

oder bei Steigerung der Temperatur unter HCl-Abspaltung Harze geben, aus denen keine kristallisierte Substanz zu erhalten war. Triphenylphosphin-dichlorid ist bei diesen Reaktionen weniger wirksam und erfordert höhere Reaktionstemperaturen, was mit den Erfahrungen von Horner, Oediger und Hoffmann<sup>1)</sup> im Einklang steht.

Eingegangen am 8. Oktober 1959 [Z 838]

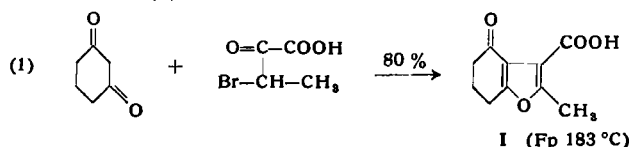
<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 626, 26 [1959]. — <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 438, 58 [1924].

### Synthese des Evodons

Von Prof. Dr. H. STETTER  
und cand. chem. R. LAUTERBACH

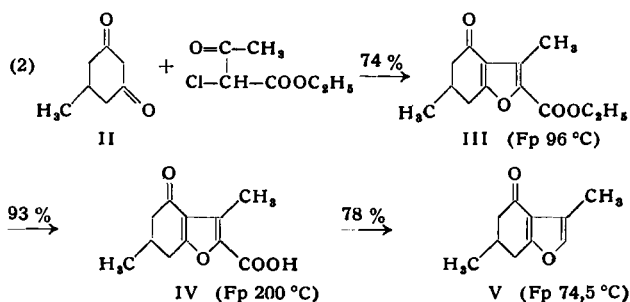
Institut für Organische Chemie der Universität München

Die für Evodon<sup>1)</sup> aus *Evodia hortensis* Forst. ermittelte Konstitution V<sup>2)</sup> konnten wir durch Synthese bestätigen. In einer Modellreaktion wurde Dihydroresorcin mit  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -keto-buttersäure nach Gl. (1) kondensiert.



Die Konstitution von I wurde durch Überführung in 2-Methyl-cumaron-carbonsäure-(3)<sup>3)</sup> bewiesen. Kondensiert man Dihydro-

resorcin mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigester, so erhält man analog 3-Methyl-4-oxo-4.5.6.7-tetrahydro-cumaron-carbonsäure-(2).



Zur Evodon-Synthese (Gl. (2)) wurde 1-Methyl-cyclohexan-dion-(3.5) (II) mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigester kondensiert. Die Verseifung des Esters III führte zur Carbonsäure IV, die mit Cinchonidin in die optischen Antipoden gespalten wurde. Die Decarboxylierung der linksdrehenden Säure ergab das Keton V, das sich als identisch mit natürlichem Evodon erwies. Eine geringe Abweichung im Drehwert scheint dadurch bedingt, daß das natürliche Evodon nicht völlig frei von Begleitstoffen war.

Eingegangen am 9. Oktober 1959 [Z 839]

<sup>1)</sup> C. J. van Hulssen, De Ing. Nederland.-Indie 8, VII, 89 [1941]. —  
<sup>2)</sup> A. J. Birch u. R. W. Richards, Australian J. Chem. 9, 241 [1956]. —  
<sup>3)</sup> P. Pfeiffer u. E. Enders, Chem. Ber. 84, 247 [1951].

## Versamlungsberichte

### Internationaler Kongreß für Polarographie

24. bis 29. August 1959 in Cambridge (England)<sup>1)</sup>

Aus den Vorträgen:

#### Methodik und Apparatives

Der Festvortrag von J. Heyrovsky, Prag (wegen Erkrankung von seinem Sohn M. Heyrovsky vorgetragen), gab einen Überblick über die oscillographische Polarographie und speziell die von J. Heyrovsky und J. Forjeit entwickelte Methode der V-t-Kurven. An eine Hg-Tropfelektrode (unter Synchronisation auf einen bestimmten Ausschnitt des Tropfenlebens) oder eine Hg-Strahlelektrode wird ein konstanter Wechselstrom (50 Hz) angelegt, der die Elektrode in einem bestimmten Potentialbereich (etwa 0 bis -2 V) abwechselnd kathodisch und anodisch polarisiert. Beim Reduktions- bzw. Oxydationspotential von Depolarisatoren weist die mit der Zeit lineare Spannungsänderung in ihrer Potentiallage für den Stoff charakteristische Haltezeiten auf, deren Länge konzentrationsproportional ist. Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit lassen sich durch Aufnahme der abgeleiteten Kurven (dV/dt gegen V bzw. t) noch bedeutend steigern. Anstelle der Haltezeiten erhält man so besser auswertbare, konzentrationsproportionale Einschnitte in einer Ellipse bzw. scharfe „peaks“. Man kann so die einzelnen Komponenten eines Depolarisator-Gemisches qualitativ und quantitativ bestimmen und mit klassischen polarographischen Methoden nicht registrierbare Zwischenprodukte bei der stufenweisen Reduktion und Oxydation organischer Stoffe auffinden. Wichtig ist die Bestimmung des Reversibilitätsgrades der Durchtrittsreaktion. In streng reversiblen Fall liegen die durch den Depolarisator im Verlauf der Zeitfunktion des Potentials hervorgerufenen charakteristischen Änderungen im kathodischen und anodischen Teil an der gleichen Stelle.

W. Kemula, Warschau, entwickelte mit dem Prinzip des „hängenden Tropfens“ eine der empfindlichsten Methoden. Eine Lösung, die Spuren amalgam-bildender Metall-Ionen enthält, wird einige Zeit an einem hängenden Hg-Tropfen reduziert, wobei sich die Metalle im Tropfen anreichern. Dann werden die anodischen Ströme dieser Amalgame aufgenommen. Eine einfache klassische Anordnung für Gleichspannungspolarographie genügt, um Cu, Bi, Pb, Tl, In, Cd, Zn noch in Konzentrationen von  $10^{-9}$  m zu bestimmen. Weiter lassen sich Bildungsgeschwindigkeit und Eigenschaften von kurzlebigen Amalgamen, wie denen des Fe, Co, Ni, ermitteln und die Bildung intermetallischer Verbindungen im

Quecksilber nach Zerfall der Amalgame studieren. Bei organischen Verbindungen wurden anders nicht nachweisbare kurzlebige Zwischenprodukte und Übergangsradikele der Reduktion und Oxydation gefunden, indem man den hängenden Tropfen cyclisch mit Wechselfeldspannung polarisierte.

Eine neue hochempfindliche Methode ist die von G. C. Barker, Harwell (England), eingeführte „Radio-frequency“-Polarographie. An die Zelle wird ein Hochfrequenz-Strom (100 KHz bis 6 MHz) gelegt, dessen Amplitude mit einer Rechteckspannung von 225 Hz moduliert ist. Dadurch kommt es zu einer kleinen Änderung des durch eine außerdem anliegende Gleichspannung gegebenen mittleren Elektroden-Potentials. Man bezeichnet diesen Effekt als „Faradaic rectification“. Man mißt mit Hilfe eines Square-Wave-Polarographen die Amplitude des niederfrequenten Stromes („F.R.-Strom“), der der Elektrode zugeführt werden muß, um diesen „F.R.-Effekt“ zu kompensieren und ihr mittleres, vom Konzentrationsverhältnis [Ox]/[Red] abhängiges Potential konstant zu halten. Die Methode erlaubt die gut reproduzierbare Bestimmung zweiwertiger Ionen bis  $10^{-8}$  m bei reversibler bzw.  $10^{-7}$  m bei irreversibler Durchtrittsreaktion. Auflösungsvermögen und Reproduzierbarkeit sind bedeutend höher als bei der normalen Square-Wave-Polarographie, zumal die Abhängigkeit des Polarogrammes vom Betrag des Durchtrittsfaktors  $\alpha$  des betreffenden Ions die Identifizierung erleichtert. Man kann so kleine Elektroden verwenden, daß ein Arbeiten in Mikrozellen von nur  $10^{-2}$  ml möglich wird. Bei Anwendung großflächiger Elektroden und Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses der Elektronik läßt sich die Empfindlichkeit noch bedeutend steigern. Sehr wichtig ist die Möglichkeit der direkten Messung von  $\alpha$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  der Durchtrittsreaktion aus dem bei hohen Frequenzen erreichten Grenzwert der Änderung des mittleren Elektrodenpotentials.

M. T. Kelley, Oak Ridge (USA), entwickelte einen Gleichspannungs- und Derivatpolarographen, bei dem das Potential der arbeitenden Elektrode elektronisch kontrolliert wird. Man verwendet eine Zelle mit drei Elektroden, trennt also Gegen- und Bezugselektrode. Der Spannungsabfall i·R längs des Zellwiderstandes wird so fast völlig eliminiert (besonders wichtig in organischen Lösungsmitteln mit großem R). Außerdem werden, ohne die Stufe als solche zu dämpfen, die durch den Tropfenabfall bedingten Oscillationen ausgeschaltet.

Beim nach der Derivatmethode arbeitenden „Inkrementpolarographen“ von J. Glickstein, Upton (New York, USA), werden die dem jeweiligen  $\Delta E$  entsprechenden  $\Delta I$  registriert. Zu einem bestimmten Zeitpunkt des Tropfenlebens wird der  $E_1$  entsprechende Wert  $i_1$  gemessen und gespeichert. Am nächsten Tropfen wird zum

<sup>1)</sup> Veranstaltet von der Polarographic Society unter dem Vorsitz von G. F. Reynolds, London, zu Ehren des 70. Geburtstages des Begründers der Polarographie, J. Heyrovsky, dem aus diesem Anlaß die erstmals vergebene Silberne Medaille der Polarographic Society verliehen wurde.

gleichen Zeitpunkt  $i_2$  beim Potential  $E_2 = E_1 + \Delta E$  gemessen und automatisch die Differenz  $i_2 - i_1 = \Delta i$  gebildet und angezeigt, während außerdem der  $i_2$ -Wert für die nächste Messung gespeichert wird.  $5 \cdot 10^{-8}$  Mol/l lassen sich noch mit  $\pm 5\%$  Fehler bestimmen.

Sehr wichtig ist die von R. N. Adams, Lawrence (Kansas, USA) eingeführte Borecarbid-Elektrode. Sie gestattet die Aufnahme anodischer Stufen bis  $+1,0$  V (SCE)<sup>\*)</sup> im sauren und  $+0,6$  V im alkalischen Milieu. Die Elektrode ist gegen Vergiftungen und Oberflächenoxydationen unempfindlicher als Edelmetall-Elektroden (Pt, Au). Die von den gleichen Autoren hergestellten Graphit-Teilelektroden (Vermischung von Graphit mit organischen Flüssigkeiten) zeigen ebenfalls vernachlässigbare Restströme und geben gut reproduzierbare Polarogramme. Mit diesen gegen Vergiftungen unempfindlichen Elektroden sind reproduzierbare Präzisionsmessungen im der Hg-Tropfelektrode nicht zugänglichen anodischen Bereich zwischen  $+0,1$  und  $+1,0$  V (SCE)<sup>\*)</sup> möglich.

H. M. Davis und E. Seaborn, Woolwich (England), erreichten bei dem mit Einzelimpuls pro Tropfen arbeitenden Kathodenstrahl-Polarographen durch Anwendung der Differentialmethode (Betrieb mit 2 Meßzellen) zwei wesentliche Verbesserungen. Die bei hohen Empfindlichkeiten störenden Einflüsse des Tropfenwachstums (starke Neigung der Grundlinie) werden beseitigt, und der große Strom einer bei positiverem Potential reduzierbaren Überschußkomponente verfälscht nicht mehr den kleinen Strom einer Spur mit negativerem Abscheidungspotential.

Bei Adsorptionserscheinungen ist die Aufnahme von Elektrokapillarkurven wesentlich. Statt der Oberflächenspannung kann man auch die ihr proportionale Tropfzeit in Abhängigkeit vom Potential aufnehmen. Ein die Lebensdauer des Tropfens photoelektrisch messender Apparat von J. Riha, Prag, ersetzt die zeitraubende und umständliche Konstruktion der Elektrokapillarkurve aus einzelnen Tropfzeit-Bestimmungen durch eine automatische Registrierung simultan mit der Aufnahme des Polarogrammes.

Da Hg-Elektroden auf Bakterien und Enzyme vergiftend wirken, baute N. L. Gregory, London, zum Studium des Atmungsstoffwechsels durch Sauerstoff-Bestimmung eine feste Elektrode, die durch einen Abstreifmechanismus kontinuierlich mechanisch gereinigt wird. Sie befindet sich in einer Mikrozelle, die in einer Injektionsspritze luftdicht eingebaut ist. Der speziell konstruierte Polarograph gleicht cyclische, durch unvollständige Reinigung der Elektroden-Oberfläche hervorgerufenen Stromschwankungen automatisch aus.

Die British Oxygen Research & Development, London, entwickelte ein interessantes Sauerstoff-Bestimmungsverfahren. Eine Pt-Mikroelektrode wird über einen Kondensator aufgeladen und nach Entfernung der Spannungsquelle die der  $O_2$ -Konzentration proportionale Ladungsabnahme der Elektrode durch Messung der Potentialänderung ermittelt. Die Unabhängigkeit der Resultate von der Größe der Elektrodenoberfläche erlaubt die Verwendung sehr kleiner Elektroden, was für medizinische Zwecke bedeutungsvoll ist.

## Analytische Anwendungen

F. Elliott und J. K. Foreman, Sellafield (England), benutzten die Polarographie zur Analyse von Kernreaktor-Produkten (U, Np, Pu). Bei Lösungen hoher Radioaktivität verwendet man ferngesteuerte Polarographen. M. T. Kelley, Oak Ridge, Tennessee (USA), berichtete über den Einfluß von Phosphaten und anderen Anionen auf das Uran-Polarogramm. In  $0,1$  m  $HClO_4$  +  $0,3$  bis  $1$  m  $H_2PO_4$  erhält man wohldefinierte Stufen. Nur  $H_2SO_4$  sowie die komplex-bildende Oxal-, Wein- und Fluorwasserstoffsäure üben einen Anioneneffekt auf die  $U(VI) \rightarrow U(V)$ -Reduktionsstufe aus,  $HNO_3$  und  $HCl$  nicht. Bei Anwesenheit starker Säuren ( $>0,1$  m) ist der Uran-Grenzstrom bei Uran-Konzentrationen  $>10^{-3}$  m nicht mehr linear konzentrationsabhängig.

H. Miller, M. T. Kelley und P. F. Thomason, Oak Ridge, Tennessee (USA), untersuchten das polarographische Verhalten des Technetiums. Am besten läßt sich Pertechnetat im Phosphatpuffer ( $p_H = 7$ ) bestimmen (bis zu  $0,1 \mu g$  Tc/ml). Auch in  $0,1$  m NaOH oder  $NH_3/NH_4Cl$  ( $p_H = 8,5$ ; 2 Stufen) kann man  $TcO_4^-$  polarographieren.

A. F. Williams und D. Kenyon, Stevenston (England), gelang die simultane Analyse von Nitroglycerin, Dinitrolykol und Nitrotoluolen in Sprengstoffen mit Hilfe der oscillographischen Polarographie. Nitroglycerin gibt drei für irreversible Reduktion charakteristische Plateaus bei  $-0,25$ ,  $-0,45$  und  $-0,77$  V; Dinitrolykol zwei bei  $-0,45$  und  $-0,77$  V. Isomere Nitrotoluole lassen sich durch ihr für reversible Reduktion charakteristisches scharfes Maximum bei  $-0,80$  V von den anderen Komponenten unterscheiden. Die Anwesenheit von Nitrocellulose,  $NH_4NO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $NH_4ClO_4$  und anderen Oxydationsmitteln und Stabilisatoren stört nach I. Helman, Camberly (England), nicht.

\*) SCE = gesättigte Calomel-Elektrode.

Gerührte Suspensionen von Ruß, Schwermetallsulfiden, wenig löslichen Salzen lassen sich nach K. Micka, Prag, polarographieren. Das Polarogramm hat den Charakter eines gerundeten Maximums im Bereich des Abscheidungs potentials des unlöslichen Depolarisators. Bei hinreichend negativen Potentialen fällt der Strom wieder auf Null ab. Je nach Vorbehandlung gibt Ruß kathodische oder anodische Ströme (Unterscheidung verschiedener Rußsorten). Besonders geeignet ist nach R. Kalvoda, Prag, für unlösliche Depolarisatoren (z. B. Schwefel,  $Tl_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $CoO$ ) auch die oscillographische Registrierung abgeleiteter  $V(t)$ -Kurven, vornehmlich  $dV/dt$  gegen  $V$ . In den Ellipsen werden konzentrationsproportionale Einschnitte erhalten, die beim gleichen Potential liegen, wie es der Depolarisator in gelösten Zuständen aufweist (z. B.  $Tl^+$  wie  $Tl^+$ ). Die Reduzierbarkeit wird stark vom Radius des Kations im Gitter der unlöslichen Substanz beeinflusst.

## Kinetische Probleme

Einen Überblick über Stand, Möglichkeiten und Grenzen der polarographischen Untersuchung schneller Reaktionen gab R. Brdicka, Prag. Man unterscheidet der Durchtrittsreaktion vorgelagerte, in sie eingelagerte und ihr nachgelagerte chemische Reaktionen. Die nachgelagerten beeinflussen den Grenzstrom nicht, sondern nur das Halbstufenpotential. Bisher ließ sich nur bei reversibler Durchtrittsreaktion aus der Verschiebung von  $E_{1/2}$  die Geschwindigkeitskonstante bestimmen. Das Problem bei irreversiblen Elektrodenvorgängen ist die Herausfindung des potentialbestimmenden Teilschrittes. Schnelle vor- und eingelagerte Reaktionen ändern wegen der Konkurrenz mit der Transportgeschwindigkeit des Depolarisators den Betrag des Grenzstromes gegenüber dem rein diffusionsbedingten Fall (durch Ilkovic-Gleichung beschriebene Grenzströme). Entsteht der Depolarisator in einer vorgelagerten, gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit der elektro-inaktiven Form langsameren Reaktion, so ist der kinetische Grenzstrom kleiner als der hypothetische Diffusionsstrom der elektro-inaktiven Form. Erfolgt zusätzliche Depolarisator-Bildung in einer eingelagerten Reaktion, so haben die kinetischen Grenzströme höhere Beträge als im reinen Diffusionsfall. Die mathematische Behandlung kann nach dem angenäherten Verfahren (Brdicka und Wiesner) mit der Modellvorstellung einer Reaktionsschicht der Dicke  $\mu$  vor der Elektrode (Transport der elektro-inaktiven Komponente bis zum lösungsseitigen Rand von  $\mu$  und hieraus ständig Bildung von Depolarisator innerhalb der Reaktionsschicht) oder nach der exakten Methode von Koutecky mittels eines Differentialgleichungs-Systems unter Anwendung der Methode der dimensionslosen Parameter vorgenommen werden. Für schnelle Vorgänge liefern beide Verfahren nahezu übereinstimmende Ergebnisse. Es ist nunmehr prinzipiell möglich, für jedes beliebige Depolarisationsschema die Gleichung des Grenzstromes zu formulieren. Beispiele hierfür sind protolytische Reaktionen, Dehydratisierung von Carbonyl-Verbindungen, Umwandlungen organischer Stoffe, Dissoziation von Komplexen und Enzym-Katalysen.

Eine bemerkenswerte Ausweitung des Anwendungsbereiches polarographischer Verfahren zur Messung schneller Reaktionen erreichten P. Delahay und S. Oka, Baton Rouge, Louisiana (USA), durch Verknüpfung von klassischer Gleichspannungspolarographie und potentiostatischer Aufnahme von  $i(t)$ -Kurven am hängenden Tropfen. Säuren mit  $K_D > 5 \cdot 10^{-6}$  dissoziieren so schnell, daß man trotz vorgelagerter Reaktion polarographisch Pseudo-Diffusionsströme erhält. Man kann aus dem Polarogramm also nur das Potential des Grenzstromes entnehmen. Unter Verwendung eines schnell regelnden Potentiostaten kann man aber bei dem so ermittelten Potential den zeitlichen Ablauf der vorgelagerten Reaktion durch oscillographische Aufnahme der Strom-Zeit-Kurve verfolgen und daraus die Geschwindigkeitskonstante bestimmen. Gegenwärtig werden so bis zu zwei Größenordnungen schnellere Reaktionen ( $K_D < 5 \cdot 10^{-4}$ ) meßbar.

Von größter Bedeutung für die weitere Präzisierung elektrochemisch gemessener reaktionskinetischer Daten ist eine Vertiefung der Kenntnisse über die Doppelschicht an der Elektrode. Im allgemeinen beeinflusst man sie über ihren diffusen Teil durch Variation der Ionenstärke. Delahay erreicht mit seiner Thallium-amalgam-Elektrode eine Variation der Doppelschicht bei konstanter Ionenstärke durch Änderung der Oberflächenladung der Elektrode. Das geschieht durch die jeweils im Hg eingestellte  $Tl$ -Konzentration. W. Vielstich und D. Jahn, Bonn, verwendeten erstmals die rotierende Pt-Scheibenelektrode für reaktionskinetische Messungen und untersuchten die Dissoziation von Essigsäure im wäßrigen System. Diesem Verfahren dürften um etwa eine Größenordnung schnellere Reaktionen als der klassischen Polarographie zugänglich sein.

J. Weber, J. Koutecky, J. Koryta, Prag, entwickelten die Theorie polarographischer Ströme, die durch die Adsorption eines elektro-inaktiven Stoffes an der Elektrode beeinflusst werden. Es wird

vorausgesetzt, daß die Adsorption sehr schnell erfolgt und das Gleichgewicht ganz auf ihrer Seite liegt, so daß der Bedeckungsgrad von der aus der *Ilkovic*-Gleichung errechneten Diffusionsgeschwindigkeit der grenzflächenaktiven Substanz abhängt. Für die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion gilt allgemein

$$(1) \quad k_{\text{eff}} = k_0 + (k_1 - k_0) \Theta$$

( $k_0$  = Geschwindigkeitskonstante bei freier,  $k_1$  bei bedeckter Oberfläche;  $\Theta$  = Bedeckungsgrad;  $k_{\text{eff}}$  = effektive Geschwindigkeitskonstante). Die Messungen von *J. Kuta* und *I. Smoler*, Prag, unter Ausschaltung des „Verarmungseffektes“ mit  $i(t)$ -Kurven bestätigen diese Theorie. Für  $k_0 > k_1$  sind die Ströme kleiner als für  $k_{\text{eff}} = k_0$ ; für  $k_1 < k_0/4$  durchläuft der Strom ein Maximum, weil zunächst noch Abscheidung an einer teilweise freien Oberfläche erfolgt. Ist jedoch  $k_1 > k_0$ , so ergeben sich konkave  $i(t)$ -Kurven. Über derartige Beobachtungen berichtete *V. Volkova*, Prag, für die erste kinetisch bedingte Stufe reduzierbarer Säuren nach Zusatz grenzflächenaktiver Stickstoff-Basen bzw. deren Kationen. Letztere verändern außerdem  $k_0$ . Wie *Kuta* und *Smoler* weiter zeigten, läßt sich dann aus den  $i(t)$ -Kurven der Wert des  $\psi_1$ -Potentials nach *Frumkin* entnehmen. Bei Abwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe ändert sich der Exponent  $n$  in Gl. (2)

$$(2) \quad i = \text{const} \cdot t^n$$

kontinuierlich von 0,66 am Stufenfuß bis 0,19 im Grenzstrombereich; dies entspricht dem Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Bruttoreaktion von der Durchtrittsreaktion am Stufenfuß zur sphärischen Diffusion des Depolarisators im Grenzstrom. Für wenig irreversible Stufen (10–30 mV Überspannung) liegt der Maximalwert von  $n$  im Stufenanstieg, und zwar an dem Punkt, wo die Summe der Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion ihr Minimum hat.

### Polarographische Grundlagenprobleme

Die Ursachen der polarographischen Maxima (Strömungen) sind nach *M. v. Stackelberg*, Bonn, prinzipiell geklärt. Während beim Maximum 2. Art die verursachenden Strömungen durch den Hg-Zufluß zum Tropfen ausgelöst werden, sind bei den Maxima 1. Art Grenzflächenspannungs-Unterschiede auf der Hg-Oberfläche verantwortlich. *v. Stackelberg* konnte damit auch die bisher ungeklärten negativen Maxima einer Deutung zuführen. Besonders starke negative Maxima treten auf, wenn die Durchtrittsreaktion durch einen adsorbierten Stoff katalysiert wird. Die Grenzflächenspannungs-Unterschiede sind durch Stromdichte-Unterschiede zwischen Tropfenhals und -scheitel gegeben. Der Strömungs- und damit Maxima-Abbruch erfolgt beim positiven Maximum bei Annäherung an das elektrokapillare Nullpotential. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß beim Tropfenabfall das Elektrodenpotential sprunghaft negativiert wird. Durch eingehende oscillographische Untersuchungen mit *R. Doppelfeld* konnten diese theoretischen Vorstellungen experimentell verifiziert werden.

Über den Mechanismus der Katalyse der Wasserstoff-Abscheidung durch organische Stickstoff-Basen (z. B. Pyridin, Dipyridyl, Alkaloide) berichtete *H. W. Nürnberg*, Bonn. Aus dem Charakter der  $p_H$ -Abhängigkeit des Stufenfuß-Potentials der katalytischen Stufen ( $E/p_H$ -Kurven) ergibt sich als der geschwindigkeits- und potentialbestimmende Teilschritt der irreversiblen Durchtrittsreaktion:



Weiter folgt aus den  $E/p_H$ -Kurven der  $p_K$ -Wert der adsorbierten  $\text{RNH}^+$ -Ionen und der Durchtrittsfaktor  $\alpha$ . Die für die  $E/p_H$ -Kurven abgeleiteten Gleichungen erlauben die Berechnung des  $p_H$ -Bereichs, in dem ein Katalysator von bestimmtem  $p_K$  wirksam sein kann. Die Irreversibilität der Durchtrittsreaktion folgt aus der Art der Krümmung der am Stufenfuß aufgenommenen  $i(t)$ -Kurven. Auf die Möglichkeit, derartige katalytische Stufen zur Messung der Geschwindigkeit der vorgelagerten Dissoziation schwacher Säuren zu verwenden, wurde hingewiesen.

*E. Knobloch*, Prag, entdeckte im Chromon und seinen Derivaten Sauerstoff-Heterocyclus, die die Wasserstoff-Abscheidung katalysieren. Auch hier wird, wie bei den wirksamen Stickstoffbasen, die Bildung einer Onium-Struktur  $>\text{OH}^+$  als entscheidend für die katalytische Wirkung angesehen. Die analogen Cumarin-Derivate geben keinen katalytischen Effekt. Das ermöglicht eine empfindliche polarographische Unterscheidung zwischen den beiden nahe verwandten Stoffklassen.

*V. Kalous*, Prag, wies mittels des Umschalters nach *Kalousek* nach, daß nur  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexe des Cysteins die Wasserstoff-Abscheidung katalysieren.  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen wirken erst nach Reduktion durch ein genügend negatives Potential (zu  $\text{Co}^{2+}$ ) und Bildung eines Komplexes mit den SH-Verbindungen. *M. Brezina*, Prag, zeigte, daß auch  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe des Cysteins und SH-Gruppen enthaltender Proteine katalytisch wirksam sind, allerdings um einen

Faktor  $\sim 10$  schwächer als die entsprechenden  $\text{Co}^{2+}$ -Verbindungen. Da die  $\text{Co}^{2+}$ - bzw.  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe bei positiverem Potential reduziert werden, als der katalytischen Wasserstoff-Stufe entspricht, müssen in der Grenzfläche adsorbierte Komplexe des ungeladenen  $\text{Co}(0)$  bzw.  $\text{Ni}(0)$  die eigentlichen Katalysatoren darstellen. Die bisher diskutierte Möglichkeit des Zusammenwirkens von Co- bzw. Ni-Amalgam und adsorbierten SH-Verbindungen konnte durch folgendes Experiment ausgeschaltet werden: Co und Ni werden am hängenden Tropfen elektrolytisch konzentriert und die überschüssigen  $\text{Co}^{2+}$  bzw.  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen mit Äthylendiamintetraessigsäure aus der Lösung entfernt, so daß nur noch SH-Verbindungen in ihr verbleiben. Unter diesen Bedingungen treten keine katalytischen Stufen mehr auf.

Den Abbau von Thiamindisulfid (TDS) und Derivaten in 0,1 M NaOH zu Thiolverbindungen studierte *I. Tacht*, Kyoto, Japan. 2 TDS geben 3 Thiolthiamin, während pro Molekel Thiamin-2-hydroxyäthyl-disulfid nur eine Molekel der Thiolform gebildet wird.

Isobenzopyrylium-Salze untersuchte *M. Vajda*, Budapest. Bei einem für jedes Derivat charakteristischen  $p_H$  spaltet die Einelektronen-Stufe in zwei Komponenten auf, deren erste, kinetisch bedingte dem Isobenzopyrylium-Ion und die negativere der nicht-protonisierten Pseudobase entspricht. Die Summe beider Stufen ist der Gesamtkonzentration proportional, während die Abhängigkeit des Verhältnisses ihrer Höhen vom  $p_H$  die Form einer Dissoziationskurve hat. Hieraus folgt der  $p_K$  und aus dem kinetischen Grenzstrom der ersten Stufe die Geschwindigkeit der Protonisierung. Salze mit freien OH-Gruppen geben hingegen diese Stufenauflösung nicht, vielmehr erscheint mit Verminderung der Höhe der kathodischen Stufe bei bestimmtem  $p_H$  eine anodische Stufe, und gleichzeitig schlägt die Farbe von gelb nach purpur um. Da die Entstehung eines Chinons ausgeschlossen werden kann, ist mit der Bildung eines inneren phenolischen Salzes zu rechnen.

Amino-ketone und -aldehyde mit der Gruppe



ergeben durch Reduktion der  $\text{C}-\text{N}^{\oplus}$ -Bindung (nucleophiler Angriff der Elektronen am  $\overset{*}{\text{C}}$ ) das evtl. weiter reduzierbare Keton und das Amin, wie *P. Zuman* und *V. Horak*, Prag, fanden.  $\text{C}-\text{NHR}_2^{\oplus}$  wird bei negativerem Potential als  $\text{C}-\text{NR}_2^{\oplus}$  reduziert, die  $\text{C}-\text{N}$ -Bindung der freien Base  $\text{C}-\text{NR}_2$  wird nicht reduziert.  $\beta$ -Aminocarbonyl-Verbindungen lassen sich nur an der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe reduzieren. Zwischen dem Reduktionsmechanismus und dem Grad der Reduzierbarkeit der  $\text{C}-\text{N}^{\oplus}$ -Bindung und der  $\text{C}-\text{X}$ -Bindung in Halogeniden besteht weitgehende Analogie. Nach *Anna Ryvolova*, Prag, sind Phthalsäuremono- und -diamid sowie das Methylesteramid ebenfalls nur in ihren protonisierten Formen polarographisch aktiv.

2,2'-Pyridil wird in zwei Stufen mit  $n = 2$  über das 2,2'-Pyridoin zum 2,2'-Pyridol reduziert. (*J. Volke* und *J. Holubek*, Prag). 2,2'-Pyridoin liegt in Wasser/Äthanol (50:50) als Endiol vor.

Die Untersuchung der Benzaldehyd-Reduktion mit gegen Ende der Tropfzeit angelegten Dreieck-Impulsen (*P. Valenta*, Prag) ergab im gesamten  $p_H$ -Bereich zwei „peaks“ (oscillographisch registriert). Bei hoher Geschwindigkeit der Spannungsänderung wurde ein dem ersten kathodischen Maximum entsprechender anodischer Peak beobachtet. Offenbar bildet sich im Verlauf des ersten Reduktions-Maximums ein reoxydierbares Radikal.

*P. Zuman*, Prag, gab einen Überblick über die Möglichkeiten, durch Verknüpfung von  $E_{1/2}$ -Werten mit der Konstante  $\sigma$  der *Hammett*-Gleichung Aussagen über Konstitution und Struktur organischer Molekeln zu gewinnen. Der für polare Substituenten in der Benzol-Reihe bereits bekannte Zusammenhang wurde von *Zuman* und der Schule von *J. Tirouflet*, Dijon, auch für Heterocyclusen geklärt. Der Einfluß von Substituenten in  $p$ - und  $m$ -an einem Phenyl-Rest, der mit einem Heterocyclus verknüpft ist, auf die Reduktion des heterocyclischen Ringes hängt von den  $\sigma$ -Beträgen der Substituenten ab. Bei Substitution direkt am Heterocyclus sind drei Typen zu unterscheiden: 1. Substitution am Ring; völlig polare  $\sigma_{\text{het}}$  bzw.  $\sigma$ -Konstanten sind zu verwenden; 2. Substitution in der Seitenkette; polare  $\sigma^*$ -*Taft*-Konstanten drücken den Substituenten-Einfluß auf die reduzierbare Gruppe aus; 3. für Substanzen, die an verschiedenen Heterocyclusen die gleiche reduzierbare Gruppe enthalten, gilt Gleichung (3).

$$(3) \quad \Delta E_{1/2} = \rho^* \cdot \sigma_{\text{het}}^*$$

$$\text{mit } \sigma_{\text{het}}^* = E_{1/2} \text{ het} - E_{1/2} \text{ Benzol}$$

Als Standard werden heterocyclische Aldehyde empfohlen. Auch bei Aliphaten können die polaren *Taft*- ( $\sigma^*$ ) bzw. bei induktiven Substituenten die *Roberts*- und *Moreland*-Konstanten ( $\sigma_I$ ) angewandt werden.

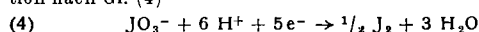
Bei gleichem Reduktionsmechanismus und gleichem Irreversibilitätsgrad ergibt sich für die einzelnen Klassen konjugierter Verbindungen allgemein eine lineare Abhängigkeit für  $E_{1/2}$  von

den nach der „molecular orbital“-Methode berechneten Differenzen der  $\pi$ -Elektronenzustände zwischen reduzierter und oxydierter Form, wie G. Rigatti zeigte. Geladene Molekeln weisen infolge eines den Irreversibilitätsgrad beeinflussenden „Ladungseffektes“ Anomalien auf. So zeigen Pyridin- und Chinolinaldehyde nach E. Fornasari, G. Giacomelli und G. Rigatti, Padua (Italien), bei  $pH = 0$  durch das protonisierte N-Atom derartige Ladungseffekte, während in alkalischer Lösung, wie bei einfachen Carbonyl-Verbindungen, die nach der „molecular orbital“-Methode berechneten  $E_{1/2}$  mit den gemessenen übereinstimmen.

Den komplizierten Reduktionsmechanismus der  $Al^{3+}$ -Ionen klärte M. Heyrovsky, Prag. Die Reduktion der von dem Hexaquo-Komplex des  $Al^{3+}$  gelieferten Protonen konkurriert mit der direkten Entladung des  $Al^{3+}$ . Bei negativen Potentialen überwiegt der letztere Schritt.

T. J. Lane, Notre Dame (Indiana, USA), zeigte, daß Cu(I)-Komplexe des Thioharnstoffes und seiner Alkyl-Derivate vier Thioharnstoff-Liganden aufweisen. In Lösungsmitteln verschiedenster DK nahm bei substituierten Thioharnstoff-Komplexen des Cu(I) und Cd(II) die Stabilität stets in der gleichen Reihenfolge ab: Äthyl > Diäthyl > Methyl > Dimethyl > Trimethyl > Tetramethyl. Die Stabilität unsubstituierter Thioharnstoff-Komplexe hängt von der Art des Lösungsmittels ab.

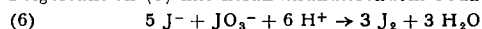
Den Reduktionsmechanismus des Jodates an einer rotierenden Pt-Elektrode untersuchte J. Badoz-Lambling, Paris. Die Reduktion nach Gl. (4)



verläuft langsam, die Weiterreduktion des Jods nach Gl. (5)



schnell. Das gebildete Jodid disproportioniert in einer schnellen Folgereaktion (6) mit herandiffundierendem Jodat zu Jod



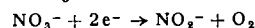
Die an sich langsame elektrochemische Jodat-Reduktion wird also durch das System  $J_2/J^-$  katalysiert.

Das von G. Schöber und V. Gutmann, Wien, eingeführte Solvens Dimethylsulfoxyd erlaubt die polarographische Analyse einer großen Anzahl anorganischer Kationen, die im wäßrigen System wegen der anderen Reihung der Halbstufenpotentiale nicht oder nur schwer bestimmt werden können. Durch geeignete Anordnung läßt sich  $E_{1/2}$  gegen die wäßrige Kalomel-Elektrode messen.

P. H. Given und M. E. Peover, Leatherhead (England), studieren die Polarographie von Aromaten und Carbonyl-Verbindungen

in Dimethylformamid. Obwohl Phenol und Benzoesäure in diesem Solvens keine Wasserstoff-Stufe geben, wirken sie bei der Reduktion anderer Verbindungen als Protonen-Donatoren, wahrscheinlich ohne vorherige Abdissoziation des Protons. Dimethylformamid-Extrakte von Kohlen zeigen zwei oder drei schwach ausgeprägte Stufen neben einer steilen Diffusionsstufe. Sie entsprechen der Reduktion chinoider und stark konjugierter Carbonyl-Gruppen (zwischen 0 und  $-1,2$  V) sowie aromatischer Systeme (von  $-1,0$  bis  $-2,2$  V). Viele Aromaten vom Typ Naphthalin, Diphenyl usw. werden bei  $-2,1$  V zu Radikalen (steile Stufe) reduziert. Bei Anwesenheit von Phenol wachsen die Diffusions-Ströme, weil Protonendonatoren eine weitergehende Reduktion ermöglichen.

G. J. Hills und K. E. Johnson, London, zeigten, daß der Anstieg in Alkalinität-Schmelzen bei  $-1,0$  V (Pt-Anode) an einer Pt-Mikrokatode nicht, wie bisher angenommen, der Alkali-Abscheidung, sondern der  $NO_3^-$ -Reduktion zuzuschreiben ist (Gl. (7)).



Man findet eine stark irreversible Stufe mit steilem Maximum aus dem Grenzstrom bei  $-1,5$  V, gefolgt von einem wieder glatten Grenzstrom bis zur bei  $-3,1$  V tatsächlich beginnenden Alkali-Abscheidung. Die Aktivierungsenergie ist mit 11 kcal wesentlich größer als bei rein diffusionsbedingten Prozessen.

## Biochemie und Medizin

P. O. Kane, Dagenham (England), gelang die Ausarbeitung direkter Bestimmungsmethoden für das Tuberkulostatikum 2-Äthyl-4-Thiocarbamido-pyridin in Serum, Cerebrospinal-Flüssigkeit und Urin.

E. Balle-Helaers, Brüssel, entwickelte ein im Zusammenhang mit der Krebs-Diagnostik wichtiges Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Serum-Proteinen. Durch alkalische Denaturierung der Proteine mit Harnstoff-Lösung nach Edsall wird infolge Freilegung blockierter SH-Gruppen nach 5 bis 15 min eine definierte polarographische Aktivität erreicht. In Kobalthexammin-Puffer erhält man dann die bekannte Brädicke-Doppelwelle, die einer katalytischen Wasserstoff-Entladung entspricht. Die zweite Welle ist der Protein-Konzentration linear proportional. Noch  $0,5 \mu g$  Protein/ml lassen sich bestimmen. Die zweite Welle findet man auch bei der SH-Gruppen enthaltenden Modellschubstanz Cystamin. Hingegen kommt es zur Aufspaltung in eine Doppelwelle, wenn man, entsprechend den Verhältnissen bei Proteinen, grenzflächenaktive „große Molekeln“ wie Tylose oder Gelatine hinzufügt. [VB 246]

## Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft

30. August bis 4. September 1959 in Berlin

U. SCHWERTMANN und B. HEINEMANN, Hannover: Über das Vorkommen von Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) in Mooren Nordwestdeutschlands und dessen Entstehung.

Nach Röntgen- und Differentialthermoanalyse enthalten deckschichtförmige rotbraune Eisenoxyd-Anreicherungen an der Oberfläche von Nieder- und Übergangsmooren Nordwestdeutschlands außer Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) erhebliche Mengen ferromagnetischen Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Er entstand durch Einwirkung höherer Temperaturen (Moorbrand) aus den Oxydhydroxyden Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) und Lepidokrokit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) sowie röntgenamorphen Eisen(III)-oxyden unter der reduzierenden Wirkung der organischen Substanz des Torfes. Sowohl natürliche als auch synthetische Proben von  $\alpha\text{-FeOOH}$  und amorphen Eisen(III)-oxyden gehen bei Erhitzung auf ca.  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  vollständig in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  über, wenn geringe Mengen organischer Substanzen oder andere reduzierend wirkende Stoffe wie z. B. Zinkstaub oder elementarer Schwefel zugesetzt werden. Bei stärkerer Erhitzung geht der Maghemit in den nicht ferromagnetischen Hämatit über; im Thermogramm gibt sich diese Umwandlung durch eine exotherme Zacke bei  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  zu erkennen, die jedoch nur bei genügender  $O_2$ -Zufuhr auftritt. Das Vorkommen von Maghemit in der Natur läßt den Rückschluß auf Brand zu und erleichtert u. U. den Nachweis von prähistorischen Siedlungsstellen (z. B. Wurten).

F. BUCHHOLZ, Eberswalde: Die zeitlichen Schwankungen einiger chemischer Grundwassereigenschaften, untersucht in Sandböden Nordostdeutschlands.

Ursachen und Umfang der zeitlichen Schwankungen des Kalkgehaltes, der Alkalität und des Sauerstoff-Gehaltes im Grundwasser sandiger Waldböden nordostdeutscher Talsand- und Sandergebiete sind untersucht worden. Wichtigstes Ergebnis ist der Nachweis, daß ein Grundwasserhorizont bereits in relativ geringmächtiger, vertikaler Ausdehnung nicht als von einheitlicher che-

mischer Beschaffenheit betrachtet werden darf. Z. B. war die Konzentration von Calcium-Ionen 1 m unter dem Grundwasserspiegel zeitweise 5-mal größer, die Konzentration der Bicarbonat-Ionen 2- bis 3-mal größer und der Sauerstoff-Gehalt 5-mal geringer als in der spiegelnahen Grundwasserschicht.

Selbst in einem engbegrenzten Tiefenbereich können beträchtliche zeitliche Schwankungen der im Grundwasser gelösten Stoffe auftreten, was im Falle des Kalkgehaltes nachgewiesen wurde. Die Alkalität des Grundwassers schwankt nur in engen Grenzen.

Die Schwankungen des Sauerstoff-Gehaltes im Grundwasser lassen einen ausgesprochenen Jahresgang erkennen, der in den oberen, meist sauerstoff-reicheren Schichten am deutlichsten ist. In der kalten Jahreszeit werden die höchsten, mit fortschreitender Erwärmung im Laufe der Vegetationsperiode zunehmend geringere Werte ermittelt. Neben der jahreszeitlich bedingten biologischen Aktivität, die für diese Tendenz verantwortlich ist, wirkt sich der quantitative und qualitative Zustand der organischen Bodenschicht dadurch aus, daß dem Niederschlagswasser unterschiedliche Mengen Sauerstoff entzogen werden.

FR. HOFFMANN, Bitterfeld: Der Wert einer Fraktionierung für die Untersuchung der Dynamik des Bodenhumus.

Nach Vorbehandlung mit 2-proz. HCl wurde der Boden mit 1-proz. NaOH an der Zentrifuge erschöpfend extrahiert, der alkalische Extrakt anschließend durch Ansäuern auf 2% freie HCl in eine säurelösliche (Fulvosäuren) und eine säureunlösliche Fraktion (Huminsäuren) getrennt. Die Huminsäuren wurden durch Umfällen gereinigt und an ihnen Farbmessungen ausgeführt. An Hand der Ergebnisse von 19 Bodenprofilen unter vergleichbarem Klima wurde durch Korrelationsrechnung nachgewiesen, daß mit zunehmendem Tongehalt des Bodens der Huminsäure-Anteil des Humus und die Farbtiefe der Huminsäuren abnehmen, der Anteil der Fulvosäuren dagegen steigt.

K. NEHRING, Rostock: *Der Einfluß der organischen Düngung auf Humusgehalt und Humusform im Boden.*

Menge und Form der dem Boden zugeführten organischen Substanz sind von Einfluß auf Menge und Form des Humus im Boden; das Untersuchungsmaterial des Vortr. stammte aus 5 langjährigen Dauerversuchen. In den Bodenproben wurden bestimmt:  $C_1$ -Gehalt (organische Substanz);  $C_2$ -Gehalt (C-Gehalt in Huminstoffen); Zersetzungsgrad; N-Gehalt und C/N-Verhältnis; Methoxyl-Gehalt ( $-OCH_3$ ). Ferner wurde eine Fraktionierung der organischen Substanz des Bodens in die Gruppen nichtextrahierte Stoffe, Huminsäuren, Fulvosäuren und Humusbegleitstoffe vorgenommen. Hinsichtlich der Menge an organischer Substanz des Bodens, ausgedrückt durch den C-Gehalt, ergab sich folgende Reihe: ungedüngt < mineralische Düngung < organische Düngung < mineralische + organische Düngung. Die Erhöhung des Gehaltes an organischen Stoffen entspricht etwa der Zufuhr an acetylbromid-unlöslichen Stoffen. Der Gehalt an  $C_2$  ist dagegen bei Stallmistzufuhr gegenüber ungedüngt in wesentlich geringerem Umfange angestiegen. Bezüglich der Anreicherung an C-Verbindungen ließen sich die Düngerstoffe wie folgt anordnen: Stallmist > Thomasmehl = Superphosphatkompost > Gründüngung > mineralische Düngung. Der Anteil der einzelnen Fraktionen der organischen Substanz wird durch die organische Düngung beeinflußt. Bei der Humussubstanz stieg der Anteil an Stickstoff und Methoxyl-Gruppen unter dem Einfluß der organischen Düngung deutlich an.

K. MENGEL, Gießen: *Aufnahme und Aufnahmeverlauf von Mikronährstoffen und Magnesium bei Hafer.*

Die höchsten Mineralstoffgehalte liegen im Jugendstadium der Pflanze zur Zeit der Bestockung vor, falls man die Mineralstoffkonzentrationen auf die Trockensubstanz bezieht. Die niedrigste Konzentration wird mit Beginn des Rispienschiebens erreicht.

Der Entzug wird weitgehend durch die Produktion organischer Substanz im Verlaufe der Vegetation bestimmt. Mn und Mo zeigen eine bevorzugte Aufnahme zur Zeit der vegetativen Phase. Mit Beginn der generativen Entwicklung sind von den beiden Elementen schon ca. 80 % des Gesamtentzuges aufgenommen. Mg zeigt über die gesamte Vegetationsperiode einen ziemlich gleichmäßigen Verlauf. Dagegen werden die Elemente B, Cu und evtl. auch Zn in der generativen Phase verstärkt aufgenommen, was auf einen Spitzenbedarf zur Zeit der Kornausbildung deutet. Die Intensität der Aufnahme in den einzelnen Wachstumsstadien dürfte mit dem jeweiligen physiologischen Bedarf im Zusammenhang stehen. Der Aufnahmeverlauf von Mn entspricht dem des K, während Cu und B in ihrem Aufnahmeverlauf dem P ähneln.

H. J. FIEDLER, Tharandt: *Magnesium-Düngung zu Bernburger einjährigem Weidelgras.*

Durch eine Magnesium-Düngung zu Bernburger einjährigem Weidelgras konnten sowohl bei Quarzsand als auch bei Sandboden (Ausgangswert 1 mg Mg/100 g Boden) beachtliche Ertragssteigerungen (bis 290 %) erzielt werden. Für Sandboden zeigten Düngungsvarianten mit < 2,5 mg Mg/100 g Boden entsprechend 6,2 % des T-Wertes (Sorptionkapazität) starke Mangelsymptome, verbunden mit geringen Erträgen. Bei den Varianten mit 2,6–5,0 mg Mg stellten sich beim 2. und 3. Schnitt Mangelsymptome ein. Bei den Varianten mit > 5 mg Mg/100 g Boden ergab sich kein Mg-Mangel. Die Mg-Mangelsymptome entsprachen den für Hafer beschriebenen Erscheinungen. Starker Mg-Mangel trat bei ~4 mval Mg/100 g Blatt-Trockensubstanz, leichter Mg-Mangel bei ~8–9 mval Mg und kein Mangel bei 20 mval Mg auf. Die Mg-Aufnahme erstreckte sich über die gesamte Wachstumszeit und verlief etwa proportional der Trockenmassebildung. In den Fällen, in denen Mg den Ertrag steigerte, wurde die P-Aufnahme durch Mg erhöht und der Prozentgehalt an P gesenkt. Die Phosphorsäure-Ausnutzung konnte durch eine Mg-Düngung daher wesentlich erhöht werden. Zwischen Kalium und Magnesium bestanden deutlich ausgeprägte antagonistische Beziehungen. Auf dem Sandboden erwiesen sich die Kaliumsalze Mg-Kainit und Mg-Sylvinit-Kainit als besonders wirksam. Das im Hüttenkalk enthaltene Mg wurde von den Pflanzen gut aufgenommen. Die Überlegenheit des Mg-Phosphates über das Superphosphat trat sehr deutlich hervor. Für die Stickstoffmagnesia-Dünger  $10 \times 8$  und  $15 \times 4$  gingen Erträge und durch Düngung erzielter Mg-Gehalt des Bodens parallel. Die Versuche weisen darauf hin, daß die Wirkung der Mg-Düngemittel nicht

nur von ihrem Mg-Gehalt, sondern auch stark vom Sorptionskomplex des Bodens abhängt.

H. HÖHNE, Tharandt: *Vergleichende Untersuchungen über Mineralstoffgehalt, Stickstoff-Aufnahme und Trockensubstanzproduktion von Waldbodenpflanzen.*

Auf einem einheitlichen Teilgebiet des Tharandter Waldes mit Freiburger grauem Gneis als Grundgestein wurden 65 Arten der Waldbodenflora auf ihren Gehalt an Mineralstoffen und Stickstoff untersucht sowie die von der Bodenvegetation jährlich pro Hektar Waldfläche erzeugte organische Substanz und die Mengen darin enthaltener Nährstoffe ermittelt.

Im Ca- und Si-Gehalt unterscheiden sich besonders Gräser und krautige Pflanzen stark; Gräser enthalten durchschnittlich 0,42 % Ca und 1,68 % Si, Kräuter dagegen 1,15 % Ca und nur 0,26 % Si (auf Trockensubstanz bezogen). Im Gegensatz dazu ist der K- und N-Gehalt der Waldbodenpflanzen viel gleichmäßiger. Bei Gräsern, Kräutern und Farnen beträgt der K-Gehalt 2,67 bis 3,23 %, der N-Gehalt 2,06–3,21 % der Trockensubstanz. Der Mg-Gehalt aller Arten schwankt zwischen 0,16 und 0,37 %, der P-Gehalt von 0,19 bis 0,29 %. Na kommt in sämtlichen Waldbodenpflanzen nur in geringen Mengen von rd. 0,03 % vor. Einzelne Arten zeichnen sich durch artspezifisch hohen Mn-Gehalt aus.

Im groben Durchschnitt werden von Bodenpflanzen jährlich aufgenommen und beim Absterben im Herbst mit der Streu geliefert: 4–21 kg Ca, 2–6 kg Mg, 40–100 kg K, 0,3–1,3 kg Na, 0,7–1,8 kg Mn, 3–6 kg P, 5–70 kg Si, 30–70 kg N pro Hektar.

An Trockensubstanz fallen jährlich durch die Bodenvegetation 2,5–3,5 t auf dem Hektar Waldfläche an, je nachdem, ob es sich um Reinbestände oder um artengemischte Bodenflora handelt.

G. SCHILLING, Jena: *Strontium in der Pflanze.*

In Quarzsand-Gefäßversuchen mit Erbsen wurde zunächst die Strontium-Aufnahme untersucht. Es ergab sich, daß diese Pflanze zwischen Calcium und Strontium nicht zu unterscheiden vermag. Wurde die Hälfte der Ca-Gabe durch die äquivalente Sr-Menge ersetzt, so wurde statt des fehlenden Calciums Strontium aufgenommen, die Summe von beiden (in mval ausgedrückt) blieb konstant. Auch die Steigerung der Kalidüngung wirkte sich auf den Gehalt an beiden Elementen gleichartig aus, d. h., hohe Kaligaben verringerten den Gehalt an Calcium in gleicher Weise wie den an Strontium. In Bezug auf die Verteilung in der Pflanze wurden jedoch geringfügige Unterschiede festgestellt. Strontium reichte sich in den älteren Organen etwas stärker an als Calcium. Dies konnte auf eine festere Sorption des Strontiums an den Kationenträgern in der Pflanzensubstanz zurückgeführt werden. Vielleicht kann man sich den Sachverhalt so vorstellen, als müßten beide Kationen in der Pflanze eine Art Adsorbersäule durchlaufen, von der Strontium ein klein wenig fester gehalten wird als Calcium.

Trotz dieser weitgehenden Ähnlichkeit im Verhalten kann Strontium Calcium im Stoffwechsel nicht voll ersetzen. Ein Beispiel hierfür ist die Oxalat-Rekretion, die nur bei hohem Calcium- aber nicht bei hohem Strontium-Gehalt merkliche Ausmaße erreichte. Der Aufnahmemechanismus der Pflanze ist also weniger spezifisch organisiert als manche anderen Stoffwechselprozesse.

S. TROBISCH, Jena: *Über den Molybdän-Gehalt unserer Ackerböden.*

Die Gehalte an leichtlöslichem Molybdän – zur Extraktion wurde eine  $(NH_4)_2C_2O_4/C_2O_4H_2$ -Pufferlösung nach Grigg benutzt – in Böden Thüringens, Sachsens, Brandenburgs und Mecklenburgs schwanken zwischen 0,06 und 1,40 ppm. Bei Gehalten von < 0,2 ppm traten in Thüringen Mangelsymptome an Blumenkohl und Luzerne verbunden mit erheblichen Ertragsausfällen auf. Die Pflanzen nahmen um so weniger Mo auf, je tiefer der  $pH$ -Wert des Bodens lag. Von 101 Böden enthielten 58 Böden weniger als 0,2 ppm oxalat-lösliches Mo. Die Gehalte richteten sich vor allem nach der geologischen Herkunft des Bodens. Es fällt auf, daß fast alle alluvialen und die diluvialen Böden sowie die gesamte Triasformation schlecht mit Mo versorgt sind, während in den Eruptiven und auch in den Schiefen genügend Mo in leichtlöslicher Form vorliegt. Die gut versorgten Böden sind meist Gebirgsverwitterungsböden. Sie bringen schon aus klimatischen Gründen und auch ihrer Flachgründigkeit wegen keine Höchstserträge. Zu den schlecht versorgten Böden dagegen gehören die Löss- und auch die Schwarzerden mit ihren hohen Produktionsleistungen und deshalb hohem Entzug. [VB 242]

Aus den Vorträgen:

**H. SCHOLZE**, Würzburg: *Über die quantitative IR-spektroskopische Wasser-Bestimmung in Silicaten.*

Die Extinktionskoeffizienten bzw. integralen Absorptionen lassen sich zur quantitativen Bestimmung des in einigen Silicat-Mineralien als  $H_2O$  oder  $-OH$  enthaltenen Wassers verwenden. Die Lage und Intensität der  $OH$ -Valenzschwingungsbande hängen stark vom Bindungszustand, insbesondere der Ausbildung von Wasserstoff-Brücken, ab. IR-spektroskopische Messungen des in Opalen (als  $H_2O$ ) enthaltenen Wassers (Größenordnung 5%) stimmen gut mit gravimetrischen Bestimmungen überein; dagegen ergaben sich Abweichungen beim Chaledon, in dem anscheinend eine andere Bindungsform vorliegt. Über die Bestimmung des in Gläsern enthaltenen Wassers vgl.<sup>1)</sup>

**ST. HAFNER** und **F. LAVES**, Zürich: *Die IR-Absorptionen der Mischkristallreihe  $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ .*

Lage und Halbwertsbreite der IR-Banden von Spinellen verschiedener Zusammensetzung zwischen 7 und 35  $\mu$  hängen stark vom Chemismus und vom Ordnungszustand, d. h. von der Kationen-Verteilung auf Tetraeder- und Oktaederlücken, ab. Synthetischer und erhitzter natürlicher Spinell erweisen sich übereinstimmend als ungeordnet (Hochtemperatur-Verteilung, Übergang zum Invers-Spinell), im Gegensatz zum nicht erhitzten natürlichen Spinell (fast reiner Normalspinell, entspr. tiefer Temperatur). Innerhalb der Mischkristallreihe  $MgAl_2O_4-Al_2O_3$  wird eine Verschiebung der IR-Bande bei 18,75  $\mu$  beobachtet, die Lage der Bande bei 14,7  $\mu$  bleibt unverändert. Oberhalb 75 %  $Al_2O_3$  spalten beide Banden auf.

**G. BRUNNER** und **H. WONDRA TSCHKE**, Zürich: *Zur IR-Absorption von Quarz und einigen Feldspäten im 3  $\mu$ -Gebiet.*

Es wurde über Versuche zur Deutung der Quarz-Absorptionsbanden im Gebiet von 3  $\mu$  berichtet. Bei Temperaturerhöhung beobachtet man ein reversibles „Verschmieren“ der vorher sehr scharfen Banden. Längeres Erhitzen auf 700 °C bewirkt eine irreversible Verstärkung der Banden bei 2,95 und 3,04  $\mu$  auf Kosten der Bande bei 2,88  $\mu$  (Halbwertszeit 20 bis 60 Stunden). Die Vermutung, daß es sich um Wasser- bzw. Hydroxyl-Banden in verschiedenen Bindungszuständen handelt, wird durch den reversiblen Austausch des  $H_2O$  gegen  $D_2O$  bei 700 °C bestätigt, der eine Verschiebung der 3  $\mu$ -Banden in das 4  $\mu$ -Gebiet bedingt. Die Diffusion – wie auch die Ionenwanderung im elektrischen Feld – erfolgt dabei nur parallel zur c-Achse des Quarzes ( $D \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ). Messungen der Absorption bei 3,04  $\mu$  an einer  $\perp$  c geschnittenen Einkristall-Platte zeigen, daß der Wassergehalt an verschiedenen Stellen des Kristalles sehr verschieden sein kann. Streng parallel mit dem Wasser-Gehalt geht die Verfarbbarkeit des Kristalles durch energiereiche Strahlung, die auch im IR-Spektrum teilweise „ausheizbare“ Veränderungen bewirkt.

**H. MÜLLER-HESE**, Aachen: *IR-spektroskopische Untersuchungen im System  $Al_2O_3-SiO_2$ .*

Am Beispiel des Mullit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) ließ sich zeigen, daß die IR-Absorption auf Fehlordnungerscheinungen empfindlicher reagiert als röntgenographische Methoden. IR-Spektren ermöglichen eine einfache Unterscheidung zwischen Sillimanit und Mullit. An Modellverbindungen mit  $Ga^{3+}$  (für  $Al^{3+}$ ) und  $Ge^{4+}$  (für  $Si^{4+}$ ) konnte der Einfluß schrittweiser Substitution auf die IR-Absorption studiert werden. Derartige Untersuchungen haben ferner die Existenz einer dem Andalusit isotypen Mischkristallreihe zwischen  $1,5 Al_2O_3 \cdot 0,5 Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$  bis  $0,5 Al_2O_3 \cdot 1,5 Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ergeben.

**H. G. F. WINKLER** und **H. v. PLATEN**, Marburg/L.: *Ultrametamorphe Bildung von granitischen und granodioritischen Schmelzen.*

Kalk-führende Illit-Quarz-Tone wurden unter 2000 atm  $H_2O$ -Druck der „Ultrametamorphose“ unterworfen, die bei 740 °C einsetzt. Bei normalem  $Na_2O$ -Gehalt (ca. 1,8 %) des Ausgangsgesteins entsteht zunächst eine granitaplitische Schmelze, die bei ca. 800 °C granitische Zusammensetzung angenommen hat. Wenn die Tone keinen Calcit enthalten, entstehen ebenfalls granitische Teilschmelzen. Die Menge der anatektischen Schmelzen beträgt je nach Ausgangsgestein zwischen 50 und 80 %.

<sup>1)</sup> H. Scholze, Glastechn. Ber. 32, 81, 137 [1959].

**H. E. SCHWIETE** und **U. LUDWIG**, Aachen: *Über die Neubildungen beim Abbinden von Trass mit kalk-haltigen Bindemitteln.*

Beim Umsetzen von Trass mit Kalk in wäßrigem Medium wird Kalk hauptsächlich an den glasigen Anteilen gebunden. Dabei entstehen neue Verbindungen, von denen ein Calcium-aluminat-hydrat ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ ) und ein Calcium-silicat-hydrat ( $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot aq$ ), z. T. elektronenmikroskopisch, identifiziert wurden. Die Reaktionsprodukte des Portland-Zementes und des Trass-Zementes mit Wasser entsprechen denen der Trass-Kalk-Umsetzung; nur entstehen bei den Zementen infolge des Gipsgehaltes die Verbindungen  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  (Ettringit) bzw.  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ . Die Eigenschaft der Trasse, Kalk zu binden, konnte auch an den Zementen bestätigt werden.

**A. NEUHAUS**, Bonn: *Über Keimbildung, Einkristall-Wachstum und Auffächerungswachstum von  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  in reinen und eiweiß-haltigen wäßrigen Lösungen.*

Der Vortr. berichtete über Messungen der Viskosität, des  $pH$  und der Absorptionsspektren wäßriger  $CuCl_2$ -Lösungen in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration (teilweise übersättigt) und Lösungsgenossen (Aminosäuren, Eiweiß). Die Unterkühlbarkeit gesättigter  $CuCl_2$ -Lösungen nimmt mit fallender Sättigungstemperatur und steigender Abkühlgeschwindigkeit sowie bei Zusatz bestimmter Lösungsgenossen zu: Aminosäuren wirken stark, die Zähigkeitserhöhenden Eiweiße dagegen weit weniger keimbildungs-hemmend.

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$  bildet i. allg. rhombische Nadeln mit dem Prisma  $\langle 110 \rangle$  und dem Endpinakoid  $\langle 001 \rangle$ . Messungen der Verschiebungsgeschwindigkeit (lin. WG.) als Funktion der relativen Übersättigung (ÜS) ergaben unterhalb einer Schwelle von 0,28 % rel. ÜS. kein Wachstum. Ab 0,28 % steigt die lin. WG. fast linear bis etwa  $9 \cdot 10^{-2} \text{ mm/h}$  bei (001) bzw.  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mm/h}$  bei (110) (bei 0,7 % rel. ÜS); von da an wird der Anstieg geringer. Bis 0,8 % rel. ÜS sind vor allem die (001)-Flächen spiegelnd glatt und eben; bei höherer Übersättigung wächst der Kristall nicht mehr einheitlich, sondern es setzen leicht fehlorientierte Nadel-Individuen, vor allem am Rande der (001)-Fläche, auf. Dieses „Auffächerungswachstum“ wird bereits durch geringe Zusätze verschiedener Eiweiß-Arten verstärkt und in spezifischer Weise hinsichtlich „Auffächerungswinkel“, Länge und Dicke der Abzweigungen modifiziert. Bei der Kristallisation in dünner Schicht ergeben sich charakteristische Aggregationsbilder, deren Einzelheiten (Vakuolen usw.) sich durch die genannten Mechanismen im Prinzip deuten lassen. Die Untersuchungen (gemeinsam mit H. Beckmann<sup>2)</sup>) sind für die Kenntnis der Lösungskristallisation, insbesondere aus eiweiß-haltigen Medien (z. B. Photo-Emulsionen), und für die kristallographische Aufklärung der bisher umstrittenen „diagnostischen Kristallisationen“ von Bedeutung.

**F. LIPPMANN**, Göttingen: *Versuch zur Aufklärung der Bildungsbedingungen von Calcit und Aragonit.*

Bei langsamer Fällung von  $CaCO_3$  aus stark verdünnter homogener Lösung (Zersetzung von  $KCNO$ ) entsteht Calcit sowohl bei 20 als auch bei 100 °C, wenn die Lösung neben  $Ca^{2+}$  keine anderen zweiwertigen Kationen enthält. Bei steigendem Zusatz von  $Mg^{2+}$  bildet sich neben Calcit, der unter Umständen  $Mg$  enthalten kann, Aragonit. Wird ein bestimmtes Molverhältnis  $Mg/Ca$  überschritten (bei 20 °C etwa 3,5), so kristallisiert unter den Versuchsbedingungen ausschließlich Aragonit.

**HANS-JÜRGEN MEYER**, Bonn: *Über Vaterit und seine Struktur.*

Die Kristallstruktur des Vaterits ( $\mu$ - $CaCO_3$ ) ist eine Variante des  $NiAs$ -Typs, in der die Ebenen der  $CO_3$ -Gruppen parallel zur c-Achse (entspr. opt. Achse) und wahrscheinlich einer a-Achse (hexagonale Aufstellung) liegen. Vaterit ist daher vermutlich nur pseudohexagonal. Strukturvorschlag: Wahrscheinliche Raumgruppe  $D_{2h}^{18}$ -Pbnm,  $a_0 = 4,13 \text{ Å}$ ,  $b_0 = a_0 \cdot \sqrt{3}$ ,  $c_0 = 8,48 \text{ Å}$ ,  $Z = 4$ ; Punktlagen: 4 Ca in (a), 4 C in (c) mit  $x = 0,157$ ,  $y = \frac{2}{3}$ , 4 O in (c)

mit  $x = 0,471$ ,  $y = \frac{2}{3}$ , 8 O in (d) mit  $x = 0$ ,  $y = \frac{2}{3}$ ,  $z = 0,118$ . Nach Struktur und Gitterkonstanten erweist sich Vaterit als Endglied der Reihe Bastnäsit ( $CeFeCO_3$ )-Parisit-Röntgenit-Synchisit ( $CeFeCO_3 \cdot CaCO_3$ ); die Gitter der drei letztgenannten Mineralien sind danach aus abwechselnden Lagen von Bastnäsit und Vaterit aufgebaut.

<sup>2)</sup> H. Beckmann, Dissertation, Bonn 1959.

Vaterit fällt aus wäßriger Lösung bei hoher Übersättigung und bildet stets Somatoidformen, deren morphologische Ausbildung (Tafeln, Nadeln, Spindeln, Sphärolithe usw.) von den Fällungsbedingungen, insbesondere den Lösungsgeossen, abhängt und in engem Zusammenhang mit Intensitätsschwankungen der Röntgeninterferenzen steht. Optisch scharf auslöschende Somatoidnadeln müssen nach röntgenographischer Untersuchung als Verwachsungen von subparallelen (c-Achsen streng parallel, a-Achsen etwas schwankend) und mimetisch verzwilligten Subindividuen aufgefaßt werden.

**B. BREHLER**, Marburg/L.: *Kristallstrukturen des Zinkchlorids.*

$\text{ZnCl}_2$  tritt in mindestens drei Modifikationen auf, deren Strukturen eine dichteste Kugelpackung der Chlor-Atome gemeinsam ist;  $\text{Zn}^{2+}$  sitzt in den Tetraederlücken.  $\alpha\text{-ZnCl}_2$  erhält man durch rasche Abkühlung der Schmelze oder aus heißen wäßrigen Lösungen in Form langprismatischer, optisch positiver Kristalle, Raumgruppe  $\text{Di}_{2d}^{12}\text{-I}$  42d, Zellendaten  $a_0 = 5,40 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 10,35 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ .  $\beta\text{-ZnCl}_2$  gehört zur Raumgruppe  $\text{C}_{2h}^{22}\text{-P}$  2<sub>1</sub>/n mit  $a_0 = 6,54 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 11,31 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 12,33 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Z = 12$  und bildet aus heißer, wäßriger Lösung pseudo-hexagonale, optisch positive Viellinge.  $\gamma\text{-ZnCl}_2$  kristallisiert aus kalter wäßriger Lösung in Gestalt steiler, tetragonaler Bipyramiden, Raumgruppe  $\text{D}_{4h}^{15}\text{-P}$  4<sub>2</sub>/nmc  $a_0 = 3,70 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 10,67 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ . Die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -

Modifikation gehören zu neuen Strukturtypen, die  $\gamma$ -Form ist dem roten  $\text{HgJ}_2$  isomorph (C 13-Typ). Eine Modifikation mit  $\text{CdCl}_2$ -Struktur wurde nicht gefunden.

**E. A. JUMPERTZ**, Bonn: *Die röntgenographische quantitative Gemenge-Analyse mit monochromatisierter Reflexion (Beispiel:  $\text{PbS-PbCO}_3\text{-SiO}_2$ ).*

Durch die Einführung eines fokussierenden Monochromators zwischen Probe und Zählrohr gewinnt die quantitative Gemenge-Analyse mit dem Zählrohr-Diffraktometer an Einfachheit, Reproduzierbarkeit und Anwendungsbreite. Der Hauptvorteil liegt in der Ausschaltung des „weißen“ und speziell des Fluoreszenz-Strahlungsuntergrundes, wodurch erstens die Verwendung der gleichen Strahlung ( $\text{Cu K}_\alpha$ ) bei allen Proben, zweitens der Nachweis geringer Anteile (teilweise um den Faktor 10 verbessert) und drittens die vollständige Erfassung stark verbreiteter Reflexe möglich wird. Die integrierte Reflexintensität erweist sich als weitgehend unabhängig von der Korngröße und – bei Bezug auf einen beigemengten „inneren Standard“ (hier 10 % Rutil) – als streng linear proportional zum Anteil der Substanz in der Probe. Zur Gewinnung der Eichkurven braucht man daher nur einmal die reinen Komponenten nach diesem Verfahren zu vermessen. Die Übertragung von Eichkurven von einem Gerät auf ein anderes ist möglich, wenn man die Intensität einer gut bekannten Interferenz (z. B. (220) von NaCl) als Bezugsnormale verwendet. [VB 243]

## Internationale Föderation textil-chemischer und koloristischer Vereine

London, 16. bis 18. September 1959

Aus den Vorträgen:

**J. T. MARSH**, Hale, Cheshire (England): *Knitterfeste Textilien.*

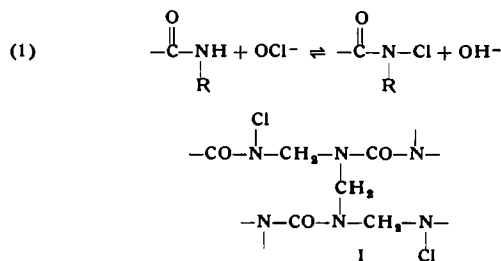
Cellulose besteht aus Glucose-Kettenmolekülen unterschiedlichen Polymerisationsgrades, die teils kristallin, teils amorph vorliegen. Daneben existieren intermediäre Zonen, die ein Übergangsgebiet zwischen Orientierung und Desorientierung darstellen. Da eine Polymerenkette durch mehr als einen kristallinen Bereich (Mizelle) und mehr als einen amorphen Bereich verläuft, stellt man sich die Faserstruktur als ein mizellares Netzwerk vor, in dem die quervernetzenden Wasserstoff-Brücken hauptsächlich in den kristallinen Mizellen angeordnet sind. Auch das amorphe Gebiet besitzt Quervernetzungsstellen, und zwar an den Kreuzungsstellen der wahllos angeordneten Kettenmoleküle. Diese lose Vernetzung mit gelegentlichen Knüpfstellen ist für die elastischen Eigenschaften der Faser von Bedeutung. Durch chemische Modifizierung, Einbau neuer und chemisch resistenter Knüpfstellen kann die Cellulose wesentlich verändert und in ihrem textilen Verhalten verbessert werden. Derartige Vernetzungsreaktionen spielen sich vorwiegend in der Randzone des amorphen Bereiches ab, wo sich bereits ein allmählicher Übergang in die kristalline Ordnung zeigt. Die Knitterfest-Ausrüstung durch chemische Modifizierung muß auf derartige Reaktionen zurückgeführt werden. Für die Technologie der Ausrüstung verschiedener Cellulose-Arten ist die relative Zugänglichkeit und Reaktionsfähigkeit von Bedeutung. Durch Mercerisierung nimmt die Zugänglichkeit der Hydroxyl-Gruppen zu und liegt zwischen nativer und regenerierter Cellulose, etwa entsprechend einem Verhältnis 1:1,6:2,0; der amorphe Anteil wird also vergrößert.

Native Cellulose enthält ungefähr 30 %, regenerierte Cellulose etwa 60 % amorphes Material. Trotzdem ist Baumwolle bei vielen Reaktionen empfindlicher als Rayon; z. B. kann Baumwolle durch Behandlung mit sauren Formaldehyd-Lösungen nicht in die entsprechende Methoxy-Verbindung überführt werden. Als Vernetzungsmittel kommen vor allem thermohärtbare Harze in Frage, wie Phenol-Formaldehyd, Harnstoff-Formaldehyd oder Melamin-Formaldehyd, reaktive Harze, bifunktionelle Derivate von Imidazolidonen und Triazonen, sowie Quervernetzungsmittel, wie Butandiol-diurethan, Epoxy-Verbindungen und Glykole. Die Stabilisierung beruht sowohl auf der direkten als auch auf der indirekten Vernetzung durch Einlagerung von Polymeren. Außerdem hängt sie von dem durch die Reaktion und die Erhitzung veränderten Wasserstoffbrücken-Gefüge ab, indem zu den „normalen“ noch thermisch gebildete Wasserstoffbrücken hinzukommen. Somit entsteht ein Netz innerhalb eines Netzwerkes, was die elastische Erholung erhöht, jedoch auch die Steifheit steigert.

**W. SCHEFER**, St. Gallen (Schweiz): *Die Chlor-Aufnahme von kunstharz-behandelten Textilien.*

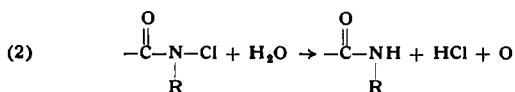
Durch Verwendung von Kunstharzen in der Textilveredlung häufen sich Schadenfälle durch Chlor, welches von Kondensationsharzen vom Typus Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formalde-

hyd und ähnlichen stickstoff-haltigen Appreturmitteln beim Waschen mit Hypochlorit-Lösungen zurückgehalten wird und beim Bügeln zu Festigkeitseinbußen und Vergilbungen führt. Das Chlor wird von primären und sekundären Amino-Gruppen gemäß Gl. (1) gebunden, wobei Verbindungen vom Chloramid-Typ, im Fall von Harnstoff-Formaldehyd beispielsweise der Struktur I, entstehen:



Tert. Stickstoff bindet kein Chlor, doch können durch wiederholtes Waschen sowie durch Einwirkung von Säuren infolge Partialhydrolyse neue NH-Gruppen gebildet werden, welche Chlor zurückhalten.

Die Faser wird durch das zurückgehaltene Chlor erst beim Erhitzen, Mangeln oder Dämpfen, geschädigt. Der Festigkeitsverlust ist im allgemeinen bei Baumwolle größer als bei regenerierter Cellulose. Als Schädigungsursache wird die Hydrolyse der NCl-Bindung nach Gl. (2) angesehen, wobei Salzsäure und atomarer Sauerstoff entstehen. Freie Salzsäure entsteht nicht, da sie durch



die NH-Gruppen des Harzes gebunden wird. Das Harz selbst kann sowohl hydrolytisch als auch oxydativ abgebaut werden, während für den Abbau der Cellulose hauptsächlich hydrolytische Effekte verantwortlich sind.

**P. ROCHAS** und **M. COURMONT**, Lyon: *Untersuchungen über den Mechanismus der Wirkung von „Carriern“ beim Färben von Polyester-Fasern mit Dispersionsfarbstoffen.*

Das Färben von Polyester-Fasern mit Dispersionsfarbstoffen wird durch Verwendung von „Carriern“, aromatischen Substanzen, erleichtert. Entsprechend ihrer Löslichkeit in Wasser (unlöslich, schwer löslich oder gut löslich) und ihrem Schmelzpunkt (höher oder tiefer als die Temperatur der Farbflotte) lassen sich diese Carrier in sechs Gruppen einteilen. Von den unlöslichen Verbindungen sind unter Färbebedingungen flüssig Diphenyl, Dibenzyl, Benzophenon und Naphthalin, während Anthracen fest ist. Zu den wenig löslichen Verbindungen, die bei 90 °C flüssig sind, gehören die Ester der Salicyl-, Phthal- und Benzoesäure, Chlorbenzol, o-

Dichlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, Anisol, Acetophenon und o-Phenyl-phenol. Zu den löslichen Verbindungen zählen Anilin, Benzylalkohol und o-Kresol. Jeder dieser Gruppen entspricht eine charakteristische Aufnahmekurve, und zwar ist die Aufnahme um so größer, je geringer die Löslichkeit in Wasser ist. So werden die unlöslichen flüssigen Verbindungen ohne Sättigung in beliebiger Menge aufgenommen, während die etwas löslichen Verbindungen einen scharfen Sättigungspunkt erreichen, von wo ab ihre Aufnahme von der Konzentration unabhängig ist. Bei jedem Carrier kann zwischen einer Aufnahme im Innern der Faser und einer Ablagerung auf der Oberfläche unterschieden werden. Die Steigerung der Farbausbeute wird nur durch den im Innern der Faser vorliegenden Carrier beeinflusst. Dieser bewirkt eine Modifikation der amorphen Regionen, wodurch das Eindringen der Farbstoff-Moleküle erleichtert wird; die Quellung der Faser in Wasser wird nicht erhöht. Der an der Oberfläche der Faser lose gebundene Carrier bewirkt keine Steigerung der Farbausbeute; er kann sogar, wenn er ein gutes Lösungsmittel für den Dispersionsfarbstoff ist, die Farbstoff-Aufnahme vermindern. Die einzelnen Carrier-Typen erzeugen eine ähnliche Zunahme der Farbausbeute, wenn sie in ähnlichen Mengen in der Faser vorliegen. Die Effekte hängen von den verschiedenen Farbstoffen, insbes. ihrer Löslichkeit und chemischen Struktur, ab.

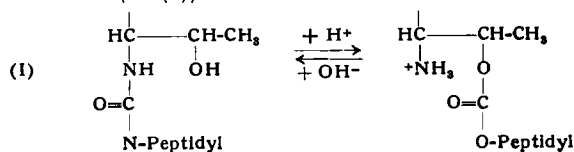
*J. WEGMANN, Basel: Bedeutung der Struktur für den Farbumschlag von Küpenfarbstoffen beim Seifen.*

Ein „Seifen“ mit kochender Seifen- oder Waschmittel-Lösung dient zur Stabilisierung von Küpenfärbungen. Die damit verbundenen Farbänderungen haben großes praktisches und theoretisches Interesse. Die Theorie, daß eine unvollständige Oxydation oder ein Übergang der Farbstoff-Aggregate vom amorphen in den kristallinen Zustand vorliege, kann nicht alle beobachteten Effekte erklären. Man muß daher annehmen, daß der Farbumschlag beim Seifen auf einer Änderung der Ladungs- und damit Elektronenverteilung innerhalb des Farbstoff-Moleküls beruht. Die bei der oxydativen Entwicklung des Küpenfarbstoffes zunächst sich bildende metastabile Form wird durch Adsorption an das Substrat stabilisiert, wobei eine bestimmte Aktivierungsenergie nötig ist, um die unter diesen Bedingungen stabile Form des Farbstoffes zu erhalten. Wenn die Stabilitätsdifferenz groß genug ist, können die einzelnen Modifikationen in kolloidaler Lösung oder sogar in kristalliner Form erhalten werden. Wie am Beispiel des 1.4-Dibenzamido-anthrachinons gezeigt wurde, beruhen die Unterschiede auf der von der Bildung von Wasserstoff-Brücken ab-

hängigen Planarität des Farbstoff-Moleküls. Je nach den Resonanzmöglichkeiten sind somit verschiedene desmotrope Formen möglich, die ein verschiedenes Absorptionsspektrum besitzen.

H. ZAHN, Aachen: Untersuchungen über das Carbonisieren der Wolle

Beim Carbonisieren der Wolle nimmt der „*van Slyke-Stickstoff*“ zu, d. h. es werden neue Amino-Endgruppen gebildet. Wie durch die Dinitrophenyl-Methode ermittelt werden konnte, entstehen die neuen Amino-Gruppen fast ausschließlich an der Serin- und Threonin-Peptidbindung. Während durch einfaches Spülen eine kleine, aber deutliche Abnahme dieser Aminosäuren in der Endgruppenbilanz eintritt, ruft Neutralisation eine starke Abnahme des durch das Carbonisieren vermehrten Serin- und Threonin-Endgruppengehaltes hervor, so daß ein großer Teil der Endgruppenzunahme durch Neutralisation rückgängig gemacht werden kann. Die reversible Freilegung von Serin- und Threonin-Aminogruppen aus dem Polypeptid-Kettenverband der Wolle durch starke Säure bei Ausschuß von Wasser wird durch eine reversible N.O-Peptidyl-Verschiebung erklärt, wie sie zuerst *Edman* und *Josefsson* für reversible Enzym-Inaktivierungen formuliert haben (Gl. (1)).



Diese Reversibilität bleibt beim Lagern unter Ausschluß von Feuchtigkeit weitgehend erhalten. Wasser führt leicht zu einer hydrolytischen Spaltung der gebildeten Esterbindungen und damit zu einem irreversiblen Hauptketten-Abbau. Außerdem wird durch die Gegenwart der freien Säure bei feuchter Lagerung auch die Spaltung anderer Peptid-Bindungen gefördert; so beobachtet man eine irreversible Hydrolyse der Peptid-Bindungen mit Asparagin- und Glutaminsäure, Glycerin, Alanin und Valin. Damit stimmt überein, daß die (u. a. als Maß für den hydrolytischen Abbau von Faserproteinen benutzte) Alkali-Löslichkeit nicht zunimmt, wenn die Wolle bald nach der Carbonisierung geprüft und um den Schwefelsäure-Gehalt korrigiert wird. Wenn dagegen carbonisierte und nicht neutralisierte Wolle feucht gelagert wird, steigt die Alkali-Löslichkeit, während sie bei trockener Lagerung nicht wesentlich verändert wird. [VB 248]

## Internationale Gesellschaft für Fettwissenschaft

**1. bis 3. September 1959 in Graz**

Auf dem IV. Kongreß der Internationalen Gesellschaft für Fettwissenschaft wurden in 68 Vorträgen die Analyse, präparative Methoden sowie biochemische und technologische Fragen der Fettchemie behandelt.

## Analyse

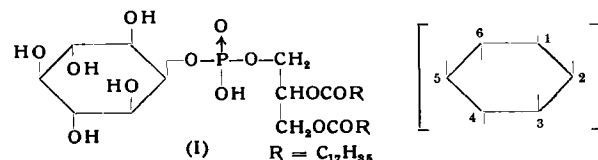
*P. Smits*, Vlaardingen, berichtete über eine Mikrobestimmung der Jodzahl von gaschromatographisch abgetrennten Fettsäurefraktionen. Zu einem Reaktionsvolumen von 0,1 ml wird eine Lösung von Jod und Hg(II)-acetat gegeben und nach festgelegter Reaktionszeit mit einer Lösung von KJ in Methanol auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Der Jodverbrauch wird spektrometrisch durch Messung der Extinktion bei 357 m $\mu$  ermittelt. Serienversuche mit verschiedenen Substanzen ergaben bei Einwaagen von 50–120  $\mu$ g Streuungen von 1 %. Ein Apparat zur coulometrischen Mikrohydrierung von *B. Foresti*, Catania, gestattet es, bei Einwaagen unter 10 mg den Sättigungsgrad organischer Verbindungen auf  $\pm 1,8$  % genau zu bestimmen. Einen Beitrag zur Anwendung der Differential-Thermoanalyse in der Fettchemie brachte *H. Lavery*, Cheshire. Er hat die Kurven zweier Glyceridgemische aufgenommen und mit den Schmelzkurven von Kakaobutter verglichen. Es wurde gezeigt, daß übereinstimmend mit neueren Arbeiten über Kakaobutter das symmetrische 2-Oleo-1.3-palmito-stearin das Hauptglycerid darstellt. Mit Hilfe von differential-thermoanalytischen Kurven lassen sich Phasendiagramme ableiten, wie sich auch durch Aufstellung von Vergleichskurven die Zusammensetzung binärer Glyceridgemische quantitativ bestimmen läßt.

Über Nachweis und Identifizierung von Antioxydantien in Speisefetten berichtete A. Seher, Münster (Westf.). Synthetische Antioxydantien werden steigend zur Verbesserung der Lagerfähigkeit von Speisefetten benutzt. Da ihre Zulassung in den Ländern unterschiedlich gehandhabt wird, sind der Nachweis und die Identifizierung von Antioxydantien in Speisefetten von großer Bedeutung.

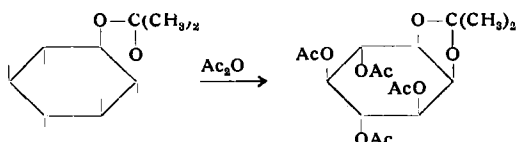
tifizierung der synthetischen Produkte eine wichtige Aufgabe bei der Nahrungsmittelkontrolle. Durch Chromatographie an dünnen Kieselgelschichten (Dünnschicht-Chromatographie) gelang in zweidimensionaler Arbeitsweise die Trennung und Identifizierung aller gebräuchlichen Antioxydantien. Begleitstoffe der Fette konnten dabei gesondert erkannt werden, ohne die Analyse zu stören. Die untere Erfassungsgrenze liegt je nach Konstitution bei 1 bis 4 $\gamma$ . Das inzwischen für Routineuntersuchungen ausgearbeitete Verfahren erwies sich als zehnmal empfindlicher als die bisher gebräuchlichen. Ferner ist die Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung des Unverseifbaren der Fette geeignet und erlaubt die Trennung der verschiedenen Tocopherole.

## Präparative Methoden

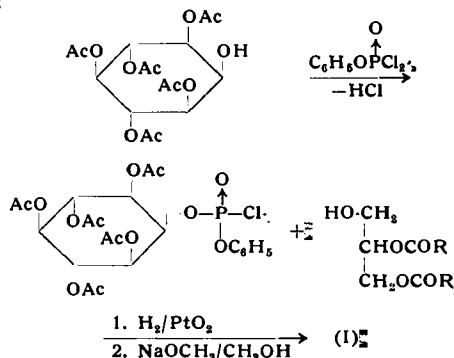
Einen Beitrag zur präparativen Fettechemie gaben *M. Naudel* und *E. Ucciani*, Marseille, die Methyl-oleat mit Bromsuccinimid in Allyl-Stellung bromierten und hierbei eine trans-Isomerisierung beobachteten. *Th. Malkin*, Bristol, gelang die Synthese eines definierten Inosit-phospho-lipids:



Die Schwierigkeit bei synthetischen Arbeiten mit Inosit liegt in der Maskierung der Hydroxyl-Gruppen. Durch Ketalisierung mit Aceton wird zunächst das 1.2-Isopropyliden-inosit hergestellt, das mit Essigsäureanhydrid zum 1.2-Isopropyliden-3.4.5.6-tetraacetyl-inosit umgesetzt wird:



Die säurekatalysierte Abspaltung des Aceton-Restes liefert 3.4.5.6-Tetraacetyl-inositol, der partiell zum 2.3.4.5.6-Pentaacetyl-Derivat acetyliert wird. Die selektive Acylierung des Tetraacetats wird durch die relativ große Reaktionsfähigkeit der axialen OH-Gruppe in 2-Stellung gegenüber dem äquatorialen 1-Hydroxyl ermöglicht. Der weitere Verlauf der Synthese sei wie folgt wiedergegeben:



## Biochemie

Einen breiten Raum nahmen die Beiträge zur Biochemie der Fette ein. R. Marcuse, Göteborg, untersuchte die Wirkung von Aminosäuren bei der Fettoxydation, wobei ein Synergismus mit Tocopherol nachgewiesen werden konnte. Der Oxydationsverlauf wurde durch Bestimmung des Sauerstoff-Verbrauchs mittels Warburg-Apparat verfolgt. Mit fallender Konzentration nimmt die anti-oxydative Wirkung ungefähr linear mit dem Logarithmus der Konzentration ab. Die untersuchten Aminosäuren zeigten unterschiedliche Effekte, und zwar erwies sich Histidin als am wirksamsten.

E. Schauenstein und G. Schatz, Graz, berichteten über die biologische Bedeutung der Reaktion mehrfach ungesättigter Fettsäuren in Wasser. Dispergiert man solche Fettsäuren oder deren Ester ohne Zusatz weiterer Stoffe in reinem Wasser, so erhält man aus der wässrigen Phase bereits nach einstündiger Reaktion wasserlösliche Produkte (bis zu 1 %), in denen konjugierte Doppelbindungen und OH-Gruppen nachweisbar sind. Der hydroxylierte Anteil läßt sich chromatographisch abtrennen. Da die Reaktion unter Sauerstoff-Ausschluß nicht abläuft, müssen oxydative Vorgänge eine Rolle spielen. Bemerkenswert an der Reaktion ist, daß sie außerordentlich leicht und unter absolut physiologischen Be-

dingungen abläuft. Biologische Versuche zeigen, daß die wasserlöslichen Reaktionsprodukte die Atmung und den aeroben Glykogen-Abbau der Rattenleber um 60 bzw. 30 % hemmen. Diese Befunde könnte man durch die Annahme einer Glykolyse-Hemmung plausibel machen. Tatsächlich konnte auch bei Hefezellen eine Hemmung der anaeroben Glykolyse nachgewiesen werden, die bis zu 100 % betragen kann. Dieser Effekt setzt bei Konzentrationen von 0,007 % ein und ist bei 0,05 % bereits vollständig. Die Dosis entspricht einer molaren Konzentration von ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, liegt also in einem Konzentrationsbereich, in dem von einer spezifischen Wirkung gesprochen werden kann. Die weitere Zerlegung des chromatographisch abgetrennten hydroxylierten Anteils ergab eine Zusammensetzung aus drei Komponenten, und zwar aus einer carboxyl-haltigen und zwei nicht sauren Fraktionen. Die saure Fraktion konnte als Estersäure identifiziert werden. Sie bewirkt die Wasserlöslichkeit und Glykolyse-Hemmung bei Hefezellen. Die beiden anderen Komponenten oxydieren KJ und  $\text{Fe}^{2+}$  und sind allein kaum wasserlöslich. Sie besitzen ebenfalls glykolysehemmende Wirkung, besonders bei Ascites-Tumorzellen der Maus. [VB 241]

## Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik e. V.

Bamberg, am 22. September 1959

WOLFGANG SCHNEIDER, Braunschweig: Pharmazeutische Chemie im späten Mittelalter.

Die Frage, ob chemische Arzneistoffe praktische Bedeutung erlangt haben oder nicht, läßt sich durch eine Analyse des Arzneischatzes, beruhend auf der Auswertung von Pharmakopöen, Arzneitaxen, Listen und Inventuren, beantworten. Für das späte Mittelalter stehen als Quellen einige handschriftliche Taxen, Listen und Inventuren zur Verfügung, außerdem können die Pharmakopöen des 16. Jahrhunderts, besonders die erste des Valerius Cordus (1546), bei entsprechender Interpretation hinzugezogen werden.

Die in diesen Quellen genannten Chemikalien sind entweder Handelsprodukte, wie Mineralien, Hüttenerzeugnisse u. dgl., oder Präparate aus den Apothekenlaboratorien. Dagegen ist die Wirkung mittelalterlicher Autoren auf die Gestaltung des chemischen Arzneischatzes bis zum Beginn der Neuzeit offenbar gering geblieben; neuartige Vorschläge haben nur selten praktische Bedeutung erlangt.

Pharmazeutische Chemie im späten Mittelalter, soweit sie die breitere Praxis betrifft, beruht demnach weitgehend auf antiker Tradition. Die wichtigsten technischen Neuerungen sind durch die Alchemie ermöglicht worden (Destillation, Sublimation). Daneben ist ein gewisser, hauptsächlich auf den Arbeitsmethoden der Alchemie basierender Kenntniszuwachs erst im Laufe des 16. Jahrhunderts und später zum Tragen gekommen. [VB 247]

## Rundschau

Eine Apparatur zur Messung sehr kurzlebiger Absorptions- und Fluoreszenzänderungen bei Blitzlichtreaktionen wurde von H. T. Witt und Mitarb. konstruiert. Als Lichtquelle wird eine mit einem Akkumulator stromkonstant versorgte Wolframlampe verwendet; das Meßlicht wird über Präzisionsinterferenzfilter mit einer Bandbreite von 10 m $\mu$  durch die Küvette auf einen Sekundärelektronenvervielfacher geleitet, der über einen Differentialverstärker mit einem Oszillographen verbunden ist. Die Apparatur gestattet die gleichzeitige Messung bei zwei verschiedenen Wellenlängen oder aber auch die Untersuchung der Änderung der Fluoreszenz bei einer bestimmten Wellenlänge. Die Photoreaktion wird durch Belichtung mit Blitzen von  $10^{-5}$  sec. aufwärts eingeleitet, die Blitze können einmalig oder periodisch (0,1–300 Hz) gezündet werden. Bei einer Anstiegszeit von  $3 \cdot 10^{-5}$  sec sind noch Absorptionsänderungen von 0,1 % meßbar. (Z. physik. Chem. N. F. 20, 193 [1959]). – Wo. (Rd 864)

„Metall-fluorochrom“-Indikatoren sind eine neue Klasse fluoreszenzfähiger Metallochrom-Indikatoren, die D. H. Wilkins entwickelte. Sie entstehen durch Umsetzung eines visuellen pH-Indikators mit einem chelatbildenden Reagenz. Die intensive Färbung vieler Metall-Komplexe mit den Chelat-Gruppen der Metallochrom-Indikatoren machte ihre Anwendung bisher oft unmöglich. Ein typisches Beispiel für die neue Klasse ist Calcein-Blau, ein Kondensationsprodukt von 4-Methyl-umbelliferon-imino-diessigsäure mit Formaldehyd. Zwei verschiedene Arten von Reaktionen werden beobachtet. Im „normalen“ Komplex wird die Fluoreszenz des freien Indikators durch Bildung des Metall-Indikator-Kom-

plexes unterdrückt, während im zweiten Falle ein Metall-Indikator-Komplex entsteht, der bei hohem pH fluoresziert, wo der freie Indikator diese Erscheinung nicht zeigt („Indikator-Umkehr-Komplex“). Die chelatometrische Bestimmung größerer Mengen von Cu, Ni, Co(II), Co(III) oder Cr, die stark gefärbte Komplexe ergeben, ist mit Metall-fluorochrom-Indikatoren ohne Schwierigkeit möglich. Da die Titration im Dunkeln bei UV-Licht ausgeführt wird, stören die Färbungen von Äthylen-diamino-tetraessigsäure- oder Polyamin-Komplexen nicht. (Analytic. Chem. 31, No. 8, 39 A [1959]). – Se. (Rd 853)

Eine kolorimetrische Antimon-Bestimmung beschreiben H. Fukumachi und Mitarb. Setzt man  $\text{Sb}^{5+}$ -Ionen bei Raumtemperatur mit einer Mischung von  $\text{H}_2\text{TiF}_6$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  um, so entsteht die stabilere  $\text{HSbF}_6$  und eine äquivalente Menge  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen, die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  die bekannte Farbreaktion geben, wird in Freiheit gesetzt. Von 0,1 bis 1 mg Sb/ml besteht eine lineare Beziehung zwischen der Sb-Konzentration und der Extinktion bei 450 m $\mu$ . Das Reagens erhält man durch Auflösen von 2,08 g  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ , 1,68 g NaF und 1,1 ml 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 100 ml 2,5 n HCl. Als Gefäßmaterial (auch für die Küvette des Spektrometers) ist Kunststoff zu verwenden. (Japan Analyst 6, 353 [1959]). – Hg. (Rd 843)

Die Addition von Te-Verbindungen an C=C-Doppelbindungen untersuchten M. de Moura Campos und N. Petragnani.  $\text{TeCl}_4$  reagiert mit Cyclohexen heftig unter Bildung der kristallisierten Verbindung 2-Chlor-cyclohexyl-tellur-trichlorid (Fp 111–114 °C). In  $\text{CCl}_4$  verläuft die Reaktion weniger stürmisch und mit höherer