

Über die Biosynthese der Anthrachinone berichtete *H. Friedrich*, Gatersleben, und erläuterte die Versuche von *Gatenbeck* 1958 an *Penicillium islandicum* Sopp. mit $\text{CH}_3\text{-}^{14}\text{COONa}$. Das von den Pilzkulturen aufgebaute radioaktive Emodin deutete auf eine fortlaufende „Kopf-Schwanz“-Kondensation des Essigsäure-Bausteins hin. *J. H. Birkinshaw*, London, nannte weitere Beispiele, welche mit dieser Acetat-Hypothese übereinstimmen. Weiterhin gab er eine Übersicht über die Chinone, welche als Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen gebildet werden.

Die Pharmakologie der Anthrachinone wurde von *L. Schmidt*, Freiburg, *Walter Schmid*, Marburg/L., und *H. Ippen*, Düsseldorf, umrissen. Für die Dickdarmwirkung sind nur die Aglykone in der reduzierten Form verantwortlich. Sie entstehen im Dickdarm durch bakterielle und fermentative Spaltung von Anthronglykosiden und durch bakterielle Reduktion der Anthrachinone. Ein Teil der oral zugeführten Anthrachinone gelangt direkt in den Dickdarm, ein anderer Teil wird nach vorangegangener Resorption in den Dickdarm ausgeschieden. Sämtliche dickdarm-wirksamen Abführmittel wirken geringfügig auch auf den Dünnarm. Die Wirkung erfolgt durch direkten Kontakt mit dem Darm, durch geförderte Schleimproduktion, nicht jedoch reflektorisch. Eine LD 50 läßt sich mit Anthrachinonen nicht feststellen. Diejenige Dosis, die pro kg Ratte wirksam ist, ist auch für den normalen Menschen wirksam.

In der Diskussion wurde auf die neuesten Arbeiten über Rhabarber hingewiesen, bei denen *L. Hörhammer* und *H. Wagner*, München, ein Dirhein (Dianthron-Struktur) nachweisen konnten. Monorhein war mit Sicherheit nicht nachweisbar.

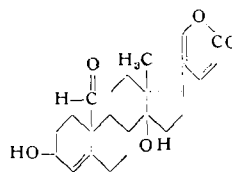
Einzelthemen

D. Gröger, Halle/S., berichtete über die Alkaloide der Steppenraute, *Pegamum harmala* L. (*Zygophyllaceae*), welche vier Harman-Alkaloide (Harmin, Harmalin und die entspr. phenolischen Basen Harmol und Harmalol) enthält. Die papierchromatographische Trennung und quantitative fluorometrische Bestimmung zeigte, daß die Wurzel und die Samen Hauptbildungsstätten der Harman-Alkaloide sind.

K. Schreiber und *G. Sembdner*, Mühlhausen, untersuchten die spezifische Wirkung einiger Solanaceen-Alkaloide auf den Kartoffelnematoden, *Heterodera rostochiensis*, welcher neben der Kartoffel auch andere Solanaceen-Vertreter befällt. Während durch sog. „Schlupfstoffe“ (γ -Lacton, Mol.-Gew. 300) das Schlüpfen der Larven und das Verlassen der Zysten durch diese gefördert wird, konnten Votr. kürzlich auch sog. „Antischlupfstoffe“ (organische Säure mit Wuchsstoffcharakter) nachweisen. Daraufhin wurden mehrere Solanaceen-Alkaloide in dieser Richtung geprüft. Nicotin 200–300 mg/l verhindert reversibel (auswaschbar) das Schlüpfen der Larven. Atropin und besonders Tropin (2,5 mg/l) wirken bereits in geringeren Konzentrationen, in höheren Konzentrationen (500 mg/l) sogar irreversibel. Die drei genannten Alkaloide wirken außerdem nematizid auf geschlüpfte Larven. Scopolamin ist unwirksam.

H. Lichti, A. von *Wartburg* und *J. Renz*, Basel, konnten aus Zwiebeln der afrikanischen *Urginea* (= *Scilla*) *altissima* (*Liliaceae*) zwei neue herzaktive Glykoside isolieren und eines davon, das Altosid, kristallin darstellen. Der Gehalt der frischen, 2 bis 3 kg schweren Zwiebeln beträgt ca. 0,001 % (bez. auf das Frischgewicht). Letale

Dosis 0,007 mg/kg Katze; Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$. Die Hydrolyse gelang nur mit einem Pilzenzym und führte zu dem Aglykon Scilliglaucosidin, das *Stoll* und Mitarbeiter bereits als Aglykon des Scilliglaucosids (Bufadienolid-glykosid) der weißen Meerzwiebel gefunden hatten. Die saure Hydrolyse war nur unter drastischen



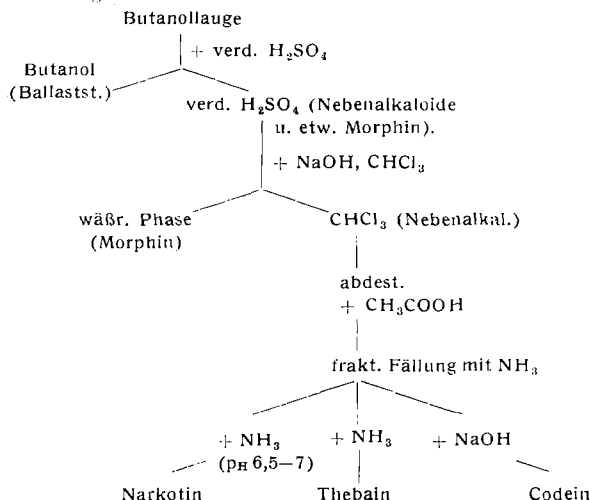
Bedingungen möglich und lieferte neben D-Glucose ein Anhydroaglykon. Das Altosid ist demnach ein Isomeres des Scilliglaucosids. Die schwere Hydrolysierbarkeit und die optische Drehung sprechen dafür, daß das Altosid die normale β -D-Glucopyranosid-Struktur besitzt und daß dem Scilliglaucosid α -D-Glucopyranosid- oder α -D-Glucufuranosid-Struktur zukommt.

C. H. Trubert, Karlsruhe, erläuterte technische Verbesserungen bei der Säulenchromatographie mit Cellulose-Pulver: 1. Kontinuierliches Imprägnieren von bereits eingeschlammten Cellulose-Säulen mit Formamid. 2. Verwendung von Cellophanschläuchen als Säulenmantel. 3. Abgrenzung der Säule durch Rundfilter in regelmäßigem Abstand. 4. Verwendung geschlitzter Säulen. 5. Benutzung von übereinander gesetzten, plangeschliffenen Ringen (Segmentsäulen).

Während über die diuretische Wirkung von Flavon-Reinsubstanzen verschiedene Arbeiten vorliegen, untersuchte *B. Borkowski*, Posen, erstmals die diuretische Wirkung flavon-haltiger Drogen am Hund. Am stärksten wirkten *Flores Crataegi* und

Flores Robiniae, schwach wirkten *Herba Hyperici* und *Folia Betulae*, *Folia Uvae Ursi*, *Herba Solidaginis* und *Herba Herniariae* wirkten in kleinen Dosen sogar diurese-hemmend.

W. Poethke und *E. Peckmann*, Jena, beschrieben die Gewinnung der Nebenalkaloide (Codein, Thebain, Narkotin) des Mohns bei der industriellen Morphin-Gewinnung aus Mohnkapseln. Das Morphin wird aus dem angesäuerten Mohnkapselextrakt in Gegenwart von Butanol gefällt. Letzteres enthält die Nebenalkaloide.



Während die Thebain-Ausbeute gering war, konnten aus 1 kg Butanollauge 5 g Narkotin und 10 g Codeinsulfat isoliert werden. [VB 266]

Deutsche Keramische Gesellschaft

Berlin, 4. bis 7. Oktober 1959

Aus den Vorträgen:

A. ZWETSCH, Mettlach/Saar: Über die Texturbildung in keramischen Erzeugnissen.

Über die quantitative Erfassung der Textur in keramischen Erzeugnissen ist wenig bekannt, obwohl die Textur sich z. B. bei den Erzeugnissen der Ziegelindustrie stark auf die Qualität der Fertigerzeugnisse auswirkt. Votr. zeigte, daß die dilatometrische Meßmethode in der Lage ist, die Texturverhältnisse sowohl in Massen, wie an einem aus einer Vakuumpresse gezogenen Strang, als auch in Fertigerzeugnissen zahlenmäßig zu erfassen.

Texturen wurden festgestellt und beschrieben bei einer freigeordneten Vase, gegossenen Sanitärstücken aus Steingut, Sanitärporzellan, Feuerton, gegossenen Laboratoriumsplättchen aus Steingut und Sanitärporzellan sowie einer gepreßten Steingut-Wandfliese. Stets können die Rissebilder der Erzeugnisse (Glasurrisse, Spannrisse) in Beziehung zu den Texturercheinungen gebracht werden. Das Dünnschliffbild vermag ergänzend Orientierungen im Scherben aufzuzeigen.

W. MANN, Bonn-Beuel/Rhein: Einfluß von organischen Verbindungen auf keramische Massen.

Die bislang bekannt gewordenen Methoden zur Herstellung von keramischen porösen Waren werden eingeteilt in: Ausbrennverfahren, Lösungsverfahren, Sublimationsverfahren, Verdampfungsverfahren, Quellungsverfahren und Schaumverfahren. Eine kritische Betrachtung zeigt, daß die klassische Ausbrennmethode und das moderne Schaumverfahren derzeit die zweckmäßigsten Arbeitsmethoden darstellen.

Deshalb wurde mit Hilfe des zuverlässigsten Ausbrennstoffes, des Petrolkokes, der in steigender Menge in eine keramische Masse eingeführt wurde, versucht, gewisse Richtwerte wie Porosität, Raumgewicht und Bruchfestigkeit als Vergleichswerte zu ermitteln. Dann wurde eine Reihe von organischen Verbindungen wie Fettalkohole, Fettalkoholsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, äthoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkylolamide, Sorbitan-Produkte, Fettsäurealkylolamide und Gallenprodukte in keramischen Schlicker eingeführt. Nach Zugabe von 1 % der organischen Verbindungen (bezogen auf trockene Masse) wurden sie schaumig geschlagen, in Formen gegossen und nach dem Trocknen bei SK 11 gebrannt. Dabei stellte sich heraus, daß das Bemessen des Anmachewassers gewisse Schwierigkeiten bereitet, da einige Stoffe verflüssigend, andere ansteifend wirken. Auch hier wurden dieselben Werte bestimmt wie bei den Massen, die nach dem Ausbrennverfahren hergestellt wurden und zum Vergleich Tabellen, Kurven und photographische Aufnahmen der Anschliffe mitgeteilt.

TH. HAASE, Freiberg/Sa.: *Die Vorgänge beim Trockenpressen*.

Vortr. berichtete über das Verhalten fast trockener Massen unter dem Einfluß des Preßdruckes. Während die Verdichtung des Massepulvers bei zunehmendem Preßdruck bekannt ist und einem Exponentialgesetz gehorcht, ist es interessant, den Druckausgleich in der Preßform zu untersuchen. Eine ideale Masse sollte sich wie eine Flüssigkeit verhalten und nach allen Richtungen eine gleiche hydraulische Druckverteilung zeigen. Die gefundenen Abweichungen wurden mit einer Apparatur untersucht, die es gestattet, außer dem Druck des Oberstempels auch den Druck auf den Boden der Preßform zu messen. Der auf den Boden der Preßform wirkende Druck in Prozenten des Oberstempeldruckes wird als Druckdurchgang bezeichnet.

Der Druckdurchgang hängt außer von der mineralischen Zusammensetzung der Masse und ihrem Flüssigkeitsgehalt von dem Verhältnis Höhe zu Breite der Preßform ab. Die Höhe des Preßdruckes hat nur geringen Einfluß auf den Druckdurchgang. Um die Verhältnisse zu vereinfachen, wurden nur Meßergebnisse an zylindrischen Preßlingen mitgeteilt, deren Höhe gleich dem Durchmesser ist. Talkum, das sich besonders gut zum Trockenpressen eignet, hat einen hohen Druckdurchgang, während Tone und Kaoline wesentlich sperriger sind.

Technische Bedeutung kommt den Gleitmitteln zu. Der Druckdurchgang hängt von der äußeren Reibung der Masse an der äußeren Formenwand ab. Wasser und flüssige Paraffin-Kohlenwasserstoffe verringern die Reibung geringfügig; in viel stärkerem Maße aber wirken flüssige ungesättigte Fettsäuren, wie Olein. Die Wirkung des Oleins ist sehr groß. Es erscheint aus Sparsamkeitsgründen nicht erforderlich, wie vielfach üblich, die Masse zu fetten. Es genügt, die Oberfläche der Preßform etwa nach jeder achten Pressung durch Zerstäuben zu überziehen.

A. DIETZEL, Würzburg: *Über die Messung der Plastizität*.

Vortr. vertritt die Auffassung, daß die Eigenschaft der Bildsamkeit von Stoffen im System Ton-Wasser gleichermaßen als Plastizität im physikalischen Sinn anzusprechen ist wie bei vielen anderen Stoffen, z. B. Metallen. Ältere Versuche, den Unterschied zweier Wassergehalte bei tonmineral-haltigen Rohstoffen oder tonmineral-haltigen Massen als Maß für die Plastizität zu verwenden, treffen nach Meinung des Vortr. nicht das Wesen dieser Eigenschaft, können aber wohl praktisch brauchbare Hinweise ergeben.

Vortr. weist darauf hin, daß nicht in erster Linie die zur Verformung eines plastischen Körpers notwendige Kraft, die bei vielen der bekannten Verfahren gemessen wird, interessiert. Er hebt als Charakteristikum für die Plastizität heraus, wie stark ein Körper unter bestimmten Voraussetzungen maximal und bleibend verformt werden kann, ohne daß er seinen Zusammenhalt verliert, also z. B. rissig wird.

Darauf hat schon Th. Haase 1952 hingewiesen. Vom Vortr. und seinen Mitarbeitern wurde jetzt ein einfaches und universell brauchbares Meßverfahren aufgebaut. Er teilte Ergebnisse von solchen Ton- und Kaolinmassen mit, die nach den bisherigen Verfahren abnorme „Plastizitätswerte“ ergeben haben. Auch bei diesen Messungen wird aber der Wassergehalt berücksichtigt. (Nach Meinung des Referenten sollte man für das Wesen tonmineral-haltiger Massen und Rohstoffe, die die Eigenschaft der „Plastizität“ nur dann zeigen, wenn ein System Fest-Flüssig, also z. B. Ton-Wasser, vorliegt, besser den Begriff der „Bildsamkeit“, wie ihn auch Haase schon vorgeschlagen hat, gebrauchen.)

H. MEYER, Frankfurt/Main: *Das Flammgespritzten von keramischen Überzügen*.

Durch die Weiterentwicklung des Metallspritzverfahrens wurde es möglich, auch hochschmelzende keramische Verbindungen auf Metalle aufzubringen. Diese Überzüge haben die Aufgabe, das Trägermaterial gegen Korrosion, Erosion und Oxydation zu schützen sowie als Wärmeschranke zur Herabsetzung der Wandtemperatur des Metalls zu wirken. Besonders geeignet erweist sich Aluminiumoxyd wegen seines hohen Schmelzpunktes, seiner Härte, seiner chemischen Resistenz und anderer günstiger Eigenschaften. Mit diesem Material als Modellschicht wurden die grundlegenden Vorgänge beim Flammgespritzten von Keramik-Pulvern untersucht. Es wurde eine neuartige Spritzpistole verwendet.

Um einen möglichst verschleißfesten, gut haftenden und dichten Überzug zu erhalten, müssen die Pulverteilchen während des Flammendurchganges vollständig durchgeschmolzen sein. Temperatur, Länge der Flamme sowie Größe der Teilchen und deren Fluggeschwindigkeit müssen deshalb in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Die aufgebrauchte Spritzschicht besteht nicht aus dem als Ausgangsmaterial verwendeten Korund, sondern aus einer dem γ - Al_2O_3 -ähnlichen Modifikation des Oxyds. Oberhalb 1000 °C wandelt sich die Spritzschicht in die stabile Form,

den Korund, um. Da diese Umwandlung mit einer Volumenabnahme verbunden ist, die eine Riß- oder Poreneubildung des Überzugs begünstigt, wurde versucht, die Abschreck-Form des Aluminiumoxyds durch Fremdoxydzusätze zu stabilisieren. Die Spritzschicht haftet auf dem Metall einmal durch mechanische Verzahnung mit der aufgerauten Oberfläche, zum anderen durch chemische Verbindungsbildung über Oxyd-Zwischenschichten. Bei optimalen Spritzbedingungen erreicht die Haftfestigkeit die Werte von Email auf Gußeisen. Obwohl der Überzug einen weitgehenden Schutz gegen Oxydation des Grundmetalls bietet, läßt sich Sauerstoff-Zutritt auf Grund der Porosität der Schicht nicht völlig unterbinden. Erreicht die sich bildende Zunderschicht auf dem Metall eine gewisse Stärke, so platzt diese und mit ihr der Aluminiumoxyd-Überzug ab. Versuche, die Spritzschicht gegen O_2 zu dichten, wurden begonnen.

Nicht nur auf Metalle, sondern auch auf keramische Erzeugnisse und Graphit lassen sich keramische Überzüge aufspritzen.

[VB 262]

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 13. November 1959

O. GLEMSER, Göttingen: *Fluorierung von Stickstoff-, insbes. von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen*.

Bei der Fluorierung von Stickstoff-Verbindungen geht Fluor stets an den elektropositiven Partner des Stickstoffs, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen beiden größer als + 0,5 ist. Bei geringer Polarität der Bindung, z. B. bei Kohlenstoff-Stickstoff- bzw. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen treten auch Verbindungen mit N-F-Bindung auf. Bei der Fluorierung von AgCN oder PhN-CN findet man daher z. B. NF_3 bzw. $\text{F}_3\text{C}-\text{NF}_2$. Aus der Reihe der schon erwähnten¹⁾ Schwefel-Stickstoff-Fluoride wurden $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$, $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$, SNF und NSF_3 chemisch näher untersucht, das IR-Spektrum sowie die kernmagnetische Resonanz und die Elektronenbeugung gemessen. Die aus chemischen Reaktionen gezogenen Schlüsse, nach denen in $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ und $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ die F-Atome am Schwefel sitzen, wurden kernmagnetisch bestätigt. Die Formel des sehr unbeständigen SNF konnte nur durch Elektronenbeugung geklärt werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein gewinkeltes Molekül mit \angle SNF von 120°, Abstand S-N = 1,54 bis 1,64 Å, Abstand N-F = 1,37 bis 1,47 Å (genauere Abstände werden bestimmt). Unter den chemischen Reaktionen ist die Umsetzung mit Chlor hervorzuheben, da neben anderen Produkten eine gasförmige, sehr instabile Verbindung entsteht, bei der es sich (IR-Spektrum, Molekulargewicht) sehr wahrscheinlich um gasförmiges SNCl handelt. Nach den chemischen Reaktionen wie Messungen des IR-Spektrums und der kernmagnetischen Resonanz sind im Molekül des sehr stabilen NSF_3 alle Fluor-Atome am

Schwefel gebunden. Die Formel ist daher $\text{N} \equiv \text{S} \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \diagup \\ \text{F} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{smallmatrix}$ und nicht wie früher angegeben $\text{F}-\text{N}=\text{S} \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \diagup \\ \text{F} \end{smallmatrix}$. Das Molekül ist tetraedrisch gebaut.

Die Dreifachbindung $\text{N} \equiv \text{S}$ wird aus den dem IR-Spektrum entnommenen Kraftkonstanten sehr wahrscheinlich gemacht.

[VB 273]

am 20. November 1959

H. T. WITT, Marburg/L.: *Untersuchungen über die Primärreaktionen der Photosynthese²⁾*.

Bei Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht beobachtet man kurzzeitige (10^{-5} bis 10^{-2} sec) und sehr kleine Absorptionsänderungen ($1/10\%$). Bisher wurden vier Typen von Absorptionsänderungen gemessen. Jeder Typ entspricht einer Teilreaktion bei den Primärvorgängen der Photosynthese. Aus der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs dieser Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von verschiedenen physikalischen und chemischen Parametern ergeben sich folgende Resultate.

Die Reaktion Typ 0 bedeutet den photophysikalischen Übergang des Chlorophyll a in seinen Triplettzustand. — Der Typ 1 bedeutet eine photochemische Reaktion am Chlorophyll a, wobei das dabei gebildete Derivat gekennzeichnet ist durch eine Absorptionsbande bei 520 m μ . Die Reaktion Typ 1 verläuft auch noch bei -160 °C; die Reaktion ist strukturgebunden und kommt nur bei einer bestimmten Anordnung der Chlorophyll-Moleküle zustande. — Der Typ 2 steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der an die Chlorophyll-Reaktion sich anschließenden „Wasserspaltung“. Es können eine Reihe von Einzelheiten über die Eigenschaften der an der „Wasserspaltung“ beteiligten Stoffe angegeben werden. — Die Reaktion Typ 3 beschreibt den zeitlichen Verlauf der am Ende der Primärvorgänge stattfindenden Redoxreaktion (Hill-Reaktion).

[VB 276]

¹⁾ Diese Ztschr. 69, 273 [1957].

²⁾ Z. physik. Chem. N.F. 20, 193, 253, 285 [1959]; 21, 1 [1959] sowie ebenda u. Z. Elektrochem., im Druck.