

F. LEBOK, Hamburg-Wilhelmsburg: Die Dauerwärmebeständigkeit von Isolierlacken als reaktionskinetisches Problem.

Das Abschätzen der Lebensdauer von Lackfilmen scheint heute dann möglich zu sein, wenn eine einzige Beanspruchungsart vorherrscht und wenn es gelingt, die ablaufenden Vorgänge reaktionskinetisch zu deuten. Die Bemühungen, die thermische Abbaureaktion von Isolierlackfilmen in einen Zusammenhang mit der zu erwartenden Lebensdauer solcher Filme in elektrischen Maschinen zu bringen, gehen auf W. Büssing (1942) zurück. Obwohl Büssing das Problem bereits damals ziemlich umfassend gesehen hat, ist in den folgenden Jahren nicht genügend berücksichtigt worden, daß Lackfilme eine ausgeprägtere Grenzflächen-Reaktivität besitzen als Isolierstoffe schlechthin.

Untersuchungen lassen in allen Fällen erkennen, daß die thermische Abbaureaktion von Lackfilmen vorwiegend in heterogener Phase abläuft und daß sich neben einfachen auch parallele Reaktionen abspielen. Die graphischen Auswertungen dieser Meßergebnisse zeigen in Diagrammen mit dem Logarithmus der Lebensdauer als Ordinate und der reziproken Kelvin-Temperatur als Abszisse mit verschiedenen Eigenschaftsparametern entsprechend den Ableitungen der reaktionskinetischen Gesetze entweder konkav oder S-förmig verlaufende Kurven.

Das bedeutet, daß eine eindeutige Aussage über die Lebensdauer eines Lackfilmes bei alleiniger oder zum mindesten vorherrschender thermischer Beanspruchung nur dann erwartet werden kann, wenn die Beanspruchungsintensität für wenigstens ein oder zwei Punkte nicht zu hoch gewählt worden ist, dafür die Beanspruchungszeit aber länger als es vielfach üblich ist, ausgedehnt wurde. Ausgesprochene Kurzzeitprüfungen mit hoher Beanspruchungsintensität sind ungeeignet.

U. ZORLL, Stuttgart: Physikalische Grundlagen der Glanzmessung auf dem Lackgebiet.

Glanzmeßverfahren gestatten eine für viele Zwecke ausreichende Einstufung verschieden glänzender Anstrichschichten, die mit der visuellen Einordnung im wesentlichen übereinstimmt. Bei der glänzenden Anstrichschicht sind die Reflexions- oder Streuvorgänge an der Oberfläche und die Streuvorgänge in der Pigmentschicht für den Glanz maßgebend. Bei genügend kleiner Beleuchtungsapertur und einer ausreichenden Oberflächenglätte überwiegt die durch die Fresnelschen Formeln quantitativ erfaßte Oberflächenreflexion die Streuung in der Pigmentschicht. Diese läßt sich ihrerseits näherungsweise durch das Lambertsche Cosinus-Gesetz und das Remissionsvermögen des Pigments beschreiben und kann bei diffuser Beleuchtung die Oberflächenreflexion überwiegen. Bei rauen Oberflächen tritt an diesen bereits eine Streuung des Lichtes auf, über die quantitativ kaum etwas bekannt ist. Die Reflexions- und Streueigenschaften der Anstrichschicht lassen sich am besten in Form der Glanzkurve, d. h. der Lichtintensität als Funktion des Beobachtungswinkels bei Beleuchtung mit parallelem Licht, mit Hilfe eines Goniophotometers messen. [VB 471]

Symposium über Gaschromatographie

16.-19. Mai 1961 in Schkopau

Wie 1958 und 1959, veranstaltete die Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Unterkommision für Gaschromatographie, auch 1961 gemeinsam mit den chemischen Werken Buna eine Vortrags- und Diskusstagung über Gaschromatographie. Die Vorträge lagen den Tagungsteilnehmern mit wenigen Ausnahmen in einem Tagungsbuch bereits vor und dienten als Diskussionsunterlage. Es war das Bestreben der Veranstalter, Fortschritte auf dem Gebiete der Gaschromatographie aus theoretischer und praktischer Sicht zu diskutieren, um damit den über 300 Tagungsteilnehmern Hinweise für die Anwendbarkeit der Gaschromatographie zu geben. Das Programm erstreckte sich von theoretischen Fragen über spezielle Methoden bis zu Apparaturen.

E. Bayer, Karlsruhe, behandelte Fälle, in denen die präparative Gaschromatographie mit der Destillation in Konkurrenz treten kann. (Näheres darüber demnächst in dieser Ztschr.).

F. Drawert, Siebeldingen, berichtete über die Reaktions-Gaschromatographie¹⁾, in welche auch ¹⁴C-markierte Verbindungen einbezogen wurden. Unabhängig von der Thermostaten-Temperatur werden in Reaktoren, die einer analytischen Trennsäule vor- oder nachgeschaltet sind, bei meist höheren Temperaturen Substanzen oder Gemische in definierte, leichter bzw. gaschromatographisch besser trennbare Verbindungen umgewandelt. Alkohole können aus wäßrigen Lösungen zu Olefinen dehydratisiert bzw. als Kohlenwasserstoffe analysiert werden. Reaktoren, die bei trennsäulengleicher Temperatur arbeiten, erlauben die Alkohol-Analyse in Form der Salpetrigsäureester. Die Reaktions-Gaschromatographie

gestattet u. a. eine einfache und quantitative Bestimmung der Blutalkoholgehalte. ¹⁴C-markierte Alkohole wurden reaktions-gaschromatographisch über die Olefine bestimmt, die nach Verlassen des Gaschromatographen eine Durchflußküvette passieren und so quantitativ bestimmt werden können.

G. Schay und seine Mitarbeiter P. Fejes, A. Pethő, E. Fromm-Czárán und J. Engelhardt, Budapest, untersuchten das physikalisch-chemische Verhalten von Gasen unter Bedingungen, wie sie in gaschromatographischen Trennsystemen vorliegen. Das Thema wurde sehr weitgehend theoretisch abgehandelt²⁾. P. Fejes und E. Fromm-Czárán stellten im Zusammenhang mit der Entwicklung frontal-gaschromatographischer Apparaturen fest, daß die Diffusionsverbreiterung einer anfangs scharfen Konzentrationsfront unter Strömungsbedingungen durch eine verhältnismäßig einfache Beziehung beschrieben werden kann, aus welcher auch Diffusionskonstanten abzuleiten sind. Eine früher entwickelte Theorie der stationären Sorptionsfronten im Diffusionsgebiet wird zur Bestimmung von Sorptionsisothermen herangezogen. A. Pethő und J. Engelhardt führten eine Näherungsberechnung von Elutionswellen durch.

Nach J. Fischer, Böhlen, ist ein automatischer Gaschromatograph grundsätzlich als Regelsignalgeber von Destillationskolonnen geeignet.

J. Franc und J. Blaha, Pardubice-Rybitvi, sowie C. E. R. Jones, Carlshalon Surrey, befaßten sich mit der Identifizierung nichtflüchtiger organischer Verbindungen durch gaschromatographische Analyse von Pyrolyse-Spaltprodukten. Die Versuche von J. Franc und J. Blaha schließen unmittelbar an die Experimente von J. Janák³⁾ an (Pyrolyse von Barbituraten an erhitzten Platindrähten). Platindrähten werden in Lösungen der zu pyrolysierenden Verbindungen eingetaucht. Nach Verflüchtigen des Lösungsmittels wird das Netz in die Kolonne eingebracht und abgedichtet (Butazin-Stopfen). Beheizt wird mit Wechselstrom niedriger Spannung in Zeitintervallen von 0–2 sec (Telephonwähler). Aus 56 aromatischen Verbindungen wurden unter den genannten Pyrolysebedingungen in Abhängigkeit von funktionellen Gruppen am aromatischen Kern H₂, CO, CH₄ und CO₂ gebildet (2–5 mg Substanz; Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle).

G. Gnauck, Berlin, untersuchte die Empfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle bei Verwendung verschiedener Trägergase. Es wurden z. B. folgende Peak-Flächen (mm²) für CH₄ und CO bei Verwendung von H₂, He, Ne und Ar gefunden:

| | H ₂ | He | Ne | Ar |
|-----------------|----------------|-----|-----|------|
| CH ₄ | 92 | 260 | 305 | 2010 |
| CO | 45 | 156 | 204 | 540 |

(Molekularsieve 5 A, Farbenfabr. Wolfen, und Aktivkohle)

Neon eignet sich als Trägergas ferner sehr gut zum Nachweis von permanenten Gasen mit einem β-Strahlen-Ionisationsdetektor. Mit ⁹⁰Sr als Strahlenquelle (10 mC), einem Elektrometervverstärker und einer angelegten Spannung von 350 V wurden 10⁻⁷ bis 5·10⁻⁸ g anorganischer Gase nachgewiesen. 500 mC Tritium als Strahlungsquelle sind vorgesehen.

O. Grubner und L. Dusková, Prag, führten Substanztrennungen mittels Gas-Verteilungs-Chromatographie durch. Das Trägergas (H₂, N₂) wird in einem Sättiger mit der flüssigen Phase beladen (Aceton, Alkohole, Hexan), anschließend die Probe zugeführt und an Kieselgur (0,2–0,4 mm) chromatographiert. Butene konnten mit Aceton als flüssiger Phase gut aufgetrennt werden.

A. V. Kiselev und K. D. Schtscherbakowa, Moskau, berichteten über geometrische und chemische Modifizierungen des Adsorbens für die Gas-Adsorptions-Chromatographie. Die Vorteile der Gas-Adsorptionsmethode sollten mit denen der Gas-Flüssig-Chromatographie (Gas-Verteilungs-Chromatographie) durch eine entsprechende chemische Modifizierung der festen Oberfläche vereinigt werden. Aerosil wurde einer starken hydrothermischen Behandlung unterworfen, wobei eine starke Verringerung der Oberfläche bei Zunahme der Teilchengröße zu verzeichnen war. Das vorbehandelte Aerosil zeigt nach Behandlung mit Trimethyl-chlor-silan einen hohen Belegungsgrad der Oberfläche mit einer chemisch gebundenen Schicht von Trimethylsilyl-Gruppen (-Si(CH₃)₃). Ein Vergleich mit der Gas-Flüssig-Methode zeigt, daß die Rückhaltezeit von Benzol und Hexan bei 35 °C auf dem modifizierten Silicagel fast 2 mal kleiner ist als die Rückhaltezeit bei 74 °C auf Celite mit Silikon imprägniert.

E. Leibnitz, Leipzig und M. Schröter, Schkopau, gaben ein Verfahren zur Herstellung von kugeligem Trägermaterial bekannt. Staubfeines Trägermaterial wird auf einen geeigneten Drehteller

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 72, 555 [1960].

²⁾ Vgl. hierzu G. Schay: Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960.

³⁾ J. Janák, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 25, 1780 [1960].

aufgebracht und die flüssige Phase auf das abrollende Material aufgespritzt. Die Granalien wachsen während des Abrollens. Vor einer thermischen Nachbehandlung wird das Rohgranulat an der Luft getrocknet und evtl. noch manuell ausgesiebt, wobei die Siebfraction von 0,2–0,3 mm bei 40–50 % liegt. Durch Gegenüberstellung des Trennvermögens von aufgebautem, kugeligem Material mit sog. stückigen Trennfüllungen wird eine Verbesserung der durchschnittlichen Trennleistung bei Verwendung der Granula nachgewiesen.

Seit vor etwa 4 Jahren von *Golay* probiert wurde, an Stelle von gefüllten Trennsäulen mit Flüssigkeit benetzte Kapillaren in der Gaschromatographie zu verwenden, wird über die Bewertung von Kapillarsäulen, vor allem im Zusammenhang mit der Spurenanalyse, lebhaft diskutiert. *H. G. Struppe*, Leipzig, stellt die Bergbreite, die Ausdruck einer Trennleistung sein kann, als Funktion der Rückhaltezeit dar. Die Trennleistung wird durch die Parameter der t^* -Funktion der Bergbreite charakterisiert. Einem Nomogramm sind entsprechende Kennzahlen zu entnehmen.

Im Zusammenhang mit der Diskussion über die Anwendung von Flammen- und Strahlenionisationsdetektoren interessierten Verstärker für Ionisationsströme. *M. Kuhl*, Leipzig, verwendete ein Röhrenelektrometer als Differential- und Integralverstärker für die Messung von Ionisationsströmen von 10^{-11} bis 10^{-9} Amp in Verbindung mit einem elektronischen Kompensationsschreiber.

G. Schubert, Dresden, ging sehr ausführlich auf die Eigenschaften hochempfindlicher Gleichstromverstärker ein und erläuterte insbesondere die Meßmöglichkeiten mit Schwingkondensatorverstärkern, deren Nachweisgrenzen bei 10^{-17} Amp liegen und die relativ robust und betriebssicher gestaltet werden können.

Über einen relativ einfachen elektromechanischen Integrator berichtete *M. Mohnke*, Leipzig. Der Schreiberwagen eines Kompensationsschreibers wird mit dem Potentiometerabgriff gekoppelt. Die abgegriffene Spannung ist dem Ausschlag des Meßinstrumentes proportional und wird an einen Gleichstrommotorzähler gelegt. Eine ebenfalls proportional arbeitende Zählseiche, mit Lochreihen versehen, befindet sich zwischen einer Lichtquelle und einer Germanium-Photodiode. Die Summe der bei Umschreibung einer Bandenfläche auftretenden Impulse wird von einem Zählwerk angezeigt. [VB 482]

Deutsche Pharmakologische Gesellschaft

16. bis 19. April 1961 in Mainz

Aus den Vorträgen:

H.-H. Frey und *A. Doenicke*, Hannover: *Quantitative Bedeutung der Desulfurierung im Stoffwechsel von Thiobarbituraten.*

Eine Desulfurierung von Thiobarbituraten zum entspr. Barbiturat ist von mehreren Arbeitsgruppen nachgewiesen worden. Die quantitative Bedeutung dieses Stoffwechselweges blieb aber offen, nachdem sich herausgestellt hatte, daß bei der meist geübten Äther-Extraktion aus biologischem Material unterschiedliche Anteile des Thiobarbiturates desulfuriert werden können¹⁾. Deshalb wurden die nach Thiobarbiturat-Narkosen im Plasma bzw. Serum von Hund und Mensch auftretenden Konzentrationen des jeweiligen Desulfurierungsproduktes photometrisch verfolgt. Eine Bestimmung von nebeneinander vorliegendem Barbiturat und Thiobarbiturat erwies sich unter Berücksichtigung der Extinktionsdifferenzen zwischen 255, 305 und 325 nm als möglich; die Ergebnisse wurden außerdem qualitativ papierchromatographisch kontrolliert. Die Versuche ergaben eine von Versuch zu Versuch sehr unterschiedliche Bedeutung der Desulfurierung: Nach Narkosen mit Thiobarbiturat ließ sich bei Mensch und Hund übereinstimmend in einzelnen Versuchen kein Butabarbiturat im Plasma nachweisen, während in etwa $\frac{1}{3}$ der Versuche Butabarbiturat-Konzentrationen von 5 µg/ml überschritten wurden. Vergleichsweise wurden beim Menschen nach oralen Einzeldosen von 0,2 g Butabarbiturat durchschnittliche Serumkonzentrationen von 4 µg/ml bestimmt. Bei Thiopental scheint der Desulfurierung zu Pentobarbiturat etwa dieselbe Rolle wie bei Thiobarbiturat zuzukommen; nach Methital-Narkosen beim Hund konnten dagegen keine nennenswerten Mengen des Desulfurierungsproduktes nachgewiesen werden. Nach den vorliegenden Ergebnissen handelt es sich bei der Desulfurierung von Thiobarbituraten um einen Stoffwechselweg, über den durchaus Barbiturat-Konzentrationen entstehen können, die hypnotisch wirksam sind und denen eine Beteiligung am „hangover“ von Thiobarbiturat-Narkosen zugesprochen werden muß.

H. Kreiskott und *W. Wirth*, Wuppertal-Elberfeld: *Zur tierexperimentellen Prüfung von Pharmaka auf Suchtwirkung.*

Eine Reihe von Stoffen führt bei chronischer, täglich mehrmaliger hoher Gabe über längere Zeit zu körperlicher Suchtbildung, die sich bei abruptem Entzug in Abstinenzsymptomen zeigt. An

¹⁾ *H.-H. Frey*, *Naturwissenschaften* 47, 471 [1960].

Rhesusaffen wurden die Morphin-Entziehungserscheinungen erläutert und filmisch demonstriert. Stoffe mit Morphin-Charakter können für Morphin bei Menschen und Tieren eintreten, verhindern also das Abstinenzgeschehen. Zusätzlich müssen die Prüfstoffe über längere Zeit in genügend hoher Dosis chronisch verabfolgt und nach mehreren Monaten plötzlich entzogen werden. 1-*o*-Chlorphenyl-1-phenyl-3-dimethylamino-propanol-(1)-hydrochlorid (Detigon®) – in beiden Anordnungen geprüft –, zeigt weder Morphin-Ersatz- noch bei Absetzen der chronischen Gabe Entzugserscheinungen. Das Produkt ist nach dem Tierversuch als suchtunverdächtig anzusehen.

H. Wick und *A. Engelhardt*, Ingelheim: *Über einige Resorcin-äthanolamine mit sympathomimetischer Wirkung.*

Geprüft und mit Adrenalin verglichen wurden vier am Stickstoff unterschiedlich substituierte Resorcin-äthanolamine, das prim. Amin und die sek. mit Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-Radikalen alkylierten Amine. Die Untersuchungen wurden am Blutdruck dekapiierter Katzen, am isolierten Rectum des Meerschweinchens und am Blutzucker von Ratten ausgeführt. Hinsichtlich sympathomimetischer Wirkungsstärke sind die Resorcin-äthanolamine zwischen den Brenzkatechin- und Monophenol-Derivaten einzuordnen, unterscheiden sich aber von ersteren durch längere Wirkungs-dauer. Die Substitution am Stickstoff beeinflusst die pharmakologische Wirkung in ähnlicher Weise wie bei den bekannten Adrenergica. Von den optisch aktiven Isomeren des Resorcin-äthanolisopropylamins ist die linksdrehende Form an verschiedenen Testobjekten 130- bis 560-mal wirksamer als die rechtsdrehende. Sympathicolitica vom Typus der α -Rezeptoren-Hemmstoffe heben die pressorische Wirkung auf, kehren sie aber nicht um. Dichlorisoproterenol als β -Rezeptoren-Hemmstoff blockiert die Herzwirkung und die Relaxation der Trachealkette. Die Nickenhaut-Wirkung des Resorcin-äthanolmethylamins an der Katze ist bei Bezug auf die Blutdrucksteigerung stärker als nach Adrenalin und wird wie die des Adrenalins durch Cacin potenziert. An reserpin-vorbehandelten Katzen sind Resorcin-äthanolamine voll wirksam und vermögen den Tyramin-Effekt wieder herzustellen.

G. Zetler, Kiel: *Zwei neue pharmakologisch aktive Polypeptide.*

Die beiden neuen darmkontrahierenden Polypeptide finden sich in geringen Mengen in Extrakten aus Rinderhirn, deren biologische Wirksamkeit auf dem bereits länger bekannten Polypeptid „Substanz P“ beruht. Die beiden Substanzen, die ihre biologische Aktivität unter der Einwirkung von Proteasen verlieren, konnten durch Säulenchromatographie an anionotropem Al_2O_3 voneinander und von Substanz P getrennt werden. Mit Hilfe von Papierchromatographie und Papierelektrophorese ließ sich zeigen, daß zwei Substanzen vorliegen, die nicht mit Substanz P identisch sind. Da die Menge der beiden neuen Polypeptide durch die Einwirkung von CCl_4 stark vermehrt wird, sind sie vielleicht als Denaturierungsprodukte zu betrachten. [VB 472]

4. Aerosol-Kongreß

20. bis 22. April in Bad Lippspringe

Aus den Vorträgen:

A. Th. Czaja, Aachen: *Die Beeinflussung der Pflanzen durch Luftverunreinigungen, besonders durch Kalk- und Zementstaub.*

Die aus den Schornsteinen von Zementwerken austretenden Staubwolken (Ofenstaub) setzen sich auf Blättern und Nadeln der Pflanzen als Zementkrusten ab. Diese Krusten bestehen aus zwei Schichten, einer inneren, direkt auf den Epidermiszellen, welche aus völlig abgeundenem Zement besteht und kristallin ist. Diese liegt den Zellen fest auf und formt auch die feinsten mikroskopischen Einzelheiten der Oberfläche ab. Die äußere Schicht besteht aus feinen Zementkörnern, welche an der feuchten Luft verbacken sind. Der Zementstaub besitzt offenbar die volle Bereitwilligkeit zur Hydratation. Bei einem Vermahlungsgrad über 60 µ werden die Zementteilchen nicht mehr voll hydratisiert, da die an der Oberfläche der Partikel entstehende Gelschicht bei einer Dicke von über 30 µ für Wasser undurchlässig wird. Die Zweischichtigkeit der Zementkrusten beweist daher, daß die innere Schicht durch völliges Abbinden des Zementes unmittelbar an der Oberfläche der Zellen unter Entzug des für die Transpiration der Blätter bereit stehenden Wassers gebildet wurde. Bei der Kristallisation des Zementgels (Tobermorit) auf der Oberfläche der Zellen wurden diese abgeformt, während das freiwerdende übersättigte Kalkhydrat in die Zellen gelangt sein muß (Ektodesmen). Weiter als 30 µ konnte das zelleigene Wasser nicht in die Zementschicht gelangen (Diffusionshemmung). Die äußere Schicht der Kruste stellt daher durch Luftfeuchtigkeit verbackene Zementkörner dar. Die Dicke der