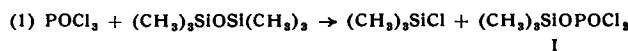


Chlorphosphorsäure-alkylsilylester

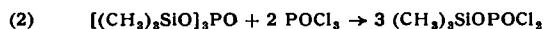
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

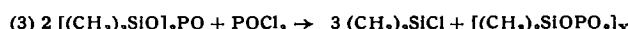
Die Solvolysen von POCl_3 in Hexamethyl-disiloxan führt direkt, quantitativ und ohne Nebenprodukte zum Dichlorphosphorsäure-trimethyl-silylester (I), wenn das gleichzeitig gebildete Trimethyl-chlorsilan aus der Reaktionsphase laufend entfernt wird.



Eine weitere Möglichkeit, I darzustellen, bietet die Synproportionierung von Tris-trimethylsilyl-phosphat und POCl_3 im Molverhältnis 1 : 2:



Dabei bilden sich jedoch Nebenprodukte, vor allem Trimethyl-chlorsilan und polymeres Trimethylsilyl-metaphosphat neben Spuren Hexamethyl-disiloxan:



I wird in etwa 30 % Ausbeute, bezogen auf Silylorthophosphat, erhalten. Es lässt sich durch Destillation leicht reinigen. $K_{p,63}$ bis 64 °C, $F_p = -22$ °C, $n_D^{20} = 1,4288$, $d_{45} = 1,210$. Es ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, die mit Wasser sofort in HCl , H_3PO_4 und Hexamethyl-disiloxan zerfällt. Sie ist in fast allen trockenen, nicht protonen-aktiven Lösungsmitteln gut löslich.

Monochlorphosphorsäure-bis-trimethylsilylester, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{POCl}$, ließ sich weder durch Umsetzung von POCl_3 mit Hexamethyldisiloxan noch durch Synproportionierung von Tris-trimethylsilyl-orthophosphat und POCl_3 im Molverhältnis 2 : 1 darstellen.

Eingegangen am 3. August 1959 [Z 816]

Trimethylsilyl-orthoarsenat und -orthophosphat

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wasserfreies Silber-orthoarsenat, Ag_3AsO_4 , reagiert in inerten, trockenen organischen Lösungsmitteln mit Trimethylchlorsilan in heterogener Reaktion zu Tris-trimethyl-silyl-arsenat (I) (Ausb. 35 %).

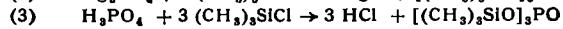


Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches hinterbleiben zähe, wachsartige Massen der annähernden Zusammensetzung eines Trimethylsilyl-metarsenats, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAsO}_2]_x$.

I ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit von aromatischem Geruch, $F_p = -1,5$ °C, $K_{p,1,2}$ 76 bis 77 °C, $n_D^{20} = 1,4249$. Mit Wasser hydrolysiert es sofort zu Arsensäure und Hexamethyl-disiloxan. Alkohole solvolyseren augenblicklich zu Alkoxy-silanen und Arsensäure. Es löst sich gut in trockenen organischen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zum thermisch recht stabilen Tris-trimethylsilyl-phosphat^{1,2)} zerfällt die Arsen-Verbindung bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen unter Abscheidung kondensierter Alkyl-

silyl-arsenate (farblose hygroskopische Kristalle) und Bildung von Hexamethyl-disiloxan.

Aus Arsenpentoxyd und Hexamethyl-disiloxan (Kochen unter Rückfluß) bilden sich in langsamer Reaktion polymere Alkylsilyl-arsenate, die in ihrer Zusammensetzung den erwähnten Destillationsrückständen entsprechen. Der Orthoarsensäure-ester lässt sich bei diesem Verfahren nicht in brauchbaren Mengen isolieren, während dies bei der analogen Reaktion mit P_4O_{10} mit 50 bis 60 % Ausbeute möglich ist^{1,2)}. Frei von Nebenprodukten erhielten wir Tris-trimethylsilyl-orthophosphat durch Umsetzung von Silber-orthophosphat oder wasserfreier Phosphorsäure mit Trimethyl-chlorsilan.



Eingegangen am 3. August 1959 [Z 817]

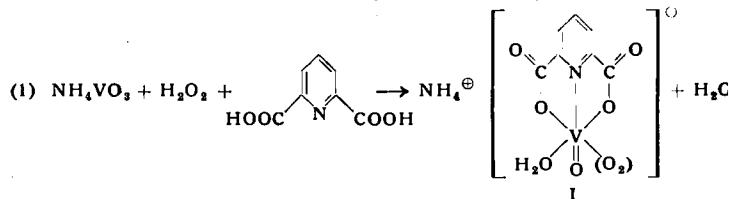
- ¹⁾ R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 [1944]. — ²⁾ F. Feuer, u. G. Kuhlboersch, A. Blümke, H. Keller u. K. Lippert, Chem. Ber. 90, 134 [1957].

Darstellung von Ammonium-[(pyridin-2,6-dicarboxylato)-oxo-peroxoquo-vanadat(V)]

Von Dr. H. HARTKAMP

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Universität Münster/W.

Löst man äquimolare Mengen von Ammonium-metavanadat, NH_4VO_3 , und Pyridin-2,6-dicarbonsäure in der Hitze in möglichst wenig Wasser und versetzt mit der äquimolaren Menge Wasserstoffperoxyd, so bildet sich nach Gleichung (1) Ammonium-[(pyridin-2,6-dicarboxylato)-oxo-peroxo-aquo-vanadat(V)] (I). Beim Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Abkühlen scheidet sich I in tief rotorangefarbigen, monoklinen Kristallen aus, die aus wasserstoffperoxyd-haltigem Wasser umkristallisiert werden können. Bei der Darstellung wird nur wenig Sauerstoff



entwickelt. I ist im Gegensatz zur Mehrzahl der bisher beschriebenen Peroxovanadin-Verbindungen im festen Zustand und in wässriger Lösung völlig beständig. In Wasser löst es sich ziemlich gut mit intensiver Orangefarbe ($\lambda_{\max} = 432$ m μ , $\epsilon_{432} = 456$ [$1 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); von Methanol wird es wenig, von Aceton und Kohlenwasserstoffen nicht gelöst. Beim Erhitzen schwefelsaurer Lösungen (mindestens 1 n an H_2SO_4) entsteht unter gleichzeitiger Reduktion des Vanadins Sauerstoff. Die feste Verbindung spaltet bei etwa 150 °C Wasser ab. Mit Alkalien wird Ammoniak freigesetzt.

Das Strukturbild I entspricht der koordinativen Sechsähnlichkeit des Vanadins. Über die Anordnung der Liganden können noch keine Aussagen gemacht werden. Versuche zur Darstellung der kristallisierten freien Säure sind bisher fehlgeschlagen.

Eingegangen am 10. August 1959 [Z 813]

Versammlungsberichte

Getreidechemiker-Tagung

Detmold, 9. bis 11. Juni 1959

Aus den Vorträgen:

H. D. OCKER und A. ROTSCHE, Detmold: Quantitative Bestimmung von Mercaptan als Bestandteil des Brot- und Gebäckaromas.

Unter den beim Backen entstehenden flüchtigen Aromastoffen findet sich in sehr geringen, unter bestimmten Bedingungen mit dem Geruch aber noch erkennbaren Mengen Methylmercaptan, der bekannte Geruchsstoff gekochten Kohles. Nach der Methode von Slovinsky und Doty wurde der Mercaptan-Gehalt verschiedener Backwaren spektralphotometrisch zu 4 bis 20 γ je 100 g Backware bestimmt. Der Hauptanteil befindet sich in der Kruste, die Krume enthält dagegen kein oder höchstens Spuren Mercaptan. Der Gehalt der Kruste nimmt trotz der hohen Flüchtigkeit des Methyl-

mercaptans ($K_{p,70} = 5,8$ °C) nur langsam ab und ist bei guter Verpackung der Backwaren selbst nach wochenlanger Lagerung noch nachweisbar.

W. SEIBEL, Detmold: Einfluss der γ-Strahlen auf die Keimfähigkeit von Hardwinter-Weizen.

Nach Bestrahlung mit $5 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^6$ rep zeigten sich bemerkenswerte Differenzen bei der Bestimmung der Keimfähigkeit nach dem Sandkeimbett-Verfahren gegenüber der Tetrazolium-Methode. Bestrahltes Getreide war nach dem Keimbett-Verfahren nicht mehr keimfähig, besaß aber noch genügend Dehydrogenase-Aktivität, um Tetrazolium-chlorid zu Formazan zu reduzieren. Das Tetrazolium-Verfahren ist daher für die Keimfähigkeitsprüfung von Getreide, das mit γ-Strahlen behandelt wurde, nicht anwendbar. In Abhängigkeit von der Strahlendosis zeigten sich Stärkeschädigungen, die eine Viscositäts-Abnahme verursachten. Mit steigender Bestrahlungs-Intensität ließ sich eine Zunahme der

wasserlöslichen Pentosane und ab $5 \cdot 10^5$ rep ein Verlust der Gelierfähigkeit der wasserlöslichen Pentosane feststellen. Während das Gasbildungsvormögen infolge der Vermehrung der reduzierenden Zucker mit wachsender Bestrahlungs-Intensität steigt, verringert sich das Gashaltevermögen. Der Grad der Schädigungen zeigt sich im Mixogramm. Daneben beobachtet man eine Verschlechterung der Mehlfarbe und der Porung sowie eine Verringerung des Gebäckvolumens. Eine Backverbesserung durch ionisierende Strahlen konnte bei den untersuchten Hardwinter-Weizen in keinem Fall festgestellt werden.

M. ROTH, Potsdam: *Enzymatische Fett-Hydrolyse im Verlauf der Keimung des Getreides.*

Mit der Abnahme des Wassergehaltes bei der Reifung geht die Lipase-Aktivität kontinuierlich zurück, steigt aber im Anfangsstadium der Keimung von Getreide und einigen Ölsämen wiederum an. Das zwischen den beiden Entwicklungsstufen liegende Aktivitätsminimum fällt jedoch nicht immer mit dem Zustand der Vollreife zusammen. Die Lipase-Aktivität kann daher in den letzten Reifestadien bereits wieder ansteigen, zu Beginn der Keimung aber auch vorübergehend sinken. Von entscheidender Bedeutung ist der Wassergehalt des Samenkernes. Die Fett-Spaltung wird durch hohe Feuchtigkeit, unabhängig von der Enzym-Bildung bei der Keimung, stark beschleunigt. Die starke Umsatzsteigerung beim Keimen wird daher einerseits durch die Aktivitäts erhöhung der Enzyme selbst, andererseits durch die Entstehung günstiger Wirkungsbedingungen hervorgerufen.

E. BECKER, Hannover: *Die Identifizierung von Emulgatoren mit Hilfe der Papierchromatographie.*

Die Emulgatoren (Mono- und Diglyceride, Sorbitan-fettsäure-ester) lassen sich durch Extraktion mit Methanol in der Kälte, Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Abtrennung der Fettsäuren nach Ansäuern mit HCl isolieren. Zur Auf trennung der mehrwertigen Alkohole (Glycerin, Sorbit) eignet sich das übliche

Verfahren mit Butanol-Äthanol-Wasser als Fließmittel und nachfolgendes Besprühen mit Blei-tetraacetat oder Silbernitrat, gelöst in Aceton. Im letzteren Fall entwickelt man das Chromatogramm in einer NH_3 -Atmosphäre. Die Polyoxyäthylen-Gruppe wird mit Vanillin-Reagens nachgewiesen. Die Fettsäuren werden von der mobilen, wässrigen Phase um so weiter transportiert, je kürzer ihre Kohlenstoff-Kette ist. Durch Besprühen mit Kupferacetat und gelbem Blutlaugensalz lassen sie sich sichtbar machen. Un gesättigte Fettsäuren weist man mit KMnO_4 oder Phenylhydrazin nach.

S. STRUGGER, Münster: *Der Stand der elektroenmikroskopischen Analyse der embryonalen Pflanzenzelle.*

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie ist es möglich, den Feinbau der Zelle näher zu erforschen. Die Methodik der Präparation besteht in einer schonenden Fixation der Zellen mit OsO_4 und in der Herstellung ultradünner Schnitte (100–400 Å). Die Darstellung des Chromatins im Zellkern durch Uranylacetat-Kontrastierung ermöglicht es, auch die sub-lichtmikroskopische Feinstruktur des Zellkernes besser als bisher zu untersuchen. Vortr. berichtet über die Feinstruktur des Cytoplasmas (schraubig gewundene, makromolekulare Fäden als Sol-Teilchen), der Plastiden (lamellar gebaute Systeme), des Kernes und der Chromosomen (fibrillär gebaute Systeme). Die Zelle als ein System von Informations- und Funktionsmustern ist nach dem augenblicklichen Stand der elektronenmikroskopischen Forschung mit sehr konstant auftretenden Struktur-Einheiten ausgestattet. Die Einförmigkeit beim Vergleich verschiedener Organismen ist erstaunlich, so daß man annehmen darf, daß die Verschiedenheit der Lebewesen eher im Bereich der chemischen Konstitution als im Bereich der Strukturmuster zu suchen ist. Es besteht die Hoffnung, das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes so weit zu verbessern, daß der Anschluß an die Strukturchemie der Nucleinsäuren erreicht werden kann.

[VB 219]

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

23. bis 26. Juni 1959 in Baden-Baden

Aus den Vorträgen:

A. SIPPEL, Freiburg: *Die Lockerstellen der Cellulose.*

Es wurde das Verhalten der Cellulose unter der Einwirkung von Hitze und Licht, insbes. auch unter Röntgenstrahlen untersucht. Der Gesamtorgang ließ sich in zwei Abbaureaktionen auflösen, deren Geschwindigkeitskonstanten sich etwa wie 1300:1 verhalten. Andere Autoren fanden ähnliche Werte. Diese Übereinstimmung kann so gedeutet werden, daß ungeachtet der Einwirkungsart stets ein homogener Abbau im festen Aggregatzustand eintritt. Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten gibt das Verhältnis der stabilen zu den weniger stabilen Cellulose-Bindungen an. Es hat nur eine statistische Bedeutung. Gewisse schwache Stellen in der übermolekularen Struktur werden durch mechanische Einwirkung physikalisch aktiviert und sind dann durch Hitze usw. leicht spaltbar. Diese Lockerstellen können mit den von G. V. Schulz beobachteten „chemischen“ Lockerstellen identisch sein, wenn man annimmt, daß die physikalische Aktivierung Anlaß zu einer chemischen Veränderung gibt. Die chemisch veränderte Stelle kann bei weiterem chemischen Angriff dann gespalten werden. Der von Schulz angegebene Lockerstellen-Abstand in der Cellulose-Kette entspricht etwa dem obigen Quotienten. In der Diskussion wies Claesson (Uppsala) auf neue Versuche von Vink hin, die zeigen, daß bei Abbaureaktionen von Cellulose unter bestimmten Bedingungen nicht zwei verschiedenen schnell spaltbare Bindungsarten im Spiele sind, sondern daß sich während des Abbaus inhibierende Spaltprodukte (z. B. Glyoxim) bilden.

M. MARX-FIGINI, Mainz: *Methodisches zur Bestimmung der Viscositätszahl.*

Die Viscosität hochmolekularer Cellulose-Lösungen hängt vom Polymerisationsgrad der Cellulose, der Konzentration der Lösung und dem Geschwindigkeitsgradienten ab. Die Ermittlung des Polymerisationsgrades aus der Viscosität setzt voraus, daß die Meßgrößen auf den Geschwindigkeitsgradienten 0 und die Konzentration 0 extrapoliert werden. Für praktische Fälle kommt man mit einer „konventionellen“, auf einen normierten Geschwindigkeitsbereich bezogenen Viscositätszahl aus. Die Extrapolation auf die Konzentration 0 kann graphisch geschehen, indem man den Quotienten aus spezifischer Viscosität und Konzentration gegen die spezifische Viscosität aufträgt. Bei der Untersuchung von Cellulosenitrat-Fraktionen wurde gefunden, daß 16

Einzelmessungen – je 4 Einzelmessungen von 4 verschiedenen konz. Lösungen – eine Extrapolation der Viscositätszahl mit $\pm 2\%$ erlauben. Der Arbeitsaufwand vermindert sich, wenn man nach der Formel von Schulz-Blaschke aus einer einzigen Viscositätsmessung – Mittelwert aus 3 bis 4 Einzelmessungen – die Viscositätszahl berechnet. Die spezifische Viscosität der untersuchten Lösung eignet sich nur zur Rechnung, wenn sie klein genug ist. Außerdem ist zu beachten, daß die „Konstante“ der Gleichung von Schulz-Blaschke etwas mit dem Polymerisationsgrad variiert und deshalb einer Eichkurve entnommen werden muß. Um den Einfluß des Substitutionsgrades auf die Viscosität zu eliminieren, wird vorgeschlagen, nur Cellulosenitrat mit 13,8% Stickstoff-Gehalt zu verwenden. Die Berechnung des Polymerisationsgrades aus der Viscositätszahl gelingt mit Hilfe der von Meyerhoff festgelegten Eichkurve Viscositätszahl-Polymerisationsgrad, die auf Ultrazentrifugemessungen beruht. Wenn es sich darum handelt, die Viscositätszahl von Fraktionen zu bestimmen, muß jeder Abbau bei der Fraktionierung vermieden werden; man soll deshalb die Fraktionierung in Quarzgefäß vornehmen. Ebenso hemmen tiefe Temperatur (0°C) und Dunkelheit den Abbau. Die Fraktionen sollten sofort nach ihrer Gewinnung viscosimetrisch untersucht werden.

S. T. CLAESSEN, Uppsala: *Fortschritte bei der Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung in technischen Cellulosen.*

Bei der Entwicklung hochveredelter Zellstoffe für Reifenseide beobachtet man, daß gut eingeführte Sorten sehr einheitliche Molekulargewichtsverteilungen besitzen. Versuche zur Mol.-Gew.-Fraktionierung von Zellstoff durch Lösung in „Cadoxen“ und Fällung mit 10-proz. Glycerin-Lösung sind weniger zu empfehlen. Auch die Fraktionierung in Kupferäthylendiamin-Lösung ist der bewährten Fraktionierung von Cellulosenitraten in Aceton-Lösung unterlegen. Dagegen gelingt die Bestimmung des Polymerisationsgrades in Cadoxen-Lösung sehr gut. Die Viscositätszahl in Cadoxen multipliziert mit 1,263 ergibt die Viscositätszahl in Kupferäthylendiamin. – Physikalische Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung haben den Nachteil, daß sie nicht unmittelbar die Verteilung der Molekulargewichte ergeben. Bei der Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge läßt sich ebenfalls eine Verteilungskurve der Sedimentationskonstanten erhalten. Da die Sedimentationskonstanten wieder vom Polymerisationsgrad abhängen, ist die Verteilung der

Sedimentationskonstanten etwa derjenigen der Molekulargewichte analog. Es ist also eine Eichung notwendig. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, muß man die Meßgrößen auf die Konzentration 0 beziehen. Die Methode wurde an zwei Cord- und einem Sulfit-Zellstoff erprobt. Dabei zeigte sich, daß die Cord-Spezialstoffe einheitlicher waren, obwohl sie während der Vorreife genauso weit abgebaut waren wie der Sulfit-Zellstoff.

W. KOBILITZ und H. KIESSIG, Köln-Weidenpesch: Der Anteil an Adsorptionswasser bei der Quellung von Cellulose-Fasern.

Bei Arbeiten über quellfeste Textilien ergab sich die Frage, wie das nach einer Zentrifugierungsmethode bestimmte „Quellvermögen“ mit dem wirklichen Verhältnissen zusammenhängt. Es wurde versucht, den Betrag des „Quellwertes“ in „Adsorptionswasser“ und „anhafendes“ Wasser aufzuteilen: Das Fasermaterial wurde in eine Salzlösung getaucht. Da die Fasern nun Wasser adsorbieren, nimmt die Konzentration der „Außenlösung“ zu. Bei fast allen Messungen an Cellulosegeneratoren-Fasern wurde die Menge des adsorbierten Wassers mit 20–25 % bestimmt, obwohl die Zentrifugierungsmethode sehr unterschiedliche Werte des „Quellvermögens“ ergeben hatte. Auch andere physikalische Eigenschaften der Cellulose-Fasern wie differentielle Wärmetönung, Quellungsdruck usw. lassen auf einen Adsorptionswassergehalt von 20–25 % schließen. Tankard hatte wesentlich geringere Werte gefunden. Ein Supercord-Zellstoff mit einem Wassergehalt nach der Zentrifugierung von 65 % enthält etwa 21 % Adsorptionswasser, 40 % Kapillarwasser und 4 % Kristallwasser. Eine Reyonfaser mit einem Schleuderquellwert von 100 % enthält 75 % Kapillarwasser, 21 % Adsorptionswasser und 4 % Kristallwasser. Es wird vermutet, daß das Adsorptionswasser den amorphen Bereichen der Cellulose zuzuordnen ist.

E. GEIGER, Steckborn: Die Bildung der Alkalicellulose und deren Perxanthogenierung.

Werden NaOH-Cellulose-Verbindungen mit Essigsäure umgesetzt, so bildet sich pro Mol additiv gebundenes NaOH ein Mol H_2O gemäß Gleichung 1.



Liegt ein Alkoholat vor, bildet sich kein Wasser (Gl. 2).



Durch Titration des gebildeten Wassers mit Karl-Fischer-Reagens konnte gezeigt werden, daß in getrockneter Alkalicellulose Alkoholate vorliegen. Größere Mengen Alkoholate bilden sich aber nur, wenn durch Wasserentzug die Gleichgewichtsreaktion (Gl. 3) nach links verschoben wird.



Trocknet man mit LiOH-, NaOH- und KOH-Lösungen alkalisierte Cellulose, so können 0,6 oder 2,1 bzw. eine OH-Gruppe umgesetzt werden. Das nach Gl. 3 gebildete Cellulose-alkoholat reagiert mit dem CS_2 zu Xanthogenat, wobei im Faserverband ca. 1 OH-Gruppe umgesetzt wird. Will man die 2. und 3. OH-Gruppe ebenfalls xanthogenieren, muß dies in stark alkalischen Lösungen und bei großem Schwefelkohlenstoff-Überschuß geschehen.

G. V. SCHULZ und F. MERTES, Mainz: Über den Zeitverlauf des oxydativen Abbaus bei der Vorreife.

Der Mechanismus des oxydativen Abbaus der Alkalicellulose ist noch nicht aufgeklärt. Die Untersuchungen sollten gesicherte Aussagen über die Kettensspaltung, die Sauerstoff-Aufnahme und die Kohlensäure-Entwicklung beim oxydativen Abbau der Alkalicellulose ergeben. Bei den Abbaubauversuchen wurde die Sauerstoff-Aufnahme in einer den Warburg-Apparaten ähnlichen Vorrichtung bestimmt. Aus der Viscosität wurde das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades und aus diesem nach einer Eichkurve das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades errechnet. Da Fremdionen die Abbaureaktion katalytisch beeinflussen, wurden Versuche mit möglichst eisen-freier Cellulose angestellt. Diese waren weniger reproduzierbar als Versuche mit einem geringen, aber einigermaßen konstanten Eisengehalt. Deshalb wurde letzten Endes das Eisen aus den Cellulose-Präparaten nicht vollständig entfernt. In Vorversuchen wurde weiterhin ausgeschlossen, daß die Ergebnisse durch Diffusionsvorgänge beeinflußt werden, denn der Abbau von grobzerfaserter und sehr fein zerteilter Cellulose verlief völlig gleichartig. Polymerisationsgrad, Sauerstoff-Verbrauch und CO_2 -Entwicklung wurden bis zu 350 h gemessen und hinsichtlich ihres zeitlichen Verlaufs verglichen. Daraus ließen sich mehrere Teilstufen der Reaktion erkennen:

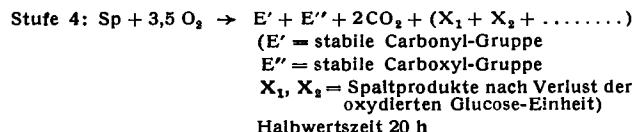
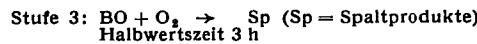
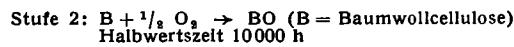
1. Der reziproke Polymerisationsgrad steigt mit der Zeit zuerst schnell, dann langsamer an. In dieser Phase werden einige sehr leicht spaltbare Bindungen aufgebrochen. Diese Phase findet sich

nur bei Baumwolle, nicht bei Zellstoff, der offensichtlich diese Abbauperiode schon hinter sich hat.

2. Nun beginnt eine Voroxydation, die $1/2 \text{ O}_2$ pro zukünftige Spaltstelle verbraucht.

3. An die Voroxydation schließt sich die Spaltung an. Bei der Spaltung der Alkalicellulose wird pro Spaltstelle 1 Mol Sauerstoff aufgenommen.

4. Schließlich verbraucht die Alkalicellulose noch weitere $3^{1/2}$ Mol Sauerstoff pro Spaltstelle und gibt etwa 2 Mol Kohlensäure ab. Pro Spaltstelle werden hierbei 2 Glucose-Reste oxydativ zerstört. Die Spaltungsgeschwindigkeit und der Sauerstoffverbrauch sind nunmehr konstant. Formelmäßig lassen sich die einzelnen Stufen so darstellen:



A. MATTHES, Wolfen: Einfluß der Viscosebereitung auf die Filterbarkeit von Buchenzellstoffen.

Buchenzellstoff läßt sich nach Angaben des Vortr. unter bestimmten Bedingungen genauso gut verarbeiten wie Fichtenzellstoff: Bei der Trommelsulfidierung neigt der kurzfaserige Buchenzellstoff zu stärkerer Knollenbildung. Der Sulfidierungsvorgang wird weniger gleichmäßig und das gebildete Xanthat läßt sich z. T. nur schwer auflösen. Dem wird durch eine gute mechanische Durcharbeitung in der Xanthat-Maschine oder durch eine schärfere Abpressung der Alkalicellulose abgeholfen. Wenn man den Abpreßgrad der Alkalicellulose auf etwa 33 bis 36 % erhöhte, konnte man dagegen einwandfrei filtrierende Viskose herstellen. Besonders wichtig ist die Abpressung bei der Maische-Alkalisierung. Zwar konnte man bisher in der Praxis diese Schwierigkeiten dadurch vermindern, daß man mit warmer Natronlauge alkalierte und damit die Quellung zurückdrängte. Letzteres führt aber erst die bessere Abpressung zum Ziel. Buche läßt sich wesentlich langsamer abpressen als Fichte, denn die Lauge kann wegen der geringeren Faserlänge weniger gut entweichen.

Bei geringeren Abpreßgraden streuen die Filterwerte (= Maß der Filterbarkeit) so stark, daß man nicht mehr von einer definierten Filtrationskonstanten sprechen kann. Wenn man die Viscosierung von Buchenzellstoff in einer Xanthat-Maschine vornahm, war das Ergebnis das gleiche wie bei Fichtenzellstoff.

L. STOCKMAN, Stockholm: Fortschritte in der schwedischen Sulfitzellstoff-Forschung.

Im Zentrallaboratorium der Cellulose-Industrie in Stockholm wurden neue Arbeiten über Sulfitzellstoff ausgeführt. Bei einer Untersuchung über die Imprägnierung der Hackschnitzel mit Kochflüssigkeit wurde der Einfluß einer Vordämpfung, Vorevakuiierung und einer Druckimprägnierung beobachtet. Es zeigte sich, daß man eine Dämpfung und eine Druckimprägnierung kombinieren muß, um ein Höchstmaß an Gleichmäßigkeit der aufgeschlossenen Zellstoffe zu erreichen. — Ein Sulfit-Aufschluß mit wässrigerem SO_2 ist ohne Benutzung einer Base technisch möglich. Obwohl man bei relativ tiefer Temperatur arbeiten muß, kommt man mit einer Aufschlußzeit von ca. 10 h für Papierzellstoff aus. Die Qualität ist fast die gleiche wie beim Calcium-bisulfit-Aufschluß. Der Schwefel-Verbrauch beträgt nur die Hälfte. Allerdings entsteht bei dem Aufschluß ein hoher Druck im Kocher.

G. JAYME und M. HARDERS-STEINHAUSER, Darmstadt: Vorgänge beim Quellen und Lösen faserförmiger Pflanzzellen in neuen Lösungsmitteln.

Die Vorgänge, die bei der Quellung und Auflösung von Cellulosefasern in Cadoxen und EWNN (Eisen-Weinsäure-Natriumkomplex) ablaufen, wurden gefilmt. Die sog. Kugelquellung tritt auf, wenn die flachen Spiralwindungen der äußeren Sekundärwand sich lockern und die darunter befindliche Innenschicht der Sekundärwand kugelförmig „durchbricht“. Die Spiralen der äußeren Wand werden dabei an Stellen zusammengeschoben, die eingeschnürt bleiben. Diese eingeschnürten Stellen bleiben im Verlauf des weiteren Auflösungsprozesses recht lange erhalten und erscheinen als flache Scheiben, wenn die anhängenden Kugeln schon aufgelöst sind. Diese sog. Preßscheiben zerfallen weiter, indem das Innere unter starkem Quellungsdruck aus der Umschnürung herausschießt. Wenn die äußere Sekundärwand stark geschwächt ist, beobachtet

man bei der Auflösung sog. Spindeln, bei deren Zustandekommen vermutlich der schraubenförmige Verlauf der Fibrillen und eine dazu im spitzen Winkel liegende Strukturrichtung beteiligt sind. Die Auflösung kann aber auch, — ohne daß prägnante Zwischenformen auftreten, — vollkommen stetig verlaufen. Der von Stawitz an Carboxymethyl-cellulose beobachtete Scheibenzerfall ist mit den Preßscheiben nicht identisch. Aufgenommen wurde auch die verschiedene Wirkung von „Cadoxen“ (4,87% Cd und 31,2% Äthylendiamin) und EWNN (390 g/l Komplex und 2 n NaOH) und die Entstehung andersgearteter Zwischenformen. EWNN wirkt langsam, aber durchgreifend über „glasige“ Zwischenformen stark aufgeweiteter Reststruktur. „Cadoxen“ dagegen greift schnell an, läßt die feine Spiralstreifung der gequollenen Sekundärwand erkennen und vermag offenbar nicht, Stellen in der Faser von besonderer hohem DP aufzulösen. — Der Film zeigte ferner, daß Spätholzfasern sehr viel langsamer in Lösung gehen als Frühholzfasern; u. U. hinterlassen sie ungelöste Teile. Es wird so verständlich, daß Kunstseidenzellstoffe bei ihrer Weiterverarbeitung ungleichmäßig reagieren.

E. KÜHNEL, Niklasdorf: Neue Harz- und Lignin-Reaktionen zur Identifizierung von Papierfaser-Rohstoffen.

Wenn man mikroskopische Faserpräparate mit Supranolblau® anfärbt, nehmen nur die lignin-haltigen Fasern die Farbe an. So kann man Holzschliff von Zellstoff unterscheiden. Die Differenzierung wird noch deutlicher, wenn man die Farbstoffkombination® Karminazul-Merck verwendet, welche neben Supranolblau noch eine rote auf die Cellulose substantiv aufziehende Komponente enthält. Gereinigte Zellstoff-Fasern erscheinen dann rot, Schliff-Fasern blau. Die Methode kann auch zum mikroskopischen Nachweis von Lignin-Resten dienen, die sich in der Nähe der Tüpfel befinden oder einzelnen schlecht aufgeschlossenen Fasern anhaften. Die Farbunterschiede sind auch bei Schwarz-Weiß-Mikroaufnahmen erkennbar, wenn man einmal mit, einmal ohne Rotfilter photographiert. Die Präparate lassen sich mit Glycerin-Natriumsulfat bestimmte Zeit haltbar machen. Zwischenfarben

zwischen Blau und Rot finden sich bei Stoffen mittlerem Ligningehalt. So färbt sich ein Halbzellstoff bischofsblau, ein halbgebleichter Sulfatzellstoff violett und ein hochgebleichter Sulfatzellstoff rot an. Chemieschliff sieht violett aus und zeigt dabei die typische Fibrillierung. Zur Unterscheidung von gebleichtem Sulfat- und Sulfatzellstoff wird ein Probestreifen 23–30 min Jod-Dämpfen ausgesetzt, kurz belüftet und im Auflicht betrachtet. Die allein im Sulfatzellstoff vorkommenden Harzteilchen sind braun gefärbt, während sich bei Sulfatzellstoffen die weiße Farbe nicht ändert. Harzdispersiermittel vermindern zwar den Harzgehalt, lassen aber noch deutliche Spuren zurück, so daß auch harzarmgemachte Sulfatzellstoffe erkannt werden können.

W. KLAUDITZ, Braunschweig: Holzschliffähnliche Faserstoffe aus Laubholz.

Nach einem modifizierten Kalt-Alkali-Verfahren werden sehr dünne Holzspäne (0,2–0,6 mm Dicke) aus Laubholz 2 bis 3 h bei Raumtemperatur mit verd. Natronlauge oder Kalkmilch behandelt. Dabei werden die Acetyl-Gruppen des Laubholzes abgespalten, und der Zusammenhang benachbarter Fasern im Holzverband wird erheblich herabgesetzt. Die Ausbeute beträgt etwa 92 %. Faseraufnahmen zeigen, daß so vorbehandelte Holzspäne durch eine weitere mechanische Behandlung (Jokromühle) relativ leicht defibrilliert werden können. Die Fasern trennen sich zwischen Mittellamelle und Primärwand auseinander, so daß im Extremfall Fasern mit Mittellamelle und solche ohne Mittellamelle vorliegen. Der gewonnene holzschliffähnliche Faserstoff besteht aus relativ geschmeidigen Fasern, da die Mittellamelle vorbehandelt ist. Es kann z. B. mit 7% Chlor und 3% Peroxyd auf mittlere Weißgrade gebleicht werden. Bei einem Kalkaufschluß erhielt man aus Pappe, Birke und Rotbuche Stoffe mit einer Ausbeute von 92 bis 93 %, einem Lignin-Gehalt von 20 bis 22,5 %, einem Pentosan-Gehalt um 20 % und einem Acetyl-Gehalt von 0,5 bis 3,5 %. Diese Stoffe aus Laubholz eignen sich für die Papier-, Pappen- und Holzfaserplattenfabrikation.

[VB 224]

Natürlich vorkommende Chinone

Die britische Biochemical Society veranstaltete am 16. und 17. Juli 1959 in Liverpool ein Kolloquium über „Natürlich vorkommende Chinone und ihre biologische Bedeutung“. U. a. wurden folgende Vorträge gehalten:

R. H. THOMSON, Aberdeen: Art und Vorkommen natürlicher Chinone.

Bis heute sind etwa 170 Chinone aus biologischem Material (hauptsächlich aus Blütenpflanzen und Pilzen) isoliert worden. Während die chemische Struktur der meisten von ihnen bekannt ist, weiß man über ihre biologische Funktion nur wenig. Je 40 gehören zur Klasse der Benzo- und Naphthochinone, 65 sind Anthrachinone und 25 polycyclische Chinone. Zahl, Art und Stellung der Substituenten variieren stark. Zwar können alle natürlich vorkommenden Chinone Redox-Reaktionen eingehen, doch scheint dies nur bei einigen auch tatsächlich von biologischer Bedeutung zu sein. Eine andere allgemeine Reaktion ist die 1,4-Addition. Die wenigen natürlichen Chinone, die eine dafür notwendige unsubstituierte Kernstellung besitzen, können als Abwehrstoffe wirken, indem sie z. B. mit SH-Gruppen von Enzymen reagieren und diese dadurch blockieren.

E. R. REDFEARN und *A. M. PUMPHREY*, Liverpool: Die Beteiligung von Chinonen am Elektronen-Transport und bei der oxydativen Phosphorylierung.

Ubichinon scheint am Elektronen-Transport in den Mitochondrien beteiligt zu sein. Mitochondrien-Präparate aus Schweineherz enthalten 4,0 µmol Ubichinon pro Gramm Protein. Durch Succinat oder DPNH wird Ubichinon unter anaeroben Bedingungen reduziert. Sauerstoff reoxydiert das gebildete Ubichinol. Antimycin A und BAL beeinflussen die Reduktion nicht, verhindern aber die Reoxydation.

Die Aktivität der Ubichinon-Reduktase betrug 50%, die der Ubichinol-Oxydase in Tris-Puffer 80% der Succinat-Oxydase-Aktivität. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß Ubichinon für einen Zweig der Atmungskette von Bedeutung ist, daß ein Flavoprotein seine Reduktion katalysiert und daß es durch den Antimycin-A-empfindlichen Teil der Atmungskette und Cytochrome-C-Oxydase reoxydiert wird.

Aus Untersuchungen an Vitamin-K₁-armen Hühnern schloß Martius, daß Vitamin K₁ ein Cofaktor der oxydativen Phosphorylierung sei. Bestrahlt man Rattenleber-Mitochondrien mit UV-Licht, so nimmt deren Fähigkeit zur oxydativen Phosphorylierung

ab und kann durch Zusatz von Vitamin K₁ wiederhergestellt werden, was vermutlich durch Zerstörung des Vitamins bei der Bestrahlung zu erklären ist. Es bleibt jedoch zu beweisen, daß Vitamin K₁ reduziert und reoxydiert wird und daß es auch in den Mitochondrien anderer Organismen und Gewebe vorkommt. In Schweineherz-Mitochondrien ließ sich z. B. keine Vitamin-K-Verbindung nachweisen.

J. F. PENNOCK, *R. A. MORTON* und *D. E. M. LAWSON*, Liverpool: Ubichinon und andere unverseifbare Stoffe im Kabeljau (*Gadus morrhua*).

Ubichinon wurde bisher in Fischen nicht nachgewiesen. Kabeljau-Herz wurde mit äthanolischer K₂CO₃-Lösung in Gegenwart von Pyrogallol aufgeschlossen und das Unverseifbare (0,34%) an Al₂O₃ chromatographiert. Man erhielt Ubichinon-50 (48,6 µg/g Frischgewicht), α-Tocopherol (ca. 12 µg/g) und Sterine (ca. 2 mg/g). Die gleichen Komponenten ließen sich aus Kabeljau-Leber isolieren.

G. S. BOYD und *E. B. MAWER*, Edinburgh: Der Einfluß von Nahrungs-Linolensäure auf den Cholesterin-Gehalt von Ratten-Serum.

Füttert man Ratten mit einer Diät, in der 10% der Kohlenhydrate durch Methyl-linolenat ersetzt sind und injiziert gleichzeitig 1-¹⁴C-Acetat, so findet man die Halbwertszeit des Serum-Cholesterins um 40% vermindert, die Syntheserate um 60% erhöht. Methyl-stearat hat die entgegengesetzte Wirkung, es setzt die Lebensdauer des Cholesterins hinauf und vermindert die Synthese. Es scheint demnach, daß Linolensäure an irgendeiner Stelle des Cholesterin-Stoffwechsels in der Ratte als Cofaktor wirkt.

T. W. GOODWIN und *A. A. HORTON*, Liverpool: Threonin und die Riboflavin-Biosynthese in *Eremothecium ashbyii*.

Untersuchungen mit ¹⁴C-Serin hatten gezeigt, daß der Schimmel pilz *Eremothecium ashbyii* Serin nach Spaltung in Glycin und ein C₁-Bruchstück zur Riboflavin-Biosynthese verwendet. Die C-Atome 1 und 2 des Serins werden zu C-4a und C-9a, C-3 des Serins zu C-2 des Riboflavins. Es wurde jetzt gefunden, daß *E. ashbyii*-Threonin-aldolase enthält, die Threonin in Acetaldehyd und Glycin spaltet, das dann wieder zur Riboflavin-Synthese verwendet wird. Interessanterweise ist Glycin selbst jedoch wirkungslos. Vermutlich entsteht also sowohl bei der Serin- als auch bei der Threonin-Spaltung ein aktives Glycin, das der Pilz aus Glycin selbst nicht zu synthetisieren vermag.

[VB 233]