

Rundschau

Das elektromagnetische Spektrum wird nach der Festsetzung des USA-Nomenklatur-Komitees für angewandte Spektroskopie folgendermaßen eingeteilt:

	Wellenlänge A	Wellenzahl cm ⁻¹	Frequenz
Ultraviolett			
fernes UV	100 – 2000	10 ⁹ – 50000	30000 – 1500
nahes UV	2000 – 3800	50000 – 26300	1500 – 790
Sichtbares			
	3800 – 7800	26300 – 12800	790 – 385
Infrarot			
nahes IR	0,78 – 3,0	12800 – 3333	385 – 100
mittleres IR	3,0 – 30	3333 – 333	100 – 10
fernes IR	30 – 300	333 – 33,3	10 – 1

1 Ångström (Abkürzung A, nicht Å, aus drucktechnischen Gründen!) ist die Länge von 1/6438,4696 der Wellenlänge der roten Cadmium-Linie. Es entspricht nahezu 10⁻⁸ cm. Die Wellenzahl (μ) ist der reziproke Wert von λ_{vac} und wird in cm⁻¹, oder nach einem Vorschlag von Bayliss (Nature 167, 367 [1951]) in micron = μ^{-1} oder 10000 cm⁻¹ gemessen. (Analyst. Chemistry 24, 1351 [1952]). —J.

(776)

„Kosmisches Helium“ und die Altersbestimmung von Meteoriten behandelt S. F. Singer. Die Altersbestimmungsmethode aus dem Helium-Gehalt eines Meteorits (Helium der Masse 4 entsteht durch α -Zerfall des Uran und Thorium) wurde verschiedentlich kritisch betrachtet. Nicht nur die weit differierenden Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß auch die kosmische Höhenstrahlung maßgeblich an der Helium-Produktion beteiligt ist. Es kommen hierfür mehrere Kernprozesse in Betracht. Einen bedeutenden Anteil der Bildung von He trägt sicher die Reaktion eines Eisenkerns mit einem schnellen kosmischen Partikel bei, wobei ^4He , ^3He und ^2H -Teilchen emittiert werden. Letzteres ist β -strahlend radioaktiv und geht mit einer Halbwertszeit von ca. 12 a in stabiles ^3He über. Aus den heute relativ gut bekannten Wirkungsquerschnitten der primären kosmischen Strahlung läßt sich errechnen, daß in der äußeren Zone eines Meteoriten (von 2–15 cm Tiefe) ca. $5 \pm 1,5 \cdot 10^{-14}$ cm³ He pro Jahr und pro g Meteorsubstanz gebildet wird. Dabei kann man das Verhältnis der Bildung von ^3He zu ^4He nach verschiedenen experimentellen Methoden zu etwa 30 % ^4He abschätzen. Erste experimentelle Versuche, diese Zahlen zu belegen, werden z. Zt. unternommen. (Ein im Proton-Synchro-Cyclotron eingebauter V2A-Stahl wird auf den He-Gehalt analysiert.)

Von der bisherigen Altersbestimmung eines Meteoriten ist demzufolge der Anteil des „kosmischen He“ abzuziehen. Wenn eine übliche Probe ca. 10⁻⁶ cm³ He pro g Meteor enthält, so wird es somit notwendig, den ^3He -Anteil zu bestimmen. Die Messung ist mit dem Massenspektrometer möglich. Für sehr kleine Mengen wird aber auch ein radiochemisches Verfahren vorgeschlagen. ^3He besitzt einen sehr hohen Neutronen-Wirkungsquerschnitt (5000 barns) und geht durch (n,p)-Prozeß (Pile-Aktivierung) in das β radioaktive ^3H über, dieses kann dann sehr empfindlich nachgewiesen werden. Es wird weiterhin darauf aufmerksam gemacht, daß die Messung des durch kosmische Strahlung gebildeten He-Anteils geeignet sein könnte, Informationen darüber zu erlangen, ob der kosmischen Strahlung zu allen Zeiten eine gleichbleibende Intensität zugekannt werden kann. Auch könne man hoffen, aus der wahrscheinlichen Abnahme des ^3He in tieferer Schicht wertvolle Hinweise auf die Vorgeschichte des Meteorits zu erhalten. In einer beigefügten Note werden von Paneth einige Daten neuerer He-Bestimmungen mitgeteilt. (Nature [London] 170, 728 [1952]). —H.

(764)

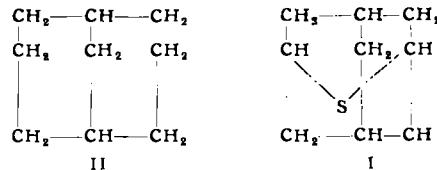
Perchlorylfluorid, ein unbekanntes Fluorid der Perchlorsäure, beschreiben A. Engelbrecht und H. Atzwanger. Es wurde durch Elektrolyse von NaClO₄ in wasserfreier Flüssigkeit (10 proz. Lösung) in einer Stahlzelle mit Ni-Anode bei einer Spannung von 4–7 Volt unter gleichzeitiger Eiskühlung neben H₂, O₂ und erheblichen Mengen F₂O erhalten. Reines ClO₃F ist ein farbloses Gas, Fp=152,2°, Kp=48,1° (berechnet), das in Wasser ohne meßbare Hydrolyse etwas löslich ist. Mit starken Laugen tritt nur Hydrolyse zu Fluorid und Perchloraat ein, wodurch die Konstitution eines echten Fluorids der Perchlorsäure, in dem F an Cl gebunden ist, gesichert wird. Hierfür spricht auch der allgemeine reaktionsträge Charakter der Verbindung. Sie ist thermisch ziemlich stabil. Wäßrige, bicarbonataalkalische und saure Lösungen

von KJ werden durch das Gas unter Jodbildung oxydiert. Eine isomere, von Bode und Klesper beschriebene Verbindung enthält eine O—F-Bindung. (Mh. Chemie 83, 1087 [1952]). —Ma. (748)

Einen Nachweis der Gerüststruktur in thixotropen Gelen führen A. Weiss, R. Fahn und U. Hofmann. Das Volumen eines erstarrten Gels ist nahezu gleich groß wie das Volumen, das die festen Bestandteile nach vorsichtigem Absublimieren der Flüssigkeit bei niedrigem Druck und niederer Temperatur einnehmen. Durch Auflegen von Gewichten auf die ausgetrockneten Gerüste konnte deren mechanische Festigkeit abgeschätzt werden. Während die Gerüste der Halloysitgelen schon bei geringen Erschütterungen zerfallen, sind die von Kaolin und Bentonit wesentlich stabiler. Letztere zeigen sogar eine Elastizität. Das Gerüst der Halloysitgelen soll daher aus dünnen Nadeln leisten- oder röhrenartig aufgebaut sein, das von Kaolin und Bentonit dagegen aus einem „Kartenthaus“ von Blättchen bestehen. Die Elastizität des Na-Bentonits ist eine Eigenschaft der einzelnen Blättchen und nicht des Gerüsts, da aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen eine Biegsamkeit dieser Teilchen bereits bekannt ist. (Naturwiss. 39, 351 [1952]). —Mg.

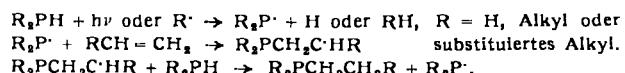
Über das Ausröhren von Natriumaluminatlauge mit Hydrargillit als Impfsubstanz berichten Fr. W. Wrigge und H. Ginsberg. Sie konnten die Vorstellung bestätigen, daß die Wirksamkeit eines Impfstoffes von aktiven Stellen in seiner Oberfläche abhängt. Bei gleichartigen Impfstoffen, bei denen eine gleichmäßige Verteilung der aktiven Stellen über die Oberfläche anzunehmen ist, ist die Impfwirkung ausschließlich von der Gesamtoberfläche der Impfkristalle abhängig. Da Impfstoff und ausgefallene Tonerde chemisch wie röntgenographisch identisch sind und radioaktive Al-Isotope wegen zu geringer Halbwertszeit zur Indikation ungeeignet sind, verwenden sie Gallium als Indikatorsubstanz, derart, daß ihnen das aus Natriumgallat-haltigen Aluminatlauge mit der Tonerde abgeschiedene Gallium als Maß für die Menge der ausgerührten Tonerde gilt. (Z. anorg. allg. Chem. 269, 179 [1952]). —Bd.

Thia-adamantan, eine neue Schwefel-Verbindung aus Erdöl, isolierten S. F. Birch, T. V. Cullum, R. A. Dean und R. L. Denyer. Die Untersuchung der S-haltigen Verbindungen im Kerosin-Siedebereich eines Rohöldestillats aus dem mittleren Osten ergab als Schwefelsäure-lösliche neutrale Verbindungen vorwiegend perhydrierte mono- und bicyclische Sulfide neben geringen Mengen alkylierter Thiophene. Bei 78° und 3 mm wurde als Sublimat eine



S-Verbindung (I) der Zusammensetzung C₈H₁₄S erhalten, die durch Sublimation oder Umkristallisation gereinigt werden konnte (süß riechende Kristalle, Fp 320°, Zers.). Die Substanz bildet ein Sulfon sowie einen HgCl₂-Komplex und entspricht im Gesamtkarakter einem Cycloparaffin mit doppelter Brücke, wobei eine durch ein S-Atom gebildet wird. Die physikalischen Eigenschaften gleichen denen des aus Naphtha isolierten Kohlenwasserstoffs Adamantan. Die Entschwefelung von I mit Raney-Ni gibt Bicyclo-(1,3,3)-nonan (II). Die S-Brücke in I liegt wahrscheinlich zwischen C₃ und C₇, so daß I die Konstitution eines Thiaadamantans besitzt. (Nature [London] 170, 629 [1952]). —Ma. (749)

Die Darstellung organischer Phosphine durch Addition von Phosphan an ungesättigte Verbindungen beschreiben A. R. Stiles, F. F. Rust und W. E. Vaughan. Die Reaktion wird durch Licht oder Peroxyde initiiert und folgt der abnormen Additions-Reaktion, die von Kharasch zuerst für die Radikalketten-Addition des Bromwasserstoffs gezeigt wurde. Die Reaktionskette läßt sich folgendermaßen formulieren:



Der photochemische Start ist möglich, weil Phosphan Licht unter 2300 Å absorbiert. Die Quantenausbeute beträgt etwa 0,5. Licht größerer Wellenlänge ist wirksam, wenn ein Transformator, etwa

Aceton in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Die Umwandlung des Phosphins beträgt 60—100 %. Die Reaktionsprodukte sind Mischungen der primären, sekundären und tertiären Phosphine, deren relative Mengen von dem ursprünglichen Verhältnis des PH_3 zum Olefin abhängen. Die Trennung gelingt durch fraktionierte Destillation, die Identifizierung durch Oxydieren mit Salpetersäure zu den entsprechenden Phosphorsäuren.

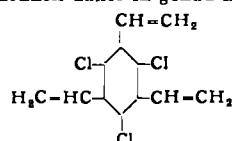
Butyl-phosphin	Kp 86,2—87,8
Diethyl-	181—185
Tributyl-	240,4—242,2
Cyclohexyl-	146,8—149,4
3-Oxypropyl-phosphin	79—85
Bis-(3-oxypropyl)-	123—130
Tris-(3-oxypropyl)-	196—198
3-Aminopropyl-	58,5—62
Bis-(3-aminopropyl)-	162—168
Tris-(3-aminopropyl)-	Rückstand

(J. Amer. Chem. Soc. 74, 3282 [1952]). —J. (687)

Die Induktionsperiode bei der Lithiumaluminiumhydrid-Darstellung schreibt R. Mizat Spuren von Wasser zu. In absolut wasserfreiem Äther kam die Reaktion beim Zusammengießen von Lithiumhydrid mit Aluminiumchlorid stets ohne Schwierigkeiten in Gang. Die Ursache der Hemmung ist vermutlich die Bildung eines dünnen Filmes von Lithiumhydroxyd. Die Länge der Induktionsperiode ist gegeben durch die Reaktionszeit, die notwendig ist, um diesen Film durch chemische oder mechanische Mittel zu entfernen. (Nature [London] 170, 669 [1952]). —J. (782)

Die Umsetzung von Phenol-Formaldehydharzen mit Phenylisocyanat wird von W. Kern, G. Dall' Asta und H. Kämmerer beschrieben. Dabei entstehen in Tetrahydrofuran-Lösung in quantitativer Reaktion durch Addition des Phenylisocyanats an die phenolischen und alkoholischen Hydroxyl-Gruppen der Harze pulvriige polymeranaloge Urethane, während Phenol-Gruppen sonst nur unvollständig reagieren. Die Urethane werden mit Methanol ausgefällt, sind leicht zu reinigen und erlauben wegen ihres Stickstoff-Gehaltes und ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit die Ausführung genauer Analysen. Durch das Verschwinden der störenden, ionisierbaren phenolischen Gruppen werden viele physikalische Untersuchungen erleichtert. Die Methyol-Gruppen der Harze sind besonders reaktionsfähig und reagieren mit erheblicher positiver Wärmetönung. Das Molekulargewicht von p-Kresol-Resolen wurde mit Hilfe der Urethane bestimmt, wobei sich die Molekulargewichte im Bereich von 8—14000 den Viscositätszahlen als proportional erwiesen. (Makromol. Chem. 8, 252 [1952]). —K. (774)

1,2,5-Trivinyl-2,4,6-trichlorbenzol (I) wurde von S. D. Ross und M. Markarian aus 1,3,5-Triäthylbenzol durch Chlorierung, anschließende Bromierung der Seitenketten und darauffolgende HBr-Abspaltung dargestellt. Die Wirksamkeit als brückenbildendes Reagens für Styrol wurde untersucht und mit denen von 1,4-Divinyl-2,3,5,6-tetrachlorbenzol (II) und 1,3-Divinyl-2,4,5,6-tetrachlorbenzol (III) verglichen. I, II und III sind feste kristalline Stoffe und können daher in genau kontrollierten Mengen



zu den Polymerisationssystemen gegeben werden. Die Copolymerisation wurde mit einem Zusatz von Benzoylperoxyd ausgeführt und durch Messung der Viscositätsänderungen verfolgt. Bei gleicher Konzentration an Vinyl-Gruppen war II wirksamer als I und III. (J. Polymer. Sci. 9, 219 [1952]). —K. (773)

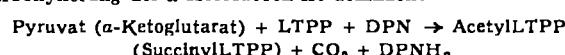
Galactinol und Myoinositol, neue Verbindungen in der Zuckerrübenmelasse, fanden R. J. Brown und R. F. Serro. Myoinositol ist ein Stereoisomeres des z. B. in Getreidekörnern vorkommenden Inosits, Galactinol eine Verbindung von Myoinositol mit einem Zucker und chemisch gesehen *O*- α -D-Galacto-pyranosyl-myoinositol. Die Verbindungen häufen sich während der Verarbeitung der Zuckerrüben in der Melasse an und stören den Reinigungsprozeß. Galactinol wird in wechselndem Grade durch basisches Bleiacetat gefällt und kann die Raffinose-Bestimmung erheblich beeinflussen. Im Filtrat des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Prozesses zur Entzuckerung der Melasse bilden die beiden Verbindungen einen beträchtlichen Anteil der von Saccharose und Raffinose verschiedenen Kohlenhydrate. (Chem. Engng. News 30, 4037 [1952]). —Ma. (750)

Thiohydrazide und Thiohydrazone als neue Klasse antibakterieller Substanzen, fanden K. A. Jensen und C. L. Jensen. Da anscheinend eine enge Parallelität zwischen der tuberkulostatischen Wirksamkeit der Thiosemicarbazone und ihrer Fähigkeit zur Bildung von Schwermetallkomplexen, z. B. mit Cu, besteht, andererseits Thiohydrazide ähnliche Komplexe geben, wurden Thiohydrazide und Thiohydrazone auf antibakterielle Aktivität geprüft. Beide Gruppen zeigten antibakterielle und fungistatische Wirkung. Eine Anzahl Thiohydrazide wurde durch Umsetzung von Dithiosäureestern oder der freien Säuren mit Hydrazin hergestellt: Thiophenyl-acethydrazid, Fp 71°, 2-Oxy-thiobenzhydrazid, Fp 102°, 4-Methoxy-thiobenzhydrazid, Fp 126°, 4-Acetamido-thiobenzhydrazid, Fp 234°, 2-Furan-thiocarboxyhydrazid, Fp 135°, 3-Indol-thiocarboxyhydrazid, Fp 173°, usw. Eine große Anzahl Thiohydrazone wurde durch Kondensation der Thiohydrazide mit Aldehyden dargestellt. Ferner wurden einige thioacetylierte Hydrazide, wie Nicotinyl-thiobenzhydrazid, Fp 142°, Isonicotinyl-thiobenzhydrazid, Fp 130°, synthetisiert. (Acta Chim. Scand. 6, 957 [1952]). —Ma. (747)

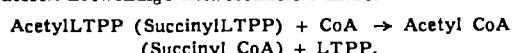
Die Stimulierung des Pflanzenwachstums durch Antibiotica wurde von L. G. Nickell in den Laboratorien von Chas. Pfizer & Co. untersucht. Die Anregung pflanzlichen Wachstums durch äußerst niedrige Konzentrationen verschiedener Antibiotica konnte in Gewebekulturen, bei der Keimung und der normalen Entwicklung im Boden nachgewiesen werden. Gewebe aus Virustumoren des Sauerklee, das 14 Tage ohne Zusatz von Vitaminen gezüchtet worden war, wurde durch Lösungen von Bacitracin, Terramycin, Thiolutin, Streptomycin und Penicillin in der Verdünnung 5:1 Million eindeutig im Wachstum angeregt. In der gleichen Konzentration förderten Terramycin, Streptomycin, Penicillin und Thiolutin die Samenkeimung bei Mono- und Dikotyledonen. Vergleichsversuche mit Süßmais, wobei die Kontrollen Leitungswasser, die Testpflanzen Terramycin-Lösung 5:10° erhielten, ergaben nach vierwöchigem Wachstum bei den behandelten Pflanzen doppelt soviel Trockensubstanz. Auch bei Sauerklee und Rettich war die günstige Wirkung von Antibiotica nachweisbar. In Gegenwart von Procain- oder Diamipenicillin zeigten Rettiche durchschnittlich ein 2—3fach stärkeres Wachstum. Der stimulierende Effekt der Antibiotica war auch in Gewebekulturen, die frei von Mikroorganismen waren, und bei der Keimung steriler Samen vorhanden. (Chem. Week 71, Nr. 12, 69 [1952]). —Ma. (756)

Kristallisierte Fumarase, das Enzym, das die reversible Wasseranlagerung an Fumarsäure zu L-Apfelsäure katalysiert, wurde von V. Massey aus Taubenherz-Muskel erhalten. Das Gewebe wurde in Natrium-phosphat-Lösung homogenisiert und die Fumarase aus dem klaren Zentrifugat an Calciumphosphat-Gel adsorbiert. Davon ließ sich das Enzym mit 5 % Ammoniumsulfat enthaltendem Phosphatpuffer pH 7,3 eluieren. Durch Fraktionierung der Eluate mit Ammoniumsulfat wurde das Ferment weiter angereichert. Bei 60 % Sättigung wurde eine Protein-Faktion erhalten, die im Eisschrank reichlich in Plättchen kristallisierte. Die Kristalle sind in Wasser relativ unlöslich, geben eine starke Biuret-Reaktion und sind sehr stabil zwischen pH 5 und 9. Die Ausbeute, berechnet auf die Fumarase-Wirksamkeit, beträgt nach zweimaligem Umkristallisieren 38 %. Das Molekulargewicht wird zu etwa 200000 angegeben und die Aktivität zu 100000 Mol Substrat/min./Mol Fumarase. Das kristallisierte Ferment ist elektrophoretisch einheitlich. (Biochem. J. 51, 490 [1952]). —J. (688)

Lipothiamin-pyrophosphat ist das Coenzym der oxydativen Decarboxylierung von α -Ketosäuren. L. J. Reed und Betty G. DeBusk beobachteten, daß Lipothiamid, das Amid der α -Liponsäure und des Thiamins von einer *E. Coli*-Mutanten zur Oxydation des Pyruvats und α -Ketoglutarats benötigt wird. Diesem Organismus fehlt die Fähigkeit, den Pyrimidin-Anteil des Thiamins mit der Säure zu verknüpfen. Ebenso vermögen lösliche Ferment-Extrakte dieses Stammes die Dismutierung der Brenztraubensäure nur dann auszuführen, wenn Lipothiamin-pyrophosphat (LTPP) zugegeben wird. Der erste Schritt der oxydativen Decarboxylierung der α -Ketosäuren ist demnach:



Die Acetyl-Gruppe wird an Coenzym A übertragen. Dadurch wird dessen notwendige Anwesenheit erklärt:



(J. Amer. Chem. Soc. 74, 3457, 3964 [1952]). —J. (669)