

isomeren Monoglucozide des Dihydropiceatannols, mit etwa 8–10% das freie Piceatannol vertreten. In weitere 10–15% teilen sich Quercitin-monoglucozid, Trihydroxy-tetralin-monoglucozid, (+)-Catechin und Dihydropiceatannol. In einigen Versuchsansätzen konnte in geringer Menge eine Verbindung beobachtet werden, die als Kämpferol-3-glucosid angesprochen werden kann. Mit Ausnahme der Piceatannol-glucoside, die immer den Hauptanteil bilden, können die anderen Substanzen in verschiedener Menge angetroffen werden. Besondere Unterschiede konnten beim Tetralin-glucosid, beim freien Piceatannol und Dihydropiceatannol festgestellt werden, die in manchen Versuchsansätzen in nur noch sehr geringer Menge oder überhaupt nicht nachweisbar waren. Dafür waren mehr Glucoside vorhanden. Die Unterschiede können jahreszeitlich bedingt sein, aber auch von Pflanze zu Pflanze variieren.

W. GRASSMANN, München: *Neuere Ergebnisse der Kollagenforschung unter dem Gesichtswinkel der Praxis.*

Vortr. gab eine Übersicht über die neueren Ergebnisse der Kollagenforschung. Bei der Diskussion über die Art des Einbaues von Gerbstoffmolekülen im Hautkollagen leistete das Modell von Ramachandran wertvolle Dienste. Eine echte Gerbreaktion, bei der es zur Vernetzung kommt, findet stets im Innern der Kollagenfibrille statt. Eine Diffusion der Gerbstoffmoleküle ins Innere der Fibrillen ist nur bei relativ kleinen Molekülen (maximale Größe: chinesisches Tannin) möglich.

Erstmalig wurden mikroskopische Aufnahmen zur Wiederabscheidung gelösten Kollagens gezeigt. Durch Erwärmung auf 35°C hatten sich abgeschiedene Kollagenfibrillen mit ungelösten nativen Fibrillen verflochten und waren auf diese aufgewachsen. Solche Vorgänge sind für die Rekonstituierung von Haut von Bedeutung. Zur Bildung von Faserbündeln aus einzeln abgeschiedenen Prokollagenfasern kann es erst durch mechanische Eingriffe kommen.

E. HEIDEMANN und S. T. JONGKO, Darmstadt: *Beobachtungen über den Maskierungseffekt von Bisulfit und Sulfit bei der Chromwärmerbung.*

33% basische Chromsulfat-Lösungen werden durch Zusatz von NaHSO_3 in Chromsulfato-Lösungen umgewandelt, die als Chromgerbstoffen direkt mit schwach alkalischem Hautmaterial, wie es von den vorbereitenden Arbeiten anfällt, zusammengebracht werden können. Die Gerbwirkung ist zunächst gering, steigt aber beim Erwärmen sehr schnell und führt bei Hautmaterial bis zu 3 mm in 2 h zur Kochgare. Optimale Gerbbedingungen und optimale Lederqualität werden bei Anwendung von 1,25–1,5 Mol NaHSO_3 /Mol Cr erreicht. Die Kochfestigkeit geht bei zu lange fortgesetzter Gerbung bei diesem Molverhältnis aber wieder verloren. Hierbei schlägt auch die grüne Lederfarbe, die den Chromsulfato-Ledern eigen ist, nach blau um. Die Chromsulfato-Komplexe, die nach Zerstörung der Sulfato-Komplexe im System verbleiben, sind bei dem niedrigen pH-Wert, der durch die temperaturbedingte Hydrolyse hervorgerufen ist, nicht mehr gerbwirksam. Teilweise geht SO_2 als Gas aus dem System verloren, teilweise wird es zu Sulfat autoxydiert.

Chromsulfato-Komplexe zeigen, verglichen mit anderen als maskiert geltenden Chrom(III)-salz-Lösungen eine erhebliche Gerbwirkung, die in hoher Chrom-Aufnahme und großer Gerbeschwindigkeit zum Ausdruck kommt. Sie wird, wie üblich, durch Steigerung der Basizität noch erhöht. Derartige Lösungen erhält man durch Zugabe von Na_2SO_3 zu Chrom(III)-sulfat-Lösungen. Wie aus Titrationskurven zu ersehen ist, kann man beim Erhitzen derartiger Lösungen, die mit 3 Mol Na_2SO_3 versetzt sind, zu völlig aushydrolysierten Komplexverbindungen gelangen, d. h. weitere Zugabe von basisch-machendem Na_2SO_3 führt nicht mehr zu Komplexumwandlungen oder Aggregationen, sondern bewirkt nur noch eine pH-Steigerung.

A. KÜNTZEL, Darmstadt: *Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse von Häutekonservierungsfehlern.*

Bei der Untersuchung wasserunlöslicher mineralischer Ablagerungen in salzkonservierten Häuten („Salzflecken“) gelang es, an Versuchshäuten auch solche Salzflecken unter Laboratoriumsbedingungen entstehen zu lassen, die in der Narbenschicht der Haut auftreten (Narbensalzflecken und Salzstippen). Die Narbensalzflecken sind flächig ausgebreitete, häufig die Formen von Haarabdrücken annehmende Narbenverkrustungen aus Calciumphosphat; sie entstehen durch Ausfällung von Ca-Ionen, die aus den Anhydritverunreinigungen des Konservierungssalzes stammen mit Phosphorsäure, die aus phosphor-haltigen Substanzen der Haut autolytisch freigesetzt wird. Salzstippen sind scharf begrenzte, oft in charakteristischer Sternform ausgebildete Ablagerungen aus $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ihr mineralischer Anteil stammt ebenfalls aus dem Häutesalz, doch werden die aus den organischen Strukturen stammenden Komponenten Phosphorsäure und Ammoniak in diesem Falle unter Mitwirkung von Bakterien als Ammoniak-Lieferanten freigesetzt.

Begünstigend für die Entstehung von Narbensalzflecken und Salzstippen ist ein Austrocknen der salzkonservierten Häute von der Haarseite her, wobei die zu den Ausfällungen beitragenden Erdalkali-Ionen von der Fleischseite zur Verdunstungsfront an der Haarseite hingeführt werden.

G. OTTO, Mannheim: *Über Nebenwirkungen bei der Färbung von Leder, insbesondere von Chromleder.*

Anilinfarbstoffe beeinflussen die Feinheit des Narbens, seine Elastizität, seine Benetzbarkeit, den Griff des Leders und das Verhalten bei der Verarbeitung, z. B. die Verankerung der Deckfarben u.a.m. Anionische Farbstoffe wirken auf die Lederoberfläche etwas entsäuernd. Viele Farbstoffe wirken gerbend, wodurch die Narbenschicht stärker gefüllt und das Narbenbild vergrößert wird. Manche Farbstoffe, wie z. B. die o-Oxy- oder die o-Amino-Azofarbstoffe, reagieren entgerbend, indem sie die Chromverbindungen der Lederoberfläche als Komplexsalze herauslösen. Das wirkt sich meist vorteilhaft auf die Narbeneigenschaften aus. Das Wasserausangemögen wird durch gerbende Farbstoffe verbessert. Farbstoffe mit positiven Ladungen, wie kationische oder amphotere Farbstoffe, wirken wasserabweisend.

Es wurde ein Prüfschema vorgeschlagen, um wasserlösliche Farbstoffe auf eventuelle Nebenwirkungen zu testen. [VB 483]

Physikalisches Kolloquium Heidelberg

am 9. Juni 1961

J. G. POWLES, London: *Messung der magnetischen Spin-Spin-Koppelung von Kernen in einfachen Molekülen mittels Impuls-Resonanzmethoden.*

Die Spin-Spin-Kopplung wird heute allgemein mit Hilfe der hochauflösenden kernmagnetischen Resonanz (KMR) gemessen. Sie führt im einfachsten Fall zu einer Aufspaltung der Resonanzabsorptionslinien von der Größenordnung der Kopplungskonstanten J , gemessen in Hz. Diese Größe kann jedoch auch mit Impulsmethoden (Spin-Echos) bestimmt werden und wurde auf diese Weise zuerst 1950 durch E. L. Hahn entdeckt. Die Genauigkeit der Messung ist nicht wie bei der üblichen hochauflösenden KMR durch die Homogenität des Magnetfeldes begrenzt. Daraus ergibt sich der prinzipielle Vorteil größerer Meßgenauigkeit und der praktische Vorteil, daß man nicht die (sehr teuren) Magnetic hoher Homogenität benötigt.

Eine wesentliche Einschränkung in der Anwendbarkeit der Methode beruhte bisher auf dem Abfall des gemessenen Signals infolge der Diffusion der Moleküle innerhalb der Probe. Diese Schwierigkeit konnte durch Einführung einer $90^\circ - 180^\circ - 180^\circ \dots$ Impuls-Folge an Stelle der ursprünglichen $90^\circ - 90^\circ$ -Folge überwunden werden. Zur Zeit können J -Werte von etwa 5 Hz auf 1% genau gemessen werden; es ist im Prinzip möglich, diese Genauigkeit noch zu erhöhen und J -Werte von 1 Hz und darunter zu messen.

Grundsätzlich können in ähnlicher Weise auch chemische Verschiebungen gemessen werden. Zusätzlich ist die Methode zur Untersuchung von zeitabhängigen Effekten geeignet, die sich bei Untersuchungen im Gleichgewichtszustand nicht bemerkbar machen; solche bisher noch nicht erklärten Effekte wurden auch gefunden. Der Hauptnachteil der Methode liegt darin, daß die Deutung der Ergebnisse in komplizierteren Fällen schwierig ist; ihre wichtigste Anwendung dürfte daher in Präzisionsmessungen an einfachen Molekülen liegen. [VB 494]

Chemische Gesellschaft Münster

am 29. Mai 1961

H. T. WITT, ALEXANDER MÜLLER und B. RUMBERG, Marburg-L.: *Zwei Primärprozesse bei der Photosynthese**.

Zwei Chlorophyllpigmente sind an der Photosynthese beteiligt: Eines mit einem Maximum bei $680 \text{ m}\mu$ (oder langwelliger) und eines mit einem Maximum bei $670 \text{ m}\mu$ ¹). Vortr. bewies, daß durch sie zwei verschiedene photochemische Reaktionen sensibilisiert werden.

Bei Anregung von Grünzellen mit Blitzlicht treten u. a. folgende Absorptionsänderungen auf: Negative mit Maxima bei $420-430$ und $475 \text{ m}\mu$ und positive bei $515 \text{ m}\mu$. Sie entstehen in $\leq 10^{-5} \text{ sec}$ und klingen in $\sim 10^{-2} \text{ sec}$ wieder ab. Jene um $420-430 \text{ m}\mu$ kommen durch die Oxydation einer Stoffgruppe C zustande (u. a.

*) Als vorläufige Mitteilung eingereicht am 5. Mai 1961. — Auf der Bunsenstagung vorgetragen am 12. Mai 1961.

¹) R. Emerson et al., *Science* [Washington] 123, 673 [1956]; 125, 746 [1957]; *Proc. Natl. Acad. Sci.* 43, 113 [1957]; J. Myers u. C. S. French, *J. Gen. Physiol.* 35, 477 [1960]; R. Govindjee, Rabinowitsch u. J. B. Thomas, *Science* [Washington] 132, 355, 421 [1960].