

Deutsche Keramische Gesellschaft

17. bis 19. Oktober 1960 in München

Aus den Vorträgen:

M. MEHMET, München: *Optische Untersuchungen an Glasuroberflächen.*

Oberflächen werden durch Interferenz-Mikroskopie vermessen. Man arbeitet bei Auflichtbetrachtung mit einem interferierenden Lichtbündel, das bei ebener Oberfläche unter Verwendung von Thallium-Strahlung ein paralleles Streifensystem aus abwechselnder maximaler Helligkeit und maximaler Dunkelheit auf der Oberfläche erzeugt. Jede Abweichung von der ebenen Oberfläche drückt sich in einer Veränderung der Lage der Interferenzstreifen so aus, daß ein Streifensystem entsteht, welches mit einer Höhenschichtkarte vergleichbar ist. Da die Entfernung zweier gleichartiger Interferenzstreifen bekannt ist, läßt sich zahlenmäßig die Unebenheit der Glasuroberfläche festlegen. Es lassen sich aber auch Fehler in der Glasuroberfläche ermitteln. Da man bis zu 50-facher Vergrößerung arbeiten kann, gelingt es, Erhöhungen und Vertiefungen bis in die Größenordnung von $30 \mu\text{m}$ auszumessen. Es ist möglich, eine mit bloßem Auge noch nicht erkennbare, beginnende Nadelstichbildung festzustellen. Auch feine und feinste Kratzer lassen sich auf der Glasuroberfläche ermitteln. Man kann somit die Methode zur Kontrolle der mechanischen Härteprüfung benutzen.

J. WIEGMANN und G. KRAHNZ, Berlin: *Beitrag zur quantitativen Mineralanalyse von Tonen, Kaolinen und ähnlichen Gesteinen mittels röntgenographischer Verfahren* (vorgetr. von J. Wiegmann).

Zur Bestimmung der Mineralgehalte ist die röntgenographische Mengenanalyse geeignet. Sie beruht auf der Intensitätsmessung von Röntgeninterferenzen, die für das zu bestimmende Mineral charakteristisch sind. Es wurde das sog. Internal-Standard-Verfahren bevorzugt, da es im Vergleich zu anderen Verfahren mit weniger Intensitätsmessungen für eine Bestimmung auskommt. Als Beispiel für den Gang der röntgenographischen Mengenanalyse wurde zunächst die Bestimmung der Quarzgehalte in Tonen erläutert. Die Ermittlung der Tonmineralgehalte bereitet größere Schwierigkeiten, da man nur in Ausnahmefällen geeignete Mineralproben (genau gleicher Zusammensetzung und gleichen kristallinen Ordnungsgrades) zur Eichung zur Verfügung hat. Diese Schwierigkeiten treten auf durch Veränderungen in den Tonmineralien, durch isomorphe Ersatz und durch Gitterstörungen. Es wurde daher versucht, zunächst nur den Mengenanteil bestimmter Strukturtypen (z. B. den Anteil des glimmerartigen Materials) ohne Berücksichtigung von Fehlordnung und Chemismus zu bestimmen. Die Festlegung der genauen chemischen Zusammensetzung und/oder des kristallinen Ordnungsgrades kann dann in einer zweiten Stufe evtl. auch unter Zuhilfenahme anderer Methoden geschehen.

Wenn es mit Hilfe anderer Methoden gelingt, aus der Analysenprobe bestimmte Mineralkomponenten — zumindest teilweise — in reiner Form abzutrennen, was beim Feldspat und bei den Mineralen der Montmorillonit-Gruppe häufig möglich ist, so sind diese Präparate natürlich gut für Eichzwecke zu verwenden.

Für die Röntgenuntersuchungen und Intensitätsmessungen wurde ein Zählrohrdiffraktometer mit automatischer Impulsdichteregistrierung bzw. Zähleinrichtung verwendet.

H. SAALFELD, Würzburg: *Struktur und Ausdehnungsverhalten von Li-Al-Silicaten.*

Die Li-Al-Silicate haben wegen ihres günstigen thermischen Ausdehnungsverhaltens große Beachtung gefunden. Es sind vor allem die im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ auftretenden Verbindungen $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$ (Eukryptit), $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot4\text{SiO}_2$ (Spodumen) und $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot8\text{SiO}_2$ (Petalit) sowie die zwischen ihnen bestehenden Mischkristallgelder, die z.T. sogar negative thermische Ausdehnung zeigen. Die Verbindungen kommen als Minerale vor und wandeln sich beim Erhitzen irreversibel in strukturell andere Hochtemperaturformen um. Während die Hoch-eukryptit-Struktur bekannt ist, bestehen hinsichtlich der Hochformen des Spodums (β -Spodumene) und Petalits noch Unklarheiten. Mit Texturaufnahmen gelang es beim Hochpetalit, Symmetrie und Zeldiminsuren zu ermitteln, so daß damit eine eindeutige Indizierung der Pulveraufnahmen möglich war. Während Hoch-eukryptit und seine kieselsäure-reichen Mischgelder hexagonale Symmetrie zeigen, kristallisieren Hochspodumen und -petalit mit rhombischem Gitter. Zwischen beiden Mischkristallreihen besteht eine Mischnungslücke. Aus Strukturüberlegungen geht hervor, daß alle Hochformen im Teilsystem $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ hochquarzähnliche Struktur zugrunde liegt.

Hinsichtlich des Ausdehnungsverhaltens sind durch Röntgenaufnahmen nur die Ausdehnungskoeffizienten von Hoch-eukryptit bekannt; bei anderen Verbindungen kennt man die mittleren Ausdehnungskoeffizienten. Um das Verhalten der Li-Al-Silicate in keramischen Massen näher zu untersuchen, sind einer Porzellanmasse wechselnde Mengen Li-Al-Silikat (1,5 bis 2,5 Gew.-% Li_2O) beigegeben worden (Brenntemperatur 1280°C). Geringe Mengen Li-Al-Silikat (Spodumenzusammensetzung) lösen sich völlig in der Glaspause auf. Bei höherem Spodumengehalten löst sich zwar auch ein Teil in der Glaspause, aber der Restspodumen nimmt seinerseits Kieselsäure in sein Gitter auf und erreicht Petalit-Zusammensetzung.

E. M. AMRHEIN, Würzburg: *Versuche zur kontinuierlichen Feuchtigkeitsmessung im Mikrowellengebiet.*

Das hohe Absorptionsmaximum des Wassers bei etwa 30 GHz ermöglicht die Bestimmung des Wassergehaltes in beliebigen Materialien über eine einfache Absorptionsmessung. Die Methode wurde zunächst bei feuchtem Sand angewandt. Die Meßgenauigkeit hängt ab von der mechanischen Stabilität der Anordnung, von der Konstanz der Versorgungsspannungen und konstanter Temperatur der Senderöhre. Bei einer provisorischen kontinuierlichen Meßanordnung — sie bestand aus einer drehbaren Scheibe, auf der die Prüfsubstanz in einem gleichmäßig dicken Bett ringförmig aufgebracht wurde — betrug sie $\pm 5\%$ des Wertes (d. h. z. B. $2\% \text{H}_2\text{O} \pm 0,10\%$). Bei hohen Wassergehalten, wie sie in keramischen Massen vorliegen, ist diese Genauigkeit nicht mehr ausreichend, doch kann das Verfahren noch verfeinert werden.

O. W. FLÖRKE, Zürich: *Untersuchungen an Titanchromoxyden.*

Brennversuche mit den Oxydpaaaren $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2-\text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{GeO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ und $(\text{TiSn})_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ zeigten, daß sich das Oxydpaar $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ im Vergleich mit den anderen Paaren ganz ungewöhnlich verhält. Von den drei polymorphen Modifikationen des TiO_2 ist nur der Rutile zu diesem speziellen Reaktionsmechanismus befähigt, von den $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ -Mischkristallen nur solche mit weniger als etwa 15 Mol-% SnO_2 . Rutile kann bis zu 4 Mol-% Cr_2O_3 in sein Gitter aufnehmen, ohne daß dieses sich erkennbar verändert, er färbt sich dabei intensiv braun und erhält in kompakten Stücken halbmétallisches Aussehen. Mit mehr als 4 Mol-% wird das Rutile-Gitter verändert und es kommt zur Ausscheidung intermedierer Phasen. Diese Ausscheidung, die eng mit starken Härteänderungen verknüpft ist, hängt von der Temperaturgeschichte der Proben ab. Mit mehr als 33,8 Mol-% Cr_2O_3 vermag Rutile überhaupt nicht mehr zu reagieren.

M. Hamelin und S. Anderson, A. Sundholm und A. Magnélie nehmen bei dieser Zusammensetzung die Existenz einer homogenen Verbindung $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ an, doch ergeben Untersuchungen des Vortr., daß auch bei dieser Zusammensetzung wahrscheinlich keine homogene Phase existiert. An Luft gebrannte Titanchromoxyde zeigen Chemisorption von Sauerstoff in den Randschichten, und der Einbau des Chroms in das TiO_2 ist offenbar mit einem Valenzwechsel verknüpft.

H.-E. SCHWIETE, H. MÜLLER-HESSE, Aachen und H. GROSS, Frankfurt/Main: *Untersuchungen über den Einfluß von Wollastonit auf die Eigenschaften von Steingutmassen* (vorgetr. von H. Gross).

Es wurde der Einfluß von Wollastonit-Zusätzen auf die Eigenschaften von Steingutmassen untersucht. Auf 100 Gewichtsteile Steingutmasse wurden 2, 4, 6, 8, 10 Gewichtsteile Wollastonit zugesetzt. Dadurch konnte die Brennschwindung stetig abgesenkt werden, bis sie bei einem Zusatz von 10 % Wollastonit 0 % erreichte. Die Porosität steigt an, aber auch die Festigkeit nimmt zu mit erhöhtem Wollastonit-Gehalt, was evtl. auf die nadelförmige Ausbildung der Wollastonit-Kristalle zurückzuführen ist. Die Masse ist stark verfilzt und zeigt deutlich Reaktionszonen. Die Wärmeausdehnung steigt mit der Zunahme des Wollastonit-Gehaltes bis 600°C an, um dann allmählich abzufallen. Schon bei 2 Gewichtsteilen Wollastonit ist eine erhöhte Cristobalit-Bildung feststellbar, die mit zunehmendem Wollastonit-Gehalt steigt. Die Feuchtigkeitsdehnung nimmt mit steigendem Wollastonit-Gehalt linear ab (beim Zusatz von 10 Gewichtsteilen Wollastonit um etwa 30 bis 40%). Durch Glühen bis 450°C wird die Feuchtigkeitsdehnung wieder fast vollständig aufgehoben, jedoch bleibt eine reversible Feuchtigkeitsdehnung. Wollastonit verbessert die Qualität von Steingut und erhöht vor allem die Haarriss sicherheit aufgebrachter Glasuren.

H. LEHMANN und K. H. MÜLLER, Clausthal-Zellerfeld: Herstellung keramischer Werkstoffe mit Seltenern für den Reaktorbau und Strahlenschutz (vorgetr. von H. Lehmann).

Die keramischen Werkstoffe gewinnen bei der Entwicklung wirtschaftlicher Hochtemperaturreaktoren immer größere Bedeutung. Wegen ihres hohen Absorptionsquerschnittes für thermische Neutronen sind die Seltenen Erden Europium-, Samarium- und Gadoliniumoxyd sehr geeignet für Absorberstäbe. Da sie außerdem ein hohes Molekulargewicht besitzen sind sie überdies für spezielle Reaktorummantelungen, so z. B. für ortsbewegliche Anlagen, brauchbar.

Die Untersuchungen der Vortr. zur Entwicklung keramischer Werkstoffe mit Seltenern wurden aus Ersparnisgründen zunächst mit dem billigeren Lanthanoxyd begonnen, da es dem Gadoliniumoxyd chemisch ähnlich ist, das später verwendet werden soll. Infolge der leichten Hydratisierbarkeit der beiden basischen Komponenten La_2O_3 und BaO (BaO ist für den γ -Strahlenschutz ebenfalls gut geeignet), bestehen Schwierigkeiten hin-

sichtlich der Lagerbeständigkeit, die aber durch Zusatz einer sauren Komponente behoben werden können.

Weitere Arbeiten befassen sich mit keramischen Werkstoffen, die Monazitsand enthalten, welche ebenfalls der Entwicklung von Abschirmstoffen gegen Neutronen- und γ -Strahlen dienen sollen.

R. GAUGLITZ und H.-E. SCHWIEDE, Aachen: Der Einfluß der Art, Oberflächengröße und Kationenbelegung von Montmorilloniten auf ihre thermischen Eigenschaften (nach Versuchen von Chr. Ackermann; vorgetr. von R. Gauglitz).

Thermochemische Untersuchungen an Montmorilloniten ergaben, daß: 1. Eine lineare Abhängigkeit zwischen der Menge des Zwischenschichtwassers und der Feldstärke der angelagerten Kationen besteht; 2. Die thermischen Effekte, die der Dehydratation sowie dem Gitterzerfall zuzuordnen sind, mit der Art des Vor-
kommens und damit dem Ordnungsgrad zusammenhängen und 3. Die Korn- bzw. Oberflächengröße einen deutlichen Einfluß auf die Größe des Dehydratationseffektes hat. [VB 409]

Deutsche Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung

Braunschweig 20. bis 23. Oktober 1960

Die wissenschaftliche Leitung der 8. Vortragstagung lag in Händen von Prof. Dr. W. Aue, Braunschweig.

Ch. Tamm, Basel, berichtete über mikrobiologische Umwandlungen von Naturstoffen. Die Enzymsysteme von Mikroorganismen werden zur industriellen Herstellung, z. B. der Steroidhormone benutzt. Es handelt sich meist um Pilze (*Fungi imperfecti*, *Phycomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes*) und Strahlpilze, aber auch um Bakterien und Protozoen.

Die Übertragung der Verfahrensschritte in den Großmaßstab ist schwierig, da die Wachstumsbedingungen für den Pilz eingehalten werden müssen. Reaktionen an Steroiden durch Mikroorganismen:

1. Oxygenierung, auch bei nichtaktiven C-Atomen (meist Mono-, selten Dihydroxylierung).
2. Epoxydation an Doppelbindungen.
3. Dehydrierung (Alkohol \rightarrow Keton); als Nebenreaktionen treten Ringaufspaltungen und Aromatisierungen auf (z. B. bei 19-Nor-Progesteron).
4. Hydrierung (Ketogruppe/17,20/ \rightarrow Hydroxyd, Reduktion der Doppelbindung bei α, β -ungesättigten Ketonen).

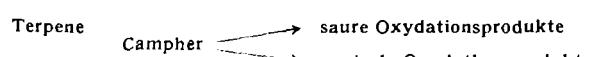
Mikrobiologische Reaktionen an Cardenoliden (herzaktive Fusarium Lini Glykoside und Aglycone): Digitoxigenin $\xrightarrow{(12\beta\text{-Hydroxylierung})}$ Digoxigenin (Lactonring nicht verändert).

Die entsprechenden Formyl- und Acetylester ergeben das gleiche Endprodukt. Bei *Fusarium sulfureum* wurde der Butenolid-Ring gesprengt. Gitoxigenin konnte in Diginatamin überführt werden. Bei den Krötengiften konnte Bufalin in 12- β -Hydroxybufalin überführt werden. Die Glykoside dieser Stoffe reagierten nicht in der gewünschten Form; es tritt nur die Abspaltung von Acetyl-Resten und von endständigen Glucose-Resten ein.

Bei den Androstan- und Pregnanderivaten bewirkte *Fusarium Lini* Hydroxylierung nicht in 12- β -, sondern in 15- α -Stellung.

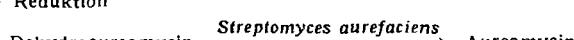
Obgleich *Fusarium Lini* verschiedene Reaktionen bewirkt, enthält es vermutlich nur eine Hydroxylase, deren Angriffspunkt jedoch von der sterischen Struktur des Substrates abhängt (15- α -Stellung ist bei Steroidhormonen frei, bei Steroid-aglykonen sterisch gehindert).

Weitere mikrobiologische Reaktionen:

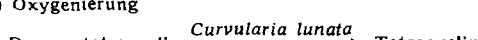


Antibiotica

a) Reduktion



b) Oxygenierung



N-haltige Substanzen

Bei Yohimban-alkaloiden erfolgt Hydroxylierung in 10- und 18-Stellung.



Dehydrogenasen konnten zellfrei und sogar kristallin isoliert werden. Als Wasserstoff-Überträger dient Diphosphopyridin-nucleotid (DPN).



Hydroxylasen konnten bisher zellfrei nicht isoliert werden. Offensichtlich laufen die Umsetzungen in den Zellen selbst ab, wobei es offen bleibt, ob die Enzyme nativ vorliegen oder erst nach Substratzusatz gebildet werden. Der für die Oxygenierung erforderliche Sauerstoff entstammt der Atmosphäre. Bei der Hydroxylierung wird ein H-Atom durch ein Hydroxyl-Kation OH^+ substituiert.

Über die Chemie der höheren Pilze sprach P. H. List, Würzburg. Von den ca. 100 000 Arten echter Pilze gibt es 2500 Arten Pilzriesen (Fruchtkörper, Sclerotien, Dauermycete von Asco- und Basidiomyceten) in Mitteleuropa. Als Speisepilze kommen 100 Arten in Frage, die Zahl der giftigen und die derjenigen mit Heilwirkung ist gering. Die meisten Pilze sind Kohlehydrat- und Wuchsstoff-heterotroph und man findet bei ihnen Substanzen, die sonst nur im Tierreich bekannt sind (Bufotenin im Knollenblätterpilz). Vortr. fand u. a. in verschiedenen Tintlingsarten Dimethylhistamin, Urocaninsäure, Imidazol-essigsäure, -propionsäure, -äthanol, Herzynin, Ergothionein. Die Anwesenheit von Homarin und Spermidin in Haferflocken war durch Pilzbefall bedingt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Antabus-Wirkung von Falten-Tintlingen nicht auf ein Disulfiram zurückzuführen ist, da dieses mit Sicherheit hier fehlt. Rohe Pilze zeigten keine Antabus-Wirkung. Auch trat diese bei gleichzeitigem Alkoholgenuss nicht ein, sondern nur, wenn zwischen Pilzmahlzeit und Alkoholgenuss 24 Stunden verstrichen waren. Vermutlich setzt der Pilz einen latenten Leberschaden, der erst durch Alkohol bemerkbar wird.

Weitere Untersuchungen befassten sich mit dem Maisbrand (Homöop. Arzneibuch HAB 2, offizinell in USA und England). 6-Methoxy-benzoxazolon konnte isoliert werden. In den reifen Sporen konnten vier Alkalioide nachgewiesen werden. Bei Ratten und Katzen ließen orale Sporengaben keine Uteruswirksamkeit erkennen. Das Ustilagin ist ein Mono-cholinschwefelsäureester. $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_2\text{R}$ (R = Zucker oder zuckerähnlicher Rest, keine Glucose)

Durch alkalische Hydrolyse läßt sich R abtrennen.

G. Klemm, Magdeburg, wertete eine in einem Krankenhaus aufgetretene Massenpilzvergiftung aus, die durch *Lactarius helvus* (Bruchreizker) bedingt war. Von 497 Personen erkrankten 418; die Mahlzeit enthielt 200 g Pilze, darunter 25 % Bruchreizker. Die Krankheitserscheinungen (Bruchreiz, Erbrechen, Leibschermerzen, Speichelfluß, Schwäche, Schwindelgefühl, Durchfall und Frösteln) zeigten einen Angriff am cholinergischen System, wie er auch durch Muscarin hervorgerufen wird.

J. C. Roberts, Nottingham, wies auf die ungewöhnliche 1-Methylpropenyl-Gruppe (6'-Stellung des Rings B) im Nidulin hin.

