

Ionenpermeabilität elektrische Potentiale entstehen können. Durch Verknüpfung dieser Idee mit der der Auslösevorgänge entwickelte er bereits vor über 50 Jahren eine physikalisch-chemische Vorstellung der Nervenleitung, die sich in der Folgezeit immer mehr als zutreffend herausgestellt hat. Wilhelm Ostwald machte dabei auf die formale Analogie aufmerksam, die zwischen der Ausbreitung des Aktivzustandes auf einem passiven Eisendraht in konz. Salpetersäure und der Fortpflanzung des Erregungszustandes am Nerven besteht. Auf seine Anregung hin führte einer seiner Schüler, H. L. Heathcote, Messungen an solchen Eisendraht-Nervenmodellen durch, die die funktionelle Übereinstimmung zwischen Modell und Nerv im wesentlichen bestätigte.

Erst zwanzig Jahre später ist das Ostwaldsche Modell wieder aufgegriffen worden, als der amerikanische Physiologe R. Lillie es vom physiologischen Standpunkt studierte und dabei feststellte, daß das Modell überraschend vollständig das elektro-physiologische Verhalten der Nerven nachzuahmen vermochte. Die eigentliche Ursache, worauf diese merkwürdige Ähnlichkeit beruht, ist jedoch erst weitere zwanzig Jahre später im Prinzip aufgeklärt worden, als K. F. Bonhoeffer zeigen konnte, daß die verschiedenartigen Erregungsphänomene, die anfänglich als voneinander unabhängige Eigenschaften der Nervenzellen aufgefaßt worden waren, alle Folgeerscheinungen der reaktionskinetischen Labilität der Protoplasmamembran sind. Nichtlebende labile Reaktionssysteme zeigen infolgedessen in der Regel ein sehr ähnliches Verhalten, so daß diese im Prinzip alle als Nervenmodelle dienen könnten.

Die wichtigsten gemeinsamen Eigenschaften sind:

- 1.) die Gültigkeit des Alles- oder Nichts-gesetzes der Erregungsauslösung,
- 2.) die Erregungsfortpflanzung,
- 3.) die Erscheinung der Refraktarität (= Erregbarkeitsverminderung unmittelbar nach vorangegangener Erregung),
- 4.) die Rhythmizität (= Fähigkeit labiler Systeme u. U. auf einen Dauerreiz mit rhythmisch wiederkehrender Erregung zu antworten).

Unter allen bekannten labilen Systemen ist das von Wilhelm Ostwald vorgeschlagene deshalb so leistungsfähig, weil an diesem

die Analogie zum Nerven außer in der Labilität auch in struktureller und elektrochemischer Hinsicht erfüllt ist.

Allem Anschein nach bedient sich die Natur auch bei den komplizierteren nervösen Vorgängen der elementaren Erregungsreaktion der labilen Plasmamembran. Das Ostwaldsche Modell erlaubt deshalb, solche Strukturen nachzubauen, indem überall dort, wo in dem betreffenden Gewebe erregbare Membranen zu vermuten sind, im Modell passive Eisenelektroden in Kontakt mit Salpetersäure eingesetzt werden. In dieser Weise läßt sich an entsprechend konstruierten Modellen zeigen²⁾, daß der für die markhaltigen Nerven vermutete sprungartige Leitungsmechanismus im Prinzip realisierbar ist und daß dieser gegenüber der kontinuierlichen Leitung wesentlich höhere Geschwindigkeit und Sicherheit der Erregungsübertragung bei gleichzeitiger Energieersparnis ermöglicht.

Auch Nervennetzwerke lassen sich in Form von Strukturmodellen nachbilden. Z. B. kann man daran demonstrieren, wie in den Organen der elektrischen Fische durch Impulsverzweigung synchronisierte Erregungspotentiale sich zu hohen Spannungen kurzzeitig summieren können.

Für das Verständnis der rhythmischen Erscheinungen der Nervenzellen lassen sich ebenfalls elektrochemische Elektroden von der Art des Ostwaldschen Modells heranziehen und an diesen zeigen, wie sich solche elektrochemischen Oszillatoren gegenseitig beeinflussen können, so daß charakteristische Synchronisationsrhythmen entstehen, die man in übereinstimmender Weise auch an koordinierten rhythmischen Bewegungen an Tieren beobachtet. Möglicherweise können derartige Modelle auch zur Deutung der komplizierten Oszillationsvorgänge herangezogen werden, die sich im Gehirn abspielen und von außen als sog. Elektroencephalogramm gemessen werden können. Hier erhält man an entspr. Modellen, die aus vielen oszillierenden Elektroden bestehen, Registrierkurven, die den normalen Elektroencephalogrammen analog sind. Unter gewissen Umständen gehen solche Elektrodenaggregate unvermittelt in Synchronisation über, so daß Kurven entstehen, die den Elektroencephalogrammen entsprechen, die bei Epilepsie beobachtet werden und die ebenfalls anfallsartig auftreten.

²⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 63, 284 [1951].

Plenar-Vorträge

am 17. September

E. J. W. VERWEY, Eindhoven: *Oxydsysteme mit interessanten elektrischen und magnetischen Eigenschaften*³⁾.

Die Oxydsysteme, worüber berichtet wird, enthalten alle Elemente aus der ersten Übergangsreihe des periodischen Systems, besonders Eisen. Sie lassen sich kristallchemisch beschreiben als dichte Kugelpackungen der Sauerstoffionen mit den Metallionen in irgendeiner Weise über die Zwischengitterstellen verteilt, wobei der Begriff „Verbindung“ öfters seinen Sinn verliert. Elektronenleitung und Magnetismus in diesen Systemen finden ihre Ursache in Wechselwirkungen zwischen den Metallionen. Diese Eigenschaften zeigen also einen direkten Zusammenhang mit der Verteilungsweise dieser Ionen.

Sinterkörper aus NiO bzw. Fe₂O₃ zeigen nahezu keine Abweichungen von der Stöchiometrie und haben eine entsprechend geringe elektrische Leitfähigkeit. Durch gleichzeitigen Einbau von Metallen niedrigerer bzw. höherer Wertigkeit (Li bei NiO, Ti bei Fe₂O₃) bekommt man schwarze, gut leitende Sinterkörper der Zusammensetzung (Li_{1-2δ}^I Ni_{1-2δ}^{II} Ni_{2-2δ}^{III})O und (Fe_{2-2δ}^{II} Fe_{2-2δ}^{III} Ti_{2-2δ}^{IV})O₃, wobei z. B. bei Ni-Oxyd δ von 0 bis 0,4 variieren kann, und die Leitfähigkeit zunimmt von 10⁻¹⁰ Ω⁻¹cm⁻¹ bei δ = 0 bis 1 Ω⁻¹cm⁻¹ bei δ = 0,1.

Ausführlich werden die sog. Spinelle Ag₂MoO₄, Li_{1/2}Fe₂O₄, MgFe₂O₄, Mg₂TiO₄, Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ usw. besprochen. Bei Spinellen AB₂O₄ stehen den Kationen Tetraeder- und Oktaederstellen (A bzw. B) zur Verfügung. Nach Barth und Posnjak gibt es z. B. für MgFe₂O₄ die Möglichkeiten Mg[Fe₂]O₄ (I) und Fe[Mg,Fe]O₄ (II); auch die dazwischen liegende Verteilung xI + (1-x)II ist möglich. Fe₃O₄ (Magnetit) ist als Fe³⁺[Fe²⁺, Fe³⁺]O₄ aufzufassen. Infolge des Elektronenaustausches zwischen Ionen in Oktaederstellen weist es eine hohe Leitfähigkeit (10² Ω⁻¹cm⁻¹) auf. Dagegen haben Spinelle wie Fe³⁺[Fe²⁺, Al]O₄ eine niedrige Leitfähigkeit.

Nach Néel ist der Magnetismus in diesen Systemen die Folge eines unkompenzierten Antiferromagnetismus, wobei die magnetische Wechselwirkung, über die dazwischen liegenden Sauerstoffionen, benachbarte Elektronenspins antiparallel richtet. Deshalb sind die meisten einfachen Oxyde der Übergangsreihe unmagnetisch. Bei Fe₃O₄ resultiert ein Moment von 4 Bohrmagnetonen, bei MnFe₂O₄ von 5 Bohrmagnetonen pro Formeleinheit. In-

³⁾ Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.

teressant sind die „Mischkristalle“ zwischen Zinkferrit und einem „umgekehrten“ Ferrit wie MnFe₂O₄. Der Mischkristall 1 : 1 hat fast die Anzahl Bohrmagnetonen, die sich aus der Orientierung der Spins an A- und B-Stellen vorausberechnen läßt (7,5). Die magnetischen Sättigungswerte als Funktion des Zn-Gehalts zeigen zuerst eine Zunahme und schließlich eine Abnahme des magnetischen Momentes.

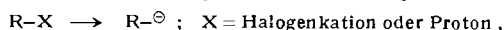
Gorter hat den Sättigungswert einiger Li-Cr-Fe-Spinelle als Funktion der Temperatur studiert und gefunden, daß dieser bei bestimmten Zusammensetzungen durch Null geht. Bei der Umkehrtemperatur kompensieren sich die partiellen Momente der beiden Teilgitter, die eine etwas verschiedene Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Oxydkörper, welche nicht in einer kubischen Kristallklasse kristallisieren, wie z. B. die hexagonalen Kristalle Me^{II}Fe₂O₄ (Me^{II} = Ba, Sr oder Pb) und M^{II}Fe₁₈O₂₇ (Me^{II}Fe₂^{II}Fe₁₆^{III}O₂₇) zeigen ebenfalls einen unkompenzierten Anti-ferromagnetismus; sie weisen außerdem eine magnetische Remanenz und eine hohe Koerzitivkraft auf.

Das Studium der genannten Oxydsysteme hat zur Entwicklung verschiedener keramischen Werkstoffe geführt, die jetzt große technische Bedeutung haben (oxydische Halbleiter, hochpermeable magnetische Werkstoffe: „Ferroxcube“, und keramische Magnete: „Ferroxdure“).

G. WITTIG, Tübingen: *Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Anionenchemie*³⁾.

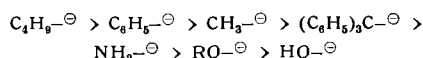
Bei der Abspaltung des kationischen Liganden X am Kohlenstoff verbleibt der negativ geladene Molekelrumpf:



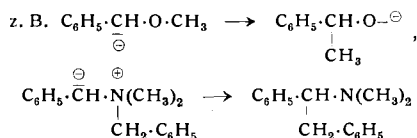
der als Ion frei oder latent zu besonderen Umsetzungen befähigt ist. Die sich in den letzten Jahren als neues Gebiet der organischen Chemie abzeichnende Anionenchemie umreißt die Entstehung und das Reaktionsvermögen dieser hochaktiven Gebilde, deren Studium eine Lücke schließt, da sich bislang die Forschung auf das Verhalten kationischer und radikalischer Zustände konzentrierte.

An charakteristischen Beispielen (Benzol-Derivaten, Äthern und quartären Ammoniumsalzen) werden die Methoden der Anionisierung dargelegt, die meist auf dem Wege der Abspaltung eines Protons aus der organischen Verbindung erzwungen wird.

Als Protonenacceptoren sind die folgenden „Basen“ mit abnehmender Wirkung gebräuchlich:



Hierauf wird das Verhalten der entstehenden Anionen diskutiert, wobei die Erscheinungen der Isomerisation in den Vordergrund gerückt werden. Im Kraftfeld des metallierten, bzw. anionisierten Äthers oder Ammoniumsalzes (Ylides) können gelockerte Liganden vom Sauerstoff bzw. Stickstoff zum benachbarten negativ geladenen Kohlenstoff wandern:

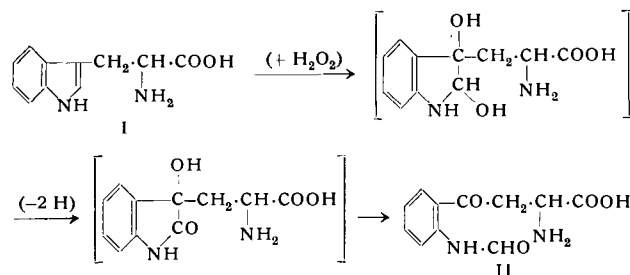


Die dabei zu beobachtenden Gesetzmäßigkeiten werden denen der Retropinakolinumlagerung gegenübergestellt.

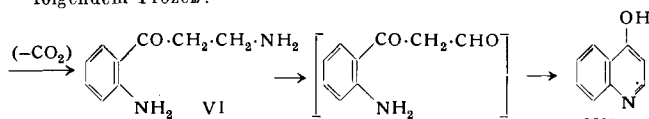
Abschließend wird die präparative Bedeutung der Umlagerungen hervorgehoben und an einigen Beispielen der Synthese von Benzolhomologen, Phenanthren-Derivaten, Cyclopolyenen und Isoindolen erläutert.

A. BUTENANDT, Tübingen: *Über den Stoffwechsel des Tryptophans*³⁾.

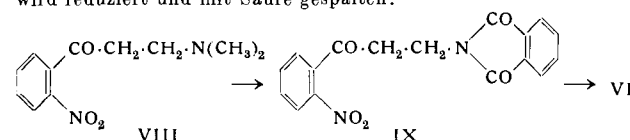
Vortr. gibt unter besonderer Berücksichtigung methodischer Gesichtspunkte und unter Beschränkung auf die Probleme der tierischen Zelle einen Überblick über die Entwicklung unserer Kenntnisse vom Tryptophan-Stoffwechsel seit der Isolierung der Kynurensäure (V) durch *Liebig* (1853), die 37 Jahre vor der Entdeckung des Tryptophans (I) selbst erfolgte. Erst seit wenigen Jahren hat man eine nähere Vorstellung von den enzymatischen Prozessen, die sich bei der Bildung von Kynurensäure aus Tryptophan über Formyl-kynurenin (II) und Kynurenin (III) vollziehen und folgendermaßen formuliert werden können:



Kürzlich wurde aus Insektenpuppen das Kynurin = 4-Oxychinolin (VII) isoliert⁴⁾, das als Grundkörper vieler natürlicher Oxy-chinolin-Derivate interessiert. Seine Entstehung aus Tryptophan vollzieht sich wahrscheinlich über Kynuramin (VI) nach folgendem Prozeß:



Kynuramin wurde durch eine Variation der *Gabrielschen* Aminosäure-Synthese dargestellt⁵⁾. Die aus Nitro-acetophenon, Formaldehyd und Dimethylamin leicht zugängliche *Mannich-Base* (VIII) läßt sich in alkoholischer Lösung mit Phthalimid umsetzen; das unter „Amin-Austausch“ entstehende Reaktionsprodukt (IX) wird reduziert und mit Säure gespalten:

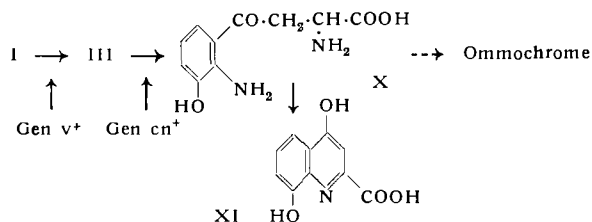


⁴⁾ A. Butenandt, P. Karlson u. W. Zillig, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 283, 125 [1951].

⁵⁾ A. Butenandt u. U. Renner, *Z. Naturforsch.* 8b [1953], im Druck.

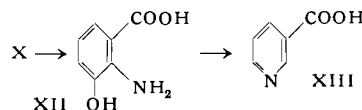
Kynuramin ist als freie Base unbeständig, aber in Form von Salzen und als Diacetat zu gewinnen. Im Ratten-Organismus wird es in Kynurin übergeführt und als 3,4-Dioxychinolin-sulfat-(3) im Harn ausgeschieden.

Durch Untersuchungen über die Wirkungsweise der für die Bildung von Augenfarbstoffen (Ommochromen) der Insekten verantwortlichen Erbfaktoren⁶⁾ ist festgestellt worden, daß die Ommochrome Derivate des Tryptophans sind, aus dem sie über Kynurenin (III) und 3-Oxykynurenin (X) als Chromogene entstehen. Jedes Gen katalysiert durch die Bereitstellung entsprechender aktiver Fermente einen Schritt dieser Synthese:



Die Einführung der phenolischen Hydroxyl-Gruppe in die Kynurin-Molekel (III \rightarrow X) geschieht auf dem Wege einer oxydativen Substratphosphorylierung⁷⁾. Oxy-tryptophan ist zugleich Muttersubstanz der Xanthurensäure (XI)⁸⁾. Die Ommochrome bilden sich aus Oxy-kynurenin (X) in einem Oxydations-Prozeß, der über die o-Chinonimin-Stufe zu höher molekularen Pigmenten führt, in denen nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchung⁹⁾ Farbstoffe vom Phenyl-chinon-imin-Typus vorzuliegen scheinen.

Kynurenin (III) und Oxy-kynurenin (X) werden durch die von O. Wiss¹⁰⁾ entdeckte Kynureninase in Alanin und Anthranilsäure bzw. 3-Oxyanthranilsäure (XII) gespalten. Dieses Ferment enthält Pyridoxalphosphat als Wirkgruppe und führt die Hydrolyse ohne vorhergehende Desaminierung des Substrates durch. Der biologische Sinn der Kynureninase-Wirkung ist durch die Untersuchungen des Arbeitskreises um *Beadle* am Brotschimmel *Neurospora* zuerst erkannt und später durch Leber Versuche an Ratten bestätigt worden; Oxy-anthranilsäure ist Muttersubstanz der Nicotinsäure (XIII), die als unentbehrlicher Bestandteil von Enzymen der biologischen Oxydation gilt:



Der Übergang der Oxy-anthranilsäure in Nicotinsäure ist Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen. Nach Beobachtungen von *Wiss* und *Hellmann*¹¹⁾ sind weder 3,4-Dioxy-anthranilsäure noch Chinolinsäure Zwischenprodukte der Reaktion; nachdem die Darstellung eines Fermentes aus Leber gelang, das Oxy-anthranilsäure anaerob abbaut, ist wahrscheinlich geworden, daß die Öffnung des aromatischen Ringes der Oxy-anthranilsäure sich nicht auf oxydativem Wege vollzieht, sondern anaerob und in Koppelung mit trans-Formylierungsreaktionen verläuft.

W. NOLL, Leverkusen: *Zur Technologie der Silicone*³⁾.

Die Chemie und Technologie der Silicone hat in den letzten Jahren bedeutsame Fortschritte gemacht. Die Darstellung beschränkt sich darauf, auswahlweise solche Eigenschaften der Silicone herauszuarbeiten, die auf dem deutschen Markt technologisch Bedeutung gewonnen haben oder voraussichtlich zu weiteren Einsatzmöglichkeiten führen werden. Parallel dazu laufende Entwicklungen auf dem Gebiet der Kieselsäureester werden ebenfalls kurz beleuchtet.

Vortr. behandelt zunächst die eigenartige Zwitternatur der Silicone, die sich aus ihrer Mittelstellung zwischen anorganischer und organischer Chemie ergibt, und die Eigentümlichkeiten des molekularen Baues, die sowohl in Anlehnung an die Silicat-Chemie wie an die Molekelmodelle der organischen Chemie deutbar sind. Bei *Stuart-Kalottenmodellen* ergibt sich die Notwendigkeit Silicon-eigener Atommodelle hinsichtlich Valenzwinkel und Bindungsabständen. Dadurch zeichnet sich, wie z. B. in der gestreck-

⁶⁾ Vgl. A. Butenandt, *Naturwiss.* 40, 91 [1953].

⁷⁾ O. Wiss u. H. Hellmann, *Z. Naturforsch.* 8b, 70 [1953].

⁸⁾ A. Butenandt, W. Weidel u. H. Schlossberger, *Z. Naturforsch.* 4b, 242 [1949].

⁹⁾ A. Butenandt, U. Schiedt, J. Keck, E. Biekert u. P. Kornmann, unveröffentlicht.

¹⁰⁾ O. Wiss, *Z. Naturforsch.* 7b, 133 [1952]; *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 293, 106 [1953].

¹¹⁾ *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 289, 309 [1952].

ten Form der Methylpolysiloxan-Kette („trans-Form“), die Analogie zu den Bautypen der Silicat-Anionen deutlich ab. Struktur und Bewegungsfreiheiten der polymeren Molekelverbände, Art und Stärke der inner- und zwischenmolekularen Kräfte geben bereits heute die Grundlage zum Verständnis zahlreicher technologisch wichtiger Eigenschaften der Silicone.

Die technischen Produkte — für deren Herstellung die *Rochow*-Synthese immer mehr als Schlüsselverfahren an Bedeutung gewonnen hat — zeichnen sich in ihren verschiedenen Zustandsformen (Öle, Harze, Kautschuk) durch folgende allgemein charakteristische Eigenschaften aus: Wärmebeständigkeit, geringe Abhängigkeit vieler physikalischer Eigenschaften von der Temperatur, keine oder geringe Verträglichkeit mit den meisten organischen Hochpolymeren, Hydrophobie und physiologische Indifferenz.

An Hand von aus den Laboratorien der Farbenfabriken Bayer stammenden Untersuchungen und Einführungsarbeiten werden einzelne dieser Eigenschaften und der sich daraus ergebenden Anwendungen eingehender besprochen. So werden unter anderem behandelt die sehr geringe Abhängigkeit elektrischer Werte von Silikonharzen von der Temperatur nach Messungen im Bereich von 20–300 °C, die im Verein mit der guten Dauerwärmebeständigkeit (180–200 °C) ihre Sonderstellung als Elektroisoliermaterial bedingt; die geringe Temperaturabhängigkeit mechanischer und elektrischer Werte bei Silikonkautschuk-Vulkanisaten, insbes. die geringe bleibende Verformung und das gute Dämpfungsverhalten in weitem Temperaturbereich; prinzipielle Gesichtspunkte der Formentrennung und -reinhaltung mit Siliconen (Ölen, Emulsionen, Harzen), die auf die Wärmebeständigkeit der Silicone und ihre Unverträglichkeit mit organischen Hochpolymeren zurückgeht; Beispiele der Hydrophobierung mit Siliconen (u. a. mit wasserlöslichem Natriummethylsiliconat); die Temperatur-Viscositätsbeziehungen bei Siliconölen, die sich interessanterweise auch bei gewissen Kieselsäureestern und Polykieselsäureestern wiederfinden (HT-Öle B und PB mit Stockpunkten um –100 °C); schließlich anwendungstechnische Konsequenzen, die sich aus der physiologischen Indifferenz der Silicone ergeben (Verwendung für Salben und Salbengrundlagen).

Auf der anderen Seite wird auch auf die Grenzen der Leistung der Silicone hingewiesen. Der in mancher Hinsicht ungenügenden Chemikalienbeständigkeit von Silikonkautschuk konnte durch besondere Maßnahmen, wie konstruktive Kombination mit Polyluoräthenen für Dichtungszwecke, begegnet werden. Die Chemikalienbeständigkeit von Silikonharzen wird durch Kondensation mit manchen organischen Harztypen verbessert. Polykiesel-

säureester übertreffen Siliconöle in ihren Schmiereigenschaften. Sie sind u. a. hervorragende Dämpfungöle (Stoßdämpfer).

Polykieselsäureester schließlich sind nicht nur in Form von Ölen verwendbar, sondern auch als Vorstufe zur Herstellung von Kieselsäure geeignet, sofern diese als wärmebeständiges Bindemittel dienen soll (keramische Bindung, Siliconearbid).

H. SCHACKMANN, Duisburg: Beispiele neuer Entwicklungen der Hüttenkunde auf Grund chemischer Forschungen¹²⁾.

Während die Hüttenkunde ihren Erfahrungsschatz auf Jahrhunderte und teils Jahrtausende zurückführen kann und viele sehr alte, erprobte Verfahren auch heute noch anwendet, entwickelte sich die Chemie erst in den letzten 2 Jahrhunderten aus bescheidenen Anfängen zur heutigen Bedeutung. Die chemische Forschung vermochte weitgehende Aufklärung zu geben über die Vorgänge der verschiedenen Stufen der Metallgewinnung und hat deshalb stark zur Entwicklung der Hüttenkunde beigetragen.

Betrachtet man die technische Anwendung der Metalle, so hatten bis zur Jahrhundertwende nur etwa 12 eine größere Bedeutung. Die letzten Jahrzehnte bieten uns das Bild der Verwendung einer weiteren großen Zahl von Metallen, und noch stehen wir mitten in einer Entwicklung, die auf eine spezielle Anwendung der meisten Metalle und Legierungen abzielt.

Die chemische Forschung war mit den Verfahren der Elektrochemie in wässriger Lösung wie im Schmelzfluß, der gasförmigen Reduktionsmittel — wie H_2 und CO — für Feststoffe und Lösungen auch unter Druck, der Carbonyl-Chemie, der sog. Naßmetallurgie, der Amalgamchemie, der Destillation, letztere auch im Hochvakuum bei hohen Temperaturen, der Ionenaustauscher, der Flotation und nicht zuletzt der mannigfaltigen Analysemethoden Voraussetzung für diese Entwicklung. Besonders reizvoll ist die Herstellung, Analyse und das Verhalten reiner Metalle. Selbst bei einem so alten Werkstoff wie Gußeisen gelang eine bedeutungsvolle Änderung mit der Herstellung des kugelgraphitischen oder sphärolitischen Gußeisens.

Für die Zukunft steht der chemischen Forschung als freier wie auch zweckgebundener Forschung ein unermeßliches, reizvolles Arbeitsgebiet offen, da Gewinnung, Raffination, Analyse und Anwendung der bisher technisch noch kaum beachteten selteneren Metalle wenig erforscht sind.

¹²⁾ Erscheint ausführlich in Chemie-Ingenieur-Technik.

Referate aller Vorträge der GDCh-Fachgruppen sowie der Diskussionsvorträge erscheinen im nächsten Heft dieser Zeitschrift.

Rundschau

Ein neues Uran-Vorkommen bei Weissenstadt im Fichtelgebirge. Das gelegentliche Auftreten von Uranglimmer, und zwar Kalkuranglimmer (Autunit) und Kupferuranglimmer (Torbernit) auf Klüften eines zersetzten Lithiongranits am Epprechtstein im Fichtelgebirge ist schon lange bekannt. Das Vorkommen hatte jedoch nur mineralogisches Interesse (*F. Sandberger*, *Ns. Jahrb. f. Min. u. Geol.* 1886, 1, 250/82). — Seit einigen Jahren wird von der bayrischen Maxhütte jedoch ein Uranerz-Vorkommen bei Weissenstadt im Fichtelgebirge aufgeschlossen, das für die deutsche Uran-Versorgung von Bedeutung zu werden verspricht. Es handelt sich um Klüfte bzw. um Quarzgänge im Fichtelgebirgsgranit, die als wichtigstes Uranerz Torbernit $Cu(UO_2PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ mit ca. 60% U_3O_8 führen. Da die Aufschlüsse schon eine beträchtliche Tiefe erreicht haben, ist anzunehmen, daß der Uranglimmer primärer Entstehung und nicht Oxydationsprodukt von in der Tiefe etwa vorhandener Pechblende ist. Es besteht hiernach die Aussicht, daß das Vorkommen, bei weiterem günstigen Verlauf der Aufschlußarbeiten, die für die Errichtung eines Uran-Brenners in Deutschland erforderlichen Uran-Mengen zu liefern vermag (nach einem Vortrag von Prof. Dr. *F. Schumacher*, Mineralog. Institut der Universität Bonn am 25. 6. 1953 im mineralog. Kolloquium). — Auch der Granit, in dem das Torbernit-Vorkommen auftritt, ist Uran-haltig. Eingehende mikroskopische, spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen an einer größeren Menge dieses Granits sind z. Z. im mineralogischen Institut der Universität Bonn im Gange. Sie haben bereits den Nachweis erbracht, daß der Träger des Urangelhaltes dieses Granits kristallisierte Pechblende ist (idiomorphe bzw. hypidiomorphe Körnchen von ~0,05 mm Ø und den Flächen (100), (110) und (111)). Allerdings sind die Mengen sehr gering (eine 700 kg-Probe ergab auf naßchemischem Wege nur 7–10 g UO_2 in der Tonne Gestein). — N. (1076)

Purpurfarbiger Schwefel wurde von *F. O. Rice* und *C. Sparrow* erhalten. Gewöhnlicher Schwefel besteht aus S_8 -Ringern. Zwischen 500 und 700 °C und 0,1 bis 1 mm Druck bilden sich daraus S_2 -Molekeln. Kühlt man diese rasch an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche ab, so kondensiert eine feste purpurfarbige Substanz, die bei Erwärmung in wenigen sec. in ein Gemisch von 40 % kristallisierten und 60 % amorphen Schwefel übergeht; die Umwandlungsenergie beträgt 3,1 kcal. (*J. Amer. Chem. Soc.* 75, 848 [1953].) — Bo. (1087)

Elektrolytische Ätzung zeigt die p-n-Grenze an Germanium-Transistoren wie *E. Billig* und *J. J. Dowd* mitteilen. Der Transistor wird in ein Elektrolytbad getaucht, seine n-Zone mit dem positiven Pol einer Batterie verbunden, deren negativer Pol an eine in das Bad tauchende inerte Elektrode (Nickel, V 2 A o. ä.) angeschlossen ist. In Richtung des Stromflusses übt die n-p-Grenze Sperrwirkung aus. Infolgedessen weicht der Strom an ihr in den Elektrolyten aus. Geätzt wird daher nur die n-Zone. Mit geringen Änderungen ist das Verfahren auch für n-p-n- und p-n-p-Transistoren anwendbar. Es ist von Bedeutung für die richtige Anbringung der Elektroden am Transistor. (*Nature [London]* 172, 115 [1953].) — He. (1072)

Polarographische Calcium-Bestimmung, insbes. für Untersuchungen von Milch und Blutserum, empfehlen *B. Breyer* und *J. McPhillips*. Ca wird durch Chloranilsäure aus gegen Kongorot neutraler Lösung in 10 min quantitativ gefällt, der Überschuß an Fällungsmittel nach Pufferung auf pH = 4,5 polarographisch gemessen. Die Methode ist anwendbar für Konzentrationen von $1,3 \cdot 10^{-4}$ bis $1,2 \cdot 10^{-2}$ n. Einige Kationen stören die Bestimmung, die praktisch wichtigen Fe und Mg jedoch nur, wenn sie in Konzentrationen über $4,8 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,4 \cdot 10^{-3}$ n vorliegen. (*Nature [London]* 172, 257 [1953].) — He. (1090)