \frac{P_A}{P_C} \cdot C_{SC}$$
$$S = \text{Sättigungskonzentration} \quad C_{SA} = \frac{C_A}{S_A}$$

läßt sich berechnen, mit welcher Geschwindigkeit die einzelnen Komponenten der Farbstoffmischung A, B auf die Faser aufziehen.

Die egalisierende Wirkung von kationaktiven Retardern kann unter diesem Gesichtspunkt verstanden werden, indem man sie als farblose Farbstoffe auffaßt, die durch Erhöhung der Gesamtkonzentration die Aufziehgeschwindigkeit der farbigen Komponente verringern.

A. SCHAEFFER, Marxheim: *Neuere Erkenntnisse über den Aufbau der Azo-Farbstoffe.*

Bei o-Hydroxy- und o-Amino-azo-Farbstoffen ist die Hydroxy- bzw. Amino-Gruppe nicht reaktionsfähig. An o,o'-Dioxyazo-Farbstoffen wurde festgestellt, daß nur die an der Diazotierungskomponente befindliche Hydroxy-Gruppe ihre Reaktionsfähigkeit behalten hat. Auf Grund von Infrarotspektren muß man annehmen, daß die Farbstoffe in der o-Chinon-hydrazon-Form vorliegen und nicht, wie gelegentlich angegeben wird, Wasserstoff-Brückenbildung der o-Hydroxy-Gruppe mit der Azo-Brücke eintritt.

Bei Azo-Farbstoffen aus Arylidien der 2,3-Oxynaphthoësäure (Naphthol AS) konnte jedoch Wasserstoff-Brückenbildung zwischen Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe nachgewiesen werden.

T.H. VICKERSTAFF, Manchester: *Die Grundlagen des Färben mit Reaktiv-Farbstoffen.*

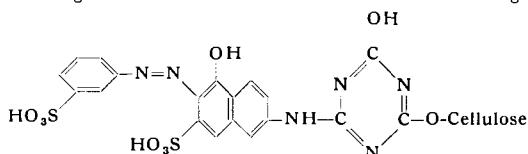
Reaktiv-Farbstoffe vom Typ der Procion®-Farbstoffe (Dichlortriazin-Farbstoffe) reagieren mit den Hydroxyl-Gruppen der Cellulose nach neueren Untersuchungen ca. viermal schneller unter Veresterung als sie in der Färbeplatte mit dem Wasser verseifen. (Nach älteren Beobachtungen war ca. 100 mal schnellere Reaktion mit der Cellulose angenommen worden).

Die viermal schnellere Reaktion der aktiven Chlor-Atome des Farbstoffes innerhalb der Faser erklärt sich einerseits aus der Tatsache, daß der pH-Wert im Inneren einer im alkalischen Bade befindlichen Cellulose-Faser um ca. eine Einheit höher liegt als im umgebenden Bade, andererseits aus der Tatsache, daß die Reaktionsfähigkeit der Chlor-Atome mit steigendem pH-Wert pro Einheit um den Faktor 4 zunimmt.

	pH des Bades ohne Faser	pH des Bades mit Faser	Inneres Faser-volumen	pH im Inneren der Faser berechnet
Baumwolle	11,53	11,23	0,22	12,36
Viskose	11,5	10,84	0,45	12,35

I. WEGMANN, Basel: *Synthetische Färbungen und Drucke.*

Es wurde der direkte Beweis erbracht, daß die sog. Reaktivfarbstoffe vom Typ der Cibaeron®- und Procion®-Farbstoffe echte chemische Bindung mit dem Cellulose-Molekeln der Fasersubstanz eingehen. Der Farbstoff wurde in der Weise aufgebaut,



daß man zunächst Hydroxy-dichlor-triazin mit der Cellulose einseitig veresterte und dann auf der Faser die Komponente Metanil-

säure gekuppelt auf I Säure an das verbliebene aktive Chlor kondensierte. Der entsprechende in Substanz hergestellte Hydroxy-chlor-triazin-Farbstoff läßt sich wegen Lactam-Lactim-Tautomerie nur in 6 % NaOH langsam in der Kälte mit der Faser verestern, er verhält sich dann mit dem auf umgekehrtem Wege aufgebauten Farbstoff-Faserkondensat identisch.

Es gelang, grüne Farbstoffe auf der Faser dadurch zu erzeugen, daß man eine Blaukomponente auf einen mit der Faser einseitig veresterten, aber noch ein aktives Chlor enthaltenden, gelben Triazin-Farbstoff kondensierte.

Des weiteren wurden Versuche beschrieben, nach denen auf Grund der Kuoxamlöslichkeit der gefärbten Fasern entschieden werden kann, ob die Reaktion bifunktioneller Chlortriazin-Farbstoffe zu Vernetzung der Cellulose geführt hat. Unter Vernetzung der Cellulose-Ketten gefärbte Fasern sind im Kuoxam unlöslich; erfolgte die Vernetzung durch Dichlortriazin-Farbstoffe, so kann eine der beiden Ester-Bindungen durch Kochen in Soda löslich werden und die Faser wird wieder löslich.

Vernetzung durch Bis-monochlortriazin-Farbstoffe wird durch Kochen in Soda nicht gelöst.

M. WANDEL, Leverkusen: *Das Verhalten der Cellulose beim Auflösen in Kuoxam und bei der Nitrierung, neuere Anschauungen über den Verteilungszustand gelöster Cellulosen und ihren strukturellen Aufbau.*

Unterhalb von DP 4000 wird der Kurvenverlauf Viscositätszahl Z gegen DP durch neuere Exponentialfunktionen nicht besser wiedergegeben, als durch die alte Staudinger-Gleichung $Z = K_m \cdot DP$. Zweckmäßig wäre es jedoch, die alten osmotisch ermittelten K_m -Werte durch neue mit der Ultrazentrifuge ermittelten Werte zu ersetzen.

Golova und Iwanow fanden durch absoluten Ausschluß von Sauerstoff bei der Auflösung in Kuoxam DP Werte bei 10000. Diese hohen Werte konnten nicht bestätigt werden. Man fand nur ca. 10 % höhere DP als sie zwischen 3000-4000 nach der üblichen Methode gefunden werden. Würden vom Material festgehaltene Sauerstoff-Spuren einen wesentlichen Kettenabbau mit sich bringen, so müßte nach jedem Umfallen der Cellulose eine neuerliche Verkleinerung der Viscositätszahl eintreten, was jedoch nicht der Fall ist.

Die sog. Kettenlängendifferenz, die sich bei der Bestimmung in Kuoxam einerseits und nach dem Nitrat-Verfahren andererseits ergibt, wird darauf zurückgeführt, daß oxydierte Stellen in der Cellulose-Moleköl bei einer alkalischen Behandlung, z. B. beim Lösen in Kuoxam, nicht jedoch in Schwefelsäure-Salpetersäure gespalten werden.

Eine latente oxidative Schädigung läßt sich daher aus der DP-Differenz erkennen, die sich mit Hilfe der Nitrat-Methode vor und nach alkalischer Abkochung der Faser ergibt.

Die Kettenlängendifferenz zweiter Art, die nicht durch oxydativen Abbau bei der Kuoxam-Lösung entsteht, wird im Gegensatz zur älteren Auffassung nicht auf einen kondensierenden Einfluß der Nitriersäure zurückgeführt, sondern auf unterschiedlichen hydrolytischen Abbau beim Nitrieren. Gequollenes Material soll stärker hydrolytisch abgebaut werden als weniger gequollenes.

Es wurde auf Versuche hingewiesen, die andeuten, daß in Kuoxam-Lösungen die Cellulose nicht, wie früher angenommen wurde, vollständig bis zu den einzelnen Kettenmolekülen aufgelöst ist, sondern daß sich größere Molekelpakete in der Kuoxam-Lösung befinden. [VB 51]

Rundschau

Der Radium-Gehalt selbstleuchtender Zifferblätter schwankt bei Armbanduhren zwischen 0,01 und 2,2 microcurie. Mit 2,2 µc erhält die Haut unterhalb der Uhr eine Bestrahlung von 0,9 roentgen/Woche, d. i. $\frac{2}{3}$ der augenblicklich als maximal zulässig angesetzten Dosis. (Nature [London] 181, 1422 [1958]). — Hg. (Rd 238)

Konstitution, Raman-Spektrum und elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Ga-dibromid untersuchten L. A. Woodward, N. N. Greenwood, J. R. Hall und I. J. Worrall. Ga-dibromid wurde durch Erhitzen von Ga-tribromid mit fast der theoretischen Menge Ga-Metall im Vakuum auf 180 °C, Sublimation überschüssigen Tribromids und fraktionierte Kristallisation aus der Schmelze erhalten (Fp 166,7 °C). Auf Grund der Übereinstimmung seines Raman-Spektrums bei 180 °C mit dem vom GaBr₄-Ion in wäßriger Lösung hat das Dibromid im geschmolzenen Zustand die Konstitution Ga⁺(GaBr₄)⁻. Hiermit stehen die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze und der Diamagnetismus der festen Verbindung in Einklang. Die Änderung von Leitfähigkeit und Viscosität der Schmelze

mit der Temperatur ist für Verbindungen charakteristisch, deren Kation beträchtlich kleiner als das Anion ist. (J. chem. Soc. [London] 1958, 1505, 1680). — Ma. (Rd 207)

Ruthenium-tetroxyd als Oxydationsmittel für organische Verbindungen untersuchten L. M. Berkowitz und P. N. Rylander. RuO₄ ist ein außerst wirksames Oxydans, das mit den für OsO₄-Oxydationen verwendeten Lösungsmitteln, wie Benzol, Pyridin, Äther, kräftig reagiert. Bei 0 °C oxydiert RuO₄ sek. Alkohole rasch zu Ketonen, prim. Alkohole zu Aldehyden oder Säuren. Während OsO₄ Doppelbindungen hydroxyliert, spaltet RuO₄ diese auf. Z. B. gibt Cyclohexen Adipinaldehyd, Octen-(1) Heptaldehyd. Äther werden in Ester übergeführt. Tetrahydrofuran geht glatt in γ-Butyrolacton über, das dann nicht weiter angegriffen wird. Äthylenoxyd und RuO₄ geben Polyglykolid, wobei die Kondensation anscheinend über ein α-Lacton verläuft. Amide werden zu Imiden oxydiert. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Ma. (Rd 202)