

nutzt; die Aufheizgeschwindigkeiten betrugen: 2,7, 4,5 und $7,9 \pm 0,5$ °C/min.

Zwischen 550 bis 750 °C läßt sich die Dampfdruckkurve des Tellurs (Abb. 5) durch folgende Gleichung wiedergeben (in mm Hg):

$$10 \log p(T_{\text{ex}}) = - \frac{6,196 \cdot 10^4}{T} + 7,977$$

Für die Verdampfungswärme ergibt sich daraus als mittlerer Wert:

$$L_e = 28,3 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$$

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme und -entropie, so würde sich für 550 bis 900 °C überschlagsmäßig eine durchschnittliche Verdampfungswärme von $27,5 \pm 1,0$ kcal/Mol ergeben, was auch in Übereinstimmung zu den Messungen von L. S. Brooks¹⁸⁾ ($27,26 \pm 0,07$ kcal/Mol) steht. Vergleicht man die Dampfdruckkurve des Tellurs, gemessen von A. Schneider und K. Schupp¹⁹⁾, mit den neu bestimmten Dampfdrucken, so zeigt sich (vgl. Abb. 5), daß im log p-1/T-Diagramm die beiden Geraden sich bei ungefähr 600 °C überschneiden und daß die A. Schneider-K. Schuppsche Gerade fast mit unserer Dampfdruckkurve, die mit einer zu hohen Aufheizgeschwindigkeit ($7,9$ °C/min) erhalten wurde, zusammenfällt.

Wie oben unter Punkt 5 der Diskussion gezeigt, werden bei dieser hohen Aufheizgeschwindigkeit zu kleine Dampfdruckwerte gemessen. Möglicherweise sind die von A. Schneider und K.

Schupp¹⁹⁾ bei höheren Temperaturen ebenfalls offenbar zu niedrigen Werte dadurch entstanden, daß durch den Trägergas-Strom eine Abkühlung der Probenoberfläche verursacht wurde, die bei steigenden Temperaturen stärker ins Gewicht fallende Abweichungen zur Folge hatten. Wir geben deshalb der hier wiedergegebenen Dampfdruckkurve gegenüber den früher publizierten Werten von A. Schneider und K. Schupp¹⁹⁾ den Vorzug. — Darüber hinaus scheint uns gerade dieser Befund auf einen Vorteil der hier verwendeten Methode gegenüber der Mitführungsmethode hinzuweisen, bei der die Temperaturmessung der dem Trägergasstrom ausgesetzten Oberfläche unter Umständen beträchtliche, schwer kontrollierbare Fehler verursachen kann.

Hinsichtlich der Verwendbarkeit der Methode zur Bestimmung von Gleichgewichts- und Dissoziationsdrucken bei anorganischen Stoffen verweisen wir auf anderweitige Mitteilungen^{4, 20, 21)}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Metall-Gesellschaft A.G. sind wir für finanzielle Förderung zu Dank verbunden.

Eingegangen am 30. September 1958 [A 917]

²⁰⁾ Bei der Auswertung der Dampfdrucke von Al_2Se_3 über $\text{Al}_2\text{Se}_3 + \text{Al}$ als Bodenkörper ist uns irrümlicherweise ein Fehler unterlaufen⁴⁾, der im folgenden korrigiert werden soll: Freie Energie der Reaktion $\frac{1}{2} (\text{Al}_2\text{Se}_3)_\text{fl} + \frac{1}{2} (\text{Al})_\text{fl} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Se}_3\text{gas}$: $\Delta G = 54,8 \cdot 10^3 - 31,6 \cdot T$ (cal/Mol Al_2Se_3) statt $\Delta G = 54,8 \cdot 10^3 - 44,8 \cdot T$. Unverändert bleibt: $-\Delta H_{\text{Al}_2\text{Se}_3(\text{gas})} = 25,7^{\frac{2}{3}}$ kcal/Mol Normalentropie $S = 73,5$ cl/Mol.

²¹⁾ G. Gattow, Naturwissenschaften 45, 623 [1958] und Naturwissenschaften 46, im Druck [1959]. Bestimmung der thermochemischen Daten von Ti_2CO_3 , Ti_2CS_3 und Ammino-trithiocarbonaten aus den Dissoziationsdrucken zwischen 30 und 320 °C.

Zuschriften

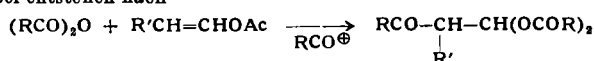
Addition von Carbonsäureanhydriden an Vinylacetat

Von Dr. ADOLF WAGNER und Dr. U. RALL

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Vinylacetat ist vielen Additionsreaktionen zugänglich. Wir konnten nun zeigen, daß auch Säureanhydride angelagert werden können.

Wird Acetanhydrid in der Kälte mit einigen Tropfen Perchlorsäure (70proz.) oder mit Silberperchlorat und Acetylchlorid versetzt und dann Vinylacetat zugegeben, so kann nach dem Zersetzen des überschüssigen Acetanhydrids mit Wasser 1.1-Di-acetoxybutanon-(3) durch Destillation ($K_{\text{p},0,08}$ 86–87 °C) gewonnen werden. Die Reaktion kann auch auf andere Fettsäureanhydride und auch auf β -alkylsubstituierte Vinylester übertragen werden. Dabei entstehen nach



die Aldehyddiacylate von β -Ketoaldehyden.

Variation der Vinylkomponente: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$ (28 %), CH_3 (51 %), C_2H_5 (62 %).

Variation des Anhydrids: $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (12 %), C_6H_7 (10 %).

Eingegangen am 29. Januar 1959 [Z 741]

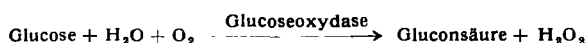
Glucosewert-Bestimmung mit Glucoseoxidase

Von Prof. Dr. H. H. SCHLUBACH und Dr. K. REPENNING*)

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität München

A. Palmer¹⁾ hat eine Methode zur Bestimmung des Glucose-Gehaltes von Hydrolysaten einiger Polysaccharide veröffentlicht. Sie hat dabei die Erkenntnis von D. Keilin und E. F. Hartree²⁾ verwertet, daß der manometrisch gemessene Sauerstoff-Verbrauch einer Mischung von Glucose, Notatin (Glucoseoxydase aus *Penicillium notatum*) und Katalase in gepufferter Lösung der Glucose-Konzentration proportional ist.

Diese Methode läßt sich wesentlich verbessern, wenn man die von der Fa. C. F. Boehringer & Soehne, Mannheim, zur enzymatischen Blutzucker-Bestimmung empfohlene Testkombination verwendet. Hierbei wird das bei der Reaktion



gebildete Wasserstoffperoxyd mit o-Dianisidin mittels Peroxydase zu einem braunen Farbstoff umgesetzt, der bei 436 m μ kolorimetriert werden kann.

Bestimmung des Glucose-Gehaltes in Polyfructosanen: Etwa 10 mg des Polysaccharides werden in einem 5 cm³ Meßkölbchen mit etwa 2 cm³ n-Schwefelsäure 48 h bei 20 °C gehalten. Dann versetzt man mit etwas weniger als der berechneten Menge n-KOH und füllt auf 0,2 cm³ der Lösung werden mit 5,0 cm³ des Glucose-Reagenzes (Boehringer) versetzt und nach 35 min im ELCO 2 (Zeiss) bei 436 m μ kolorimetriert. Als Vergleich dient eine von der Firma mitgelieferte Standardglucose-Lösung. Ein Blindwert wird mit 0,2 cm³ Wasser und 5,0 cm³ Reagenz ausgeführt.

Die Prüfung einiger Oligosaccharide³⁾ ergab folgende Werte (jedes Oligosaccharid enthält jeweils eine Molekel Glucose):

Oligosaccharid	ber.	gef.	Jodometr.
Hexasaccharid	16,7	16,7	16,6
Oktasaccharid	12,5	12,1	12,9
Hendeka-saccharid	9,0	8,5	9,0

Ein Lävian aus *B. mesentericus* ergab: kolorimetrisch 2,0 %; jodometrisch 2,1 %.

Diese Glucose-Bestimmung benötigt erheblich geringere Mengen ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{50}$) an Kohlenhydrat als die von F. Auerbach und E. Bodländer⁴⁾, ohne daß der Arbeitsaufwand steigt. Außerdem ist das Verfahren spezifisch für Glucose, da von anderen Monosacchariden nur Mannose mit 0,98 % im Vergleich mit Glucose = 100 %) oxydiert wird.

Eingegangen am 10. Februar 1959 [Z 742]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ Biochemic. J. 48, 389 [1951]. — ²⁾ Ebenda 42, 221 [1948]. — ³⁾ Liebig's Ann. Chem. 674, 126 [1958]. — ⁴⁾ Diese Ztschr. 36, 602 [1923].

Zur Acetylierung von Kohlenhydraten

Von Prof. Dr. H. H. SCHLUBACH und Dr. K. REPENNING*)

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität München

Bei der üblichen Methode der Acetylierung von Kohlenhydraten mit Essigsäureanhydrid in Pyridin¹⁾ ergeben sich dadurch Schwierigkeiten, daß höhere Oligo- und Polysaccharide in Pyridin schwer löslich sind. Wir haben diese zu umgehen gesucht, indem wir das Saccharid in möglichst wenig Wasser lösten und Pyridin bis zur Ausfällung zusetzten. Dieser Weg brachte drei Nachteile mit sich: Einmal waren vielfach sehr große Pyridin-Mengen erforderlich,