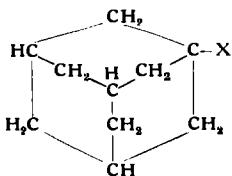


tan (X) fast quantitativ 1-Chlor-adamantan (XI). X konnte durch alkalische Verseifung von 1-Acetamino-adamantan (IX)



- | | |
|--|--|
| I: X = -Br | VIII: X = -O-SO ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₃ |
| II: X = -OH | IX: X = -NH-CO-CH ₃ |
| III: X = -COOH | X: X = -NH ₂ |
| IV: X = -COCl | XI: X = -Cl |
| V: X = -COOC ₂ H ₅ | XII: X = -NH-COOCH ₃ |
| VI: X = -CH ₂ OH | XIII: X = -NH-SO ₃ -C ₆ H ₄ CH ₃ |
| VII: X = -CH ₃ | |

bei hoher Temperatur erhalten werden. Ebenso bildet sich X durch Verseifung von XII, das durch Hofmann-Abbau von Adamantan-carbonsäureamid-(1) in Methanol erhalten wurde. X ist gegenüber kochender Salzsäure stabil. Dagegen wurde beim Erhitzen von XII und N-p-Toluoisulfonyl-1-amino-adamantan (XIII) mit konz. Salzsäure fast quantitativ XI erhalten.

Der glatte Austausch der Acylamino- und Sulfonamid-Gruppe gegen Chlor sowie der eindeutige Verlauf der Kochschen Synthese und der Ritter-Reaktion lassen auf eine starke Bevorzugung des Adamantyl-(1)-Carbenium-Ions schließen, die mit den bisherigen Beobachtungen bei Carbeniumionen-Reaktionen am Brückenc-Atom nicht vereinbar sind.

Eingegangen am 25. Mai 1959 [Z 787]

- ¹⁾ St. Landa, S. Kriebel u. E. Knobloch, Chem. Listy 48, 61 [1954]. — ²⁾ St. Landa u. S. Hála, ebenda 51, 2325 [1957]. — ³⁾ V. Prelog u. R. Seiwert, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1769 [1941]. — ⁴⁾ H. Koch u. W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. 618, 251 [1958]; diese Zschr. 70, 311 [1958].

Neue Synthese des Adamantan- und 2-Oxa-adamantan-Ringsystems

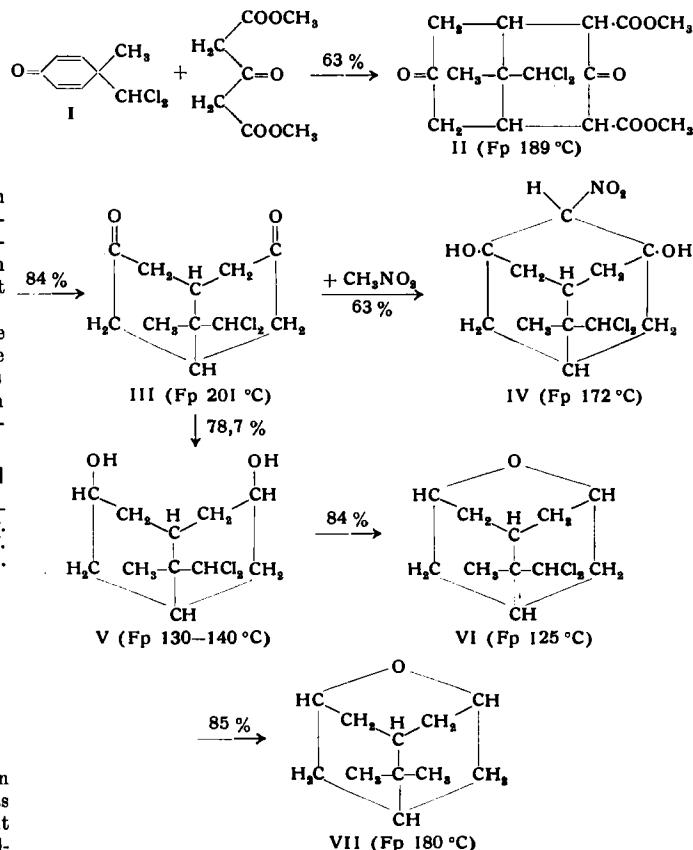
Von Prof. Dr. H. STETTER und cand. chem.
JOHANN MAYER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Michael-Addition von Acetondicarbonsäure-dimethylester an 4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (I), das durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf p-Kresol leicht zugänglich ist¹⁾, ergab 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo[1.3.3]-nonandion-(3.7)-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester (II). Ketospaltung lieferte 9-Methyl-9-dichlormethyl-bicyclo[1.3.3]nonan-dion-(3.7) (III). Läßt man auf III Nitromethan in Gegenwart von

Alkoholat einwirken, so erhält man einen glatten Ringschluß zu 1,3-Dihydroxy-2-nitro-6-methyl-6-dichlormethyl-adamantan (IV).

Ausgehend von III konnte auch das bisher unbekannte Ringsystem des 2-Oxa-adamantans erhalten werden. Lithiumalanat-Reduktion von III lieferte das Diol V als Isomerengemisch. Löst man V in konz. Schwefelsäure so tritt cyclische Äther-Bildung zu 6-Methyl-6-dichlormethyl-2-oxa-adamantan (VI) ein, das durch katalytische Hydrierung zum 6,6-Dimethyl-2-oxa-adamantan (VII) (leicht flüchtige, campher-ähnlich riechende Kristalle) dehalogeniert werden kann.



Eingegangen am 8. Juni 1959 [Z 786]

- ¹⁾ K. v. Auwers u. G. Keil, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 4212 [1902].

Versammlungsberichte

Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Sektion für Kristallkunde

Berlin, 17. und 18. April 1959

Aus den Vorträgen:

R. BRILL, Berlin: Zur Kennnis des Eises.

Nach kurzer Demonstration der Brauchbarkeit von Neutronenbeugungsuntersuchungen zur Phasenbestimmung bei Strukturuersuchungen wurde darauf hingewiesen, daß die Summe aller Beobachtungen an Eis zu folgender charakteristischer Struktur führt:

1. Jedes Sauerstoffatom ist tetraedisch von vier anderen im Abstand 2,76 Å umgeben. 2. Auf jeder Verbindungsleitung zweier Sauerstoffatome liegt ein Wasserstoffatom und auf sie wirkt eine Wasserstoffbindung. 3. Jedem Sauerstoffatom sind zwei Wasserstoffatome im Abstand von etwa 1 Å benachbart (H₂O-Moleküle). 4. Im übrigen ist die Anordnung der Wasserstoffatome statistisch. Die durch 4. bedingte Unordnung ist in Übereinstimmung mit der Nullpunktentropie des Eises (Pauling). Sie wird hervorgerufen durch die große Beweglichkeit von H⁺ (Eigen). Hexagonales Eis mit polarer e-Achse wäre grundsätzlich vorstellbar, könnte jedoch nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig sein.

Anhand einiger Kurven wurde das viscoelastische Verhalten des Eisens demonstriert, das auf „Korngrenzen-Elastizität“ zurückführbar ist.

Versuche, Mischkristalle mit Eis zu bilden, zeigten, daß NH₄F die einzige Substanz zu sein scheint, die dazu in nennenswertem Maße befähigt ist. HF wird nur in sehr geringen Mengen aufgenommen. Dielektrische Messungen an NH₄F-Eis-Mischkristallen mit geringen Konzentrationen von NH₄F (< 0,7 Gewichtsprozent) zeigen, daß die Aktivierungswärme für die Dipolrotation von 13,5 kcal/mol in reinem Eis auf 4 kcal/mol in Mischkristallen herabgesetzt wird. Sie deuten auf das Vorhandensein von Ionen (NH₄⁺ und F⁻ oder NH₂⁻ und H₂F⁺) hin.

N. V. BELOW, Moskau: Das zweite Kapitel der Kristallchemie der Silicate.

Silicate mit Al, Mg, Fe und anderen kleineren Kationen sind oft gekennzeichnet durch dichte Sauerstoffpackungen, in deren Lücken die Kationen gesetzmäßig eingelagert sind. Größere Kationen, wie Na, Ca usw. passen nicht mehr in diese Lücken. Deshalb sind die Bauprinzipien ihrer Silicate oft komplizierter und ihre Strukturen erst in neuerer Zeit aufgeklärt worden. Häufig findet man statt den einzelnen SiO₄-Tetraeders das Si₄O₇-Prisma (auch verzerrt), das sich in gesetzmäßiger Weise etwa mit einer Ca-Oktaeder-Kette verbinden kann wie in den strukturell verwandten Silikaten Cuspidin Ca₄[Si₄O₇] (F, OH)₂, Tilleyit Ca₄[Si₄O₇]CO₃·CaCO₃ und Tricalciumsilicat-Hydrat Ca₄[Si₄O₇] (OH)₂·2Ca(OH)₂.

Ähnlich wie SiO_4 -Tetraeder können auch Si_2O_7 -Prismen miteinander zu Ringen, Ketten oder Netzen verknüpft sein. So ist der calciumhaltige Milarit aus $\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ -Doppel-Sechssringen aufgebaut (entspr. Beryll mit Si_4O_8 -Ringen).

Kristallechemisch besonders interessant sind die Mineralien der Astrophyllit-Gruppe (ebenfalls Disilicate), bei denen Zr^{4+} in Oktaederkoordination weitgehend durch das viel kleinere Ti^{4+} isomorph vertreten werden kann. Hier findet offenbar ein Ladungsaustausch mit benachbarten Mn^{2+} -Ionen statt.

Auch am Aufbau komplizierterer Ketten wie in Rhodonit oder von Bändern wie im Sillimanit und Epididymit kann sich das Si_2O_7 -Prisma beteiligen. Xonotlit $\text{Ca}_6(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ enthält Bänder aus Achtringen. Die Struktur des Hillebrandits $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O})$ ist aus abwechselnden Schichten von Xonotlit und Calciumhydroxyd aufgebaut $(2\text{Ca}_6(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2)$.

H. STRUNZ und M. GIGLIO, Berlin: Über Stotit, $\text{FeGe}(\text{OH})_6$, und seine Kristallstruktur.

Das vom Vortr. in einer 1000 m tief gelegenen Oxydationszone von Tsumeb (S.W.-Afrika) entdeckte Mineral gehört zur Raumgruppe $\text{C}4\text{h}-\text{P}4/n$ und hat die Gitterkonstanten $a_0 = 7,55 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,47 \text{ \AA}$, mit $Z = 4$. Infrarot-Adsorptionsmessungen (G. Gattow) ergeben die Anwesenheit von OH-Gruppen. Fe und Ge bilden, für sich betrachtet, ein wenig gestauchtes Steinsalzgitter. Analoge Strukturen haben die mit B. Contag synthetisierten Hexahydroxostannate von Mg, Ca, Fe, Co und Mn sowie $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ und $\text{AgSb}(\text{OH})_6$.

F. FREUND, Marburg: Zur Frage der aktiven Zwischenphasen.

Kaolinit zeigt bekanntlich beim Erhitzen eine stark exotherme Reaktion zwischen 950 und 1000 °C. Dieser Vorgang, der besonders ausgeprägt bei gut kristallisiertem Kaolinit verläuft und stark vom Partialdruck des Wasserdampfs abhängt, führt jedoch nicht zum Auftreten neuer kristallisierter Phasen. Diese werden erst bei höheren Temperaturen gefunden. Dagegen beobachtet man einen starken Volumenschwund. Es wird angenommen, daß das bereits bei viel tieferer Temperatur weitgehend entwässerte Alumosilikatgerüst unter dem Einfluß der Molekularbewegung schließlich „zusammenstürzt“ – unter Bildung eines amorphen Netzwerks mit dichter Sauerstoffpackung, das man mit Brindley auch als stark gestörten Al-Si-Spinell auffassen kann. Das weitgehend entwässerte Silicatgerüst kann man als „aktive Zwischenphase“ bezeichnen. Eine Abschätzung ihrer, unabgesättigten Valenzen entsprechenden, inneren Oberflächenenergie stimmt gut mit der beobachteten Reaktionswärme überein. Es wird auf verwandte Verhältnisse bei „aktivem“ Al_2O_3 und beim explosiven Antimon hingewiesen.

U. DEHLINGER, Stuttgart: Die Entstehung von inneren Spannungen und Versetzungen bei Vorgängen in Kristallen.

Die von Kröner u. a. aufgestellten Grundgleichungen einer linearen Kontinuumstheorie der Eigenspannungen ergeben, daß innere Spannungen dann und nur dann auftreten, wenn eine nicht-homogene, bleibende (nicht elastische) Deformation vorhanden ist. Da eine solche Deformation außerdem geometrisch bestimmte Versetzungsverteilungen zur Folge hat, lassen sich alle Eigenspannungen auf Versetzungen zurückführen (wobei jedoch gewisse homogene Verteilungen von Versetzungen keine Spannungen erzeugen). Innere Spannungen und Versetzungen können somit nach der physikalischen Natur der bleibenden Deformation unterschieden werden. Bei der plastischen Verformung werden gleitfähige Versetzungen erzeugt, die durch den Kristall wandern und sich an Inhomogenitäten des Gitters aufstauen können. Beim anschließenden Tempern kann sich der Kristall „erholen“, d. h. die Versetzungen können diese Hindernisse überwinden und eine Verteilung niedrigerer Eigenspannung anstreben, z. B. können sie sich zu Kleinwinkel-Korngrenzen vereinigen („Polygonisation“). – Ausscheidungsvorgänge führen zu Stapelfehlern und damit ebenfalls zu Versetzungen und Eigenspannungen. – Ungleichmäßige Temperaturverteilung im Kristall erzeugt im Gitter nicht lokalisierbare „Quasiversetzungen“. Unter dem Einfluß der diesen entsprechenden „Temperaturspannungen“ können die gleitfähigen „echten“ Versetzungen wandern und die Quasiversetzungen teilweise kompensieren. Bei plötzlicher Abkühlung des Kristalls verschwinden die Quasiversetzungen; die Verteilung der echten Versetzungen bleibt jedoch erhalten und bewirkt die Abschreckspannungen.

H. BARTH, Berlin: Gefügeanalyse von Einkristallen mit der Parallelstrahlmethode.

Fällt ein monochromatisches Röntgenstrahlenbündel nach Art der Parallelstrahlmethode unter dem Bragg-Winkel auf eine Kristalloberfläche (bis zu 15 cm^2), so kann mit Hilfe der reflektierten Strahlung das Oberflächengefüge geprüft werden, d. h. es lassen sich Aussagen über Lage und Verschwenkung großer Kristallite und bei nahezu idealen Kristallen auch über die Lage von Kleinwinkel-Korngrenzen und Versetzungslien machen.

Mit Hilfe eines Strahlenbündels, das einen nahezu idealen Kristall in anomaler Adsorption (nach M. v. Laue und G. Borrmann) parallel zu einer Netzebene durchdrungen hat, lassen sich in analoger Weise einzelne Versetzungslien bzw. Netzwerke von Versetzungslien des Kristallinneren in einem Querschnitt von $1-2 \text{ cm}^2$ sichtbar machen.

V. GEROLD und FRIEDBERT MEIER, Stuttgart: Der röntgenographische Nachweis von Versetzungen in Germanium.

Unter Ausnutzung des Borrmann-Effektes (anomale Absorption der Röntgenstrahlung in idealen Kristallen) ist es möglich, Versetzungslien in nahezu idealen Kristallen direkt sichtbar zu machen. Sie erscheinen als Schattenlinien in einem durchstrahlten Kristall. Durch geeignete Wahl der Aufnahmebedingungen kann man stereoskopische Bilder vom Verlauf der Versetzungslien herstellen und Aussagen über die Richtung des Burgers-Vektors der Linien machen. Die Untersuchungen wurden an Germanium-Kristallen mit einer Versetzungsichte von 100 Linien/ cm^2 gemacht. Sie ergaben, daß diese Linien zum größten Teil in [111]-Ebenen des Kristalles liegen, die zugleich Gleitebenen für die Versetzungslien sind. Der Kontrast, mit dem die Versetzungslien zu sehen sind, hängt von zwei Größen ab: 1. Vom Winkel, zwischen dem Burgers-Vektor b und der Netzebenen-Normalen n derjenigen Netzebene, die für den Durchgang der Röntgenstrahlung in anomaler Absorption benutzt wurde. Ist dieser Winkel 90° , so sind die Linien nicht oder kaum zu sehen. 2. Vom Winkel zwischen der Versetzungsline und der Durchlaufrichtung des Röntgen-Wellenfeldes durch den Kristall. Ist dieser Winkel kleiner als 30° , so ist der Kontrast sehr schlecht, bei Winkeln größer als 60° jedoch gut.

G. NITSCHMANN, Wetzlar: Beobachtungen zum Kristallwachstum in gashaltiger Schmelze.

Lithiumfluorid-Wachstumskörper, die nach der Methode von Nacken-Kyropoulos aus gashaltiger Schmelze hergestellt wurden, zeigen besonders in ihren unteren, spät ausgeschiedenen Partien eine gesetzmäßige Streifung, die zu einer „Sektorenteilung“ der Unterseite führt, welche die Kristallsymmetrie entspr. der Orientierung des Zuchtkörpers wiedergibt.

Als Ursache findet man zahlreiche 10 bis 100μ große, würfelförmig begrenzte Hohlräume, die auf Flächen angeordnet sind, die den Kristall in Systeme schlauchförmiger Zellen ($1-2 \text{ mm} \varnothing$) zerlegen, die etwa in einer [111]-Richtung verlaufen. Dieser Befund weist darauf hin, daß die Zuchtschmelze unter dem Einfluß von Verunreinigungen der Restschmelze zunächst in Form von Dendriten mit der Achse [111] ankristallisiert. Im weiteren Verlauf verwachsen dann die Dendriten und schließen dabei Fremdstoffe und Gasblasen mit ein.

J. SCHLIPF, Berlin: Zur Kinetik des dendritischen Kristallwachstums.

Bei Wachstumsversuchen an Salzdendriten aus wässriger Lösung bzw. aus der Schmelze wurde beobachtet, daß die kristallographische Orientierung gesetzmäßig von der Überschreitung (Übersättigung, Unterkühlung) abhängt. Bei den Alkalihalogeniden erhält man bei (relativ) kleinen Überschreitungen als Dendritenachse [111], bei mittleren Überschreitungen [110] und bei großen Überschreitungen [100]. Die Deutung der Experimente gelingt auf der Grundlage der Stranskischen Kristallwachstums-Theorie. Geschwindigkeitsbestimmend für das (Normalen-)Wachstum einer Kristallfläche ist bei den angewendeten nicht zu kleinen Überschreitungen stets die Bildungshäufigkeit zweidimensionaler Keime. Da die zweidimensionale Keimbildungsarbeit bei heteropolaren Kristallen an den Ecken und Kanten erniedrigt ist, findet hier vorzugsweise der Stoffabsatz statt ([111]- bzw. [110]-Richtung des Dendriten). Bei sehr hohen Überschreitungen wird die Keimbildungsarbeit beliebig klein, und es wird der Häufigkeitsfaktor maßgebend, der auf der Fläche besonders groß ist ([100]-Richtung). Analoge Betrachtungen werden auf das Dendritenwachstum von Metallen angewendet, bei denen die Keimbildungsarbeit an Ecken und Kanten erhöht ist. Die Dendritenachse steht hier oft senkrecht zur zweidichtest gepackten Kristallfläche.

[VB 196]

Physikalische Gesellschaft Hessen-Mittelrhein-Saar am 10. und 11. April 1959 in Bad-Nauheim

Aus den Vorträgen:

G. HÖFER und A. SCHMILLEN, Gießen: Der Einfluß von O_2 auf die Fluoreszenz organischer Lösungen.

Die Löschwirkung von O_2 auf die Fluoreszenz von Anthracen in Benzol, Xylol, Toluol und Hexan wurde durch vergleichende Messungen der Abklingdauer der Fluoreszenz bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 3600 \AA und bei Elektronenstrahl-Anregung untersucht. Aus der Abhängigkeit der Lebensdauer von der Art

der Anregung, von der Konzentration der gelösten Fluoreszenzmoleküle und vom O_2 -Gehalt folgt, daß die Löschwirkung bei den drei genannten aromatischen Lösungsmitteln sowohl am Anthracen wie an den Lösungsmittelmolekülen angreift. Beim Hexan ist dagegen nur eine Lösung der Fluoreszenzmoleküle nachweisbar. Bei einer Anthracen-Konzentration von 10^{-4} mol/l in Benzol verkürzt sich die Fluoreszenz-Abklingzeit bei Anregung mit Elektronenstrahlen durch den Sauerstoff von $15 \cdot 10^{-9}$ sec auf $6 \cdot 10^{-9}$ sec. Lösungen von Oxazolen in den gleichen Lösungsmitteln zeigen eine Abnahme der Abklingdauer nur bei Elektronenstrahlbeleuchtung. Der Sauerstoff wirkt bei diesen nur auf die Lösungsmittelmoleküle. Bei dem für Szintillometer viel benutzten Oxazol (PPO) verkürzt sich die Abklingdauer bei ca. 10^{-4} mol/l von $12 \cdot 10^{-9}$ auf $3 \cdot 10^{-9}$ sec.

L. WALDMANN, Mainz: *Über die Kraft eines reinen und eines gemischten, inhomogenen Gases auf kleine suspendierte Kugeln.*

Ein Gas mit Temperaturgradient übt auf kleine suspendierte Teilchen (Aerosol) eine Kraft aus, welche die Teilchen in die Gegend niedriger Temperatur zu treiben sucht. Eine Formel von *Einsteins* (1924) wurde präzisiert. Die Kraft läßt sich mit großer Genauigkeit durch den Wärmeleitkoeffizienten des Gases ausdrücken. Der Akkommodationskoeffizient geht – Kugelgestalt der Teilchen vorausgesetzt – nicht ein. (Bei der Reibung hingegen (*Epstein* 1924) macht er sich bemerkbar.) Versuche von *K. H. Schmitt* an Öltröpfchen im Schwebekondensator, welche klein gegen die freie Weblänge des Gases waren, bestätigten die Berechnung.

Ferner wurde die Kraft eines diffundierenden Gasgemisches auf suspendierte Teilchen berechnet. Sie läßt sich sehr genau durch den Diffusionskoeffizienten ausdrücken; aber auch die Akkommodation geht ein. Die Aerosolteilchen sollten sich nach der Theorie in Richtung des Diffusionsstroms der schweren Moleküle bewegen.

L. BERGMANN, Wetzlar: *Über den Faraday-Effekt in optischen Gläsern.*

An 140 optischen Gläsern der Fa. Schott & Gen. wurde mittels eines elektrischen Polarimeters die Drehung der Schwingungsebene polarisierten Lichtes in einem homogenen Magnetfeld (Faraday-Effekt) gemessen und die Verdet-Konstante ω_D bestimmt. Letztere steigt bei den einzelnen Glastypen mit dem Brechungsexponenten n an und erreicht bei den schwersten Flintgläsern (Type SFS) Werte bis 0,101 Winkelminuten/Oerstedt-cm. Gemessen wurde auch die Dispersion von ω ; die gemessenen Werte stimmen gut mit den Werten überein, die nach der von *Becquerel* aufgestellten Beziehung

$$\omega = \frac{1}{2c^2} \frac{e}{m} \lambda \frac{dn}{d\lambda}$$

berechnet wurden. Aus gewissen Abweichungen des Verlaufs der Beziehung $\omega = f(n)$ lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Gläser ziehen. Bei besonders erschmolzenen Gläsern mit einem PbO -Gehalt von über 90 % erreichte ω Werte von 0,144. Mit einem solchen Glas konnte die Rayleighsche Lichtfalle mit einem handelsüblichen Permanentmagneten bei einem Lichtweg von nur 2 cm verwirklicht und vorgeführt werden.

G. HEILMANN, Frankfurt/M.: *Über die Dispersion von LiF im Infraroten.*

Es wurde versucht, die von *E. K. Plyler*¹⁾ im Gebiet von 0,4 bis 0,6 μ für den Brechungsindex von LiF angegebene Interpolationsformel so zu erweitern, daß sie den jetzt bis etwa 1 mm Wellenlänge gemessenen Verlauf der optischen Konstanten n und k wiederzugeben vermag²⁾. Die von *Plyler* angegebene Formel hat nur ein Ultrarotglied mit einer Eigenschwingung bei 28 μ . Aus ihr erhält man eine statische Dielektrizitätskonstante von 7,07 gegen einen gemessenen Wert von 8,9. Dieses Ultrarotglied wurde zunächst in zwei Glieder aufgespalten: in eines für die Eigenschwingung bei 33,6 μ und in eines für eine Eigenschwingung bei 20 μ , die dem in Reflexion beobachteten kurzweligen Nebenmaximum gerecht wird. Die Oszillatorträgen sind so gewählt, daß bis etwa 6 μ die geänderte Formel auf 0,1 % mit der ursprüng-

$$(n-ik)^2 = 1 + \sum_{v=0}^4 \frac{c_v}{1 - \left(\frac{\lambda_v}{\lambda}\right)^2 - ib_v \frac{\lambda_v}{\lambda}}$$

v	$\lambda_v [\mu]$	c_v	b_v
0	0,072...	0,925...	0
1	20	0,56	0,2
2	33,6	1,56	0,07
3	100	0,08	0,2
4	900	0,03	0,3

¹⁾ *E. K. Plyler*, J. Res. Nat. Bureau Stand. 47, 25 [1951].

²⁾ *M. Klier*, Z. Physik 150, 49 [1958]; *G. Heilmann*, Z. Physik 152, 368 [1958].

lichen übereinstimmt. Auf zwei weitere Haltepunkte im λ -Verlauf bei 100 μ und 900 μ ist durch zwei weitere Glieder Rücksicht genommen worden. Insgesamt ergibt sich so eine Erhöhung der statischen Dielektrizitätskonstanten auf 8,23. Die abgeleitete Formel versagt im Bereich zwischen 20 und 33,6 μ . Besonders stark drückt sich das im Reflexionsvermögen aus. Es ist zu vermuten, daß die kurzwellige Nebenschwingung nicht als Dipolschwingung angesprochen werden kann und sie deshalb auch nicht mit einer klassischen Dispersionsformel beschreibbar ist.

[VB 186]

Fachverband Wasserchemie der Chemischen Gesellschaft in der DDR

16. bis 18. April 1959 in Weimar

Die Tagung war von ca. 200 Teilnehmern aus der DDR, der Bundesrepublik, Polen und der CSR besucht.

Aus den Vorträgen:

H. J. BANDT, Berlin: *Chemische Schädlingsbekämpfungs-mittel und Pflanzenvernichtungsmittel vergifteten Gewässer.*

In den letzten Jahren ist für die Fischerei durch die Anwendung chemischer Schädlings- und Unkrautbekämpfungs-mittel in der Land- und Forstwirtschaft eine erhebliche Gefahr entstanden. Die erste Fischereischädigung durch Großbestäubungen von Wäldern ereignete sich 1930 bei Scheibenberg im Erzgebirge. Da damals auch Weidevieh, Wild und Vögel durch die Bestäubung mit Arsen-Präparaten gefährdet wurden, kam man im Forstschutz sehr bald vom Arsen ab.

Das verbreitetste Insektizid ist heute das Dichlor-diphenyl-trichlormethyl-methan. Die Giftwirkung auf Plötze beginnt ab 7 mg/l. Reines DDT wirkt auf Stichlinge schon mit 0,08 mg/l, auf Fischnährtiere mit 0,01 und sogar 0,001 mg/l. Ähnliche Wirkungen hat das Hexachlorcyclohexan. Der Schwellenwert eines Handelspräparates wurde mit 3,3 bis 5 mg/l für Karpfen festgestellt. Für E 605 liegt der Grenzwert der toxischen Wirkung nach *Mann* für Karpfen bei 0,05 bis 0,1 mg/l.

Diese Spuren gelangen in die Fischgewässer, wenn nach Anwendung der Insektizide ein plötzlich eintretender Regen große Mengen des Giftstoffen in den nächsten Graben oder Bach spült. Andererseits werden auch bei der praktischen Anwendung fahrlässige Unvorsichtigkeiten begangen, wenn die mit den Insektiziden umgehenden Personen Emballagen in naheliegende Gewässer werfen oder Gefäße und Spritzen in den Gewässern auspülen oder gar Brühereste dahinein entleeren.

W. RUMMEL, Berlin: *Verhalten des Eisenoxyhydrates beim Flockenwirbelschichtverfahren.*

Neuartige Wasserreinigungsanlagen arbeiten vielfach nach dem Prinzip der Kontaktchlamm-Methode bzw. dem Flockenwirbelschichtverfahren. Das Verhalten des Eisen(III)-oxyhydrates, das bei der Aufbereitung bestimmter Abwässer aus Braunkohle-tagebauen, Beizereien u. a. anfällt, ist dabei von besonderem Interesse. Da die Vielzahl der in den natürlichen Gewässern enthaltenen Stoffe die Abscheidung eines wasserarmen Eisen(III)-oxyhydrates außerordentlich beeinflußt, ist für ein wirtschaftliches Enteisenungsverfahrens die Kenntnis der Beschaffenheit des Roh- oder Abwassers erforderlich.

Die Belüftungszeit hat auf den Hydratationsgrad des entstehenden Fe(III)-oxyhydrates keinen Einfluß, vorausgesetzt, die zur Oxydation notwendige Luftmenge wird zugeführt. Die Annahme, daß die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigendem p_H -Wert zunimmt, konnte nicht immer bestätigt werden. p_H -Werte von 10 bis 11 verlangsamen sogar die Oxydation.

Bei Fe-Mengen von 600 mg und p_H 10,8 waren nach 15 min nur 86,3 % des Fe(II)-oxyhydrates oxydiert, während bei einem p_H von 9,6 schon nach 12 min 95,8 % der gleichen Fe(II)-oxyhydrat-Menge als Fe(III) abgeschieden wurden. Langsame Fe(II)-Aussärfung und anschließende Belüftung liefert Fe(III)-oxyhydrate mit geringerem Wassergehalt.

Es wurde die Aufbereitung stark eisen-haltiger Wässer und das Verhalten der Eisen(III)-oxyhydrat-Flockenwirbelschicht in einer halbtechnischen Mehrzweckanlage beschrieben.

E. PISCHINGER, Thorn: *Gewässer-Verunreinigung durch die Soda-Industrie.*

Durch die Einleitung von Abwässern aus Sodafabriken, deren Fabrikation gegenüber der Vorkriegszeit das 7-fache beträgt, stieg der Chlorid-Gehalt in der Netze erheblich an. Seit 1954 wurde der Chlorid-Gehalt der Netze auf einer Länge von 100 km untersucht und hierfür 58 Probeentnahmestellen eingerichtet. Die Sodaendlaufe bestand zu 75 % aus Calciumchlorid und zu 25 % aus Natriumchlorid. Die tägliche Abwassermenge betrug 800 t/Tag aus

ammoniakalischer und 100 t/Tag aus kaustischer Soda. Z. Zt. werden 1500 t/Tag eingeleitet. In einer Entfernung von 4 km wurde ein Chlorid-Gehalt ($\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$) von 11040 mg/l gemessen. Diese enorme Salzkonzentration führte zu erheblichen Schäden in der Fischwirtschaft. Außerdem zeigte der Boden eine starke Salzanreicherung. Die fetten Wiesengräser verkümmerten. Diese Zustände versuchte man durch den Anbau salzliebender Pflanzen zu mildern.

Die Gesamthärte betrug 400 °dH und lag weit über der Schädlichkeitsgrenze für Fische. Der Sauerstoff-Gehalt war normal und betrug 4,7 bis 8,1 mg/l. Durch den Bau eines Kanals, der die Abwässer zu Verdünnungsstellen führt, konnte 1955 der Chlorid-Gehalt auf 1600 mg Cl/l, d. h. einen Gesamtchloridgehalt von ca. 2000 mg/l gesenkt werden. Als Auffangreservoir diente ein See, in den der Kanal zuerst geleitet wurde.

Eine wirkliche Herabsetzung des Salzgehaltes der aus den Soda- und Zuckerfabriken abgeleiteten Abwässer ist nur durch eine entspr. starke Verdünnung möglich. Mit einem Kostenaufwand von 70 Mio. Zloty wurde ein 40 km langer Kanal gebaut und zur Weichsel geleitet. Dieser Kanal macht sich in 3 Jahren bezahlt, da z. B. der Chloridgehalt 2 km nach der Einleitung in die Weichsel auf 28 mg Cl/l sank.

Interessant war die Feststellung, daß in der Sowjet-Union im Donezgebiet die gleichen Schwierigkeiten durch die Abwässer der Soda-industrie auftreten. Man macht sich die in Polen gemachten Erfahrungen zu eigen und baut nun einen 500 km langen Kanal zum Asowschen Meer.

[VB 194]

GDCh-Fachgruppe

„Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“

Arbeitskreis Südwestdeutschland

24. und 25. April 1959, Landau/Pfalz

Aus den Vorträgen:

K. HEINTZE, Karlsruhe: Über den Einfluß von Eisen und Zinn auf den Geschmack von Dosenkonserven.

Einfache oder Lack-überzogene Weißblechdosen – jeweils aus verzinktem Stahlblech – dienen z. Zt. zur Konservierung von Obst und Gemüse. Bei beiden Dosenarten können Sn und Fe in Lösung und damit in das Füllgut übergehen. Bei mehrjährigen Lagerungsversuchen zeigte sich, daß Bohnen, Karotten und andere Gemüse trotz hohem pH neben wenig Fe beachtliche Mengen Sn lösen können, ohne daß geschmackliche Veränderungen des Gemüses auftreten.

Eine als „metallisch“ empfundene Geschmacksverschlechterung trat jedoch auf bei gefärbten Obstkonserven (Pflaumen) nach 5-jähriger Lagerung in lacküberzogenen Weißblechdosen. Es wird angenommen, daß dies mit einer Zinnchelat-Bildung (Anlagerung des Zinns an die phenolischen Hydroxyl- und Ketogruppen von Polyphenolen) in Zusammenhang gebracht werden kann. Lagern dieselben Obstkonserven in unverzinkten Schwarzblechdosen und nehmen dabei größere Eisenmengen auf, so bewirkt das Eisen im Gegensatz zu Zinn keine metallisch wirkende Geschmacksveränderung.

Das vom Doseninhalt gelöste Zinn wird weitgehend im Füllgut angereichert, während sich abgelöstes Eisen annähernd gleichmäßig auf Füllgut und Aufgußflüssigkeit verteilt. Dieses unterschiedliche Verhalten wird darauf zurückzuführen sein, daß die Zinn-Ionen mit Eiweiß, Pektinen, Farbstoffen und anderen dem Fruchtfleisch eigenen Substanzen echte chemische Verbindungen eingehen können, während die elektrisch neutralen, kolloidal löslichen Eisenhydroxyd-Partikel hierzu nicht fähig sind.

Aussprache: R. Burkhardt, Geisenheim: Apfelmus enthält viel Chlorogensäure, die mit Schwermetallen milchfarbene – oliv, blau-schwarz – Verbindungen eingeht. – Zu der Frage des Nachweises der Chelate: Zinn-, Zirkon- und Aluminiumverbindungen der Flavonole müßten fluoreszieren. **Vortr.:** Die Chelate lassen sich durch Farbvergleiche mit Modell-Lösungen und Festlegung von entspr. Maxima der Wellenlängen im Colorimeter nachweisen. – Als toxische Zinn-Mengen werden allgemein 1 bis 2 g angegeben; diese Mengen werden aber in Konserven nicht erreicht. – Es gibt mehrere Stellen im Flavonolmolekül, die zur Chelatbildung geeignet sind; bevorzugt wird die Carbonyl-Gruppe am C₄ mit benachbarten OH-Gruppen; aber auch die OH-Gruppen am B-Ring sind zur Chelat-Bildung fähig. **Annecke**, Mainz: Es erscheint erwünscht, daß auf den Konservendosen das Herstellungsdatum der Konserven vermerkt wird. **Vortr.:** Die Eisen-Bestimmung wird mit Kallumrhodanid, die Zinn-Bestimmung mit Siliciummolybdat als Molybdänblau vorgenommen¹⁾.

R. BURKHARDT, Geisenheim: Flavonole, Catechine und Polyphenole in Trauben, Most und Wein.

Die in der Reifezeit in der Traube vorhandenen Depside, Catechine, Flavonolglykoside und Anthocyane lassen sich in ihrer Entwicklung und Umwandlung im Lauf der Gärung und des Ausbaues des Weines papierchromatographisch verfolgen. Haut, Saft und Kerne wurden getrennt untersucht.

¹⁾ Hasler u. Pulver, Mitt. Geblete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 48, 496 [1958].

Während die verschiedentlich schon erwiesenen Unterschiede im Gehalt an Anthocyanidin-glykosiden in roten Europäer- und Amerikaner-Reben bestätigt werden konnten, ließen sich für die Verteilung der Flavonol-glykoside in den Häuten von Europäer-Reben und Hybriden keine Gesetzmäßigkeit und damit kein Nachweis weißer Hybriden erbringen.

Neben Anthocyane enthalten Rotweine regelmäßig Quercitrin und Myricitrin und gelegentlich Rutin. Je nach den Hestellungsbedingungen finden sich auch sekundär die Aglycone Quercetin und Myricetin.

In reifen, roten Trauben ist der während der Vegetationsperiode vorhandene Gehalt an Chlorogensäure verbraucht, während reife, weiße Trauben noch Chlorogensäure enthalten; nur bei faulen und kranken Trauben fehlt sie. Aus der Chlorogensäure entsteht die Kaffeesäure, die allerdings nicht in der Traube zu finden ist, sondern erst als Spaltprodukt nach der Gärung bei der Lagerung auftritt. Das dabei oft reichlich entstehende Kaffeesäure-lacton kann zu dem Lagerungsbukett des Weines gezählt werden. Ebenfalls erst nach der Gärung bildet sich Gallussäure, vermutlich aus Catechingallaten, deren Gehalt beim Ausbau der Weine stark zurückgeht.

In Tresterwein und Hastrunk finden sich Catechine, die in normalem Weißwein nicht oder kaum vorhanden sind. Das Brauner oder Rahnwerden der Weine geht auf sie zurück, wenn die Weine mit der Luft in Berührung kommen. Vor diesem Weinfehler schützt die Chlorogensäure, die ebenso auch als Schutz gegen Pilzbefall wirkt, da sie das Pilzwachstum hemmt.

Aussprache: Hennig, Geisenheim: Hefeweine enthalten im Gegensatz zu Tresterweinen keine Catechine; sie können dadurch deutlich von diesen unterschieden werden.

E. GILBERT, Speyer: Nachweis von roten Hybriden/stoffen in Wein.

Bei der Untersuchung von aus dem Ausland einzuführenden Weinen konnten in den letzten Jahren an Hand papierchromatographischer Trennungen der roten Farbstoffe der Nachweis von roten Hybridenweinen geführt werden, die in Deutschland verboten sind. Die Auftrennung der Anthocyane (Diglykoside in Hybriden, Monoglykoside in Europäerreben) wurde mit der zweidimensionalen Methode von Riberreau-Gayon, später mit der schnelleren eindimensionalen Methode von Marechal, die in eigenen Versuchen durch Verwendung 0,6-proz. Citronensäure als Fließmittel verbessert werden konnte, vorgenommen.

Aussprache: R. Burkhardt, Geisenheim: Chromatogramme von Anthocyane aus Hybridenwein lassen sich durch Übersprühen mit wasserhaltigem Aluminiumchlorid in Methanol haltbar machen. Anthocyane mit freier OH-Gruppe im Ring B werden blau, die methoxylierten dagegen rot. Flavonole erscheinen gelb-grünlich fluoreszierend im UV-Licht. **F. Drawert**, Geilweiler Hof: Chromatogramme können durch Übersprühen mit farblosem Überzugsslack haltbar gemacht werden. – Im übrigen wird angeregt, das Strahlungsmaximum bei 262,5 mp der mineral-light-lamp auszunutzen und den Lösungsmitteln zur Chromatographie Salzsäure zuzusetzen, um leuchtend ziegelrote Fluoreszenz zu bekommen. **K. Heintze**, Karlsruhe: eine Verkürzung der Untersuchungszeit wird durch Konzentrieren farbschwächer Weine mittels Gefrieren erreicht. **Ebach**, Trier, u. **Husfeld**, Geilweiler Hof: Nach Mitteilungen sollen etwa 35 % aller französischen Reben Hybriden sein; da sie etwa 50 % der französischen Weinernte bringen und viel mit Landwelsen verschneitten werden, sind etwa 70–80 % aller Konsumweine als Hybridenverschnitte anzusehen.

O. BAUER, Speyer: Bindegewebsbestimmungen in Wurst.

Durch Bestimmung des Oxyprolins im Bindegewebe nach Möller²⁾ wurden die Durchschnittswerte des an sich unerwünschten, aber bis zu gewissem Grad durch die Art des verwendeten Fleisches von Natur aus gegebenen Bindegewebsanteils in Würsten ermittelt. Übermäßige, über den natürlichen Gehalt des Fleisches hinausgehende Gehalte an Bindegewebe sind u. U. als verfälschende Zusätze – Schwarten usw. – zum Muskelfleisch zu werten.

Nach diesen Untersuchungen kann ein Bindegewebsanteil von 14 bis 20 % als normal bzw. noch tragbar für Spitzenqualitäten angesehen werden. Einfachere Qualitäten zeigen höhere Bindegewebsanteile, was darauf zurückzuführen ist, daß manchen einfachen Wurstsorten bis zu 10 % Schwarten zugesetzt werden dürfen. Noch höhere Gehalte an Bindegewebe lassen den Verdacht eines unerlaubten Zusatzes aufkommen.

Verschiedene Wurstsorten zeigen trotz leichter Unterschiede der Werte entsprechend der Art der Herstellung und Zusammensetzung im Prinzip das gleiche Bild der Häufigkeitskurven, so daß sich aus den Untersuchungen bei örtlichen Schwankungen die handelsübliche Zusammensetzung der Würste bzw. deren Bindegewebsanteile entnehmen lassen. Für richterliche Entscheidungen können wesentliche Anhaltspunkte daraus entnommen werden. Die Befunde stimmten im allgemeinen mit den histologischen Befunden der Tierärzte an dem gleichen Material überein.

²⁾ K. Möller u. N. Antonopoulos, Z. Unters. Lebensmittel 106, 425 [1957].

B. KOETHER, Saarbrücken: *Die quantitative Bestimmung der 15 Lebensmittel-Farbstoffe in Lebensmitteln.*

Neben der gesetzlichen Festlegung der Art der den Lebensmitteln zuzusetzenden Farbstoffe ist auch eine mengenmäßige Begrenzung auf den unbedingt notwendigen Zusatz erwünscht.

Versuche an Puddingpulvern und Limonaden ergaben als vernünftige Grenze 5 mg % Reinfarbstoff bei undurchsichtigen und 2,5 mg % bei durchsichtigen Lebensmitteln.

Es wurde versucht, die 15 wasserlöslichen Farbstoffe nach der 8. Mitteilung der Farbstoffkommission der DFG quantitativ zu isolieren und zu bestimmen. Die Farbstoff-Standards enthalten nicht nur Reinfarbstoffe, sondern auch optisch nicht wirksame Verschnittstoffe. Die Farbstoffe wurden daher an Aluminiumoxyd sauer der Fa. Woelm, Eschwege, adsorbiert und der Verschnittanteil im Eluat quantitativ bestimmt. Die spezifischen Extinktionen wurden bei p_H 4,25 und den Wellenlängen 405, 578 und 644 μ ermittelt. Die Extinktion ist in dem hier interessierenden Bereich mit genügender Genauigkeit linear von der Konzentration abhängig. Aus der Extinktion läßt sich die Menge des Farbstoffes berechnen, vorausgesetzt, daß nur ein Farbstoff oder bei Gemischen jeweils nur ein Farbstoff aus den Farbstoffgruppen LM-Gelb I-V und O I-II, aus der Rotgruppe LM-Rot I-VI und aus der Blaugruppe LM-Blau II und LM-Schwarz I vorhanden ist, da sich diese Gruppen in ihren Absorptionskurven unterscheiden.

Diese quantitativen Bestimmungen von Farbstoffen lassen sich in Lebensmitteln nur durchführen, wenn die Farbstoffe völlig isoliert werden können. Dies gelingt mit den üblichen Methoden, z. B. Auffärben auf Wolle, nicht. Mit dem stark basischen Ionenaustauscher III der Fa. Merck lassen sich die Farbstoffe quantitativ aus einer Lösung entfernen, wobei neben dem echten Ionenaustausch eine allgemeine Adsorption stattfindet. Da der so gebundene Farbstoffanteil nicht mehr herauszulösen ist, muß die Bestimmung des Farbstoffgehaltes des betreffenden Lebensmittels (z. B. Limonade) durch Bestimmung der Differenz zwischen Gesamtintinktion und Restintinktion vorgenommen werden. An saurem Aluminiumoxyd der Fa. Woelm lassen sich alle 15 Lebensmittelfarbstoffe adsorbieren und mit Puffer p_H 4,25 quantitativ eluieren.

[VB 202]

Verein der Textilchemiker und Coloristen

29. April bis 2. Mai 1959 in Baden-Baden

Der Präsident, Prof. Dr. E. Elöd, betonte in seinem Begrüßungsvortrag die Notwendigkeit praxisnaher Grundlagenforschung, ohne die eine Textilindustrie auf die Dauer nicht konkurrenzfähig bleiben kann. Für seine Verdienste auf dem Gebiete der Farbenchemie wurde Prof. Dr. Dr. h.c. W. König, Dresden, mit der Goldmedaille und der Ehrenmitgliedschaft des Vereins ausgezeichnet. Die gleiche Auszeichnung erhielt Dr. A. Leuze, Konstanz, für seine Verdienste um den Verein.

Aus den Vorträgen:

W. BANDEL, Wuppertal: *Einfluß der Nachbehandlung, des Ausrüstens sowie des Tragens auf die Kettenlängenverteilung in Cellulosehydrat-Fasern.*

Durch Fraktionierung von Cellulosenitrat wurden Kettenlängenverteilungsdiagramme von Zellwoll- und Baumwollfasern vor und nach Ausrüstungs-Prozessen und Gebrauchs-Bearbeitungen gewonnen. 1. Zweimalige Hypochlorit-Bleiche: Ketten vom Polymerisationsgrad 300–500 werden etwas abgebaut. — 2. Chlorit-Bleiche: Kein Kettenabbau. — 3. Sonnenlicht: Lange Ketten werden zuerst abgebaut. Bei über 150 h Belichtung werden auch kürzere Ketten gespalten. — 4. Trockenhitze (30 min 150 °C): Lange Ketten werden stark gespalten. — 5. Fünfzigmalige Haushaltswäsche: Lange Ketten gehen zugunsten mittlerer Längen zurück (ganz kurze Ketten werden vermutlich ausgewaschen). — Baumwolle zeigt ab der 25. Wäsche stärkeren Abbau als Zellwolle (Flox), was mit der Beobachtung im Trageversuch an Hemdkragen und Manschetten parallel geht. Baumwolle ist nach 40 Wäschern unbrauchbar. — Knitterfest-Ausrüstung kann ohne Abbau langer Cellulose-Ketten geführt werden. — In jedem Fall verringert der Abbau langer Cellulose-Ketten die textilen Daten (Scheuerwert, Schlingenfestigkeit, Dehnung).

In der Diskussion wurde betont, daß kurzkettige Cellulose-Fäden keineswegs mindere textile Daten aufweisen müssen, daß aber Veränderungen im Kettenlängen-Verteilungsdiagramm gegenüber dem unbehandelten Material Aufschluß über eine Schädigung geben. Messungen über die Abnahme des Durchschnitts-Polymerisationsgrades geben kein ausreichend detailliertes Bild der Schädigung.

D. BITZER und **H. BRIELMAIER**, Reutlingen: *Beziehungen zwischen Lichtechnik und Farbstoffkonstitution in Abhängigkeit vom Substrat.*

Basische Farbstoffe sind auf Polyacrylnitril-Fasern lichtechnischer als auf mit Tannin-Brechweinstein gebeizter Baumwolle. Es wurde versucht, durch chemische Modifizierung von Baumwolle diese den

Polyacrylnitril-Fasern ähnlicher zu machen, um dadurch die Lichtechnik basischer Farbstoffe auf Baumwolle zu verbessern. Umsetzung von Baumwolle mit Acrylnitril sowie schonende Oxydation verbesserte die Lichtechnik von Astrazon-Farbstoffen um 1–1½ Einheiten. Umsetzung mit Chlorsäure verbesserte die Lichtechnik von Triphenylmethan-Farbstoffen um 2 Einheiten. Lichteinheiten, wie sie die gleichen Farbstoffe auf Polyacrylnitril-Fasern zeigen, konnten nicht erreicht werden, vermutlich wegen des höheren Wasser-Gehaltes der modifizierten Baumwollfaser und des unterschiedlichen Verteilungszustandes der Farbstoffe in beiden Fasern.

Basische Farbstoffe, die in Acetonitril oder 30-proz. wässriger Benzol-sulfinsäure gelöst sind, bleichen beim Belichten viel langsamer aus als die gleichen Farbstoffe in Acetessigester, Nitropropan oder verdünnter Essigsäure. Zusätze von UV-Absorbern, z. B. Dihydroxy-benzophenon, oder Fluoreszenzlöschen, z. B. Phenol, Resorcin, Hydrochinon, verbessern die Lichtechnik, verschieben jedoch den Farbton.

F. W. BEHMANN und **H. D. MEISSNER**, Bad Nauheim: *Die bekleidungsphysiologische Bedeutung des Feuchteverhaltens von textilen Faserstoffen.*

Der wirksame Isolationswert der Kleidung hängt neben der Wärmeleitfähigkeit auch von der Wasserdampf-Leitfähigkeit und der kapillaren Leitfähigkeit für flüssiges Wasser ab. Zur ausreichenden Unterstützung des physiologischen Regelsystems werden folgende Isolationswerte für menschliche Bekleidung gefordert: Sommerbekleidung 1 clo, Winterbekleidung 2 clo, Polarbekleidung 3 clo. Bei Arbeitsbelastung kann durch die Wasser-Abgabe der Haut der Isolationswert je nach Feuchteverhalten der Fasern um 100% schwanken. Wolle zeigt gegenüber Baumwolle und [®]Perlon-U in jeder Hinsicht das günstigste Feuchteverhalten, weil infolge schlechterer Benetzbarkeit gute Wasserdampf-Leitfähigkeit besteht und gleichzeitig ein hoher Sättigungs- und Leitfähigkeitswert für flüssiges Wasser gegeben ist. Durch Hydrophobierung kann man die Wasserdampfleitfähigkeit von Perlon-U und Baumwolle verbessern. Gleichzeitig anwesende Schmutzteilchen machen diese Materialien durch erhöhte kapillare Leitfähigkeit woll-ähnlicher. Die Werte wurden an Versuchspersonen in der Klimakammer bei körperlicher Arbeit und bei Büroarbeit gemessen.

Bei niedriger Temperatur halten sich Mäuse vorzugsweise auf einer Wollunterlage auf, wenn diese neben Baumwolle und Perlon-U-Gewebe liegt. Bei hoher Raumtemperatur werden die drei Gewebearten gleichmäßig frequentiert.

W. BOBETH, Dresden: *Untersuchungen über das Quetschverhalten von Textilfasern.*

Beim Quetschen von Einzelfasern mit einem Kleinkalander bei 20 °C verkürzen sich verstrekte Fasern. Je stärker die Orientierung in der Faser, um so geringer die Verkürzung. Bis zu einem gewissen Grade kann daher die Untersuchung der Längenveränderung beim Quetschen eine langwierige röntgenographische Untersuchung ersetzen. Die Mehrzahl nicht verstreckter Fasern längt sich beim Quetschen. In einer Mikromeßanordnung wurde die Abplattung verschiedener Fasern beim Quetschen verfolgt. In der Reihe Polyamid, Wolle, Leinen, Polyester, Reyon, Acrylnitril X 51 wird die Erholbarkeit der Fasern geringer. Bei unterschiedlicher Ausgangsbelastung kann sich die Reihenfolge ändern. Am wenigsten abplattbar ist heißenfixiertes [®]Perlon. Die Quetschung, z. B. auch an den Kreuzungsstellen in Geweben, bringt eine echte Desorientierung mit sich, die Reißfestigkeit sinkt.

F. BOHNERT und **R. WEINGARTEN**, Frankfurt/M.-Höchst: *Zur Kinetik des Färbens mit [®]Remazol-Farbstoffen.*

Remazol-Farbstoffe enthalten die Gruppierung $R-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$ (I). Unter der Wirkung von Alkali bildet sich in der Färbeflotte $R-SO_2-CH=CH_2$ (II), das mit der Cellulose der Faser reagieren kann zu $R-SO_2-CH_2-CH_2-O-Cell$ (III) oder mit Wasser zu $R-SO_2-CH_2-CH_2-OH$ (IV). Der gewünschte Färbevorgang (III) wird bevorzugt 1. durch Erniedrigung des Verhältnisses Faser: Flottenmenge bei der Färbung und 2. durch Erhöhen der Alkalität bei gleichzeitigem Salzzusatz und Erniedrigung der Färbeleiteratur. Innerhalb der Faser liegt der p_H -Wert höher als in der Färbeflotte, was bis zu einem gewissen Grade die bevorzugte Bindung des Farbstoffes an die Faser bewirkt. Aus Messungen der Alkali-Aufnahme von Baumwolle aus Bädern, die 0,15 g NaOH/l enthielten, wurde die Differenz zwischen den p_H -Werten innerhalb der Faser und in der Flotte bei verschiedenen Flottenverhältnissen und Salzzusätzen berechnet.

Viscose-Zellwolle wurde in Färbeflossen aufgefärbt, die nach Alkali-Zugabe vor dem Eingehen mit dem Färbezug zunehmend lange gestanden hatten. Aus den Farbausbeuten ergab sich die „Halbwertzeit“ der Reaktion IV. In Bädern, die 10 g Na_2CO_3 /l und 50 g Na_2SO_4 /l enthielten, ergaben sich je nach Farbstoff

„Halbwertszeiten“ zwischen 19 und 165 Minuten. Aus den Halbwertszeiten erhielt man die Geschwindigkeits-Konstanten und über deren Temperatur-Abhängigkeit die Aktivierungsenergien der Hydrolyse verschiedener Farbstoffe. Auf indirektem Wege konnte die Aktivierungsenergie der Reaktion III erhalten werden. Sie liegt im allgemeinen um mehrere kcal/Mol niedriger als die Aktivierungsenergie der Hydrolyse.

	Aktivierungsenergie Kcal/Mol Hydrolyse	Reaktion mit Faser
Remazolrot B ...	16,0	12,8
Remazolrot 3 B ...	16,2	15,5
Remazolgelb RT ...	20,4	9,2

C. CENTOLA, Mailand: Begleiterscheinungen der kristallinen Strukturveränderungen bei Cellulose.

Die Umwandlung von Cellulose I (native Cellulose) in die Modifikationen II, III α , III β , IV ist durch Veränderungen in der kristallinen Struktur bedingt, die aber nach vorliegenden Untersuchungen von Veränderungen im makromolekularen Aufbau begleitet sein müssen. Die Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II ist entgegen anderen Angaben irreversibel. Angebliche Rückverwandlungen von Cellulose II in Cellulose I beruhen auf kristallographischen Verwechslungen von Cellulose I mit Cellulose IV.

In Cellulose II liegt laminare Ordnung parallel zur 1-0-1-Achse vor, wogegen native Cellulose diese Orientierung nicht oder nur in geringem Maße zeigt. Vortr. führt diesen Mangel an Orientierung auf Torsion bzw. sterische Hinderung der Ketten zurück. Bei der Mercerisation wird die sterische Hinderung gelockert. Gleichzeitig findet oxydativer Kettenabbau statt, der den nun verkürzten Cellulose-Ketten die Ausrichtung in der 1-0-1-Achse erleichtert.

Vortr. vermutet, daß bei der Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II gerade Cellulose-Ketten in eine gewinkelte Form übergehen.

S. HAFENRICH TER, Ludwigshafen/Rh.: Die Diffusions- und Wanderungsgeschwindigkeit von Küpenfarbstoffen als Kennzeichen gleichgearteter, kombinierbarer Farbstoffe für Druck und Färbung.

Das Eindiffundieren von Leuko-Küpenfarbstoffen von der Kante her in eine Cellophan-Folie wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen. Das Diffusionsvermögen der Farbstoffe nimmt von den sog. IK- über IW- nach den IN-Farbstoffen hin ab, doch treten Überschneidungen auf. Das Diffusionsvermögen geht weitgehend mit dem Ausgleichsvermögen der Farbstoffe parallel. Keine Parallelität besteht mit dem Gang der Molgewichte oder Molvolumina. Das Diffusionsvermögen wird vielmehr von Substituenten, d. h. durch deren neovalente Kräfte zur Faser bestimmt. Als gut miteinander kombinierbar gelten solche Küpenfarbstoffe, deren Leuko-Verbindungen unter gleichen Färbebedingungen nahe beieinander liegendes Diffusionsvermögen besitzen.

E. HILLE, Aachen: Über die chemischen Vorgänge beim Carbonisieren von Wolle.

Neben der Bildung von Sulfaminsäuren, Schwefelsäure-estern und der Spaltung von Peptid-Bindungen beim Carbonisieren von Wolle mit Schwefelsäure tritt eine intramolekulare Umlagerung an den β -Hydroxy- α -aminoäuren (Serin, Threonin) ein, deren Peptid-Bindungen im sauren Bereich weniger stabil sind. Es handelt sich um eine Acylwanderung, bei der die N-Peptidyl-Form in die O-Peptidyl-Form übergeht. Die dabei entstehende freie Amino-Gruppe konnte mit 2,4-Dinitro-fluorbenzol festgelegt und bestimmt werden. Beim Neutralisieren der carbonisierten Wolle mit 0,2-proz. Soda-Lösung bildet sich die N-Peptidyl-Form teilweise zurück, was mit Hilfe der Dinitrophenylierung quantitativ verfolgt werden konnte. Damit ist eine Acylwanderung, wie sie erstmalig an Insulin beobachtet wurde, auch für das Wollkeratin nachgewiesen worden. Die Notwendigkeit, Wolle nach dem Carbonisieren sofort zu neutralisieren, wird durch die vorliegende Untersuchung unterstrichen.

JOACHIM MÜLLER, Frankfurt/M.-Fechenheim: Probleme des Echtfärbens von Geweben aus synthetischen Fasern und Mischgewebe mit Cellulose-Fasern unter besonderer Berücksichtigung der Polyester-Faser.

Ausgewählte Küpenfarbstoffe besitzen beim trockenen Erhitzen (Thermosol-Prozeß) ausgeprägtes Ziehvermögen auf Polyester-Fasern. Das Aufziehen der Farbstoffe entspricht der Bildung einer festen Lösung in der Faser. Die Farbstoffe (mit Ausnahme von Dibenzanthron-Farbstoffen) ziehen in Form ihrer Küpensäure nicht besser auf die Faser als die Pigmente in der oxydierten Form.

Indigo- und thioindigoide Farbstoffe werden von der Polyester-Faser bei 180 °C, anthrachinoide Farbstoffe bei 200–210 °C

aufgenommen. Behandlungsdauer 40–50 sec. Maßgebend für die Auswahl von Küpenfarbstoffen zum Einsatz auf Mischgeweben Polyester/Baumwolle sind:

1. Gute Löslichkeit in der Polyester-Faser.
2. Farbtongleichheit der gelösten Form und der auf Baumwolle befindlichen Pigment-Form.
3. Gute Lichtechtheit.

Ein neues Handels sortiment derartiger Küpen-Pigmente sind die ^o Polyestren-Farbstoffe.

H. RATH, Reutlingen: Die Hydrotropie und ihre Bedeutung für die Textilveredlung.

Von den 3 Typen hydrotropen Substanzen (hydrotrope Salze, Carbonyl-Verbindungen, Alkohole, Phenole) wurden die Carbonyl-Verbindungen und insbesondere die Wirkungsweise des Harnstoffs näher untersucht.

Die in Wasser zu lösende Verbindung und die hydrotrope Carbonyl-Verbindung wirken durch Dipolkräfte und Wasserstoffbrücken-Bildung aufeinander ein, wobei die zu lösende Verbindung als Wasserstoff-Donator, die hydrotrope Verbindung als Wasserstoff-Akzeptor fungiert. Hydrotrope Verbindung, zu lösende Verbindung und Wasser bilden ein energetisch begünstigtes Mischassoziat. Die Löslichkeit von Dimethyl-anilin in Wasser kann demnach durch Harnstoff, im Gegensatz zu Anilin und Monomethyl-anilin, nicht erhöht werden, weil Dimethyl-anilin kein Wasserstoff-Donator ist. Von großer praktischer Bedeutung in der Textilchemie ist die Erhöhung der Mercerisiergeschwindigkeit durch Zusatz von Cyclohexanol und Kresolat zu Mercerisierflotten. Dabei erhöht das Kresolat die Löslichkeit des Cyclohexanols so weit, daß es bei der Rohmercerisation als Lösungsmittel für die Baumwollwachse dienen kann. Harnstoff erhöht in Farbstofflösungen den Dispersitätsgrad. Dialysemessungen haben ergeben, daß dabei die Teilchengröße nivelliert wird, was nicht nur Desaggregation, sondern auch Teilchen-Vergrößerung durch Anlagerung der hydrotropen Substanz einschließt.

R. RUF, Chantilly (Oise): Die Probleme des Vigoureux-Druckes.

Beim Vigoureux-Druck von Chrom-Farbstoffen auf Wolle muß der pH -Wert der Druckpaste zwischen 2,5 und 3 liegen, weil sonst keine vollständige Chromierung und damit keine Pottingechtheit der gedruckten Ware erreicht würde.

Die Chromierung kann durch Zusatz eines spezifisch wirkenden, nichtionogenen Hilfsmittels, z. B. ^o Detergyl S, verlangsamt werden, wodurch der Farbstoff besser in das Innere der Faser eindringen kann und eine bessere Reibechtheit der Drucke ergibt.

^o Rilsan kann mit 1:2 Metallkomplex-Farbstoffen bedruckt und bei 120 °C gedämpft werden.

Polyester-Fasern werden mit besonders sublimierten Dispersions-Farbstoffen bedruckt und 1 h bei 140 °C gedämpft.

[VB 197]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 21. April 1959

C. J. F. BÖTTCHER, Leiden (Holland): Lipoide in Arterienwänden, speziell bei Atherosklerose.

Nachdem zuerst Windaus, Schönheimer u. a. die Lipoide gesunder und atherosklerotischer Arterienwände untersuchten, hat der Vortr. erneut mit modernen physikalisch-chemischen Methoden eine umfassende Analyse ausgeführt. Die Ziele waren: a) keine Sammelpräparate, sondern einzelne Arterien und nicht nur die Aorta, sondern auch die Koronararterien des Herzens und die Gehirnarterie *circulus Willisi* zu untersuchen. – b) Die Lipoide zu trennen in Phospholipoide, freie Fettsäuren, Sterine, Sterinester und Glycerinester; diese Fraktionen weiter zu trennen und dabei speziell auch eine Fettsäureanalyse in jeder Fraktion auszuführen. – c) Verschiedene Stadien (O, I, II, III nach der Einteilung von Buck und Rossiter) von Atherosklerose zu vergleichen.

Es mußten Methoden entwickelt werden, um 50 bis 100 mg Lipoide zu analysieren. Extrahiert wird mit Methanol : Chloroform 1:2. Nicht-Lipoide werden aus dem Extrakt über eine Cellulosesäule entfernt. Die Phospholipoide werden durch Dialyse durch eine Gummimembran abgetrennt, die freien Fettsäuren mit einer verdünnten wäßrigen KOH-Lösung. Sterine, Sterinester und Glycerinester werden chromatographisch über eine SiO_2 -Säule abgetrennt. Die Methylester der Fettsäuren werden gaschromatographisch bestimmt, wobei sowohl Apiezon wie auch ein Kopolymer der Maleinsäure, Adipinsäure und Äthylenglykol als immobile Phase gebraucht werden.

Einige neue Ergebnisse sind: 1. Bei zunehmendem Grad von Atherosklerose nimmt in den Cholesterinestern der Gehalt an gesättigten Fettsäuren ab und der Gehalt an essentiellen ungesättigten Fettsäuren zu.

2. Bei steigendem Grad von Atherosklerose nimmt die Prozentzahl von freien Fettsäuren in den Lipoiden stark ab.

3. Während bei Atherosklerose der Aorta Cholesterin und Cholesterinester eine dominierende Rolle spielen, sind bei Atherosklerose der Koronararterien auch die Glycerinester wichtig. Bei der *circulus Willisii* treten die Phospholipide in den Vordergrund.

[VB 199]

GDCh-Ortsverband Berlin

am 13. April 1959

U. WANNAGAT, Aachen: *Untersuchungen über Peroxy-Verbindungen des Schwefels.*

Stille elektrische Entladungen in ruhenden SO_3/O_2 - bzw. SO_3/O_2 -Gemischen bilden Polyschwefelperoxyde (SO_{3-4})_x, bei Gegenwart auch nur kleiner Stickstoff-Mengen daneben Nitrosyl- und Nitrylpolsulfate, vornehmlich $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$. Ein monomeres festes SO_4 ließ sich in Glimmentladungen nicht erhalten; es ist offensichtlich nicht existenzfähig. Auch für die Bildung eines SO_4 durch Umsetzung von Sulfat-Lösungen mit F_2 nach *Fichter* fand sich keine Bestätigung.

SOF_2/O_2 -Gemische setzen sich in stillen elektrischen Entladungen bei -70°C zu einer Vielzahl von Produkten um, von denen die Peroxyschwefelfluoride $\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_2$ und $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_4$ erstmals isoliert wurden. PF_3/O_2 -Gemische bilden bei analogen Umsetzungen keine Peroxy-Verbindungen, dabei aber u. a. die bis dahin unbekannten $\text{P}_2\text{O}_4\text{F}_4$ und PO_2F . $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ setzt sich mit SO_3 nicht wie erwartet oder erhofft zu $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{11}$ oder zu $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{S}_2\text{O}_7$, sondern nach $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ um. Durch Anwendung von $^{35}\text{SO}_3$ ließ sich zeigen, daß SO_3 dabei aus SO_3 , nicht aus $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entwickelt wird. Bei der sog. „Sulfoperamidsäure“ handelt es sich nicht um ein Amid der Peroxymonoschwefelsäure. Die Oxydationsreaktionen lassen sich befriedigend durch Übergang des hydroxylamin-ähnlichen N^- in N^- deuten; H_2SO_5 oder deren Derivate sind bei Abbaureaktionen nicht zu fassen. Infrarotspektren und Methylierungsreaktionen nach liegt die Verbindung als inneres Salz $\text{H}_3\text{N}^+\text{OSO}_2\text{O}^-$ vor.

[VB 187]

Organisches und biologisches Colloquium der Universität Mainz

am 29. April 1959

F. A. BOVEY, St. Paul, Minn., USA: *Enzymatic Polymerization.*

Mit Hilfe der Lichtstreuungsmethode wurde die Bildung von Dextran aus Rohrzucker verfolgt. Die gereinigte Dextran-sucrase stammte aus *Leuconostoc mesenteroides*. Das Molekulargewicht des Dextrans beträgt nach vollständigem Umsatz des Rohzuckers 100 bis $175 \cdot 10^6$ und steigt dann noch bis über $500 \cdot 10^6$. Die Moleküle scheinen schon frühzeitig hochverzweigt zu sein und werden es immer mehr mit Fortschreiten der Reaktion. Die Zunahme des Molekulargewichtes dürfte durch statistische Verknüpfung ursprünglich unverzweigter Ketten zu erklären sein, wodurch Moleküle mit langen Seitenketten entstehen. Dieser Vorgang scheint unter dem Einfluß eines Verzweigungs-Enzyms abzulaufen, ähnlich wie die Umwandlung von Amylose in Amylopektin mit Q-Enzym. Das Verzweigungs-Enzym ist wärmebeständiger als das kettenbildende. Die Bildung der Ketten geht vermutlich wie die Vinyl-Polymerisation in einem Einkettenprozeß vor sich, bei dem ein Enzym-Molekül die Verknüpfung von etwa 10^4 Glucosid-Bausteinen bewirkt.

[VB 203]

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 25. Mai 1959

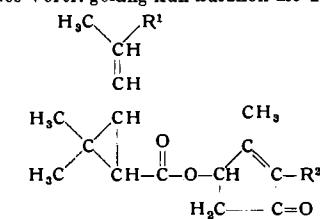
S. TAKAEI, Kyoto/Japan: *Synthesis of Pyrethroids¹⁾.*

Die Blüten der vor allem in Japan und im Gebiet von Britisch-Kenya und Belgisch-Kongo angebauten Pyrethrum-Pflanze, einer Chrysanthemen-Art, enthalten insektizid wirkende Stoffe, die unter dem Namen „Pyrethroide“ zusammengefaßt werden. Wie die Formeln I bis IV zeigen, handelt es sich dabei um Ester der Chrysanthemum-säure (I, III) bzw. der Chrysanthemum-dicarbonsäure (II, IV).

Ihr besonderer Wert gegenüber künstlichen Insektiziden liegt darin, daß sie weder für Pflanzen noch für Säugetiere toxisch sind.

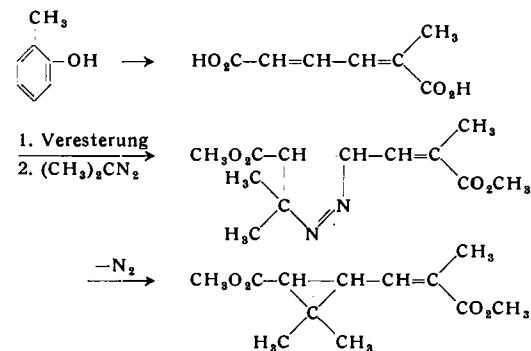
Unter vielen synthetischen Analogen wird allein Allethrin (V) großtechnisch hergestellt. Es hat jedoch die Pyrethrum-Pflanze nicht zu verdrängen vermocht, da es für Insekten zwar ebenso toxisch ist wie der pflanzliche Extrakt, jedoch schwächer betäubend wirkt. Allethrin-Präparate müssen daher mit Pyrethrum-

Extrakt gemischt werden, dessen betäubend wirkende Bestandteile die Chrysanthemum-dicarbonsäure-ester II und IV sind. Im Laboratorium des Vortr. gelang nun kürzlich die Totalsynthese der



I: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Pyrethrin I)
 II: $\text{R}^1 = -\text{CO}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Pyrethrin II)
 III: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (Cinerin I)
 IV: $\text{R}^1 = -\text{CO}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (Cinerin II)
 V: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Allethrin)

Chrysanthemum-dicarbonsäure in der – was für die insektizide Wirksamkeit besonders wesentlich ist – natürlichen all-trans-Konfiguration. Da das leicht zugängliche o-Kresol als Ausgangs-



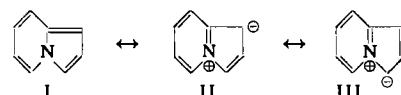
material dient, sollte diese Synthese auch großtechnisch durchführbar sein. Damit wäre Pyrethrin II oder ein gleich wirksames Analogon synthetisch erhältlich, und die Pyrethrum-Pflanze trübe endgültig das gleiche Schicksal, das vor etwa 60 Jahren die Indigo-Pflanze traf.

[VB 198]

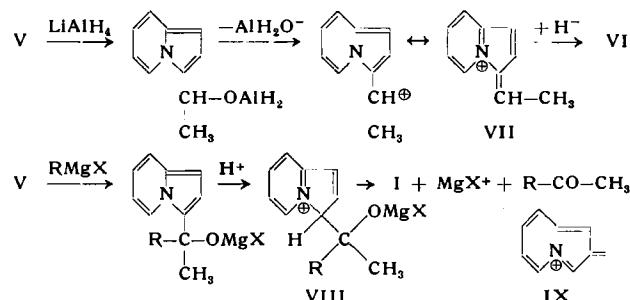
am 2. Juni 1959

F. M. MILLER, College Park, Maryland, USA, z. Zt. Heidelberg: *Über Pyrrocoline*

Infolge des besonders hohen Anteils, den die Grenzstrukturen II und III (aromatischer Pyridin-Ring) an der Mesomerie des Pyrrocolins (I) haben, besteht an den C-Atomen 1 und 3 des Pyrrocolins eine höhere Elektronendichte als am C-Atom 2.



2-Acetyl-pyrrocolin (IV) wurde durch Reaktion von α -Picolin mit Diacetyl und Jod zum 2,3-Diketobutyl-picolinium-jodid und Ringschluß mit NaHCO_3 synthetisiert. Es unterscheidet sich in seinen Reaktionen charakteristisch vom 3-Acetyl-pyrrocolin (V): 1. IV gibt ein Phenyl-hydrazone, V nicht. – 2. IV wird von LiAlH_4 normal zu einem sec. Alkohol reduziert, aus V entsteht dagegen 3-Äthyl-pyrrocolin (VI). – 3. IV reagiert mit Grignard-Reagentien normal zu tert. Alkoholen, wogegen V zu Pyrrocolin abgebaut wird. – Die anomale Reaktionsweise des 3-Acetyl-pyrrocolins findet durch folgende Mechanismen eine Erklärung:



Im Fall des 2-Acetyl-pyrrocolins müßten die VII und VIII entsprechenden Zwischenprodukte die Struktur IX haben, die jedoch nicht mesomerie-stabilisiert ist, weshalb die Umsetzungen von IV mit LiAlH_4 und RMgX normal verlaufen.

[VB 205]

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 60, 9 [1948].