

H. SCHENCK und H.-K. GÖRLICH, Aachen: *Korngrenzen und Korngrenzenzwischenstoffe in technischen Eisen-Werkstoffen*.

Technologische und physikalische Eigenschaften vielkristalliner metallischer Werkstoffe sind abhängig von Größe und Orientierung der Einzelkristalle im Kornverband, Form und Lage der nichtmetallischen Verunreinigungen und den die Körner umgebenden Zwischenstoffen.

Die Ergebnisse der Vortr. ließen erkennen, daß das beschriebene Dünnschliff- und Isolierungsverfahren sich für Serienuntersuchungen eignet und bei allen Arten von Eisenlegierungen angewendet werden kann. Korngrenzenisolate nach diesem Verfahren können der Durchlichtmikroskopie, aber auch röntgenographischen- und elektronenmikroskopischen Untersuchungsverfahren unterzogen werden. Ein für das Elektronenmikroskop entwickeltes Zusatzgerät läßt Beugungsaufnahmen von kleinsten Bereichen unterhalb 0,0005 mm Durchmesser zu und gestattet damit eine Identifizierung einzelner Kristallite bzw. vielkristalliner Anteile und Gele im Korngrenzenisolat.

H. SCHENCK, Aachen: *Reduktionsversuche an Eisenerzen*.

Die Versuche über die Reduzierbarkeit der Erze wurden in strömenden Kohlenoxyd-, Kohlenoxyd-Kohlendioxyd und Kohlenoxyd-Kohlendioxyd-Stickstoff-Gemischen zwischen 300 und 1100 °C vorgenommen. Der Verlauf der Reduktion wird durch kontinuierliche Gasanalyse verfolgt. Spezielle Versuchseinrichtungen erlauben es, gleichzeitig den Anteil des Kohlenmonoxyd-Zerfalles zu verfolgen. Im gleichen Zusammenhang wird das „Standvermögen“ der Erze und Sinterprodukte durch Reduktionsversuche unter Belastung bestimmt. Es zeigte sich, daß die Porosität einen überragenden Einfluß auf die Reduzierbarkeit ausübt. Zu ihrer Bestimmung wurden neue Verfahren entwickelt, die für die Porositätsbestimmung von Erzen, Koks und feuerfesten Werkstoffen brauchbar sind. [VB 666]

Rundschau

Element 101, Mendelevium. A. Ghiorso und G. T. Seaborg haben mit ihrem Arbeitskreis erstmalig das Element 101, Mv, erhalten. Sie bestrahlten ²³⁹Pu mit α -Teilchen der Energie 41 MeV mit Hilfe eines Cyclotrons. Die chemischen Eigenschaften des Mv entsprechen denen des Elementes 69, des Thuliums. Die Halbwertszeit des erhaltenen Isotops ²⁵⁶Mv wurde noch nicht genau mitgeteilt; sie scheint zwischen einer halben und mehreren Stunden zu liegen. (Chem. Engng. News, 33, 1956 [1955]). —Bo. (Rd 570)

Neutronen-Aktivierungsanalyse. Einen wertvollen Überblick über die Empfindlichkeit und die Anwendungsbreite der modernen Neutronen-Aktivierungsanalyse gibt W. W. Meinke. So werden 5 der gebräuchlichsten analytischen Methoden zum Spurennachweis, Aufnahme der Funken- und Bogenspektren, Flammenspektrophotometrie, chemische Analyse und Amperometrie, mit der Aktivierungsanalyse verglichen. Die Abschätzung der Empfindlichkeitsgrenze für die Aktivierungsanalyse wird mit der Beschränkung gegeben, daß eine chemische Trennung, die zeitlich einen Abfall der Radioaktivität bedeutet, nicht berücksichtigt ist. Doch zeigt der Vergleich, welche Elemente besonders günstig durch Aktivierung nachweisbar sind und für welche Elemente dieser Nachweis nicht anwendbar ist. Auch für Elemente wie z. B. Zn und Cd, die zwar nur mit relativ geringer Empfindlichkeit durch Aktivierung nachgewiesen werden können, ist diese Methode trotzdem sehr nützlich, da andere Methoden hier noch unempfindlicher arbeiten. Höchste Empfindlichkeit der Aktivierungsanalyse zeigen einige Elemente der Seltenen Erden, die hier dem Nachweis durch das Funkenspektrum um 5 Zehnerpotenzen überlegen ist. Mn, In, Re, Ir sind weitere Elemente mit hoher Aktivierungsempfindlichkeit. Wenn auch speziell für das Mn chemische Methoden in den gleichen Empfindlichkeitsbereich kommen, so besitzt die Aktivierungsanalyse doch den Vorzug sehr einfacher Handhabung. (Science [Washington] 121, 177 [1955]) —H. (Rd 464)

Bor in Silicaten bestimmt H. Kramer nach Entfernung der störenden Kationen mittels Ionenaustauscher. Die mit Soda aufgeschlossene Probe wird mit einem geringen Überschuß an Salzsäure zersetzt und nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Kieselsäure durch einen mit Amberlite IR 120 (H) gefüllten Ionenaustauscher gegeben, Ablaufgeschwindigkeit 17 ml/Minute. Mit 4 mal 50 ml Wasser wird nachgewaschen. Aus dem mit NaOH neutralisierten und dann schwach sauer gemachten Eluat wird CO₂ verköcht. Man stellt auf pH 7,0 ein und titriert nach Zugabe von 40 g Mannit je 250 ml Titrationsvolumen mit NaOH auf pH 7,0. Die an verschiedenen Borosilicatgläsern und Bor-haltigen Mineralien durchgeführten Beleganalysen zeigen bei B₂O₃-Gehalten zwischen 0,7 und 13 % gute Übereinstimmung mit den nach dem Destillationsverfahren erhaltenen Werten. (Analytic. Chem. 27, 144—145 [1955]). —Bd. (Rd 454)

Der qualitative Nachweis einiger Ionen in Partikelchen von 10⁻¹⁰ bis 10⁻¹⁵ g wird von B. K. Seely beschrieben. Das Verfahren dient besonders zum Erkennen der Natur von Verunreinigungen der Luft in Form von Staubeilchen oder von Salzen, die in Nebeltröpfchen gelöst sind. Hierzu werden die Partikelchen auf einem Objektträger, der mit einer dünnen Schicht einer Mischung von Glycerin und Gelatine bedeckt ist, aufgefangen und anschließend durch Überstreichen einer Kunstharzlösung, die zu einem dünnen Film eindunstet, fixiert. Auf diesen Film gibt man die

Lösung eines für das gesuchte Ion spezifischen Reagenses, das in Glycerin oder in Glycerin-Wasser gelöst ist. Dieses diffundiert durch die dünne Kunstharzschicht und setzt sich mit den fixierten Partikelchen zu charakteristischen Reaktionsprodukten um. Die entstehenden Färbungen oder Kristalle werden unter dem Mikroskop betrachtet, wobei der vorhandene Kunstharzdeckfilm auch die Anwendung von Ölimmersion gestattet. Falls das anzuwendende Reagens haltbar ist, kann man es der auf den Objektträger aufzubringenden Gelatine-Glycerin-Lösung unmittelbar zusetzen. Hier erhält man direkt nach dem Auftreffen entsprechender Partikelchen die gewünschte Nachweisreaktion. Das Reaktionsprodukt wird dann nachträglich durch den Kunstharzfilm fixiert und gegen spätere Verunreinigungen geschützt. Es werden die Reagentien, die zur Erkennung von Jodiden, Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen(II), Eisen(III), Natrium, Kalium und Erdalkalicarbonaten angewendet werden können, angegeben. (Analytic. Chem. 27, 93—95 [1955]). —Bd. (Rd 498)

Lithium-tetrathioarsen-tetrakis-tri-äthylaluminat Li[Al(S₄N₄)] konnten M. Goshring und G. Zirker darstellen. Sie setzen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß S₄(NH₄)₄ mit einem Überschuß an Li[AlH₄] in Tetrahydrofuran um. Der entstehende weiße Niederschlag von Li[Al(S₄N₄)] wird isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz ist unter reinem Stickstoff haltbar, zerfällt aber bei Erschütterung äußerst leicht unter heftiger Detonation. Bei vorsichtiger Hydrolyse mit feuchtem Aceton lassen sich 57 % des S₄(NH₄)₄ zurückgewinnen, ein Beweis dafür, daß hier — anders als bei den Thionitrosyl-Verbindungen — der Tetrathioarsen-tetraimid-Ring auch in der Komplexverbindung erhalten geblieben ist. (Z. Naturforsch. 10b, 58 [1955]). —Be. (Rd 490)

4- bis 7-kernige Aromaten sind die Hauptbestandteile des Steinkohlenteerpechs wie H. G. Frank zeigen konnte. Er untersuchte ein normales Brikettpech vom Ep. 68°C. Davon waren 80 % benzol-löslich, ihr mittleres Mol.-Gew. betrug 276. Bei der Vakuumdestillation des Pechs über eine 18 bändige adiabatische Kolonne ließen sich 50 % unzersetzt destillieren (K_pmm 260—500°C). Das Destillat wurde in Fraktionen aufgeteilt, die alle kristallisierten. Während die Siedekurve ohne Haltepunkte ziemlich monoton ansteigt, zeigt die Kurve der Erstarrungspunkte der einzelnen Fraktionen charakteristische Extrema, die auf die Hauptbestandteile schließen lassen. Nach steigendem K_p geordnet, ergaben sich:

- | | |
|------------------------------------|----------------------|
| 1. Vorlauf aus 3-kernigen Aromaten | 5. Chrysen |
| 2. Fluoranthren | 6. Benzofluoranthren |
| 3. Pyren | 7. Benzpyren |
| 4. Benzofluoren | 8. Picen |

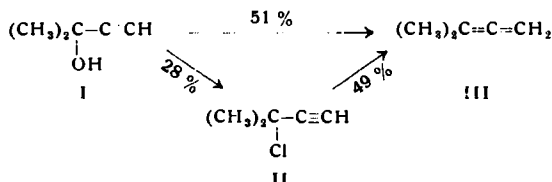
Durch erschöpfende Extraktion des Benzol-unlöslichen mit Chlorbenzol können nochmals 15 % (d. h. 3 % des Pechs) gelöst werden. Sie haben ein Mol.-Gew. von 329. Im weiteren wurde das Pech durch stufenweise Lösungsmittel-extraktion aufgetrennt in:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1.) 46 % Dekalin-lösliches | mittleres Mol.-Gew. 240 |
| 2.) 20 % Dekalin-unlös., Xylol-lösliches | mittleres Mol.-Gew. 280 |
| 3.) 23 % Xylol-unlös., Pyridin-lösliches | mittleres Mol.-Gew. 360 |
| 4.) 11 % Pyridin-unlösliches | |

1. und 2. enthalten die niedrig siedenden Bestandteile und Chrysen und Picen, die Trennung ist sehr unvollständig. 3. enthält keine destillierbaren Anteile mehr, nach Dialyserversuchen besteht es

aus 6- und 7-kernigen Aromaten. 4. ist unlöslich, unschmelzbar. Nach der Analyse entfallen auf 5-C-Atome noch immer 2 H-Atome. Die Bezeichnung „Rußartige Verbindungen“ ist also nur bedingt richtig. Damit ist gezeigt, daß sich das Pech in seiner Zusammensetzung an die niedriger siedenden Bestandteile des Teers anschließt. Während diese die 1- bis 4-kernigen Aromaten enthalten, liegen im Pech zu 90 % 4- bis 7-kernige Verbindungen vor. Diese schmelzen alle erheblich höher als das Pech selbst. Die Ausbildung eines Festsolvates artähnlicher Komponenten bedingt die plastischen Eigenschaften des Pechs. Eine Reindarstellung aus dem Pech kommt besonders für das Fluoranthren in Frage, das zu 2,2 % im Teer vorkommt. In der jährlichen bundesdeutschen Roh-teerzeugung von 1,6 Mill. t sind demnach 35000 t Fluoranthren enthalten. (Brennstoff-Chemie 36, 12 [1955]). —Be. (Rd 489)

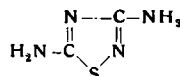
Eine bequeme Einstufen-Synthese von Allenen entwickelten W. J. Bailey und Ch. R. Pfeiffer. Als Ausgangsstoffe dienen die leicht zugänglichen Acetylenalkohole, wie z. B. 3-Methyl-1-buten-3-ol (I). Sie werden nach den Erfahrungen von Wolitz (J. Amer. chem. Soc. 73, 693 [1951]; 75, 4856 [1953]) in die entspr. tert. Chloride überführt und diese mit LiAlH_4 behandelt. Gewöhnlich erhält man Gemische von Allen- und Acetylen-Verbindungen, die sich nur



schwer trennen lassen und nur 14 % Allen enthalten. In 51 % Ausbeute erhält man das Allen III, wenn man den Acetylenalkohol I unmittelbar mit konz. HCl schüttelt, die getrocknete organische Phase — ohne Isolierung des Chlorids II — mit einer Lösung von LiAlH_4 in Tetrahydrofuran behandelt und, ohne zu hydrolysieren, ausdestilliert. Nicht umgesetzter Alkohol I bleibt dabei als Salz zurück. (J. org. Chemistry 20, 95 [1955]). —Hsl. (Rd 494)

Eine technisch brauchbare Synthese für das 4-Oxycumarin, die Vorstufe des als Antikoagulans bedeutungsvollen Dicumarols, fanden E. Ziegler und H. Junek. Die Ausbeute beträgt 85 %. Sie beruht auf der Cyclisierung von Malonsäure-diphenylester mit AlCl_3 bei 180°C. Die Hälfte des verwendeten Phenols wird zurückgewonnen. BF_3 bewirkt schon bei 120–140°C einen Ringschluß; indessen beträgt die Ausbeute nur 40 %. Das Verfahren ist dem bisher gebräuchlichen außerdem dadurch überlegen, daß auch im Phenolkern substituierte Malonester verwendet werden können. Man erhält diese durch Kondensation von Malonsäure mit dem entspr. Phenol mittels POCl_3 . (Mh. Chemie 86, 29 [1955]). —Hsl. (Rd 493)

8,5-Diamino-1,2,4-thiazol erhielt F. Kurzer durch Oxydation von Amidino-thioharnstoff mit H_2O_2 oder Jod. Das Ausgangsprodukt wurde mit 60 % Ausbeute durch Einleiten von H_2S in eine



wäßrige Lösung von Dicyandiamid bei 70–80°C erhalten. Die Oxydation wird entweder mit 6proz. H_2O_2 in siedendem Äthanol unter Zusatz von konz. HCl oder mit einer methanolischen Jod-Lösung ausgeführt. Das Diamin, das aus dem p-toluolsulfosauren Salz durch Neutralisieren mit NaOH gewonnen wird, bildet Prismen vom Fp 169–171°C. (J. chem. Soc. [London] 1955, 1). —Hsl. (Rd 495)

Neue, biochemisch interessante Thymidin-Derivate wurden von R. E. Baltz und D. W. Visser synthetisiert. Unter ihnen erwiesen sich 5-Oxy-desoxyuridin und 5-Brom-desoxyuridin als die ersten Nucleoside, die nicht nur Pyrimidin- und Purin-bedürftige Mikroorganismen (entspr. E. coli-Mutanten), sondern auch Purin- und Pyrimidin-Bildner (E. coli Wildstämme) zu hemmen vermögen. Zur totalen Hemmung der letzteren sind allerdings relativ hohe Konzentrationen (20 bzw. 800 γ/cm^3) erforderlich; es fällt jedoch auf, daß sich Purin-Mutanten auch nicht empfindlicher zeigten, ein Befund, der zur Aufklärung der Wirkungsweise von Bedeutung sein dürfte. (J. Amer. chem. Soc. 77, 736 [1955]). —Mö. (Rd 472)

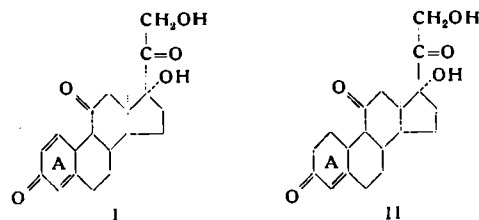
Zwei Komponenten in kristallisiertem Chlorophyll-Lipoprotein, das vielleicht die eigentliche Wirksubstanz des Chlorophylls bei der Photosynthese darstellt, konnten jetzt papierchromatographisch (Picolin — Wasser 1:1) von Y. Chiba nachgewiesen werden. Sie wurden auch in präparativem Maßstab an Filtrierpapier-

kolonnen getrennt und beide kristallisiert erhalten. Die Kristallform der beiden Komponenten ist deutlich verschieden. Es konnte schließlich durch papierchromatographische und spektroskopische Methoden gezeigt werden, daß die eine Komponente Chlorophyll a, die andere Chlorophyll b enthält. (Arch. Biochem. Biophysics 54, 83 [1955]). —Mö. (Rd 475)

Der thermostabile Cofaktor der Kohlensäureanhydrase konnte von H. Keller aus Rindererythrocyten isoliert und als kristallisiertes Ba-salz rein erhalten werden. Sein Molekulargewicht (bestimmt nach Barger) erwies sich als niedrig. Nach Hydrolyse wurden papierchromatographisch nur Glutaminsäure und Glycin nachgewiesen. Außerdem enthält er Zn. Wahrscheinlich ist die Konstitution des Cofaktors die eines Tripeptid-Zn-Komplexes mit 1 Mol Glycin, 2 Mol Glutaminsäure und 1 Mol Zn. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 299, 105 [1955]). —Mö. (Rd 470)

Die Ersetzbarkeit von Cholin durch das nahverwandte Carnitin (Vitamin B₇) in der Nahrung verschiedener Organismen wurde von G. S. Fraenkel und S. Friedman, sowie T. Ilinton und S. Laszlo untersucht. Unter den Organismen, für die bisher Cholin als notwendig gefunden worden war, konnte nur die Taufliege *Drosophila melanogaster* Carnitin fast genau so gut wie Cholin verwerten. Bei dem Käfer *Lasioderma serricorne* war dies zu einem geringen Grade ebenfalls möglich, bei der Küchenschabe *Blattella germanica* und der Hefe *Neurospora crassa* jedoch auf keinen Fall. Der Mehlkäfer *Palorus ratzeburgi* erwies sich als der erste Organismus, der zu optimaler Entwicklung sowohl Carnitin (0.75 γ/g) wie Cholin (0.5–1 mg/g) unbedingt benötigt. Es muß also angenommen werden, daß Carnitin durch gewisse Organismen in Cholin umgewandelt werden kann, daß aber beide Substanzen verschiedene Funktionen ausüben. Damit steht weiterhin in Einklang, daß Carnitin nicht befähigt war, an Stelle von Cholin als Methyl-Donator bei der Synthese von Methionin aus Homocystein durch Rattenleberhomogenat zu wirken. Über die Funktion des Carnitins läßt sich also bisher nichts aussagen. (Arch. Biochem. Biophysics 54, 432 [1955]). —Mö. (Rd 476)

Metacortandrolon (I) und Metacortandracin, die sog. metadrugs, die sich vom Cortison (II) bzw. Hydrocortison durch eine zusätzliche Doppelbindung unterscheiden, werden seit fünf Monaten in USA klinisch geprüft. Die Ergebnisse bei Arthritis-Kranken, die auf keine andere Therapie ansprechen, sind gut. Im Vergleich zu Cortison, dessen Wirkung im Dauergebrauch nicht befriedigte, und Hydrocortison wirken die synthetischen Steroide



peroral 3–5fach stärker. Nebenwirkungen wie Natrium- und Wasser-Retention wurden nicht beobachtet; verbindliche Aussagen kann man aber erst nach einjähriger Überprüfung machen. Die Schering Corp. will die Steroide aus Naturprodukten herstellen und hofft, die Präparate „Meticortelone“ und „Meticorten“ Mitte 1955 auf den Markt bringen zu können. (Chem. Engng. News 33, 598 [1955]). —Wi. (Rd 466)

Die fungizide Wirksamkeit von substituierten s-Triazinen wurde von C. N. Wolf, P. H. Schuldt und M. M. Baldwin erkannt. Danach besitzen substituierte s-Triazine aus der Klasse der 2,4-Dichlor-s-triazine mit Arylamino- oder Aryloxy-Gruppen in 6-Stellung stark fungizide Eigenschaften. Zur Herstellung dieser Derivate wurde Cyanurchlorid mit Arylaminen oder mit Phenolen umgesetzt, wobei es möglich war, das Halogen des Cyanurchlorids schrittweise zu ersetzen. Als Endprodukt wurden stabile, feste Substanzen im allg. in guter Ausbeute erhalten. In der Gruppe der Aryloxy-Derivate scheint es, daß der Ersatz von mehr als einem Chlor des Cyanurchlorids Substanzen mit geringeren fungiziden Eigenschaften ergibt. Von den Monoaryloxy-Verbindungen zeigte das Pentachlorphenoxy-Derivat die geringste Wirksamkeit. Die meisten Aryloxy-s-Triazine waren mehr oder weniger phytotoxisch. Von größerem Interesse sind die Arylamino-Derivate, die nur wenig oder gar nicht phytotoxisch sind, wenn sie in 1proz. Sprühlösung angewandt werden. Die wirksamste Verbindung war das 2,4-Dichlor-6-(o-chlor-anilino)-s-triazin, das unter der Bezeichnung „B-622“ bekannt ist und gegen Apfelschorf, Mehltau u. a. Pilzkrankheiten angewandt werden soll. (Science [Washington] 127, 61 [1955]). —Schm. (Rd 465)