

Versuchen wurde die Abhängigkeit der Enzymaktivität von der Feuchtigkeit mit der Absicht studiert zu prüfen, ob sich vielleicht eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit finden läßt. In einigen wasserarmen Systemen wurde die Aktivität der pflanzlichen Phospholipasen verfolgt, und zwar nicht in Abhängigkeit vom absoluten Wassergehalt, sondern von der relativen Luftfeuchtigkeit, mit der diese Systeme jeweils im Gleichgewicht stehen. Trägt man die dabei in gleichen Zeiträumen erhaltenen Spaltungsgrade gegen die betreffende relative Luftfeuchtigkeit auf und vergleicht die so erhaltene Kurve mit der Sorptionsisotherme des untersuchten Systems, so drängt sich der Schluß auf, daß die Bindungsverhältnisse des Wassers das Ausmaß solcher Veränderungen bestimmen, und zwar in dem Sinne, daß diese nur im Bereich der kapillaren Kondensation, aber nicht oder nur in ganz geringem Umfang im Bereich der monomolekularen Adsorption des Wassers ablaufen können.

K. MÖHLER, München: *Die Bestimmung und Bewertung des Bindegewebes in Fleischerzeugnissen.*

Die exakte Bestimmung des Bindegewebsgehaltes in Fleisch und seinen Zubereitungen gehört zu den schwierigsten analytischen Problemen. Es konnte gezeigt werden, daß das in Salzlösungen lösliche Muskeleiweiß kein Oxyprolin enthält und nur sehr wenig Glykokoll. Die kollagenen Substanzen wie Bindegewebe, Haut, Sehnen usw. enthalten demgegenüber etwa 12 % Oxyprolin und 25 % Glykokoll. Das Oxyprolin ist gegenüber äußeren Einflüssen und proteolytischen Vorgängen sehr stabil. Die bei der Wurstherstellung in Frage kommenden Zusätze sind praktisch frei von Oxyprolin. Über die verhältnismäßig einfache Bestimmung des Oxyprolins ist also eine einwandfreie Berechnung des Bindegewebsgehaltes in Fleisch und Fleischerzeugnissen möglich.

Für die Auswertung der Ergebnisse ist zunächst zu berücksichtigen, daß haut- und sehnenfreies Muskelfleisch bereits durch das interstitielle Bindegewebe einen nicht unbeachtlichen Kollagengehalt aufweist, der naturgemäß umso höher ist, je weniger Haut- und Sehnenanteile entfernt werden. Bei normalen Wurstwaren kann daher niemals die Höhe eines eventuellen Bindegewebszusatzes angegeben werden, sondern nur der Gesamtgehalt. Um zu einheitlichen Beurteilungsgrundlagen zu kommen, wird daher vorgeschlagen, im ganzen Bundesgebiet Unterlagen über die örtlichen Werte zu sammeln und daraus Normen aufzustellen, innerhalb welcher Grenzen der Gesamtbindegewebsgehalt für bestimmte Wurstsorten oder Qualitäten liegen soll.

J. KOCH, Geisenheim: *Die Eiweißstoffe des Weines und ihre Veränderungen bei verschiedener kellertechnischer Behandlung.*

In frischen Traubenmosten und Weinen wurde das Eiweiß elektrophoretisch untersucht. Das Traubenprotein besteht mindestens aus zwei Fraktionen, die anodisch wandern.

Der Eiweißgehalt eines Weines oder Traubensaftes kann aus dem sog. Voigt-N durch Multiplikation mit 6,25 nicht errechnet werden, da in dem Voigt-Niederschlag, der kjeldalisiert wird, außer Proteinen noch andere N-haltige Substanzen vorkommen.

Im hydrolysierten Traubenprotein (Fällung nach Voigt) konnten papierchromatographisch Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Cystin, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Ornithin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Tyrosin und Valin nachgewiesen werden.

Behandeln der Traubenmoste mit pektinabbauenden Enzympräparaten, Zentrifugieren, Kieselgurfiltrieren sowie Filtrieren über Entkeimungsschichten ändert die Proteine nicht. Während der Gärung der Moste wird das Eiweiß teilweise denaturiert. Auf der Maische vergorene Erzeugnisse sind völlig eiweißfrei. Fraktion 2 ist stärker alkohol-empfindlich als Fraktion 1. Die zur Eiweißstabilisierung erlaubte Bentonitbehandlung führt zu einer gleichmäßigen Adsorption beider Fraktionen, während die Kurzzeiterhitzung eine kräftigere Denaturierung der Fraktion 1 als der Fraktion 2 bringt.

Erhitzte Moste oder Weine sind „praktisch eiweißstabil“, die mit Bentonit behandelten Erzeugnisse dagegen nur dann, wenn beide Fraktionen völlig entfernt werden. Die bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß die bei der „klassischen Weinbehandlung“ ablaufende Eiweißdenaturierung der Wärmebehandlung näher steht als der Bentonit-Behandlung.

K. MAURER, Stuttgart: *Elektronenbeschleuniger und Sterilisation.*

Mit der 1,2–1,4 MeV-Elektronenstrahlung eines Van de Graaff-Beschleunigers wurden in technischem Maße Gewürze sterilisiert. Sie erweisen sich als besonders geeignet, weil sie relativ unempfindlich gegen hohe Strahlendosen sind, meist eine leicht schüttbare

Substanz besitzen und zudem bei ihnen die Kosten der Strahlensterilisation nur zu geringem Prozentsatz ins Gewicht fallen. Mit einer Dosis von 10^6 r wird 99,5proz., mit $2 \cdot 10^6$ bis $2,5 \cdot 10^6$ r praktisch 100proz. Entkeimung erzielt. Leichte Veränderungen in Geruch und Farbe treten erst oberhalb 10^7 r auf. Als Verpackungsmaterial erwiesen sich Beutel aus mit Polyäthylen und Papier beschichteter Aluminiumfolie als geeignet.

am 9. Oktober 1957

H. JANECKE, Frankfurt: *Über die Oxydation von ätherischen Ölen.*

Die Lagerung ätherischer Öle führt zu mehr oder weniger weitgehenden Umbildungen der Inhaltsbestandteile, wodurch sich Aussehen, Geruch und Geschmack verändern. Primärreaktion der Autoxydation soll eine Hydroperoxyd-Bildung sein; später entstehen Ketone, Aldehyde, Säuren, daneben können sich niedermolekulare Abbauprodukte, wie Formaldehyd und Ameisensäure bilden. Molekelvergrößerungen zeigen sich durch Viskositätserhöhung, Verharzung und Farbveränderung. Die Reaktionen werden begünstigt durch Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Metallsuren.

Es wurde der Einfluß von Metallsuren (Fe) auf die Autoxydation von Anisöl untersucht. Aus dem Reaktionsablauf ergibt sich, daß bei Anethol als primäres Autoxydationsprodukt ein Hydroperoxyd auftritt. Weiterhin entstehen Ketone und Aldehyde (auch Acetaldehyd); daneben wurde Ester-Bildung beobachtet.

Bestimmte Antioxydantien können den Eintritt der Autoxydation verzögern.

GDCh-Fachgruppe „Kernchemie“

am 8. Oktober 1957

O. KANDLER, München: *Neuere Untersuchungen über den Weg des Kohlenstoffs in der Photosynthese.*

Beim Abbau der Hexose mit *Leuconostoc mesenteroides* konnte die spezifische Aktivität jedes einzelnen C-Atoms mit Hilfe von ^{14}C bestimmt werden (C-1 = CO_2 , C-2 und C-3 = Alkohol, C-4,5,6 = Milchsäure). Das Ergebnis zahlreicher Abbauren von Glucose aus Stärke, Rohrzucker oder verschiedenen Phosphatestern, sowohl aus *Chlorella* als auch aus Blättern von Tabak und Sonnenblumen, zeigte eine deutlich asymmetrische Verteilung der Aktivität, die generalisiert folgendem Schema entspricht: C-1 11 %, C-2 9 %, C-3 30 %, C-4 40 %, C-5 4,5 %, C-6 5,5 %, d. h. C-4 besitzt die höchste spez. Aktivität und das Verhältnis der Aktivitäten C-1/C-3 bzw. C-6/C-4 ist durchaus nicht gleich. Kinetische Untersuchungen zeigten, daß der Kopfteil der Hexose sehr viel früher einer Gleichverteilung zustrebt als der Bodenteil. Eine derartige Verteilung ist mit einer Synthese der Hexose aus Phosphoglycerinsäure nicht in Einklang zu bringen. Dagegen ergibt sich diese Verteilung, wenn man annimmt, daß CO_2 derartig in die Pentose eingeschoben wird, daß daraus C-4 der Hexose entsteht und wenn dann die Pentose durch die von Racker und Horecker aufgeklärten Transaldolase- und Transketolase-Reaktionen aus Hexose regeneriert wird.

Weiterhin konnte die Ursache für das Auftreten eines hohen Anteiles der Gesamtaktivität in Phosphoglycerinsäure geklärt werden. Es zeigte sich, daß die aus Ribulosediphosphat und CO_2 entstehende Ketosäure sehr labil ist und bei der üblichen Extraktion der Algen mit heißem Alkohol in Phosphoglycerinsäure gespalten wird, während sie bei Extraktion durch kaltes Aceton erhalten bleibt, so daß nur wenige % der Gesamtaktivität in der Phosphoglycerinsäure erscheinen. Durch Zusatz von Borhydrid läßt (nach Metzner) sich die Ketosäure zu Hamamelonsäure reduzieren.

Auch durch Abstoppen der Photosynthese mit hohen KCN-Konzentrationen und Extraktion der Algen mit Alkohol geht der Anteil der Phosphoglycerinsäure-Aktivität drastisch zurück (im Vergleich zu Alkohol-Tötung), und es findet sich neben erheblich aktiveren Zuckermorphosphaten sehr viel Aktivität in den Diphosphaten (zumeist Hamamelonsäurediphosphat).

Die neuen Befunde legen die Vorstellung nahe, daß das CO_2 an Pentosediphosphat fixiert wird, worauf eine verzweigte Ketosäure resultiert, die in großer Menge in der Zelle vorhanden, aber nur in Verbindung mit dem Enzymprotein stabil ist. Im Licht wird sie über eine verzweigte Polyhydroxysäure bzw. Dicarbonyl-Verbindung zu Zuckerphosphaten reduziert, anderenfalls langsam zu Phosphoglycerinsäure gespalten und über Phosphorenolbrenztraubensäure zu Alanin, Asparagin- oder Äpfelsäure bzw. über den Citronensäure-Cyclus zu anderen Substanzen verwandelt.

L. v. ERICHSEN und GERHARD MÜLLER, Bonn: Untersuchungen zur Methodik der ^{35}S -Aktivitätsbestimmung am elementaren Schwefel.

Da die maximale β -Energie des ^{35}S bei nur 167 keV liegt, sind die Selbstabsorptionen, wenn man üblicherweise Barium- oder Benzidinsulfat als definierte Meßform benutzt, sehr hoch. Die Überführung des aktiven $\text{Ba}^{35}\text{SO}_4$ in elementaren Schwefel steigert die spezifische Aktivität auf den mehrfachen Wert. Die Reduktion mit metallischem Aluminium ist am besten reproduzierbar, wobei aber das Vorhandensein eines kritischen, explosiven Mischungsbereiches zu beachten ist, dessen Grenzen ermittelt wurden. Aus dem Sulfid wird das aktive H_2^{35}S destillativ über eine Kolonne ausgetrieben und in 2 n NaOH absorbiert. Das Na_2^{35}S wird durch Einfließen in gepufferte Jod-Lösung zu aktivem ^{35}S oxydiert. Der Schwefel liegt zunächst kolloidal vor und wird auch durch Nachbehandlung mit Aminen nach Krebs nur langsam vollkommen CS_2 -löslich, so daß er sich schlecht extrahieren läßt. Durch Stehenlassen in der Wärme wird er gut filtrierbar und kann leicht in die Meßform gebracht werden. Der mittlere Fehler der Aktivitätsmessung liegt dann bei rund 2%, während die Impulsausbeute gegenüber dem $\text{Ba}^{35}\text{SO}_4$ auf das 6fache gesteigert ist.

H. GRISEBACH, Berlin: Über die Biosynthese des Cyanidins⁶³.

H. RODENBUSCH, K.-H. BROD, G. HERRMANN und F. STRASSMANN, Mainz: Einige Methoden zur Untersuchung kurzlebiger Radioisotope (vorgetr. von H. Rodenbusch).

Kurzlebige, gasförmige Radioisotope werden durch ein langes Rohr geleitet und ihre Tochtersubstanzen an negativ geladenen Sammelelektroden abgeschieden. Aus der exponentiellen Abnahme der Aktivität von Elektrode zu Elektrode läßt sich die Halbwertszeit der gasförmigen Muttersubstanz bestimmen. Die Methode läßt sich auch auf Mischungen anwenden, wobei eine Trennung bzw. Anreicherung möglich ist. Am Anfang des Rohrs überwiegen die Tochtersubstanzen der kurzlebigen, am Ende die der langlebigen Gase. Versuchsweise sind die Halbwertszeiten von Thoron und Aktinon zu $54,5 \pm 0,6$ sec bzw. $4,04 \pm 0,11$ sec bestimmt worden. Die benutzte Apparatur schließt allerdings systematische Fehler nicht vollständig aus. Die Substanzen werden außer an den Elektroden auch an der Rohrwand abgeschieden. Die Abscheidung ist, wenn man ohne Spannung arbeitet, nur von der relativen Größe der Oberfläche von Elektroden und Rohrwand abhängig. Zunehmende Spannung erhöht die Ausbeute auf den Elektroden. Vorteilhaft sind oberflächenreiche Netzelektroden, mit denen Ausbeuten bis zu 91% erhalten wurden.

Um kurzlebige Radioisotope in Lösung zu bestimmen, läßt man die Lösung in einer Apparatur zirkulieren, die einen Zählteil und einen Trennteil enthält. Die Umlaufzeit beträgt 1–2 min. Im Trennteil wird die Tochtersubstanz laufend abgetrennt, so daß die Muttersubstanz ohne Störung durch die Nachbildung der Tochtersubstanz gemessen werden kann. Andererseits kann die Muttersubstanz im Trennteil festgehalten und die Tochtersubstanz kontinuierlich in den Zählteil überführt werden. Die praktische Prüfung der Methode mit verschiedenen Systemen hat ergeben, daß die Trennung durch Extraktion mit Lösungsmitteln, durch Ionenaustauscherharze, durch elektrochemische Abscheidung und durch Adsorption oder Ionenaustausch mit Niederschlägen möglich ist. Welches dieser Verfahren in einem speziellen Fall geeignet ist, hängt nicht nur vom Trenneffekt, sondern auch von der Geschwindigkeit der Reaktion ab. Man kann die Apparatur allgemein verwenden, um den Reaktionsablauf in derartigen Systemen mit radioaktiven Indikatoren kontinuierlich zu verfolgen. Beide Methoden sind in erster Linie für die Untersuchung kurzlebiger Spaltprodukte der Uran-Spaltung gedacht.

GÜNTHER WOLF, L. OCHS und F. STRASSMANN, Mainz: Untersuchungen über die Systeme TiO_2 – U_3O_8 – O_2 und ZrO_2 – U_3O_8 – O_2 mit der Emaniermethode (vorgetr. von G. Wolf).

Innige Mischungen von TiO_2 und U_3O_8 wurden im Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Strom längere Zeit auf 1000 °C erhitzt. Anschließend wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Es zeigte sich, daß die Erhitzung im Sauerstoff-Strom zu einem Reaktionsprodukt der Zusammensetzung TiO_2 – UO_3 führt. Letzteres hat tetragonale Kristallstruktur mit den Daten: $a=6,31 \pm 0,01$ Å; $b=4,90 \pm 0,02$ Å.

Gleichzeitig wurde das System U_3O_8 – TiO_2 mit der Hahnsemaniermethode untersucht. Mit RdTh indizierte Präparate der Komponenten wurden im Sauerstoff-Strom langsam ($10^\circ/\text{min}$) auf 1450 °C erhitzt, die entweichende Emanation laufend in einer Ionisationskammer gemessen und mit einem Schreiber registriert. Ebenso wurde bei Mischungen der indizierten mit der jeweils inaktiven anderen Komponente verfahren. Ein Vergleich der

Emanierkurven zeigte deutlich eine Reaktion zwischen den Partnern. Ähnlich wurde mit dem System ZrO_2 – U_3O_8 verfahren. Röntgenographisch konnten bisher keinerlei Wechselwirkungen zwischen ZrO_2 und U_3O_8 festgestellt werden. Betrachtungen der Emanierkurve lassen jedoch den Schluß ziehen, daß auch hier eine Verbindungs- oder Mischkristallbildung wahrscheinlich ist. Sollte dieser Befund auf anderem Wege bestätigt werden können, so hat sich die Emaniermethode als ein sehr empfindliches und bequemes Hilfsmittel zur raschen Erkennung von Reaktionen im festen Zustand erwiesen.

J. FAHLAND, F. STRASSMANN und G. HERRMANN, Mainz: Studien zur Kinetik der elektrochemischen Abscheidung radioaktiver Ionenarten auf Metalloberflächen (vorgetr. von J. Fahland).

Untersucht wurde das in der präparativen Radiochemie bekannte System Radiowismut-Nickel. Das Radiowismut wurde aus siedender $n/10$ HCl auf Nickelblechen verschiedener Oberfläche abgeschieden. Radiowismut wurde trägerfrei in Form von reinen $\text{ThC}^{(212)\text{Bi}}$ -Lösungen, ThC im Gleichgewicht mit seinen Muttersubstanzen ThB oder RdTh sowie $\text{RaE}^{(210)\text{Bi}}$ im Gleichgewicht mit seiner Muttersubstanz RaD angewandt. Es wurde der Bruchteil der vorliegenden Wismut-Aktivität bestimmt, der bei verschiedener langer Exposition der Bleche abgeschieden wird. Diese Werte stimmen mit den aus der Nernst-Brunnerschen Gleichung errechneten befriedigend überein, wenn der Einfluß des radioaktiven Zerfalls der Wismut-Isotope und ihrer Nachbildung aus den Muttersubstanzen innerhalb der Lösung berücksichtigt wird. Maßgebend für die Abscheidungsgeschwindigkeit ist danach die Diffusion durch die am Blech anhaftende Flüssigkeitsschicht.

Für die Anwendung der erweiterten Nernst-Brunnerschen Gleichung benötigt man die Abscheidungskonstante, die durch wenige Messungen zugänglich ist. Es kann dann berechnet werden, welcher Bruchteil der vorliegenden Menge abgeschieden werden kann und nach welcher Versuchsdauer der Maximalwert erreicht wird. Dieser Maximalwert hängt u. a. von der Halbwertszeit des abgeschiedenen Isotops ab. Für das untersuchte System ergibt sich als Dicke der Diffusionsschicht $2 \cdot 10^{-2}$ cm, in Übereinstimmung mit den an anderen Systemen beobachteten Werten. Bei der Abscheidung von Radioisotopen mit weniger als einigen Minuten Halbwertszeit muß die Gleichung nochmals modifiziert werden, um Zerfall und Nachbildung innerhalb der Diffusionsschicht zusätzlich zu erfassen. Die Abscheidung von gleichzeitig anwesenden Blei- und Thorium-Isotopen wurde untersucht, ihre Ursachen wurden diskutiert.

H. MENKE, G. HERRMANN und F. STRASSMANN, Mainz: Polarographische Bestimmung kleiner Uran-Mengen (vorgetr. von H. Menke).

Durch Versuche mit 25 Grundlösungen verschiedener Zusammensetzung wurde eine Grundlösung, bestehend aus 50 Vol.-% HNO_3 vom pH -Wert 2,0, 50 Vol.-% H_2SO_4 vom pH -Wert 2,0 und $1 \cdot 10^{-4}$ Methylrot ermittelt, die es unter Ausnutzung der katalytischen Nitrat-Welle gestattet, Uran-Mengen von 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ bis 0,05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ polarographisch zu bestimmen. Unter den angewandten Versuchsbedingungen – Mikrozele mit Hg-Bodenelektrode – konnten nach dieser Methode bessere Ergebnisse erzielt werden, als mit reiner 0,01 m HNO_3 , die von Hecht und Mitarbeitern⁶⁴) empfohlen wird. Die katalytische Nitrat-Welle wird leicht gestört und eignet sich nur zur Uran-Bestimmung in reinen Lösungen.

Zur Bestimmung von 5 μg U/ml bis 5 mg U/ml wurde das Verfahren von Legge⁶⁵) angewandt, das sich gut bewährte. Zur schnellen Abtrennung von störenden Bestandteilen – z. B. Fe^{3+} – wird das Uran aus 2 m salpetersaurer Lösung mit Tri-n-butylphosphat-Benzol 3:7 extrahiert. Die organische Phase wird nach der Abtrennung mit Benzol 1:2 verdünnt und das Uran mit Wasser zurückextrahiert. Nach Eindampfen der wäßrigen Lösung und Aufnehmen des Rückstandes mit der Grundlösung kann die polarographische Bestimmung erfolgen.

Zur Abtrennung von Phosphaten, die die Tri-n-butylphosphat-Extraktion wesentlich erschweren, wird das Uran in 9 m salzsaurer Lösung auf den stark basischen Anionenaustauscher Dowex 2 gegeben. Während das Phosphat (und Fluorid) den Austauscher quantitativ passiert, werden UO_2^{2+} und Fe^{3+} vom Austauscher zurückgehalten und können anschließend mit verdünnter HCl eluiert werden. Vom Eisen kann wieder durch Tri-n-butylphosphat-Extraktion getrennt werden. Mit ^{238}U als Indikator wurde festgestellt, daß die Ausbeute bei dieser Abtrennung 80% beträgt. Versuche, die Abtrennungsmethode zu verbessern, sind im Gange.

Neuere amerikanische Arbeiten weisen auf die Möglichkeit hin, Uran direkt im Tri-n-butylphosphat nach Zusatz von anderen

⁶³) Erscheint demnächst in dieser Ztschr. im Zusammenhang mit dem Bericht über die Internationale Radioisotopen-Konferenz in Paris.

⁶⁴) Mikrochim. Acta [Wien] 1956, 1283.

⁶⁵) Analytic. Chem. 26, 1617 [1954].

Lösungsmitteln und von Salzen polarographisch zu bestimmen. Es wurden eine Reihe von Möglichkeiten erprobt. Die brauchbarsten Polarogramme wurden erhalten, wenn 1 Vol.-Teil Tri-n-butylphosphat mit 4 Vol.-Teilen einer Lösung verdünnt wird, die aus 2 Vol.-Teilen Eisessig, 0,25 m an LiClO_4 , 1 Vol.-Teil Äthanol, 0,25 m an LiClO_4 und 1 Vol.-Teil Äthanol, 0,25 m an LiCl , besteht. Ein Zusatz von 2 Vol.-Prozent Wasser ist günstig. 10 μg U/ml der Mischung können so noch bestimmt werden.

H. HAUSER, J. RIEDEL, G. HERRMANN und F. STRASSMANN, Mainz: Kritische Betrachtungen zur Messung der radioaktiven Verseuchung der Atmosphäre (vorgetr. v. G. Herrmann).

Der Grad der Verseuchung der Atmosphäre durch Spaltprodukte aus Atomwaffenversuchen wird oft durch Messung der Gesamtaktivität in Regenwasser oder Luft untersucht. Diese relativ einfache und schnelle Methode mag zur laufenden Überwachung wertvoll sein, um ungewöhnliche Aktivitäten anzuzeigen. Es sind aus derartigen Messungen in manchen Fällen aber auch weitgehende Schlüsse über die Gefährdung der Bevölkerung gezogen worden, wobei man zur Beurteilung der Messungen die bei Dauerzufuhr im Trinkwasser maximal zulässige Konzentration für Gemische unbekannter Zusammensetzung (MZK_{Gem}) heranzieht. Es läßt sich zeigen, daß derartige Schlußfolgerungen nicht möglich sind. Die Gründe dafür sind, daß die für den Menschen erträglichen Mengen der verschiedenen Spaltprodukte um Größenordnungen verschieden sind und daher nur bestimmte Spaltprodukte bedenkenlich erscheinen müssen, deren Anteil an der Gesamtaktivität in der Regel klein ist und zudem stark vom Alter der Spaltproduktmischung abhängt. Weiter sind Fehlmessungen durch die Anwesenheit natürlicher Radioisotope oftmals nicht auszuschließen. Deshalb ist es notwendig, die bedenklichen Radioisotope ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{131}J und ^{239}Pu aus dem Gemisch chemisch zu isolieren und ihre absolute Aktivität direkt zu bestimmen.

Ein Verfahren zur Isolierung und Messung dieser Isotope sowie der natürlichen Radioisotope ^{226}Ra und ^{210}Pb (RaD) in Regenwasser und Schnee wurde beschrieben. Die vom Juli 1956–Juli 1957 gemessenen Aktivitäten wurden mitgeteilt und mit der gleichzeitig gemessenen Gesamtaktivität verglichen. Beurteilt man die Resultate mit den für Trinkwasser bei Dauerzufuhr zulässigen Konzentrationen (MZK) so ergibt sich, daß im Mittel bei ^{90}Sr – ^{90}Y 0,3 %, ^{89}Sr 0,1 %, ^{131}J 0,1 %, ^{140}Ba – ^{140}La 0,1 % der MZK vorliegen. ^{239}Pu konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Demgegenüber werden für die Gesamtaktivität im Mittel etwa 1000 % der (MZK_{Gem}) beobachtet. Da die nicht direkt bestimmten unbedenklichen Spaltprodukte bestenfalls ähnliche Bruchteile ihrer MZK erreichen, ergibt sich eine erhebliche Diskrepanz, die zweifellos auf eine falsche Anwendung der (MZK_{Gem}) zurückzuführen ist. Man sollte diese (MZK_{Gem}) mehr in dem Sinne benutzen, daß bei Überschreitung des Wertes eine radiochemische Untersuchung des Gemisches erforderlich wird. Die natürlichen Radioisotope ^{226}Ra und ^{210}Pb erreichen durchaus häufig Intensitäten, die um 1 % ihrer MZK liegen.

Neben Regenwasser und Schnee wurden einige Proben von Trink- und Flußwasser, Boden und Nahrungsmitteln auf ^{90}Sr – ^{90}Y untersucht.

K. BIER, Marburg: Technische und wirtschaftliche Probleme bei der Herstellung von schwerem Wasser in Heiß-Kalt-Kolonnen⁶⁸).

Vortr. gab einen Überblick über diejenigen Verfahren zur Herstellung von schwerem Wasser, die auf dem chemischen Isotopenaustausch in Heiß-Kalt-Kolonnen beruhen.

In den USA wird schweres Wasser großtechnisch nach dem mit dem Stoffsystem Schwefelwasserstoff/Wasser arbeitenden Heiß-Kalt-Verfahren hergestellt, das in Deutschland von Geib und in USA von Urey und Mitarb. entwickelt wurde. Der Vorteil dieses Stoffsystems besteht darin, daß der Deuterium-Austausch ohne Katalysator genügend schnell vor sich geht. Nachteilig ist der verhältnismäßig hohe Energieverbrauch, der auf dem relativ kleinen Elementareffekt und auf der bei diesem System bestehenden Einschränkung des zugänglichen Temperatur- und Druckbereiches beruht. Außerdem verursacht die große Korrosivität dieses Stoffsystems verhältnismäßig hohe spezifische Anlagekosten.

Bei der Verwendung von Mercaptan an Stelle von Schwefelwasserstoff ist mit geringeren Korrosionsschwierigkeiten zu rechnen; allerdings erfordert das System Mercaptan/Wasser einen nicht unbeträchtlichen Zusatz von Alkali zur Katalyse des Deuterium-Austausches. Es wurden die Gründe diskutiert, die bei diesem Verfahren merklich höhere Betriebskosten als beim Schwefelwasserstoff-Verfahren erwarten lassen.

Während die Stoffsysteme Halogenwasserstoff/Wasser wegen der großen Korrosivität und des kleinen effektiven Elementareffektes für die Praxis nicht in Frage kommen dürften,

⁶⁸) Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

scheint bei dem System Wasserstoff/fluß. Ammoniak die Hauptschwierigkeit darin zu bestehen, bei den durch den hohen Dampfdruck des Ammoniak bedingten niedrigeren Betriebstemperaturen eine genügende Austauschgeschwindigkeit zu erzielen.

Erhebliche wirtschaftliche Vorteile verspricht ein vom Wasserstoff ausgehendes Heiß-Kalt-Verfahren mit dem Stoffsystem Wasserstoff/Wasser, bei dem ein genügend schneller Isotopenaustausch durch Anwendung einer wäßrigen Katalysatordispersion unter hohem Druck erreicht werden kann. Die Austauschgeschwindigkeit wurde von E. W. Becker und Mitarbeitern bei den Temperaturen, Drucken und Vermischungsbedingungen gemessen, wie sie in einer technischen Kolonne vorliegen. Die sich daraus für dieses Verfahren ergebenden Werte des spezifischen Energieaufwandes und des spezifischen Austauschvolumens wurden mitgeteilt.

E. MERZ und W. HERR, Mainz: Zur Ermittlung von Isotopenhäufigkeiten durch Radioaktivierung.

Die Errichtung leistungsfähiger Reaktoren bringt neue Möglichkeiten zur Neutronenaktivierungsanalyse. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode wurde an den Elementen Hf, Os, W und Br gezeigt.

Ein aus einem Lu-haltigen Erz isoliertes HfO_2 -Gemisch enthält einen erhöhten Anteil des ^{176}Hf -Isotops, dem Zerfallsprodukt des β -instabilen Lu. Durch Vergleich der bei einer Reaktorbestrahlung induzierten ^{181}Hf -Aktivität dieser HfO_2 -Probe mit einer Standardprobe ergab sich ein ^{176}Hf -Gehalt von 44,2 % gegenüber 5,2 % im „normalen“ Hf. Die vergleichende massenspektrometrische Messung lieferte 44,8 %.

Ein aus Re-haltigen Erzen isoliertes Os enthält radiogenes ^{187}Os in teils sehr hoher Anreicherung. Auch hier läßt sich aus den veränderten spezifischen Aktivitäten nach einer Reaktorbestrahlung der erhöhte ^{187}Os -Gehalt ermitteln. Die massenspektrometrische Vergleichsmessung zeigt gute Übereinstimmung.

Zur Klärung des möglichen ^{180}Ta -Zerfalls wurde ein aus Tantal-erzen isoliertes WO_3 radiometrisch auf einen erhöhten Anteil an ^{180}W geprüft. Durch Vergleichsaktivierungen mit der Hochspannungsanlage des Mainzer MPI konnte die Identität mit Wolfram von normaler Isotopenzusammensetzung festgestellt werden. Auch hier bestätigte die massenspektrometrische Messung dieses Ergebnis.

Isotopenhäufigkeitsmessungen an PbBr_2 wurden einmal auf radiometrischem Wege über die kurzlebige $^{80}\text{Br}^{\text{m}}$ -Aktivität (Aktivierung mit dem Neutronengenerator) und unabhängig davon über die ^{82}Br -Aktivität (Aktivierung im Harwell-Reaktor) ausgeführt. Die Ergebnisse weisen gute Übereinstimmung untereinander sowie auch mit massenspektrometrischen Vergleichsmessungen auf.

K. H. LIESER und H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: Anwendung radiochemischer Methoden auf die Reaktion $\text{Fest I (Eisen(III)-sulfat)} \rightarrow \text{Fest II (Eisen(III)-hydroxyd)}$ ⁶⁷) (vorgetr. von K. H. Lieser).

Die Umsetzung von kristallisiertem wasserfreien Eisen(III)-sulfat mit Ammoniak-Lösung zu amorphem, nach Eisen(III)-sulfat pseudomorphem Eisen(III)-hydroxyd ist ein Beispiel für Reaktionen vom Typus Fest I \rightarrow Fest II unter der Einwirkung einer Lösung. Es entsteht die Frage, ob sich die Umsetzung im Raum von Fest I oder im Lösungsraum – d. h. in einer Grenzflächenzone vor Fest I – abspielt. Schon aus dem Vergleich der sehr geringen Lösungsgeschwindigkeit von Eisen(III)-sulfat in Wasser mit der sehr viel größeren Umsetzungsgeschwindigkeit des Eisen(III)-sulfats in Ammoniak-Lösung geht hervor, daß der Fällung von Eisen(III)-hydroxyd nicht eine Auflösung von Eisen(III)-sulfat vorgelagert sein kann. Eine sichere Aussage über das Schicksal der Eisenatome bei der Umsetzung wurde durch eine radiochemische Methode gewonnen. Die Oberfläche von Eisen(III)-sulfat wurde mit ^{59}Fe markiert. Die markierten Kristalle wurden vor bzw. nach der Umsetzung zu den Hydroxyd-Pseudomorphosen stufenweise aufgelöst. Aus dem Aktivitätsverlauf als Funktion der aufgelösten Menge ergab sich, daß die Eisenatome bei der Umsetzung im Mittel nur verhältnismäßig wenig verschoben werden. Die Bedingungen für die Markierung der Sulfat-Oberfläche und für den stufenweisen Abbau der Sulfat-Kristalle sowie ihrer Pseudomorphosen wurden untersucht.

GDCh-Fachgruppe „Körperfarben und Anstrichstoffe“
am 8. Oktober 1957

J. D. v. MIKUSCH, Hamburg-Harburg: Zur Kondensation von Polyensäuren zu unverseifbaren Filmbildnern⁶⁸).

Natürliche trocknende Öle und aus Fettsäuren gewonnene Filmbildner mit Ester-Bindungen sind verseifbar. Verseifbarkeit ist für die Filmbildung nicht erforderlich. Nach einem neuen Verfahren werden Fettsäuren zu unverseifbaren, höhermolekularen Produk-

⁶⁷) Vgl. auch diese Ztschr. 69, 183 [1957].

⁶⁸) Vgl. den Vortrag auf der Fatipéc-Tagung 1957.