

ergeben, daß harte Träger eben ihres hohen  $F_p$  wegen und unpolare Träger und reine Kohlenwasserstoffe schon des hohen Tammann-Quotienten wegen ( $T_R/T_S \sim 0,9$ , statt  $\sim 0.57$  für ionogene und  $\sim 0.35$  für metallische Subst.) allgem. hohe Anregungsbedingungen verlangen. So ergäben sich z. B. als Aktivierungstemperaturen:  $NaCl \sim 300^\circ C$ , Orthoklas  $\sim 600^\circ C$ , Korund bzw. Disthen  $\sim 1100^\circ C$  bzw.  $\sim 950^\circ C$  oder  $\sim 1750^\circ C$  bzw.  $\sim 1500^\circ C$  je nach dem man den Quotienten für ionogene (0,57-Tabs) oder unpolare (0,9-Tabs) Substanzen zugrunde legt und für Diamant  $\sim 2700^\circ C$ ! Die negativen Orientierungsversuche auf Diamant (desgl. die des Vortr. auf Korund und Disthen bei Trägertemp. bis  $600^\circ C$ ) lassen sich also allein schon aus der außerordentlichen Reaktionsträgheit dieser Träger bei Raumtemperatur verstehen.

Es wurde schließlich auf die Auswertbarkeit der Krystallorientierungserfahrungen für die Temperaturmessung geochemischer Vorgänge (natürl. gesetzmäßige Verwachsungen als geologische Thermometer), auf eine strukturspezifische Chromatographie (d. h. Ausnutzung der gleichförmig aktivierten Normalbausteine der Oberflächen, nicht nur der durch äußerste Dispersion stark vermehrten aktivierten und Lockerstellen aller Art), ferner für Identifizierungen und Trennungen, insbes. auch von  $r$ -,  $l$ -Substanzen hingewiesen. [VB 156]

### **GDCh-Ortsverband Frankfurt a. M.**

am 29. November 1949.

**H. SCHLÄFER**, Frankfurt/M.: Lösungsmitteneinflüsse auf die Carbonyl-Bande des Acetons.

Es wird der experimentell gefundene Zusammenhang zwischen der Lage des Maximums der Carbonyl-Bande des Acetons in Cyclohexan und der Aceton-Konzentration angegeben. Außerdem war die Verschiebung der Carbonyl-Bande in Lösungsmittelgemischen gemessen worden, die

0,142 mol/l Aceton in Mischungen von Chloroform-Cyclohexan oder Methylchlorid-Cyclohexan wechselnden Zusammensetzung enthielten. Die durch Dipolschwarmbildung entstehenden Feldstärken (auf die Aceton-Moleküle wirkenden Strukturfeldstärken) werden berechnet und ein Zusammenhang zwischen Feldstärke und Bandenverschiebung, der im ersten Fall linear ist, aufgefunden. Durch eine quantenmechanische Störungsrechnung mit einem einfachen Molekellmodell wird gezeigt, daß ein linearer Zusammenhang nur unter Annahme eines stark inhomogenen elektrischen Feldes resultiert. Die Bandenverschiebungen sind somit, wenn sie überhaupt elektrostatisch zu deuten sind, nicht als Stark-Effekte im eigentlichen Sinne anzusehen.

**A. MAGNUS**, Frankfurt/M.: Einfache Methode zur Messung von Gasdruckunterschieden zwischen verschiedenen Gasen am Boden zweier vertikal stehender Röhren, an deren oberen Ende der Druck ausgeglichen ist.

Die schon seit langem bekannte Methode benötigt zur Messung sehr kleiner Dichteunterschiede ein hochempfindliches Differentialmanometer und sehr lange Röhren. Der zweiten Forderung kann man auch Genüge leisten, wenn man mit den verschiedenen Gasen gefüllte kürzere Röhren in der Weise hintereinander schaltet, daß abwechselnd eine Verbindung am oberen und unteren Ende hergestellt wird. Um die Apparatur von der Füllung je der Hälfte der Röhren mit einem der zwei Gase auf die Meßschaltung umzustellen, wurden zwei Metallhähne benutzt, die eine Umstellung im Augenblick erlauben. Auf diese Weise wurde ein Apparat gewonnen, der bei einer Gesamthöhe von etwas über 2 m, einer Rohrlänge von über 15 m äquivalent ist. Mit einem empfindlichen Differentialmanometer konnten bei Atmosphärendruck Unterschiede im Molekulargewicht von einer Einheit mit einer Genauigkeit von etwa 1% gemessen werden. [VB 161]

## **Rundschau**

**Über das Element 43.** Noddack und Tacke glaubten bereits 1926 das Element 43 in der Natur nachgewiesen zu haben. Sie gaben ihm den Namen Masurium. Da sie den Nachweis nicht sicherstellen konnten, ging der Name wieder verloren. 1937 wiesen Perrier und Segrè (Italien) das Element 43 in einer künstlich aktivierten Mo-Probe nach und gaben ihm den Namen Technetium<sup>1)</sup>. Die Massenzahlen der einzelnen Isotope des Elementes liegen um 100. In Übereinstimmung mit den Matthauschens Isobarenregeln ist keines der 19 bisher bekannt gewordenen Tc-Isotope stabil. Die längste bisher gemessene Halbwertszeit ( $^{98}_{43}Te$ ) beträgt  $10^9$  a. Bei einer relativ zum Erdalter so kurzen Halbwertszeit kann es kein natürliches Vorkommen geben. Alle Isotope zerfallen durch  $\beta$ -Zerfall oder K-Einfang. Außer als Folgeprodukt von aktiviertem Mo oder Ru entsteht das Te auch bei Kernspaltungsprozessen. Die deutschen Arbeiten betreffen vorwiegend das auf letzterem Wege entstandene  $^{98}Te$ . In den Wertigkeiten verhält es sich ähnlich wie seine Gruppennachbarn Mn und Re (7. Nebengruppe). Im übrigen ist es chemisch mehr mit seinen Massennachbarn Ru und Mo verwandt. Es läßt sich grundsätzlich mit den bisher bekannten Methoden, auch wenn es nur in unwägbaren Mengen vorhanden ist, von anderen Elementen abtrennen<sup>2), 3, 4, 5)</sup>. In Amerika wird das Element 43 als Abfallprodukt bei Kernspaltungsprozessen heute wohl schon in Mengen von Gramm gewonnen. Metallisches Te hat röntgenographisch eine dichte hexagonale Packung. Es besteht Isomorphie mit Rhenium. Als Dichte wird  $11,49 \text{ g/cm}^3$  angegeben. (D. T.). [746]

**Zur Festlegung der Krystallstruktur des Eises durch Neutronen-Beugungs-Versuche.** Die endgültige Festlegung der Krystallstruktur des Eises durch Röntgen-Beugungs-Versuche scheitert am Fehlen eines Streuvermögens der Protonen. Bekannt ist lediglich die Anordnung der O-Atome nach raumzentrierten Tetraedern<sup>6)</sup>. Eine Bestimmung der Elektronendichte in der Elementarzelle des Eises durch eine Fourier-Analyse der Reflexintensitäten scheint bisher nicht durchgeführt zu sein. Der Grund hierfür dürfte in der Schwierigkeit der Züchtung von Eis-Einkristallen liegen.

Durch die Benutzung von Neutronenstrahlen ist das Problem einer erneuten Bearbeitung zugänglich geworden. Zum Beleg für die Leistungsfähigkeit der Methode sei auf eine Laue-Aufnahme von  $NaCl$  mit Neutronenstrahlen aus dem Clinton-Pile in Oak-Ridge verwiesen<sup>7)</sup>.

Nach einer Monochromatisierung des Neutronenstrahls durch Braggsche Reflexion an den Krystallebenen von  $NaCl$  gelingt es, auch Krystallpulver-Aufnahmen nach Art der Debye-Scherrer-Methode durchzuführen<sup>8)</sup>. Nach dieser Methode gewonnene Beugungsaufnahmen an „schwerem Eis“ ( $D_2O$ ) sprechen dem „half-hydrogen“ Modell nach Pauling die größte Wahrscheinlichkeit zu.

Darüber hinaus ermöglichen derartige Neutronen-Beugungs-Aufnahmen eine exakte Bestimmung des nach anderen Methoden nur indirekt zu bestimmenden Wirkungsquerschnittes für cohärente Streuung. (Ca.) [747]

<sup>1)</sup> Perrier, Segrè, J. chem. Phys. 5, 712 [1937].

<sup>2)</sup> Hahn, Straßmann, Z. Physik 117, 789 [1941].

<sup>3)</sup> Eggen, Pool, Physic. Rev. 74, 57 [1948].

<sup>4)</sup> Kundu, Pool, ebenda 74, 1775 [1948].

<sup>5)</sup> Seaborg, Segrè, ebenda 55, 808 [1939].

<sup>6)</sup> W. H. Barnes, Proc. Roy. Soc. A 125, 670 [1929].

<sup>7)</sup> E. O. Wollan, C. G. Shull u. M. C. Marney, Phys. Rev. 73, 527 [1948].

<sup>8)</sup> E. O. Wollan, W. L. Davidson, C. G. Shull, ebenda 75, 1348 [1949].

**Ein Verfahren zur Messung kleinster Jodkonzentrationen, Jod und Natriumthiosulfat in Lösungen beschreibt A. Ehmer.** Es beruht auf der Messung des Depolarisationsstroms an Platin-Elektroden. Dieser ist der Jod-Konzentration in KJ-Lösungen proportional. Um die an der Kathode auftretende Jod-Verarmung zu verhindern, wird die Lösung mit den gut entfetteten Elektroden gerührt. Vor der Messung muß das Absinken des Polarisationsstromes abgewartet werden. Die Strommessung erfolgt mit einem empfindlichen Galvanometer; bei sehr kleinen Konzentrationen ballistisch oder über einen Verstärker. Es werden zwei Messungen bei verschiedener Konzentration ausgeführt und graphisch ausgewertet. Der Schnittpunkt der Kurven auf der Null-Linie ergibt die Jod-Konzentration. Ähnlich wird das Thiosulfat bestimmt nach Zugabe von überschüssigem Jod. Sauerstoff-Spuren verursachen einen Reststrom. Die Meßgrenze dieser, ohne Normal-Lösungen, allein mit physikalischen Mitteln arbeitenden Methode, liegt bei  $1/1000 \text{ J} \text{ J}/\text{ml}$  mit einem Fehler von  $\pm 2\%$ . Extrem kleine Mengen werden vorher auf etwa  $1/20 \text{ J} \text{ J}/\text{ml}$  konzentriert. Die Apparatur kann auch als Jod-Coulometer verwandt und durch elektrolytische Jod-Zugabe geeicht werden. Die Apparatur, die sich zur Ozonbestimmung der Atmosphäre sehr bewährt hat, ist leicht transportabel und soll demnächst technisch hergestellt werden. (Z. Naturforsch. 4b, 321/27 [1949]). — J. [759]

**Nitro-1,3-Indandion<sup>1)</sup>** ist ein vielversprechendes Reagens zur Identifizierung organischer Basen. Es wird nach B. E. Christensen und Mitar. durch Nitrieren von 1,3-Indandion in Eisessig gewonnen und reagiert als starke Säure in acetonischer Lösung mit Aminen, Alkaloiden, N-Heterocyclen, Aminosäuren, Amidien, Halogen-, Azo- und Nitro-Aminen mit Ausnahme derjenigen N-Basen, deren Stickstoff nicht funktionell basisch ist, wie Uracil, Acetamid usw. Die meist farbigen Salze haben gut definierte Schmelzpunkte. Die Verbindung kann auch verwandt werden, um das Äquivalent-Gewicht der Basen zu titrieren. (Anal. Chemistry 21, 1573/75 [1949]). — J. [769]

**Proteine und Enzyme lassen sich papierchromatographisch trennen.** Eine Methodik stammt von A. E. Franklin und J. H. Quastel. Als Markierung dient Hämoglobin, das aus 2 proz. Lösung an das Protein gebunden wird und mit dem Benzidin-Hydroperoxyd-Reagens nachgewiesen wird. Zur Entwicklung werden Puffer- und 1-2-proz. Salzlösungen verwendet, da organische Lösemittel unbefriedigende Ergebnisse geben. Verbindet sich das Protein nicht mit Hämoglobin, wie es beim Ei-Albumin, Pepsin, Papain, bei der Diastase und Urease der Fall ist, kann es trotzdem mit dem Benzidin-Reagens nachgewiesen werden, da dann die ungefärbten Stellen auf schwach gefärbtem Grunde die Orte des Proteins sind. Die Entwicklungszeit dauert nicht länger, als 90 min. beim eindimensionalen, 5 h beim zweidimensionalen Chromatogramm. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist selbstverständlich  $pH$ -abhängig und am geringsten am Isoelektrischen Punkt. Die  $R_f$ -Werte sind oberhalb von  $pH = 6$  äußerst konstant. Beim langen Stehen zerfällt Rinderserum in mehrere Fraktionen, die sich bei  $pH = 6$  in verschiedenen Puffern, wie Citrat, Fumarat usw. trennen lassen. Auch  $\beta$ -Lactoglobulin und  $\gamma$ -Globulin sind nicht einheitlich, obwohl sie elektrophoretisch nicht mehr trennbar sind. Die Chromatogramme von Enzymen lassen sich durch enzymologische, die von Eiweißen durch serologische Verfahren quantitativ auswerten und die Stellen höchster Aktivität mit der Benzidin-Reaktion vergleichen. Die Methode erfordert sicherlich viel Übung und Erfahrung, bedeutet aber einen großen Schritt vorwärts in der Anwendung der Papierchromatographie. (Science 110, 447/51 [1949]). — J. [742]

<sup>1)</sup> Wanag, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1006 [1936].