

vergleichbar dem Benzaurin³). Im IR-Spektrum von III, gemessen in CCl₄, erscheint die phenolische Hydroxy-Gruppe bei 2,75 μ, während die chinolide Doppelbande nach 6,15; 6,25 μ verschoben ist.

Eingegangen am 30. Dezember 1957 [Z 567]

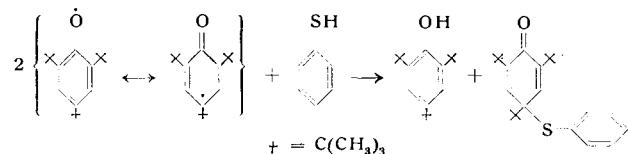
¹⁾ T. H. Coffield, A. H. Filbey, G. G. Ecke u. A. J. Kolka, J. Amer. chem. Soc. 79, 5019 [1957]. — ²⁾ G. M. Copping, ebenda 79, 501 [1957]. — ³⁾ B. S. Yoshi, Chem. and Ind. 77, 525 [1957]. — ⁴⁾ P. Karrer: Lehrb. der org. Chemie, 12. Aufl., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1954, S. 588.

Herstellung von Thiochinoläthern mit Sauerstoff-Radikalen

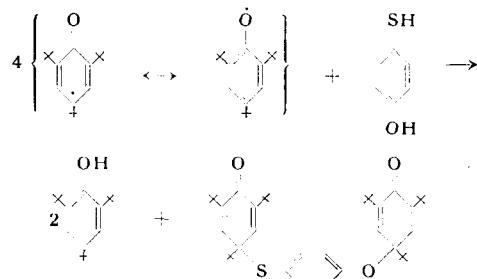
Von Dr. K. LEY, Prof. Dr. EUGEN MÜLLER
und Dipl.-Chem. W. SCHMIDHUBER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Wir zeigten, daß Sauerstoff-Radikale Phenole und Naphthole dehydrieren und den instabilen Aroxyl-Teil in Form der Chinoläther konservieren¹⁾. Diese Umsetzung läßt sich entspr. auf Thio-phenole übertragen und ergibt die Thiochinoläther als schön kristallisierende Verbindungen:



Die Reaktion spielt sich wie eine Titration ab und ergibt etwa 90% Ausbeute. Analog bilden sich die entspr. Thionaphthol-chinoläther. Sie sind völlig stabil. Hier kommt das unterschiedliche Verhalten von Sauerstoff gegenüber Schwefel (Einfach- bzw. Doppelbindungstendenz) sehr deutlich zum Ausdruck (vgl.¹). Während Hydrochinone von Aroxylen zu Chinonen dehydriert werden, entsteht mit p-Hydroxy-thiophenol ein gemischter Chinol-thio-chinoläther:



Versammlungsberichte

Deutsche Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik

28. September bis 3. Oktober 1957 in Regensburg

W. KATNER, Leipzig: Anti-Aphrodisiaca.

Über die Geschichte der Anti- oder in einem Worte „Antaphrodisiaca“ ist bisher sowohl von Medizin- als auch von Pharmaziehistorikern so gut wie nicht gearbeitet worden, obgleich die Behandlung der schon von dem Byzantiner Paulus von Ägina im 7. nachchristlichen Jahrhundert als hirnkrank hingestellten Liebenden bis in die Neuzeit hinein bei den Ärzten eine wichtige Angelegenheit war. Man ging den verschiedenen vermeintlichen „Liebeskrankheiten“, als welche vom 17. Jahrhundert an zur Haupsache die jetzt verschwundene „Bleichsucht“ oder Chlorose der jungen Mädchen angesehen wurde, bis zur Liebestollheit, also bis zur Satyriasis und Nymphomanie hin, mit allen erdenklichen Methoden zu Leibe, von denen der Gebrauch von Heilpflanzen und Drogen mit am ältesten ist. So wurden z. T. vom Altertum an bis in die Jetzzeit hinein eine ganze Reihe von Mitteln wie etwa Lattich, Hanf, Keuschlamm (*Agnus castus*), Seerosen, Kampfer, Hopfen, Kaffee und Soda zur Dämpfung der Libido angewandt, ohne daß ihnen — vielleicht mit Ausnahme des u. U. östrogen-artige Substanzen enthalten Hopfens — eine sichere antaphrodisierende Wirkung zugesprochen werden kann.

Französische Kliniker unterschieden im vorigen Jahrhundert die lediglich dämpfenden „Antaphrodisiaca“ von den jeden Liebestrieb im Keime ersticken „Anaphrodisiaca“, von denen die ersten bei zu Triebstarken, die letzteren aber bei venerisch Er-

krankten sowie bei den oft für ihre Umgebung gefährlichen Triebabartigen indiziert sind. Als Antaphrodisiaca stehen heute alle kräftigen Sedativa zur Verfügung, von denen sich besonders Brom-Präparate bewähren, während als völlig und mit absoluter Sicherheit anaphrodisierend nach *de Boor* Östrogene wie z. B. Östron, Östradiolbenzoat und Stilbostrol bei Männern (bzw. entspr. Präparate aus männlichen Sexualhormonen bei Frauen) anzusehen sind.

E. H. SCHULZ, Dortmund: Die Möglichkeit eines Zusammenhangs zwischen „Dreckapotheke“ und Stahl-Härtungsmitteln.

Mittelalterliche Rezeptbücher empfehlen die in der Dreckapotheke benutzten Mittel (Blut, menschliche und tierische Exkremente usw.) auch als Flüssigkeiten für das Härteln des Stahles durch ein Abschrecken. Eine besondere Wirkung wurde nach unseren heutigen Kenntnissen dadurch nicht erzielt, jedoch lag offenbar diesen Empfehlungen eine — allerdings irgende — Schlüssefolgerung aus praktisch richtigen Beobachtungen und Erfahrungen zugrunde. Weiches Eisen wird nämlich durch langzeitiges Glühen in Holzkohle oder sehr Kohlenstoff-reichen Stoffen infolge Eindiffusionen von Kohlenstoff härtender und für ein Härteln durch Abschrecken besonders geeignet. Diese Behandlung war bereits in sehr frühen Zeiten üblich; dabei wurden auch die oben genannten organischen Stoffe benutzt, und zwar mit besonders gutem Erfolg, weil aus ihnen neben dem Kohlenstoff auch Stickstoff in das Eisen überging, der die Härtung stark erhöhte. Hier übten also Mittel der Dreckapotheke in der Technik tatsächlich eine überaus günstige Wirkung aus, wodurch vielleicht ihre Einschätzung ganz allgemein gesteigert wurde.

[VB 986]

International Conference on Radioisotopes in Scientific Research

19. und 20. September 1957 in Paris

Aus den Vorträgen:

C. S. WU, New York: *The Role Played by the Radioisotopes in the Parity Investigation.*

Das Prinzip von der Erhaltung der Parität oder Invarianz gegen Raumspiegelung, das 30 Jahre lang bei allen Theorien der Atomphysik vorausgesetzt worden war, besagt, daß es keine absolute Unterscheidungsmöglichkeit zwischen einem wirklichen Objekt oder Ereignis und seinem Spiegelbild gibt. Dieses Gesetz schränkt die theoretischen Möglichkeiten für das Verhalten der Elementarteilchen stark ein. Während seine Gültigkeit bei starken Wechselwirkungen (Kernkräfte, elektromagnetische Wechselwirkungen) unbestritten ist, tauchten 1956 durch Schwierigkeiten in der Theorie der K-Mesonen Zweifel daran auf, daß auch bei schwachen Wechselwirkungen (Mesonen-Zerfall, β -Zerfall) die Parität erhalten wird. Das erste Experiment, das daraufhin zur Entscheidung dieser Frage angestellt wurde, untersucht den β -Zerfall von ^{60}Co -Kernen, deren Spins nach einer Richtung, die durch ein äußeres Magnetfeld festgelegt ist, orientiert sind. Die Intensitäten der β -Strahlen, die längs dieser Achse ausgesandt werden, unterscheiden sich für entgegengesetzte Magnetfeldrichtungen beträchtlich, und zwar werden weniger Elektronen in Richtung des Kernspins als entgegengesetzt emittiert. Diese Asymmetrie beweist, daß beim β -Zerfall die Parität nicht erhalten wird. Aus der Größe des Effektes folgt, daß auch die Invarianz gegen Ladungskonjugation verletzt wird. Wenig später ausgeführte Experimente über den Zerfall von μ -Mesonen bestätigten ebenfalls, daß die schwachen Wechselwirkungen gegen Raumspiegelung und Ladungskonjugation nicht invariant sind. Für den β -Zerfall folgt aus der Nichterhaltung der Parität außer der beschriebenen Asymmetrie in der Winkelverteilung der emittierten Elektronen, die sich nur bei ausgerichteten Kernen beobachten läßt, daß die von nicht orientierten Kernen ausgesandten β -Strahlen longitudinal polarisiert sein können. Für den Polarisationsgrad der Elektronen von ^{60}Co wurde mit Hilfe eines Asymmetrieffektes bei der Coulomb-Streuung an schweren Kernen der Wert v gefunden (v = Elektronengeschwindigkeit, c = Lichtgeschwindigkeit), und zwar sind die Elektronenspins dem Impuls bevorzugt entgegengerichtet. Statt dieser Methode kann man auch die Tatsache benutzen, daß die Bremsstrahlung von polarisierten Elektronen bzw. die Vernichtungsstrahlung von polarisierten Positronen zirkular polarisiert ist, oder man kann die Möller-Streuung, d. h. die Streuung polarisierter Elektronen an orientierten Elektronen heranziehen. Mit diesen drei Methoden ist die Polarisation der Elektronen bzw. Positronen von ^{60}Co , ^{32}P , ^{198}Au , ^{46}Sc , ^{66}Ga und ^{90}Y untersucht worden. Aus genauen Polarisationsmessungen lassen sich wertvolle Schlüsse über die Wechselwirkungen beim β -Zerfall ziehen.

L. MARQUEZ, N. L. COSTA und I. G. ALMEIDA, Rio de Janeiro: *Bildung von ^{22}Na aus atmosphärischem Argon durch kosmische Strahlung.*

Es wurde die Radioaktivität von Natriumsalzen aus dem Regenwasser gemessen. Sie ergaben die Existenz des Positronenstrahlers ^{22}Na , dessen Halbwertszeit 2,6 Jahre beträgt; die Positronen haben eine Maximalenergie von 575 keV. Die gemessene Aktivität betrug durchschnittlich 0,017 Zerfälle/min/l Regenwasser.

In den Proben wurde auch die ^{137}Cs -Aktivität gemessen. Sie war nur 70 mal größer als die des ^{22}Na , obwohl sie noch wesentlich höher liegen sollte, falls die Produkte aus Kernwaffenversuchen stammen sollten. Daraus wird geschlossen, daß ^{22}Na natürlichen Ursprungs ist und aus Argon durch Kernverdampfung entsteht, die durch kosmische Strahlung verursacht wird; Berechnungen über die Bildung des ^{22}Na wurden nicht ausgeführt.

Zur Messung wurde die Probe im Ionenaustauscher zunächst deionisiert; nach der Elution wurde mit NH_4OH und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gefällt, die Alkalimetalle blieben im Filtrat und wurden im Ionenaustauscher getrennt. Zur Radioaktivitätsmessung benutzte man einen Kristallzähler. Beim ^{22}Na wurde die Vernichtungsstrahlung der emittierten Positronen, beim ^{137}Cs die 662 keV γ -Strahlung des Tochterelements ^{137}Ba gezählt.

T. P. KOHMANN und W. D. EHMAN, Pittsburgh (USA): *Cosmic-Ray Induced Radioactivity in Meteorites and Tektites.*

Radioaktive Kerne wie ^3H , ^7Be , ^{14}C , ^{32}P und ^{39}Cl können durch die Höhenstrahlung in der Erdatmosphäre gebildet werden. Als Produkt von Kernreaktionen in Meteoriten fand man außer Edelgas-Isotopen ^3H . Die Kenntnis der Aktivität anderer radioaktiver Kerne in Meteoriten wäre sehr nützlich, da man Aufschlüsse

darüber erhielte, wie lange der Meteorit schon auf der Erde liegt und wie lange er vorher unter der Einwirkung der im Weltraum wesentlich stärkeren kosmischen Strahlung stand. Aus letzterem kann man auf den Zeitpunkt des Aufbrechens eines größeren Himmelskörpers schließen¹⁾. Auch könnte man Hinweise auf die Konstanz der Höhenstrahlintensität in der Vergangenheit erhalten. Chemische Verfahren wurden ausgearbeitet um Be, Al, Co, Fe, Ca und Ni aus Eisen-Meteoriten sowie aus Stein-Meteoriten, Tektiten und Silicatgesteinen abzutrennen. Die radioaktiven Isotope ^{10}Be ($t_{1/2} = 2,7 \cdot 10^6$ a), ^{26}Al ($t_{1/2} = 1 \cdot 10^6$ a) und ^{60}Co ($t_{1/2} = 5$ a) wurden in speziellen „low-background“ Geiger-Zählern gemessen. Das Vorhandensein und die radiochemische Reinheit dieser Isotope wurden durch wiederholtes Durchlaufen des Abtrennprozesses sichergestellt. Al und Co konnten rein abgetrennt werden, während Be bisweilen eine unbekannte Verunreinigung enthielt. Die chemische Ausbeute des Abtrennverfahrens war gewöhnlich größer als 90 %. ^{60}Co entsteht wahrscheinlich zum Teil durch Zerfall von ^{60}Fe ($t_{1/2} = 1,5 \cdot 10^6$ Jahre) und zum Teil durch Neutroneneinfang zu ^{59}Co an der Erdoberfläche.

Um zu prüfen, ob die untersuchten Radioisotope auch im normalen Gestein auf der Erdoberfläche vorkommen, wurden drei Co-Proben auf ihren Gehalt an ^{60}Co und je eine Granit- und eine Obsidianprobe von der Erdoberfläche auf ihren Gehalt an ^{26}Al und ^{10}Be untersucht, aber in keinem Fall konnten diese Isotope darin sicher festgestellt werden.

Die höchsten in Meteoriten beobachteten Aktivitäten waren folgende: In Stein-Meteoriten: $^{26}\text{Al} 0,065 \pm 0,004$ dpm/g Substanz; $^{10}\text{Be} 0,051 \pm 0,0004$ dpm/g; $^{60}\text{Co} 0,0017 \pm 0,0007$ dpm/g; in Eisen-Meteoriten: $^{26}\text{Al} 0,0068 \pm 0,0013$ dpm/g; $^{10}\text{Be} 0,00069 \pm 0,00017$; $^{60}\text{Co} 0,032 \pm 0,009$. Das $^{10}\text{Be}/^{26}\text{Al}$ -Verhältnis der zwei analysierten Chondrite (Richardton und Plainview) legt nahe, daß der Plainview Aerodit als kleiner Körper weniger als 1 Mill. Jahre existierte. Es wurden zwei Eisenmeteorite untersucht. Der Odessa-Siderit enthält ^{26}Al und ^{10}Be , doch konnten diese Isotope im Canyon Diablo Siderit nicht festgestellt werden. Dies mag dadurch zu erklären sein, daß die untersuchte Probe des Odessa Siderit aus dem Innern eines größeren Himmelskörpers stammt, wo die kosmische Strahlung durch Absorption stark geschwächt war.

Eine Probe von Australit Tektit zeigt einen mit dem von Stein-Meteoriten vergleichbaren Gehalt an ^{26}Al und ^{10}Be , dies beweist, daß Tektite Meteoriten sind. Beide Isotope finden sich auch in *Libyan Desert Silica-Glass*, d. h. es handelt sich um eine Abart von Tektiten. Der Vergleich des ^{26}Al -Gehaltes von Tektiten mit rezenten Stein-Meteoriten ergibt für die seit dem Einfall auf die Erde verstrichene Zeit folgende Werte: Australite < 500000 Jahre; *Libyan Desert Glass* ≈ 4 Mill. Jahre, Moldavite und Bediasite > 4 Mill. Jahre.

F. BEGEMANN und W. F. LIBBY, Chicago: *Wassergleichgewicht des Kontinents, Vorrat des Grundwasserreservoirs und seine Speicherzeit und Kreislauf des Wassers mit natürlichem und künstlichem Tritium als Indikator.*

Ähnlich dem ^{14}C erweist sich auch Tritium als Indikator. Beide werden durch die kosmische Strahlung in der Stratosphäre erzeugt. Mit Hilfe des Tritiumgehaltes kann der Weg des Wassers aus der Atmosphäre ins Grundwasser und in die Ozeane verfolgt werden. Die Untersuchungen sind geeignet, quantitative Aussagen über den Austauschmechanismus zwischen den einzelnen Wasserreservoiren zu machen. Die Wasserstoffbombeexplosionen der letzten Jahre haben eine große Menge Tritium in das Reservoir Atmosphäre gepumpt. Es sind daher jetzt Untersuchungen mit größerer Genauigkeit möglich.

Vortr. berichtete über Messungen, die von März 1954 bis Mai 1956 zur Bestimmung des Tritium-Gehalts von Regen und Schnee gemacht wurden. Die Proben wurden an vielen Stellen der nördlichen Halbkugel entnommen. Danach stieg der Tritium-Gehalt, gemessen pro 10^{18} H-Atome, im Frühjahr 1954 nach der Castle-Operation von etwa 10 auf 450 T-Atome an. Der nachfolgende Abfall geschah rasch, man kann demnach mit einer Verweilzeit des Tritium in der Atmosphäre von etwa 40 Tagen rechnen. Nach dieser Zeit hielt sich der Tritium-Gehalt wieder ein Jahr auf einem konstanten Wert, etwa 20–50 T-Atome, um zu Beginn des Jahres 1956 wieder langsam anzusteigen. Einige wenige Proben von der Südhalbkugel lassen dort von einem Anstieg nichts bemerkten. Das ist verständlich, denn die Verweilzeit des Tritium in der Atmosphäre ist kurz gegen deren Durchmischungszeit.

Es ist interessant, zu verfolgen, wo im einzelnen sich das triierte Wasser niederschlägt. Dazu wurden auf der Nordhalbkugel

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 714 [1957].

Wasserproben vom Kontinent und aus den Ozeanen genommen. Es zeigt sich, daß der Mittelwert des T-Gehalts in ozeanischem Oberflächenwasser von 1 T-Atom pro 10^{18} H-Atome auf 3 T-Atome zugenommen hat. Der Anstieg in den Flüssen und Binnenseen ist etwas stärker, wobei man jedoch in Betracht ziehen muß, daß bei diesen Gewässern das Einzugsgebiet oft beachtlich größer als die Oberfläche des in Erscheinung tretenden Wasserkörpers ist. Tut man dies, so ergibt sich als Ergebnis der *Operation Castle* eine Ablagerung von ca. $200 \cdot 10^7$ T-Atomen/cm² für die nördliche Erdhalbkugel.

Diese Ablagerung führte zu einem beachtlichen Anstieg des Tritium-Gehalts der Flüsse, der es gestattet, im Zusammenhang mit dem der Niederschläge und dem der Ozeane das Gleichgewicht des Wasseraustausches zwischen Atmosphäre, Ozeanen und Land zu ermitteln. Es ergibt sich auf diese Weise, daß der Niederschlag über dem nordamerikanischen Kontinent zu einem Drittel wieder verdampftes Wasser aus dem Reservoir des Landes und zu zwei Dritteln vom Wind hereingetragenes ozeanisches Wasser ist. Die Hälfte des vom Boden verdampften Wassers wird auf diese Weise in Niederschlägen über dem Land ausgeschieden, die andere Hälfte gelangt in den Ozean. Mit dem, was die Flüsse aus dem Reservoir des Landes direkt ins Meer tragen, ist damit der Gleichgewichtskreislauf wieder geschlossen. Die Untersuchungen wurden speziell für das Tal des Mississippi vorgenommen, scheinen jedoch charakteristische Zahlen für den ganzen Kontinent zu liefern. Etwa 8 m der Grundwasserhöhe sind an diesem Austausch beteiligt; die Verweilzeit des Wassers in diesem Teil des Grundwasserreservoirs beträgt etwa 15 Jahre, ist also vergleichbar mit der mittleren Lebenszeit des Tritiums, und ist nicht vernachlässigbar, wie bisher angenommen.

Diese Daten gehen in die Berechnung der durch die kosmische Strahlung bestimmten Produktionsrate des Tritium ein. Danach erhöht sich die Produktionsrate etwas gegenüber den früheren Berechnungen, und zwar auf 2 Tritium-Atome/cm²/sec. Die Unsicherheit beträgt etwa 50 %. Mit der Erzeugung von künstlichem Tritium werden die Aussichten für weitere Messungen der natürlichen Produktionsrate immer geringer.

Interessante Möglichkeiten ergeben sich bei der Erforschung der Herkunft von Quellgewässern. Nur wenige Proben wurden genommen, sie zeigten alle einen Anstieg im Tritium-Gehalt, der jedoch wesentlich kleiner als der des Regenwassers war und um ein bis zwei Monate verzögert einsetzte, in einigen Fällen sehr langsam. Das deutet darauf hin, daß nur wenig junges Regenwasser sich bald im Quellwasser wiederfindet. In einigen Fällen, bei langsamem Anstieg des Tritium-Gehalts, muß man sogar annehmen, daß das Regenwasser Zeit hatte, sich fast vollkommen mit dem Grundwasser zu vermischen bis es wieder zutage tritt. Man kann im Mittel eine Verweilzeit von 50 Jahren ansetzen.

T. P. KOHMAN, R. A. RIGHTRMIRE, W. D. EHMAN AND J. R. SIMANTON, Pittsburgh: Eigenschaften, Herstellung, Vorkommen und Anwendungsmöglichkeiten des Aluminium-26-Isotops.

Mit der Entdeckung des langlebigen ²⁶Al-Isotops (1945) wurde die Isotopen-Tracertechnik auf fast alle chemischen Elemente anwendbar. ²⁶Al emittiert folgende Strahlen: β^+ (1,16 MeV); γ -Strahlen (K-Einfang, β^- -Einfang); γ -Strahlen verschiedener Härte: γ_1 1,83, γ_2 2,97, γ_3 1,14 MeV. ²⁶Al läßt sich durch Beschuß von Mg-Targets nach ²⁵Mg(d,n)²⁶Al; ²⁶Mg(d,2n)²⁶Al und ²⁶Mg(p,n)²⁶Al sowie nach ²⁷Al(p,pn)²⁶Al und ²⁸Si(d, α)²⁶Al herstellen. Die Halbwertszeit ist mit 10^6 Jahren sehr hoch. Einige Meteorite enthalten durch kosmische Strahlung erzeugte, langlebige Radionuklide, u. a. auch ²⁶Al, das vielleicht nach ²⁸Si(p,2pn)²⁶Al oder ³⁰Si(p,nx)²⁶Al entstanden sein könnte. ²⁶Al kann daher weiteren Aufschluß über Meteorite und deren Wechselwirkungen mit kosmischen Strahlen geben. Wegen seiner großen Halbwertszeit dürfte sich ²⁶Al sehr gut als Strahlenquelle für β - und γ -Strahlen konstanter Intensität eignen.

E. BRUNINX AND J. W. IRVINE jr., Massachusetts: Flüssigextraktion und Trennung von Niob und Tantal über organische Niob- und Tantal-Komplexe.

Zur Untersuchung über die Extraktion von Niob- und Tantal-Komplexen aus wäßrigen Lösungen und Überführung in organische Solventien wurden trügerfreie ⁹²Nb- (Halbwertszeit 10,1 d) und ¹⁸²Ta- (Halbwertszeit 112 d)-Isotope von hoher spezifischer Aktivität verwendet. Bei pH 10 ließ sich Nb als 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin-Komplex leicht in die Nitrobenzol-, Amylacetat- und Bis(2-chlor-äthyl)-äther-Phase überführen (Verteilungsquotient organisch/wäßrig: 4). Ta blieb unter diesen Bedingungen in der H₂O-Phase. Ebenfalls lassen sich die beiden Metalle als Chloride aus salzauren Lösungen extrahieren und trennen, da die Extrahierbarkeit von Nb sehr viel besser ist als die des Ta (Faktor bis zu 10^3). Die Extrahierbarkeit steigt dabei i. a. mit zunehmen-

der HCl-Konzentration. Für praktische Zwecke hat sich das System Methyl-äthyl-keton/6,7n HCl wegen seines großen Verteilungsquotienten am geeignetesten erwiesen.

A. P. VINOGRADOV, Moskau: Das ³²S/³⁴S-Isopenverhältnis in Meteoriten und auf der Erde.

Vortr. untersuchte das Isopenverhältnis von ³²S/³⁴S in silicatischen und Eisenmeteoriten, vulkanischem Gestein, magmatogenen Sulfiden (Chalcopyrit, Pyrit, Spalerit usw.) sowie in einigen Silicaten (Basalte, Granite). Er fand, daß das ³²S/³⁴S-Verhältnis in den verschiedenen Meteoriten sowie in vulkanischen Gesteinen identisch (22,2) waren. Bei der Bildung der Meteorite aus „kosmischem Substrat“ dürften daher keine Fraktionierungen durch Kristallisation, analog denen auf der Erde, stattgefunden haben. Dagegen streut das Isopenverhältnis terrestrischer Gesteine über einen weiten Bereich (22,08–22,57), eine Folge magmatischer und fraktionierter Kristallisation.

A. E. BRODSKY AND G. P. MIKLUKHIN, Kiest, USSR: Untersuchungen über den Austausch von Schwefel-Isopen in Schwefel-Verbündungen.

Kinetik und Mechanismus des Schwefel-Austausches in organischen Verbündungen in Abhängigkeit von der Bindungsart und der chemischen Struktur sowie die Bildung, Umwandlung und Zersetzung von Polythionaten wurde mittels radioaktiven Schwefels untersucht. Schwefel in C=S-Bindung (Thioharnstoff, Xanthogenate, Thioketone) wird rasch gegen elementaren Schwefel ausgetauscht, die Austauschgeschwindigkeit steigt dabei mit dem Grad der Polarisierung der C=S-Bindung. In C=S-C-Bindungen (Thioäthern) sowie in Thiophenolen, Benzothiazolen war dagegen kein Austausch zu beobachten. Auch P=S-Bindungen (Thiophosphorsäuren), deren Bindung nur wenig polarisiert ist, tauschen keinen Schwefel aus. Tri-, Tetra-, Penta- und Hexathionate wurden aus Verbündungen, die Radioschwefel in verschiedenen Oxydationsstufen enthielten, synthetisiert. Es zeigte sich 1. daß die Bildung und Umwandlung in Polythionate durch Übertragung von SO₃- bzw. von SSO₃-Gruppen stattfindet und nicht, wie bisher angenommen, durch S-Atome; 2. während der Reaktion ändert sich die Oxydationsstufe der einzelnen S-Atome nicht; 3. die Polythionate bilden nicht-verzweigte Polysulfid-Ketten, mit SO₃-Gruppen an beiden Enden (Mendelejeff, 1870).

L. G. STANG jr., W. D. TUCKER, R. F. DOERING, A. J. WEISS, M. W. GREENE AND H. O. BANKS, Brookhaven (USA): Die Entwicklung von Methoden zur Erzeugung kurzlebiger Radioisotope.

Es wurden speziell Methoden entwickelt, um so ungewöhnliche Radioisotope wie ²⁸Mg, ¹³²J, ¹³³J, ¹⁸F, ⁹⁰Y herzustellen. ²⁸Mg, Halbwertszeit 21 h, ist ein für medizinische Untersuchungen wichtiges Tracerellement und das einzige Mg-Isotop, dessen Halbwertszeit für praktische Untersuchungen groß genug ist. Es wird mit Aktivitäten von ca. 1 mCi/g durch Bestrahlen von 2,5 mm dicken Folien aus Mg/Li-Legierungen mit Neutronen ($3 \cdot 10^{12}$ n sec⁻¹ cm⁻²) hergestellt. Das Isotop entsteht durch die Prozesse ⁶Li(n,t)⁴He; ²⁶Mg(t,p)²⁸Mg.

Auch die anderen genannten Isotope werden durch analoge Reaktorprozesse gewonnen: ¹⁸F (Halbwertszeit 112 min), das langlebigste F-Isotop, entsteht nach ¹⁶O(t,n)¹⁸F durch Bestrahlen von Li₂CO₃. Das notwendige Tritium wird wie beim ²⁸Mg-Prozeß aus ⁶Li gewonnen.

Als Tracerellement ebenfalls medizinisch wichtig ist ¹³³J, Halbwertszeit 21 h. Hier wurde eine Methode entwickelt, bei der das Jod-Isotop innerhalb 30 min aus bestrahltem U₃O₈ isoliert wird. Das gewonnene ¹³³J ist zu etwa 85 % vorhanden (Gemisch mit anderen Jod-Isotopen).

⁹⁰Y wird durch Ionenaustrausch aus ⁹⁰Sr-Präparaten gewonnen. ⁹⁰Y geht durch Eluierung trügerfrei in Lösung; der ⁹⁰Sr-Gehalt der Lösung beträgt weniger als 10⁻⁶ %.

E. K. GERLING, Moskau: Altersbestimmung mit der Argon-Methode.

Die besten Ergebnisse zur Altersbestimmung mit der ⁴⁰A/⁴⁰K-Methode wurden an Glimmern erzielt. Die Aktivierungsenergie zur Argon-Austreibung aus einigen Gesteinen beträgt z. B. 85 kcal/g Atom für Muskovit, 85 kcal/g Atom für Biotit und 67 kcal/g Atom für Phlogopit. Diese Aktivierungsenergien sind mit den Bindungsenergien chemischer Bindungen vergleichbar. Vortr. hat an einer Reihe praecambrischer Gesteine aus den baltischen Gebieten, der Halbinsel Kola, Karelien usw. Altersbestimmungen ausgeführt, die z. T. zu neuen, verbesserten Werten führten: Kola-Gneis war das älteste untersuchte Gestein, Alter $2,6 \cdot 10^9$ Jahre; die meisten Granite und Pegmatite fielen in den Altersbereich von 2 bis $2,2 \cdot 10^9$ Jahre. Die Argon-Methode hat sich in einigen Fällen der Pb-Methode als überlegen gezeigt.

O. S. BOGDANOV, B. Y. HAINMAN, N. A. YANIS und A. K. PODNEK, Moskau: Untersuchung von Flotationsprozessen mit der Radioisotopen-Tracertechnik.

Die Isotope ^{35}S , ^{14}C , ^{32}P , ^{64}Cu , ^{59}Fe , ^{65}Zn und ^{45}Ca wurden auf ihre Verwendung bei Untersuchungen von Flotationsprozessen und Flotationsreagentien sulfidischer und nichtsulfidischer Minerale geprüft. Es wurde gefunden: 1. daß die Wechselwirkung zwischen Mineral und Flotationsmittel auf verschiedenen Ursachen basiert. Sie wird bestimmt a) durch chemische Reaktion (Chemisorption, heterogene chemische Reaktionen), b) primäre Austauschsortion (Sortition isomorpher Ionen), c) durch Sortition potentialbestimmender Ionen und d) durch sekundäre elektrostatische Sortition. 2. Die Wirkung aktivierender Ionen (Ba , Fe , Cu) besteht in der Verbesserung der Sortition des Flotationsmittels durch das Mineral. Die Mineraloberfläche braucht dabei nur soweit teilaktiviert zu sein, daß etwa 20–40 proz. Sortition des Flotationsmittels möglich wird. 3. S^{2-} und OH^- behindern die Flotation. Ihre inaktivierende Wirkung wird durch Verdrängen des Flotationsmittels durch diese Ionen von der Mineraloberfläche erklärt. Teilverdrängung des Flotationsmittels von der Mineraloberfläche und Hydrophilierung der letzteren durch das deaktivierende Ion kann z. B. durch Na-phosphat und -silicat bewirkt werden (bei Galenit und Wolframit). Schließlich kann das inaktivierende Ion bevorzugt vor dem Flotationsmittel auf der Mineraloberfläche sorbiert werden; evtl. tritt hierbei chemische Reaktion ein (Wirkung von K-chromat bei Galenit, von Eisen(II)-cyanid bei Bornit).

E. E. FINKEL, Moskau: Untersuchung der Wasserdampfdiffusion in synthetischen Stoffen mit Tritium.

Es wurde eine neue Methode zur Messung des Koeffizienten der Wasserdampfdiffusion durch Polymerenmembranen durch Markierung des Wasserdampfs mit Tritium entwickelt. Die Aktivität des tritium-haltigen Wasserdampfes kann so gemessen werden, daß der Dampf direkt zur üblichen Argon-Alkohol-Mischung in das Zählgerät gebracht wird, wenn der Partialdampfdruck des Wasserdampfes 2–3 Torr nicht übersteigt. Die Methoden zur Messung des Diffusionskoeffizienten erlauben: a) daß die Bedingungen des stationären Prozesses der Diffusion auch in der Zeit, in der der diffundierte Dampf abgetrennt und zur Aktivitätsmessung in das Zählgerät gebracht wird, beibehalten werden können. b) eine praktisch vollständige Extraktion des durch die Membran diffundierenden Wasserdampfes durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff direkt in das Zählgerät mit anschließender Spülung des gesamten Vakuumsystems mit Alkohol-Dampf, der als Lösungsgas gleichfalls in das Zählgerät gebracht wird. Die Koeffizienten der Wasserdampfdiffusion in Polyäthylen, Polymethylchlorid, Polytetrafluoräthylen und Kautschuk wurden gemessen. Die Ergebnisse stimmen mit den bisher veröffentlichten Daten überein.

R. P. MARTIN, P. NEWBOULD und R. SCOTT RUSSELL, Oxford: Absorption und Verteilung von Strontium und Calcium in Gerstenpflanzen und im Boden.

Die Verteilung von Sr in Gerste ist ähnlich der von Ca; Sr bewegt sich aber langsamer. Das Verhältnis $\frac{\text{Sr/Ca}}{\text{Sr/Ca}}$ in der Pflanze im Boden ist nahezu 1.

Die Werte für Blätter, die gewöhnlich das meiste Sr und Ca in Graspflanzen enthalten, sind normalerweise niedriger als die für die Wurzeln. Die Halme zeigen beträchtlich höhere Werte als andere Gewebe. Durch Isotopen-Austausch wurden die physikalischen Eigenschaften des beweglichen Calciums im Boden untersucht; es wurden schnelle und langsame Austauschreaktionen unterschieden. Anscheinend ist das labile Ca im Boden nicht homogen. Der Ausgleich von trägerfreiem ^{89}Sr und ^{45}Ca mit labilem Ca ist komplex; Sr wird stärker zurückgehalten als Ca. Über Zeiträume von mindestens 70 Tagen müßte sich dieses unterschiedliche Verhalten progressiv steigern. Es ergaben sich auffällige Differenzen für verschiedene Bodentypen; keine Methode zur Extraktion von Sr und Ca aus den Böden scheint geeignet zu sein, eine endgültige Vorstellung über die relative Nutzbarkeit der beiden Ionen für Pflanzen zu geben. Kalk-Zusatz steigert den Gehalt der Böden an labilem Ca. Das Verhältnis $^{89}\text{Sr}/\text{absorbiertes } ^{45}\text{Ca}$ wird nicht entsprechend niedriger, in einigen Böden kann es unverändert bleiben. Diese Resultate stimmen mit der Beobachtung, daß zusätzlicher Kalk wenig Wirkung auf die ^{89}Sr -Absorption aus bestimmten Boden-Typen haben kann, überein.

E. G. T. WESTERMARK, I. G. A. FOGLSTROM-FINEMAN und S. R. FORBERG, Stockholm: Versuche zur Erzeugung von einigen Millicurie Phosphor-33.

^{33}P mit einer Halbwertszeit von 25 Tagen kann zusammen mit ^{32}P (Halbwertszeit 14,3 Tage) zur zweifachen Indizierung von Phosphor-Verbindungen verwendet werden. ^{33}P ist durch seine

größere Halbwertszeit für Experimente über lange Zeitspannen (z. B. in der Agrikulturchemie) besonders geeignet. In vielen Fällen ist die im Vergleich zum ^{32}P niedrige Energie der β -Strahlung des ^{33}P sicher vorteilhaft; sie hat eine größere photographische Empfindlichkeit und kleinere Mengen an Bremstrahlung zur Folge. ^{32}P wird in anderen Fällen, wenn z. B. große Durchdringungsfähigkeit der β -Strahlung wichtig ist, vorzuziehen sein. Man darf aber annehmen, daß ^{33}P , wenn es erst in den für Experimente notwendigen Mengen hergestellt werden kann, Eingang in die Chemie, Biochemie, Medizin, Biologie usw. finden wird. Im Augenblick sind die Möglichkeiten, ^{33}P frei von ^{32}P herzustellen, sehr begrenzt. Die Anreicherung von ^{33}S und anschließender Beschuß mit Neutronen würden eine Erzeugung von größeren Mengen an ^{33}P erleichtern. Die Anreicherungsmethoden für ^{33}S im Target wurden deshalb diskutiert. Eine Ionen-Austauschmethode verdient in diesem Fall den Vorzug. Die charakteristischen Zustandsgrößen wie Trennfaktor usw. werden angegeben. Ein Laboratoriumsprogramm zur Erzeugung von ^{33}P wird umrissen. Hat man ^{33}S zur Verfügung, so bieten sich auch Möglichkeiten für die magnetischen Kernresonanz-Methoden. ^{34}S und ^{36}S können sowohl für physikalische Untersuchungen wie für die Mehrfach-Indizierung von Schwefelverbindungen verwendet werden.

A. L. KURSANOV, Moskau: Das Wurzelsystem als Stoffwechselorgan.

Die Wurzeln werden meist als die Organe angesehen, die die Pflanze mit Wasser und Nährstoffen versorgen. Untersuchungen mit ^{14}C ergaben, daß die Wurzeln durchaus auch als Stoffwechselorgan zu bewerten sind. In bestimmten Lebensabschnitten der Pflanze werden über 50% der assimilierten ^{14}C -markierten Stoffe von den Blättern in die Wurzeln geleitet, hauptsächlich Rohrzucker, dessen Synthese teilweise während der Überführung vollendet wird. Organische Säuren und Aminosäuren machen einen beträchtlichen Teil der abwärtsgeleiteten Stoffe aus. Reizt man die absorbierende Zone der Wurzeln mit Nitriten, so wird die Abwärtsbewegung der Assimulationsprodukte der Blätter stark beschleunigt. Kohlenhydrate werden in den Wurzeln rasch in ionisierte Verbindungen umgewandelt, meist in organische Säuren; später werden Aminosäuren und Ureide gebildet. Chromatographisch konnten über 40 Verbindungen nachgewiesen werden, die in den Wurzeln von *Cucurbita pepo* aus Rohrzucker im allgemeinen durch Glykolyse oder über den Krebs-Cyclus gebildet werden. Vermutlich werden durch diese Prozesse die Kohlenstoff-Acceptoren für die primäre Assimilation und den Transport der Elemente aus dem Nährboden bereitgestellt. Die Bildung von Kohlenstoff-Acceptoren ist begleitet von CO_2 -Fixierung durch die Wurzeln. Das CO_2 wird teilweise aus der Umgebung absorbiert. Man kann also den Wurzeln $^{14}\text{CO}_2$ zuführen, um die Bildung, die Umformung und den Verbleib bestimmter Säuren zu verfolgen. Der Saft befördert die vielen organischen Substanzen, die Stoffwechselprodukte der Wurzeln sind, zum Sproß. Radioaktive Messungen zeigen, daß fast die Hälfte der Assimulationsprodukte, die in die Wurzeln gelangen, wieder zu den oberen Pflanzenteilen zurückgeführt werden.

G. C. H. BAUER, Malmö (Schweden): Untersuchungen des Skelett-Stoffwechsels beim Menschen mit ^{85}Sr und ^{47}Ca .

^{85}Sr mit einer Halbwertszeit von 65 Tagen ist als reiner γ -Strahler sehr geeignet für Untersuchungen des Sr-Stoffwechsels, da man es von der Körperoberfläche aus nachweisen kann. Auch ^{47}Ca wird Bedeutung für diese Untersuchungen bekommen, weil es ebenfalls ein reiner γ -Strahler ist und eine Halbwertszeit von nur 4,6 Tagen besitzt. Vortr. wies beide Isotope gleichzeitig spektroskopisch nach und bestimmte zusätzlich die Aktivität von Blut, Harn und Faeces bei normalen und kranken Versuchspersonen. Verschiedene Knochenschäden gaben sich bei den Messungen an der Körperoberfläche durch Aktivitätsmengen zu erkennen, die weit über den normalen lagen. Bei den Blut-Untersuchungen fand man, daß Strontium schneller durch den Ausscheidungsprozeß aus dem Blut entfernt wird als Calcium, während das Skelett offenbar keinen Unterschied zwischen den beiden Elementen macht. Art und Geschwindigkeit der irreversiblen Festlegung von Ca und Sr im Skelett wurden versuchsweise abgegrenzt.

F. WEYGAND und H. DANIEL, Berlin: Untersuchungen des Hofmann-Abbaus quartärer Ammoniumbasen mit Hilfe von Tritium-markierten Verbindungen.

Bisher nahm man als ersten Schritt beim Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumbasen die Eliminierung eines Protons vom β -Kohlenstoffatom an. Neuere Untersuchungen ließen diese Annahme fraglich erscheinen.

Werden quartäre Ammonium-Verbindungen nach G. Wittig mit Phenyllithium abgebaut, so zersetzen sie sich in Richtung eines

normalen thermischen Hofmann-Abbaus. Dabei treten Ylide, Verbindungen mit semipolarer C-N-Bindung, als Zwischenprodukte auf. Es wurde versucht, mit Hilfe von Tritium-markierten Verbindungen zu klären, ob auch beim thermischen Hofmann-Abbau der quartären Ammoniumbasen Ylide auftreten. Als Modellsubstanz wurde Trimethyl-äthylammoniumhydroxyd dargestellt, welches am α - oder β -Kohlenstoffatom mit Tritium markiert war. Aus der Analyse der Abbauprodukte konnte eine α -Eliminierung ausgeschlossen werden. An der Reaktion sind vielmehr zwei Mechanismen beteiligt:

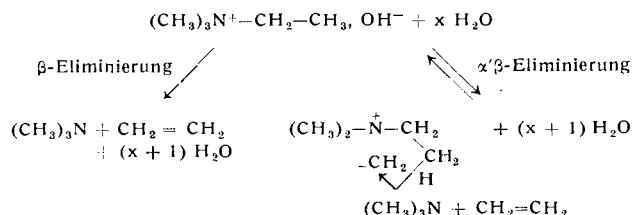
1. Eine β -Eliminierung

2. Eine α - β -Eliminierung über ein Ylid als Zwischenglied.

Abbauten der markierten quartären Ammonium-Verbindungen mit Phenyllithium zeigten, daß unter dem Einfluß des stärker basischen Phenyl-Anions auch eine α -Eliminierung stattfindet.

Aus Austauschversuchen wurde geschlossen, daß wäßrige quartäre Ammoniumbasen über 100 °C im Gleichgewicht mit einer Ylid-Struktur stehen.

Ein entsprechendes Reaktionsschema des Hofmann-Abbaus wurde aufgestellt:



T. N. GODNEV, F. V. TURCHIN und A. A. SHLYK, Minsk: Die Erneuerung des Chlorophylls und der Proteine in Pflanzen.

Versuche mit ^{14}C bei Tabakpflanzen zeigten, daß die Halbwertszeit für die Erneuerung des Chlorophylls in den reifen Blättern ungefähr 13 Tage beträgt. Bei anderen Pflanzen ist die Halbwertszeit jedoch verschieden.

Versuche mit ^{15}N ergaben, daß die Halbwertszeit für die Erneuerung des Stickstoffs im Chlorophyll von jungen Hafer-, Gersten- und Roggenpflanzen ungefähr drei bis vier Tage beträgt. Diese Unterschiede sind auf den individuellen Stoffwechsel und das Alter der Pflanzen, sowie auf die Wachstumsbedingungen zurückzuführen.

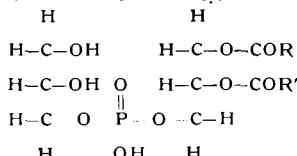
Der Mechanismus der Erneuerung scheint so zu sein, daß alte Moleküle zerfallen und eine vollständig neue Synthese von Chlorophyll-Molekülen einsetzt. Dieser Prozeß hat große Ähnlichkeit mit der Erneuerung der Proteine. Die Halbwertszeit der Erneuerung des Stickstoffs in den Proteinen ist von der gleichen Größenordnung wie im Chlorophyll.

In der Dunkelheit findet bei Roggen und Gerste keine Neusynthese von Chlorophyll statt, obwohl der Prozeß des Abbaus weitergeht.

A. A. BENSON und B. MARUO, Pennsylvania: Radiochemische Identifizierung von Diglycerinphosphat und seine vermutliche Rolle bei der Fettsynthese in Pflanzen.

Nach Wachstum der Alge *Scenedesmus* mit ^{32}P enthält der zellfreie Extrakt große Mengen eines bisher unbekannten phosphorylierten Stoffwechselproduktes, dessen Konzentration nach Belichtung stark abnimmt. Chemische Abbauversuche zeigten, daß es sich um α , α' -Diglycerinphosphat handelt. Seine Anwesenheit wurde bislang wahrscheinlich dadurch übersehen, daß seine Hydrolysenprodukte Glyeerin und α -Glyeerinphosphat allgemein weit verbreitet sind.

Diglycerinphosphat ist bei *Scenedesmus* das vorherrschende Substrat für den Aufbau von Phospholipiden, die für die Biosynthese von Fettsäuren benötigt werden. Diese Lipide stellen eine neue Stoffklasse dar, die „Phosphatidyl glycerols“.



A. A. SHLYK und T. N. GODNEV, Minsk: Beziehungen zwischen der Biosynthese des Chlorophylls und der Carotinoide.

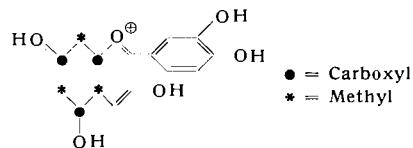
Bei drei Pflanzen zeigte sich, daß die spezifische Aktivität des Kohlenstoffs in den Chlorophyllen a und b sich beträchtlich unterscheidet. Daraus kann man schließen, daß keine rasche Umwandlung der beiden Chlorophylle ineinander stattfindet.

Aus der geringeren spezifischen Aktivität des Chlorophylls b ergibt sich, daß es kein Vorläufer in der Biosynthese des Chlorophylls a sein kann. Die grundsätzlich gleiche Verteilung der Radioaktivität innerhalb von Chlorophyll a und b schließt jedoch die Möglichkeit einer unabhängigen Biosynthese aus und läßt folgern, daß beide einen gemeinsamen Vorläufer haben.

Die geringe spezifische Aktivität des Kohlenstoffs im Phytol verglichen mit der im Carotin führt zu dem Schluß, daß in den Chloroplasten das Chlorophyll-phytol kein Vorläufer des Carotins ist. Die ungleich höhere spezifische Aktivität des Carotins im Vergleich zum Xanthophyll zeigt wieder, daß beide Stoffe nicht rasch ineinander umgewandelt werden. Daraus ergibt sich, daß es unwahrscheinlich ist, daß die beiden Verbindungen eine Rolle in der Photosynthese bei der Übertragung des Sauerstoffs spielen.

H. GRIEBACH, Berlin: Über die Biosynthese des Cyanidins.

Die Biosynthese des Cyanidins wurde mit Hilfe radioaktiver Vorstufen bei Rotkohlblättchen studiert. Für den Phloroglucin-Ring der Cyanidin-Moleköl war von einigen Forschern meso-Inositol als Vorstufe postuliert worden. Mit meso-Inositol- ^{14}C konnte gezeigt werden, daß diese Hypothese nicht richtig ist. Dagegen zeigten Versuche mit Acetat-1- ^{14}C und Acetat-2- ^{14}C , daß der Phloroglucin-Ring des Cyanidins sehr wahrscheinlich durch eine „Kopf-Schwanz“-Addition von Acetyl-Einheiten gebildet wird. Durch einen definierten Abbau des radioaktiven Cyanidins ergab sich, daß bei Gabe von Acetat-1- ^{14}C der ^{14}C zu etwa 98 % in die Hydroxyl-Gruppen tragenden C-Atome des Phloroglucin-Ringes eingebaut wird, während bei Gabe von Acetat-2- ^{14}C die Radioaktivität zu 84 % in den anderen 3-C-Atomen des Phloroglucin-Ringes lokalisiert ist.



Der Abbau wurde mit synthetisch dargestelltem Phloroglucin-1,3,5- ^{14}C geprüft. Auch Konkurrenzversuche zwischen markiertem Acetat und nicht markierter Glucose zeigten die Bedeutung von Acetat für die Biosynthese des Cyanidins.

A. WACKER, Berlin: Ursachen der Bakterienresistenz; Untersuchungen mit ^{14}C und ^{35}S -markierten Verbindungen.

Unter vergleichbaren Bedingungen binden Sulfonamid-resistente Bakterien mehr Sulfanilamid-[^{35}S], wobei aber gleichzeitig die Bindung weniger fest ist. Dies unterschiedliche Haftvermögen zeigt sich auch in der Verdrängung von p-Aminobenzoësäure-[carboxyl- ^{14}C]. In der empfindlichen Zelle verdrängt Sulfathiazol vollständig die p-Aminobenzoësäure, dagegen nicht mehr in der resistenten.

Wie mit p-Aminosalicylsäure-[carboxyl- ^{14}C] gefunden wurde, nehmen Bakterien diese Verbindung auf und verwenden sie an Stelle von p-Aminobenzoësäure zum Aufbau einer Folsäure-Verbindung. p-Aminosalicylsäure-resistente Zellen zeigen keine vermehrte Aufnahme. Das gleiche trifft auch für die Salicylsäure zu, die ebenfalls wie die p-Aminosalicylsäure in der Bakterienzelle mit der p-Aminobenzoësäure konkurriert.

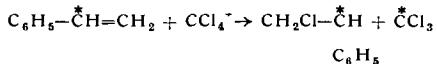
Bei mit Aminofolsäure gehemmten Bakterien ist die Umwandlung von Folsäure-[2- ^{14}C] in 5-Formyl-5,6,7,8-tetrahydrofolsäure blockiert. In Aminofolsäure-resistenten Zellen kann die Folsäure trotz Anwesenheit der Aminofolsäure wieder formyliert und hydriert werden.

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß in den resistenten Bakterienzellen eine Änderung der Enzym-Substrat Affinität eingetreten ist.

S. S. MEDVEDEV, Karpov, USSR: Polymerisation durch Strahlung.

γ -Strahlen können Kettenreaktionen einleiten. Eine Reihe organischer Verbindungen, besonders halogenierte Kohlenwasserstoffe, ergeben dabei weit mehr Radikale als Monomere polymerisationsfähiger Stoffe allein und erhöhen entsprechend die Wirksamkeit der Polymerisationseinleitung. Dies wird als Sensibilisierungseffekt gedeutet, wie er ebenso bei photochemischen Prozessen auftritt. Bei CCl_4 und CHCl_3 entstehen beispielsweise 22–24 Radikale pro 100 eV absorbiertener Strahlungsenergie. Aliphatische liefern allgemein mehr Radikale als Aromaten. Der weitere Gang einer Polymerisation ist von der Art der Einleitung unabhängig. Durch Strahlung entstehen stets freie Radikale, Ionen werden, vermutlich wegen ihrer kurzen Lebensdauer von 10^{-9} bis 10^{-10} sec, nicht beobachtet. Angeregte Molekölzustände spielen

eine große Rolle. In Gegenwart von CCl_4 und Styrol im UV-Licht (303–313 m μ) kann die Entstehung freier Radikale als besondere Reaktion zwischen der Einzehnolekkel und einem angeregten Zustand der Monomeromolekkel beschrieben werden:



Bei Strahlungseinleitung tritt daneben auch die Reaktion $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{Cl} + \overset{\bullet}{\text{C}}\text{Cl}_3$ auf. Einzelne ungesättigte Verbindungen geben freie Radikale durch Kernstrahlungseinwirkung außer über Tripletzustände auch aus angeregten Molekülen über Dissoziationsreaktionen. Durch solche Strahlung erzeugte Zustände unterliegen nicht den optisch verbotenen Übergängen wie sonst in der Photochemie. Daher ist die Radikalausbeute bei γ -Strahlung viel weniger von der Monomeren-Struktur abhängig als dort.

Von besonderer Bedeutung ist die Sensibilisierung der Reaktionseinleitung beim Äthylen. Bei Polymerisationseinleitung durch γ -Strahlung aus einer ^{60}Co -Quelle waren Polymerisationsgeschwindigkeit und Ausbeute (bei 20 °C und 50 atm) 15 bis 25-mal so hoch wie in der Gasphase unter sonst gleichen Bedingungen. Die Induktionsperiode betrug 12 h, vermutlich wegen Verunreinigungen des verwandten Äthylenes. Bei Gegenwart von CCl_4 als Solvens wurden niedermolekulare Telomere des Typs $(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{CCl}_3$ gebildet. Emulsionspolymerisation von Äthylen in Gegenwart organischer Verbindungen wie Heptan führte mit großer Geschwindigkeit zu Polymeren vom Mol.-Gew. 200000. α -Strahlen eignen sich noch besser als γ -Strahlen zur Radikalerzeugung, wie an Peroxyden gezeigt wurde. Strahlung ermöglicht u. a. die Polymerisation von Stoffen, die normalerweise, wie z. B. Hexafluor-propylen, nicht zur Reaktion zu bringen sind. Hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten sind oft schon bei niedrigen Temperaturen und in nicht-polaren Solventien erreichbar. Zur Vermeidung von uner-

wünschten Reaktionen muß die Dauer der Bestrahlung den anderen Reaktionsgeschwindigkeiten angepaßt werden, oder man muß das gebildete Polymere aus der Bestrahlungszone entfernen.

R. W. PEARSON, Birmingham und Harwell: Die Einwirkung von γ -Strahlen auf Polyäthyleneoxyde.

Wegen seiner Einheitlichkeit im Mol-Gewicht und der leichten Löslichkeit in vielen organischen Solventien ist Polyäthyleneoxyd durch Viscositätsmessung und Endgruppenbestimmung gut charakterisierbar und ein sehr geeignetes Untersuchungsobjekt für Vernetzungsreaktionen durch γ -Strahlen. Die O-Atome in der Kette beeinflussen die Angreifbarkeit durch Strahlung gegenüber Polyäthylen nicht. Polyäthyleneoxyd vom Mol.-Gew. 9000 erleidet bei Strahlungsdosen von 10^7 rad in Luft einen Abbau, der sich durch Absinken des Mol-Gewichtes zu erkennen gibt. Zunächst jedoch tritt ein Anstieg der Viscositätszahl [η] auf, für den Peroxyd-Bildungen der Form ROOR' verantwortlich gemacht werden. Bestrahlung im Vakuum vernetzt das Polymere und führt bei $5 \cdot 10^7$ rad zu Gelbildung. Der Gelanteil steigt rasch oberhalb dieser kritischen Dosis. Kettenbrüche durch direkte Einwirkung von O_2 während der Bestrahlung treten vermutlich nicht auf. Vielmehr dürfte der Sauerstoff an den tert. C-Atomen der Vernetzungsstellen angreifen, so daß für jede Vernetzung im Vakuum in Luft ein Kettenbruch auftritt. Die Vernetzung verläuft über Radikale, trans-Vinylen-Doppelbindungsbildung und Wasserstoff-Übertragung nach demselben Mechanismus wie im Polyäthylen¹⁾. Setzt man im Vakuum bestrahlte Proben mit hohem Gelanteil einige Tage der Luft aus, so sinkt ihre Viscosität auf dieselben Werte, die man für in Luft bestrahlte Proben mißt. Die gelbe Farbe von Polyäthyleneoxyd, das in Luft bestrahlt wurde, wird als Zeichen für die Bildung von Diketon-Strukturen angesehen. [VB 990]

¹⁾ R. W. Pearson, diese Ztschr. 69, 741 [1957].

Gemeinsame Tagung der deutschen und schweizerischen Physiologischen Chemiker in Basel

26. bis 28. September 1957

Aus den Vorträgen:

D. ACKERMANN, Würzburg: Über eine neue Purinbase.

Aus Riesenkieleschwämmen schwedischer Herkunft wurden im Gegensatz zu früheren Ergebnissen mit solchen aus der Adria isoliert: bis zu 100 mg/kg Histamin (nicht Dimethyl-histamin), ferner eine neue Base „Heribipolin“ $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_5$. Bei Oxydation liefert sie Guanidin, bei Salzsäurespaltung Dimethylglycin; mit Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure gibt sie Fällungen, ebenso mit alkalischem Silbernitrat. Hieraus wurde auf die Konstitution eines 7,7-Dimethyl-2-amino-6-oxyurins geschlossen.

H. WITZEL, Marburg-L.: Über einen chemischen Abbau der Heferibonucleinsäure: 5'-Mononucleotide aus Dinucleosidphosphaten.

Durch Anwendung des von Levene angegebenen Abbaus der Pyrimidin-nucleoside mit Hydrazinhydrat konnte Vortr. aus den entspr. 3'-5'-Dinucleosidphosphaten, die aus Bi(OH)_3 -Hydrolysen von Heferibonucleinsäure gewonnen wurden, die betreffenden 5'-Mononucleotide in guter Ausbeute erhalten. Ist z. B. der 3'-Ester ein Uridin, der 5'-Ester ein Adenosin, so verläuft der Abbau nach folgendem Schema:

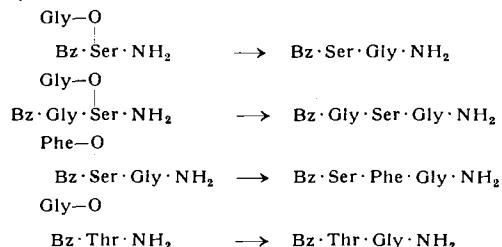
Unter der Einwirkung von Hydrazinhydrat entsteht aus der Uridin-Komponente des Dinucleosidphosphats Pyrazolon und ein Harnstoffglykosid der Ribose, das aber bereits bei Zimmertemperatur in schwach saurem Milieu zerfällt. Das erste mit 65 % Ausbeute isolierte Zwischenprodukt war der 3'-Riboseester der 5'-Adenylsäure. Wird diese Verbindung, deren Konstitution durch mehrere Kriterien gesichert ist, kurz mit Na_2CO_3 gekocht, so erhält man nach der 3'-Spaltung mit 80 % Ausbeute die 5'-Adenylsäure.

Auch die 5'-Cytidylsäure läßt sich so gewinnen, wenn man vom 3'-Uridin-5'-cytidin-diester ausgeht, da das Cytidin mit Hydrazinhydrat viel langsamer reagiert als das Uridin.

Auffällig ist, daß nach der Entfernung des Pyrimidins der 3'-Riboseester der 5'-Adenylsäure (wie auch der 3'-Riboseester des Benzylphosphats) durch Ribonuclease nicht mehr gespalten wird.

M. BRENNER, Basel: Zum Problem der Eiweiß-Synthese¹⁾.

Der Aufbau von Polyamiden ist außer durch Anlagerung an die Enden einer bestehenden Peptidkette auch durch Einlagerung in das Innere der Kette möglich. Voraussetzung hierfür ist das Vorliegen einer β -ständigen Hydroxy- oder Mercapto-Gruppe in einem der Aminoacyl-Reste. Aminoacylierung der OH-Gruppe und nachfolgende Einlagerung des Aminoacyl-Restes in die Carboxyl-ständige Peptidbindung am Rest der Oxy-aminosäure bewirkt Verlängerung der Peptidkette, wobei gleichzeitig die Hydroxyl-Gruppe wieder regeneriert wird. Es wurden eine Reihe von Peptiden gewonnenen, so z. B. aus:



Bei diesen Reaktionen bleibt der Reaktionsort immer an der gleichen Stelle, und die Enden der ursprünglichen Kette bleiben unverändert. Vortr. diskutierte eingehend den Mechanismus der Reaktion, in deren Verlauf vermutlich ein bicyclisches Anion auftritt.

E. WEHRLE, München: Eiweißartige, blutdruckwirksame Stoffe von Speicheldrüsen und ihre Inhibitoren.

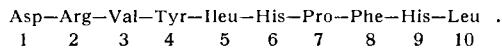
In Speicheldrüsen von Säugetieren befinden sich drei hochmolekulare Proteine (I)–(III) mit folgender Wirkung auf den Blutdruck: blutdrucksenkend (I, Kallikrein), blutdrucksteigernd mit rasch vergehender Wirkung (II), blutdrucksteigernd mit lang anhaltender Wirkung (III). Diese Proteine lassen sich nicht dialysieren, sind hitzeempfindlich und werden von proteolytischen Enzymen abgebaut. Die Wirksamkeit von II wird meist durch I verdeckt, beide können aber nebeneinander nachgewiesen werden, da I durch Serum schneller inaktiviert wird als II. III findet sich

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 69, 677, 743 [1957].

besonders reichlich in Speicheldrüsen weißer Mäuse, dagegen nicht in grauen Mäusen. I-III können durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fraktionierung oder elektrophoretisch gereinigt werden. III greift direkt an den Blutgefäßen an, was am durchströmten Rinderohr gezeigt werden konnte, eine vorherige Aktivierung (wie beim Hypertensin) tritt nicht ein. I wird durch ein Polypeptid aus Leber, Milz und Ohrspeicheldrüsen von Wiederkäuern reversibel gehemmt. Dasselbe Polypeptid inhibiert auch Trypsin. Außerdem enthält das Blut aller Tiere einen reversiblen Inhibitor für I. An Schneckenblut wurde gefunden, daß die auch hier gleichzeitig auftretende Trypsin-Hemmung nicht dem Inhibitor für I zugeschrieben werden kann. Die physiologische Bedeutung dieser Inhibitoren ist noch unbekannt.

B. ISELIN, W. RITTEL, H. KAPPELER, D. RINKER und R. SCHWYZER, Basel: *Synthetische Studien auf dem Hypertensin-Gebiet.*

Hypertensin, das Reaktionsprodukt der Einwirkung von Renin auf Hypertensinogen, liegt in Form eines Dekapeptids (Hypertensin I) und eines Oktapeptids (Hypertensin II) vor. Vom Pferd isoliertes Hypertensin I hat die Aminosäure-Sequenz



In Hypertensin II (a) fehlen die Aminosäuren 9 und 10. Hypertensin I und II (b) vom Rind enthalten Val anstatt Ileu als 5. Aminosäure. Ausgehend von den durch Veresterung mit Methanol bzw. Einführung der Carbobenzoxy-Gruppe geschützten Aminosäuren wurden vier Dipeptide (Aminosäuren 7-8, 5-6, 3-4, $\text{NH}_2\text{Asp}-\text{Arg}\text{NH}_2$) dargestellt und aus diesen durch successive Synthese mit Hilfe der Carbodiimid-Methode und anschließende Verseifung mit NaOH die Amide von (a) und (b) gewonnen. Durch Verseifen mit 12 n HCl erhält man neben den Amiden auch die freien Hypertensine, die sich chromatographisch abtrennen lassen. Ebenso wurden die in der Natur nicht vorkommenden Verbindungen 5-Leu-, 3-Leu-5-Ileu- und 2-Lys-5-Ileu-Hypertensin II (c, d, e) erhalten. Beim Vergleich der Blutdruckwirksamkeit von a bis e mit der von Noradrenalin ergaben sich folgende Werte (Noradrenalin = 1): a, b, d 10-20; c 2-5; e 0,025.

HERBERT FISCHER, Frankfurt/M.: *Bakterizide Histone in Eiter und Blutzellen.*

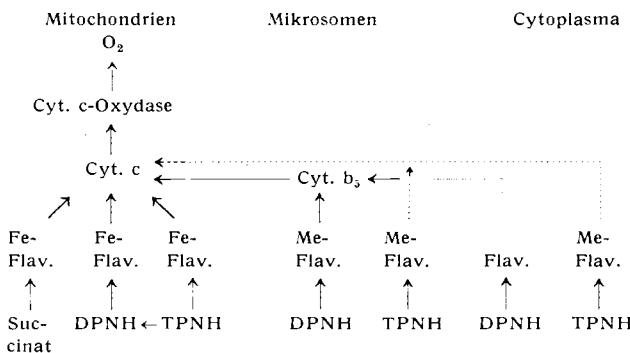
Basische Proteine aus Zellkernen (Protamine, Histone) wirken cytotoxisch und bakterizid. Die cytotoxische Wirkung besteht im Eindringen des ungespaltenen Proteins in die Zelle, wo es Atmung und Glykolyse hemmt. Vermutlich ist die bakterizide Wirkung ähnlich zu erklären. Um festzustellen, ob solche bakteriziden Histone für die Wirksamkeit von Eiter verantwortlich sind, wurden die Zellkernproteine aus Eiter elektrophoretisch fraktioniert. Die dabei erhaltenen basischen Proteinfractionen wirkt deutlich bakterizid (in geringer Konzentration bakteriostatisch) und hat dasselbe Wirkungsspektrum wie Protamin.

Zur Klärung der Frage, ob Histone homogene Stoffe sind, wurde versucht, Thymus-Histon durch Elektrophorese oder fraktionierte Fällung aufzuspalten. Man erhielt eine arginin-reiche und eine lysinreiche Fraktion, von denen nur erstere bakterizid ist. Eine ähnliche Aufspaltung gelang bei Lymphozyten-Histon (4 Fraktionen) und Myelocyten-Histon (1. Fraktion lysin-reich, 2. Fraktion reich an Lysin und Arginin, 3. Fraktion reich an sauren Aminosäuren). Es wurde die Möglichkeit angedeutet, daß Unterschiede in der Histon-Zusammensetzung der Kerne für die verschiedenenartige Manifestation der Gene (Verschiedenheit der Gewebe bei gleichartigem Genbestand aller somatischen Kerne) eine Rolle spielen könnten.

S. RABOPOORT und C. WAGENKNECHT, Berlin: *Zur Frage der Kooperation der Oxydationssysteme in der Zelle. Die Funktion der Diaphorase.*

Diaphorase ist ein Enzym (Flavoprotein), das DPNH oxydiert, den Wasserstoff aber nicht direkt weiter auf Cytochrom c, sondern nur auf Farbstoffe übertragen kann. 1940 wiesen Horecker, Green und Mahler in Mitochondrien eine Cytochrom c-Reduktase nach, die Wasserstoff direkt von DPNH auf Cytochrom c überträgt. Da es sich dabei ebenfalls um ein Flavoprotein handelt, blieb fraglich, ob Diaphorase vielleicht nur ein während der Aufarbeitung entstehendes Kunstdprodukt sei. Es konnte nun gezeigt werden, daß das Cytoplasma von Leber-, Nieren- und Herzmuskelzellen eine starke Diaphorase-Aktivität, dagegen fast keine Reduktase-Aktivität enthält, daß Diaphorase also ein echter Bestandteil des Cytoplasma sein muß. Als vermittelnder Faktor bei der Übertragung des Wasserstoffs von DPNH über Diaphorase auf Cytochrom c ist Cytochrom b_5 aus Mikrosomen wirksam, womit sich für die Oxydation cytoplasmatischem DPNH die Kette DPNH → Dia-

phorase → Cyt. b_5 → Cyt. c ergibt und für das Zusammenwirken der Oxydationssysteme der Zelle das Schema:



G. PFLEIDERER, Frankfurt/M.: *Vergleich von Milchsäuredehydrogenasen verschiedener Ursprungs.*

Systematisch wurden die physikalischen, chemischen und biochemischen Eigenschaften von kristallisierter Milchsäure-dehydrogenase aus Schweine- und Rinderherz, aus Ratten- und Kaninchenskelettmuskel und ein hochgereinigtes Präparat aus Rattenherzen verglichen. Ausgangspunkt der Untersuchungen war die bei der Hochspannungselektrophorese auf Stärke beobachtete verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit (p_{H} 8,6). Phosphat-Analysen an den reinen Proteinen und die Messung des Absorptionsverhältnisses bei 280 und 260 μm schließen einen verschieden hohen Nucleinsäure-Gehalt aus. Beim Vergleich mehrerer Eigenschaften zeigt sich, daß die Milchsäure-dehydrogenasen analoger Organe verschiedener Tiere näher miteinander verwandt sind als die verschiedenen Organe desselben oder eines nahe verwandten Tieres.

| | Enzym aus Herzmuskel | aus Skelettmuskel |
|--|--|--|
| Elektrophorese p_{H} 8,6 | rasch zur Anode wandernd | wenig oder gar nicht wandernd |
| Hemmung durch Sulfitonen $2,5\gamma/\text{cm}^3$ | 50-70 % | 15-25 % |
| Testlösung | | |
| Substrat-Optimum | $2,5-6 \cdot 10^{-7}$ Mol Brenztraubensäure/ cm^3 -Testlösung | $1,0-1,5 \cdot 10^{-6}$ Mol Brenztraubensäure/ cm^3 -Testlösung |
| Reaktionsgeschwindigkeit mit p-Chloro-Hg(II)-benzoat | groß | sehr viel kleiner |

Andererseits ist das Molgewicht, die Zahl der pro Mol Protein gebundenen Coenzym-Moleküle und der mit p-Chloro-Hg(II)-benzoat reagierenden SH-Gruppen identisch, was im Hinblick auf die qualitativ gleichartigen Eigenschaften auf einen übereinstimmenden Reaktionsmechanismus ohne Rücksicht auf das Ursprungsmaterial schließen läßt. Nimmt man noch die Befunde von Th. Wieland und G. Pfleiderer über die Heterogenität der Milchsäuredehydrogenase in bestimmten Säugetierorganen hinzu, so ergibt sich eine außerordentliche Vielfältigkeit der Proteinsynthese selbst in nahe verwandten Tieren.

T. H. WIELAND (mit G. Pfleiderer, M. Ritter und E. Niemann), Frankfurt/M.: *Beobachtungen am Leucin-aktivierenden Enzym aus Rattenleber.*

Es wird über Anreicherungsversuche dieses Enzyms berichtet. Zur Verfolgung diente die quantitative Bestimmung des nach $\text{Ad-P-P-P} + \overset{*}{\text{P}}-\overset{*}{\text{P}} \rightleftharpoons \text{Ad-P}-\overset{*}{\text{P}}-\overset{*}{\text{P}} + \text{PP}$ in Gegenwart des Enzyms in Adenosintriphosphat inkorporierten ^{32}P -Pyrophosphats²⁾ (die nur in Anwesenheit von L-Leucin vor sich geht). Das gebildete Adenosintriphosphat wird durch Papierelektrophorese³⁾ vom PP getrennt und das Aktivitätsverhältnis auf dem Pherogramm ausgezählt. Die aus dem Leberplasma durch Säure bei p_{H} 5 erhältliche Fällung⁴⁾ erwies sich als äußerst unstabil. Deshalb wurde mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei 0,35-0,45 Grad Sättigung ausgefällt. Der Niederschlag, der das Enzym etwa 10fach angereichert enthält, wurde in Wasser gelöst und rasch gegen 0,1 M Tris-Puffer (p_{H} 7,2) dialysiert. So erhielt man ein Präparat, das in der Kälte gut haltbar ist (bei + 1 °C in Lösung über mehrere Wochen), aber schon bei

²⁾ M. B. Hoagland, Biochem. Biophys. Acta 16, 288 [1955].

³⁾ Th. Wieland u. G. Pfleiderer, diese Ztschr. 67, 257 [1955].

⁴⁾ M. B. Hoagland, E. B. Keller u. P. C. Zamecnik, J. biol. Chemistry 218, 345 [1956].

50 °C in 1 min total inaktiviert wird. Ebenso sind höhere NH_4^+ -Konzentrationen schädlich. Das Präparat enthält nach dem UV-Spektrum 10–20 % Nucleotid; nach dessen Entfernung durch Ribonuclease bleibt die ATP-PP-Austauschaktivität voll erhalten. Bei der präparativen Elektrophorese in der Stärkeschicht⁵⁾ trennen sich das Nucleoproteid in 4 Banden, von denen allein die dritt-schnellste Enzymaktivität besaß. Durch Elution aus dem Träger, die vorerst noch nicht völlig gelingt, kann ein etwa auf das 100-fache angereichertes Enzym gewonnen werden. Beim Inkubieren der Ammoniumfällung mit ^{32}P -Pyrophosphat und hochgereinigtem Leucinadenylat (hergestellt von F. Jaenicke aus α -Azido-isocaproyl-adenylylat durch katalytische Hydrierung bei pH 2–3) zeigten sich im Pherogramm zwei radioaktive Nucleotid-polyphosphate, von denen eines wahrscheinlich mit ATP, das andere vielleicht mit einem Adenosintetraphosphat identisch ist.

EVA DEGWITZ, Mainz: Versuche zur Lokalisation der Biosynthese von Esterase in Pankreaszellen *in vitro*.

Es wurde die Biosynthese von Esterase untersucht, weil sich die Konzentration dieses Enzyms in Pankreaszellen durch Hunger um etwa 20 % senken lässt und damit eine Neubildung leicht feststellbar ist. Wurden Homogenate solcher esterase-armen Pankreaszellen mit einem Glied des Citronensäure-Cyclus (Äpfelsäure) und Aminosäuren inkubiert, so stieg in 60 % der Fälle die Esterase-Aktivität während der Inkubation an. Die Möglichkeit, daß es sich dabei nur um eine Aktivierung bereits vorhandenen Enzyms handelte, konnte ausgeschlossen werden. Besonders stark war die Aktivitäts-Zunahme in den Mitochondrien, doch konnte dies in einer Neuverteilung des Enzyms begründet sein. Bei entspr. Inkubation isolierter Mitochondrien wurde aber in 50 % der Fälle ein Aktivitäts-Anstieg um 35 % beobachtet, woraus geschlossen wird, daß in den Mitochondrien der Ort der Esterase-Synthese zu suchen ist. Voraussetzung für die Synthese ist eine intakte Energie lieferung, was sich durch vollständige Hemmung der Esterase-Bildung bei Zusatz von Dinitrophenol zeigen ließ.

H. GREILING und L. KIESOW, Berlin: Der enzymatische Abbau des Thiamin-triphosphates.

Thiamin-triphosphat mit markierter endständiger Phosphat-Gruppe wurde synthetisch aus dem Diphosphat und radioaktiver Phosphorsäure durch Kondensation mittels Dicyclohexyl-carbodiimid erhalten.

Anders als beim Adenosin-triphosphat nimmt die Beständigkeit im sauren (alkalischen) Bereich zu (ab) vom Thiamin-triphosphat über das Diphosphat zum Monophosphat. Myosin spaltet aus chromatographisch reinem Thiamin-triphosphat die endständige PO_4 -Gruppe ab. Unreines Triphosphat wird (in Bestätigung älterer Arbeiten) nicht angegriffen, da beigemengtes Thiamin-diphosphat und Pyrophosphat hemmen. Auch Adenosin-diphosphat hemmt. Die Aktivierbarkeit der Enzymreaktion durch 10^{-3} bis 10^{-2} mol. Ca^{2+} , ihre Aufhebung durch Mg^{2+} und die zwei pH -Optima in der Gegend von 6,3 und 9,0 deuten auf Identität der Enzymwirksamkeit mit Adenosintriphosphatase. Thiamin-triphosphat wurde bisher in tierischen Zellen nicht gefunden; in Hefezellen, wo es vorkommt, wurde Thiamin-triphosphatase-Wirksamkeit nachgewiesen.

ERICH MEYER, München: Zum Mechanismus der Pasteurschen Reaktion: Die aerobe Hemmung von Reaktionsstufen im Embden-Meyerhof-System.

Wesentliche Probleme der Pasteurschen Reaktion sind Ort und Art der aeroben Hemmung des Kohlenhydrat-Abbaues nach dem Embden-Meyerhof-Schema. Rindermuskulatur ist für diese Untersuchungen besonders geeignet, da sie sich mechanisch ohne Störung des Pasteur-Effektes so aufschließen lässt, daß sie, gemessen an der Diffusionsgeschwindigkeit anorganischen Phosphates, für verschiedene Stoffe leicht durchlässig wird. Unter aeroben Bedingungen und bei einer intrazellulären Phosphat-Konzentration von $3,7 \cdot 10^{-2}$ molar lässt sich an der Aufstauung von Substraten des Embden-Meyerhof-Systems erkennen, daß die Hemmung des Kohlenhydrat-Abbaues auf den Stufen der Phosphorylierung des Glykogens und der Phosphorylierung der Glucose eintritt. Dieser Mechanismus reguliert den Abbau der genannten Substrate nach Maßgabe ihrer Oxydation im Citronensäure-Cyclus. Er ist unabhängig von einem zweiten Mechanismus, der nach Lynen auf der Stufe der Triosephosphat-Dehydrierung angreift.

C. MARTIUS, Zürich: Die Vitamine K und E in der Atmungskette und **F. MÄRKI**, Zürich: Isolierung und Eigenschaften der Phyllochinon-reduktase.

Aus Leber konnte die früher schon gefundene Phyllochinon-reduktase jetzt in 15 proz. Ausbeute 600fach angereichert und in geringerer Ausbeute schließlich bis aufs 3000fache gereinigt werden.

⁵⁾ Th. Wieland u. G. Pfleiderer, diese Ztschr. 69, 199 [1957].

Sie hat ihr pH -Optimum bei ca. 9,4–9,6, ist kein SH-Ferment, wird durch Ag^+ gehemmt, durch Hg^+ aktiviert. Dicumarol hemmt noch bei $2 \cdot 10^{-7}$ mol zu 50 %. Das Enzym erwies sich als neuer Vertreter der gelben Fermente und enthält Flavin-adenin-dinucleotid als reversibel abspaltbare prosthetische Gruppe; Anwesenheit von Metall konnte noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Im Vergleich zu den anderen bisher bekannten gelben Fermenten ist die Phyllochinon-reduktase um mehrere Zehnerpotenzen aktiver (Michaelis-Konstante $K_M = 3 \cdot 10^{-9}$; Umsatzzahl 1–10⁶) und reicht sich damit in die aktivsten bekannten Enzyme ein. Sie ist nicht identisch mit Cytochrom c-Reduktase (die auch auf Vitamin K₁ und Methylnaphthochinon wirkt), da sie nicht mit Cytochrom c reagiert und sich auch gegen Dicumarol und p-Chlor-quecksilber(II)-benzoat anders als jene verhält. Ebenso kann sie gegen Diaphorase abgegrenzt werden. Präparativ kann die verschiedenen schnellen Denaturierbarkeit durch Zephirol zur Abtrennung von der Cytochrom c-Reduktase benutzt werden.

Das Spektrum unterscheidet sich von dem anderer gelber Fermente durch eine verminderte Absorption bei 375 μm im Vergleich zur 465 μm -Bande (dies paßt zu anderweitigen Beobachtungen an atmungsgehemmten Mitochondrien). Im Gegensatz zu den anderen gelben Fermenten, die stets entweder DPNH- oder TPNH-abhängig sind, reagiert Phyllochinon-reduktase mit beiden; allerdings ist mit TPNH die Aktivität nur etwa 30 % der der Reaktion mit DPNH.

Phyllochinon ist der bisher einzige bekannte (physiologische) H-Acceptor; Vitamin K₂, Cytochrom c, O_2 reagieren nicht.

Da Phyllochinon auch in Pflanzen und Bakterien vorkommt, ist dort ein Auftreten von Phyllochinon-reduktase zu erwarten, was in vorläufigen Versuchen auch wahrscheinlich zu machen war (Vitamin-K-freie Hefen enthalten das Enzym nicht).

Das Auftreten der hochaktiven Phyllochinon-reduktase weist auf die Bedeutung ihres Substrates im Zuge der Atmungskette hin; sie macht es wahrscheinlich, daß das Phyllochinon nicht nur auf einem Neben-, sondern einem Hauptweg des Wasserstoffs liegt.

Weitere Versuche über die Vitamin-E-abhängige Stufe des Atmungsweges (Isolierungsversuche aus Lebermitochondrien, Fütterungsversuche der synthetischen Produkte an E-frei ernährten Ratten) zeigten, daß nicht wie früher vermutet, ein hypothetisches Tokopheryl(hydro)chinon, sondern Phytyl-trimethyl-benzohydro(hydro)chinon das H-übermittelnde Zwischenprodukt sein dürfte.

A. WACKER, Berlin: Beziehungen zwischen Vitamin B₁₂ und der Biosynthese der Desoxyribonucleinsäure.

Bei zwei Bakterienstämmen, *Lb. leichmannii* 313 und *B. coli* 113–3, die Vitamin B₁₂ zum Wachstum benötigen und bei denen man Vitamin B₁₂ als Wuchsstoff durch Desoxyriboside oder Methionin ersetzen kann, wurde die Umwandlung von Uridin und Cytidin, uniform ¹⁴C-markiert, untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Pyrimidin-Nucleoside von den Bakterien aufgenommen und in die Nucleinsäure eingebaut werden. Während die Base von Uridin wie auch Cytidin in Thymin, Cytosin bzw. Uracil umgewandelt wird, findet keine Umwandlung der im Nucleosid vorhandenen Ribose in Desoxyribose statt. Dies gilt sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von Vitamin B₁₂.

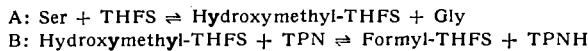
Steht *Lb. leichmannii* zum Wachstum ein Desoxyribosid zur Verfügung, so wird nur so viel Desoxy-ribonucleinsäure synthetisiert, wie Desoxyribose durch das Desoxyribosid zur Verfügung steht. (0,7 mg DNS/100 mg getrockneter Bakterien.) Wächst dagegen *Lb. leichmannii* mit Vitamin B₁₂, so enthalten die Bakterien ungefähr die 3fache Menge Desoxy-ribonucleinsäure. (2 mg Desoxy-ribonucleinsäure/100 mg getrockneter Bakterien.) Wie die Versuche zeigten, wird Vitamin B₁₂ für die Biosynthese einer Desoxyribose-Verbindung benötigt.

Die Vitamin-B₁₂-Faktoren beeinflussen in unterschiedlichem Maße den Desoxyribonucleinsäure-Gehalt in der Zelle. So zeigen z. B. bei gleicher Wachstumswirkung die Faktoren IIIm und IIIe gegenüber Faktor III eine vermehrte Desoxy-ribonucleinsäure-Synthese. Durch die Bestimmung der Desoxy-ribonucleinsäure in *Lb. leichmannii* 313 ergibt sich eine neue spezifische Testmöglichkeit für Wuchsstoffe mit Vitamin-B₁₂-Aktivität.

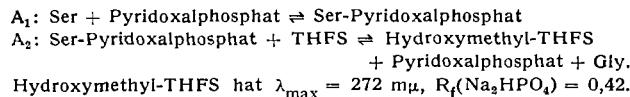
L. JÄNICKE, München: Die enzymatische Oxydation der Einkohlenstoff-Körper.

Es ist bekannt, daß die β -Hydroxymethyl-Gruppe von Serin auf Tetrahydrofolsäure (THFS) übertragen werden kann und von dort nach Oxydation durch Triphosphopyridinnucleotid (TPN) zur Formyl-Gruppe in Purine, Histidin usw. eingebaut wird. Umgekehrt kann Formiat unter Mitwirkung von Adenosintriphosphat (ATP) und TPNH via THFS als Hydroxymethyl-Gruppe auf Glyein übertragen werden. Darauf beruht eine enzymatische Synthese von L-Serin, die der auf chemischem Wege überlegen ist.

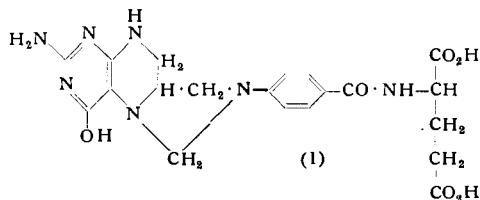
Durch Fraktionierung von Taubenleber-Extrakten wurden zwei Enzyme A (Serindesmolase) und B (Oxymethyl-folat-dehydrogenase) erhalten, die die Reaktionen



katalysieren. Enzym A konnte 30fach angereichert werden. Bei weiterer Reinigung erhält man zwei Komponenten A₁ und A₂, die zusammen dieselbe Aktivität wie A haben. Vermutlich katalysieren sie die Reaktionen:



Da sie verhältnismäßig unempfindlich gegenüber Luft ist, wird die Struktur (I) vorgeschlagen. Die Verbindung ist mikrobiologisch inaktiv für *Leuconostoc citrovorum* und kann nicht-enzymatisch aus Formaldehyd und THFS erhalten werden.



H. AEBI, Bern: Der oxydative Abbau von Methanol und Äthanol; Beziehungen zur Synthese biologisch labiler Methyl-Gruppen.

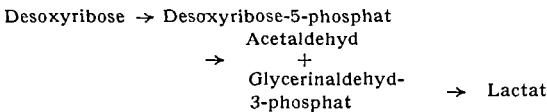
Oral an Ratten verabreichtes Methanol wird zu Formiat oxydiert und entweder als solches im Urin ausgeschieden, zu CO₂ weiteroxydiert oder in Verbindungen mit biologisch labilen Methylgruppen eingebaut. Keilin und Hartree zeigten, daß die Oxydation zu Formiat unter Einwirkung von Katalase abläuft, jedoch konnte mit Leberschnitten keine Beziehung zwischen Methanol-Oxydation und Katalase-Aktivität gefunden werden. Aus der Tatsache, daß ein Zusatz von Pyruvat die Methanol-Oxydation in Leberschnitten steigert, wird geschlossen, daß nicht die Katalase-Aktivität, sondern die zur H₂O₂-Produktion erforderliche Energie lieferung limitierend ist. Die Methanol-Oxydation wird durch Äthanol, *in vitro* auch durch Propanol, weniger durch n-Butanol gehemmt. Die Äthanol-Hemmung wird dadurch erklärt, daß Äthanol zwar normalerweise durch Alkohol-dehydrogenase, bei großem Angebot aber zum Teil auch durch Katalase oxydiert wird.

C. v. HOLT, Hamburg: Über die Wirkung von Sulfonylharnstoffen auf den Kohlenhydratstoffwechsel.

Werden Ratten mit dem peroralen Antidiabetikum „Nadisan“ (N'-p-Sulfanilyl-N''-n-butylharnstoff) gefüttert, so tritt eine erhöhte Insulin-Ausschüttung ein, wodurch die Abgabe von Glucose aus der Leber ins Blut verhindert und die periphere Aufnahme von Glucose aus dem Blut angeregt wird. Mit uniform ¹⁴C-markierter Glucose konnte gezeigt werden, daß sie nach Aufnahme vom Muskel in Glykogen eingebaut wird. In der Leber wird gleichzeitig die Glykoneogenese angeregt, was sich durch Abnahme der ATP-Konzentration infolge der gesteigerten Synthese-Leistung zu erkennen gibt. Glucose-6-phosphatase wird durch „Nadisan“ selbst nicht, später jedoch durch das ausgeschüttete Insulin beeinflußt.

G. F. DOMAGK und B. L. HORECKER, Bethesda (USA): Umsetzung von Desoxyribose durch *Lactobacillus plantarum*.

Es wurde gefunden, daß *L. plantarum*, dessen Fähigkeit, Xylose und Arabinose zu Essigsäure und Milchsäure zu oxydieren, bekannt ist, nach entspr. Adaption auch Desoxyribose zu Acetaldehyd und Lactat zu oxydieren vermag. Man verfügt damit über eine bequeme Reaktion zum Abbau von Desoxyribose nach Isotopenversuchen. Aus zellfreien Extracten von *L. plantarum* konnte das spaltende Enzym, Desoxyribose-Aldolase, 25fach angereichert werden. Vermutlich verläuft die Gesamtreaktion über folgende Stufen:



HILDEGARD PORTZEH, Bern: Die Erschlaffungsphase des Muskels und die Natur des Erschlaffungsfaktors.

Actomyosin-Fäden kontrahieren sich auf Adenosin-triphosphat (ATP)-Zusatz und bleiben kontrahiert, solange noch ATP vorhanden ist. Offensichtlich gibt dieses System also nicht die wahren Verhältnisse im Muskel wieder, der zu erschlaffen vermag, auch wenn ATP anwesend ist. Actomyosin-Fäden erschlaffen aber in Gegenwart von ATP sofort, wenn die ATP-Spaltung verhindert wird. In frischen wäßrigen Muskelextrakten wurde nun ein Faktor gefunden, der in Abwesenheit freier Ca-Ionen die ATP-Spaltung hemmt, solange die ATP-Konzentration physiologisch ist. Setzt man Actomyosin-Fäden ein System zur ATP-Regeneration und ein den Erschlaffungsfaktor enthaltendes Präparat zu, so erfolgt keine Kontraktion. Die Chemie des Faktors ist noch unbekannt.

[VB 996]

IUPAC-Symposium über makromolekulare Chemie

9. bis 15. September 1957 in Prag

Aus den Vorträgen:

M. S. AKUTIN, Moskau: Darstellung von Block- und Zweig-Copolymeren durch Einwirkung von Ultraschall auf Lösungen von Polymeren in Monomeren.

Ein spezieller Ultraschall-Generator hoher Leistung (6–8 W/cm² bei 8·10⁵ Schwingungen/sec) mit Bariumtitannat wurde benutzt. Es wurden Zweig- und Block-Copolymeren unter Luftabschluß hergestellt, wobei das Reaktionsmedium als schallübertragende Flüssigkeit diente.

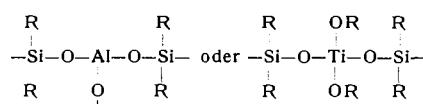
Lösungen von Polymeren in Monomeren wie Methylmethacrylat wurden beschallt. Nach einigen Minuten sank die Viscosität der Lösungen auf $1/2$ – $1/3$ des Anfangswertes durch Abbau der Polymeren. Die erzeugten Makromolekül-Radikale leiten die Polymerisation des Methylmethacrylates unter Bildung von Copolymeren ein. Gleichzeitig führt die Beschallung aber auch zur Zersetzung der neu gebildeten Stoffe. Daher wurde jeweils nach mehreren Stunden die Ultraschall-Behandlung abgebrochen und thermisch weiterpolymerisiert. Die erhaltenen Produkte konnten durch Fraktionierung gereinigt werden. Ihre Löslichkeiten unterscheiden sich erheblich von denen der reinen Polymeren. Z. B. ist das Copolymer aus Polytrifluoräthylen und Methylmethacrylat unlöslich in Benzol, aber löslich in Essigsäure, während Polytrifluoräthylen in beiden Solventien löslich ist. Weitere interessante Ergebnisse wurden an Systemen aus Methylmethacrylat und Polydimethylsiloxan, Polytrifluoräthylen und Tetrafluoräthylen-Vinylidenfluorid erhalten.

K. A. ANDRIANOV und A. A. ZHDANOV, Moskau: Synthese neuer Polymerer mit anorganischen Kettenmolekülen.

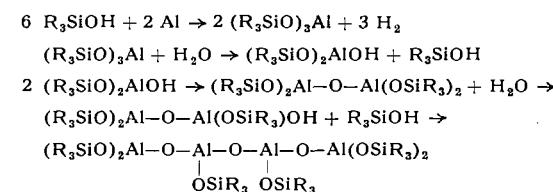
Polyorgano-metallocsiloxane sind neu dargestellte Verbindungen, die nicht nur Kohlenstoff und Silicium in den Ketten der Polymeren enthalten. Durch geeignete Reaktionen lassen sich auch

Elemente wie Aluminium, Titan, Phosphor und viele andere aus der zweiten, dritten, vierten und fünften Gruppe des Periodensystems einbauen. Dabei kann man die für die anorganischen Kettenmolekülen der betreffenden Elemente charakteristischen Verknüpfungen erhalten, sie aber mit organischen Gruppen so umgeben, daß sie sich von den reinen anorganischen Analoga in ihren Eigenschaften erheblich unterscheiden. Von bestimmten Grenzen an werden sie in organischen Solventien löslich, bilden Filme, wie sie für organische Polymere typisch sind und zeigen plastische Eigenschaften. Die organischen Reste um die anorganischen Ketten erhöhen die Flexibilität der Polymeren.

Typische Kettenformen sind z. B.:



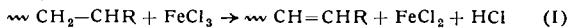
Aluminosiloxane lassen sich beispielsweise nach folgenden schematischen Gleichungen aufbauen:



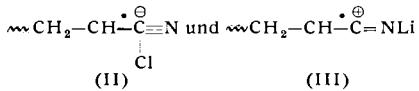
Auch Verbindungen mit z. B. Si, Al, P in einer Moleköl wurden dargestellt.

C. H. BAMFORD, A. D. JENKINS und R. JOHNSTON, Maidenhead (England): *Kinetische Effekte von Salzen auf Vinyl-Polymerisationen in nichtwässrigen Systemen.*

Vinyl-Polymerisationen werden in N,N'-Dimethylformamid (als Modell für ein nichtwässriges Solvens) durch Zusatz anorganischer Salze beeinflußt. Mehrwertige Kationen, die zu Redox-Übergängen fähig sind, können Reaktionsketten durch Elektronen-Übergang abbrechen, z. B.:



Ionen vermögen in dieser Art als ideale Verzögerer von Polymerisationsreaktionen aufzutreten und liefern damit eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung der Kettenstart-Geschwindigkeit in dem betreffenden System. Die Polymerisation von Acrylnitril, Methylacrylnitril, Methylacrylat und Methylmethacrylat wird proportional zur Konzentration des zugesetzten FeCl_3 verzögert. Auf Styrol und Vinylacetat wirkt das FeCl_3 wegen der wesentlich schnelleren Reaktion mit den Radikalen dieser beiden Stoffe als Inhibitor. Ein für die Gl. (I) diskutiertes Reaktionsschema gibt in Übereinstimmung mit der Erfahrung die Bildungs-Geschwindigkeit von FeCl_2 proportional zur Katalysator-Konzentration (Azo-bis-isobutyronitril) doch unabhängig von $[\text{FeCl}_3]$. Li-Ionen (in LiCl) erhöhen in Dimethylformamid bei Acrylnitril sowohl die Polymerisations-Geschwindigkeit als auch den Polymerisationsgrad. Beschleunigt wird die Kettenverlängerungs-Reaktion. Vermutlich spielen dabei Komplexe wie



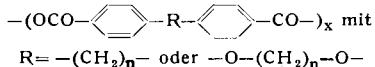
eine Rolle (allerdings dürften nur wenige Radikale in dieser Form vorliegen). Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß das System eine erhöhte Reaktionsbereitschaft sowohl gegenüber elektrophilen Reagentien wie CBr_4 (wie nach (II) zu erwarten) als auch nucleophilen wie $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (vgl. (III)) aufweist. Cl^- wirkt nicht spezifisch. Die Wirksamkeit der Anionen ist u. a. von der Basenstärke abhängig, so: $\text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{ClO}_2^-$.

L. C. CASE, Lafayette (USA): *Molekular-Verteilungen in Polykondensaten zwischen ungleichen Reaktionspartnern.*

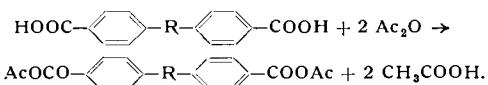
Bisher wurden in der Literatur¹⁾ nur wenige spezielle Fälle von molekularen Verteilungen in Polymeren diskutiert, wie Reaktionen von AB mit sich selbst, AA mit BB bei gleichen und ungleichen Ausgangsmengen usw. Es wird nun eine Methode angegeben, durch die in linearen Polykondensaten die Zahlenmittel-Molgewichte direkt ermittelt und die Normierungs-Faktoren für Zahlen- und Gewichts-Verteilungsfunktionen bestimmt werden können. Der allgemeine Ausdruck für den Zahlen-Anteil einer Molekulsorte ergibt sich als das Produkt mehrerer Wahrscheinlichkeiten. Die Gewichts-Anteil-Verteilung und das Gewichtsmittel-Molgewicht lassen sich aus der Zahlen-Anteil-Verteilung direkt ableiten. Eine Anzahl von Verteilungen mit praktischer Bedeutung in Polykondensaten aus Dicarbonsäuren und Glykolen oder Diaminen, Säureanhydrienen und Glykolen und unsymmetrischen Reaktionspartnern sowie Mischungen dieser Komponenten wurden berechnet und teilweise mit experimentellen Befunden verglichen. Es ergeben sich u. a. folgende Resultate: Die molekulare Verteilung in AB-Selbstkondensaten ist nur dann der Verteilung in AA-BB-Kondensaten gleich, wenn alle Monomeren-Molgewichte gleich sind und alle Gruppen die gleiche Reaktionswahrscheinlichkeit aufweisen. Für das Ausgangs-Verhältnis AA/BB = 1 ist die Verteilung umso breiter, je stärker die Abweichungen der beiden Reaktionswahrscheinlichkeiten werden. Die Verteilungen für Anhydride und unsymmetrische Reaktionspartner sind enger als für symmetrische und voneinander verschiedenen. Für alle Verteilungen geht mit steigendem Molgewicht $\bar{M}_w/\bar{M}_n \rightarrow 2$.

A. CONIX, Mortsel (Belgien): *Aromatische Polyanhydride, eine neue Klasse von hochschmelzenden, faserbildenden Polymeren.*

Im Gegensatz zu aliphatischen Polyanhydriden wie Sebacinsäureanhydrid zeigen eine Reihe aromatischer Analoga hohe Schmelzpunkte und große Hydrolysenbeständigkeit. Polymeren der Form



lassen sich allgemein über gemischte Anhydride herstellen:



¹⁾ Vgl. P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 58, 1877 [1956].

Diese Anhydride sind nicht sehr stabil und polymerisieren leicht, am besten beim Erhitzen im Vakuum, unter Abspaltung von Ac_2O . Die Polykondensation dieser Verbindungen verläuft leichter als die der Polyester (1 h, ohne Katalysator). Beim Abkühlen erhält man amorph erstarrende Gläser, die durch Tempern bei 100 °C (und höher) kristallin werden. Die Einfriertemperatur (*glass transition temperature*) der Polymeren liegt in den meisten Fällen zwischen 50 und 100 °C.

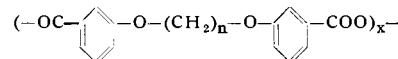
Die aromatischen Polyanhydride sind außerordentlich hydrolysenbeständig. Kristallines Material ist etwa doppelt so stabil wie amorphes. Ähnlich den Polyestern sind die aromatischen Polyanhydride sehr hydrophob (bei 24 h in Wasser 0,5% Feuchtigkeitsaufnahme). Bei 110 °C getempertes Poly-di(p-carboxyphenoxy)-1,3-propan (I) erreicht bei 17,2% Dehnung eine Reißfestigkeit von 40 kg/mm². Bei Polymeren des Typs



haben die Glieder mit ungeradem n die höheren Schmelzpunkte, während bei dem Typ



für gerade n die höheren Werte erreicht werden. Dies wird auf die unterschiedliche Kristallstruktur beider Reihen zurückgeführt. Auch meta-substituierte Verbindungen



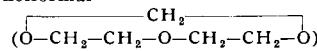
lassen sich kristallin erhalten, mit n ungerade besser als n gerade. Ersatz der Äther-O durch S in (I) bleibt ohne Einfluß auf Fp und Einfriertemperatur. Eine verzweigte aliphatische Kette am zentralen $-\text{CH}_2-$ ergibt eine Schmelzpunktsenkung. Aus dem Vergleich mit den von Schnell²⁾ gewonnenen analogen Polycarbonaten (mit höherer Einfriertemperatur) wird gefolgert, daß die Beweglichkeit der Polymerkette größer und Rotationen um gewisse Bindungen in den Polyanhydriden viel leichter möglich sind.

K. EDELMANN, Berlin: *Über die Ultraschall-Polymerisation von Acrylnitril.*

Reines Acrylnitril polymerisiert in wässriger Lösung nicht, kann jedoch durch Ultraschall-Einwirkung dazu gebracht werden. Die Beschallung muß dabei so stark sein, daß Cavitation eintritt. Da bei Gegenwart von gelöstem Sauerstoff dann aber ein Oxydationseffekt durch aktivierte O_2 auftritt, der die Polymerisation verlangsamt, muß die Flüssigkeit entgast werden. Dann wird die Polymerisation beschleunigt. Dafür wird die Dissoziation des Wassers in H^+ und OH^- verantwortlich gemacht. Die Radikale sollen intermedial H_2O_2 bilden und können auch bei Anwesenheit anderer gelöster Substanzen die Polymerisation fördern.

H. FROMMELT, Leipzig: *Zur Kenntnis von Polyurethanen aus cyclischen Acetalen und Diisocyanaten.*

Diäthylen-glykolformal



entsteht durch Kondensation aus Diäthylenglykol und Paraformaldehyd mit Wofatit X als Katalysator. Dieser Stoff läßt sich mit Säuren in Ionenkettenpolymerisation zu linearen Ketten öffnen. Die Zwischenstufen der Reaktion können mit Toluylendiisocyanat umgesetzt werden und liefern lineare Polyaddukte. Mit 0,25–0,5 Mol HClO_4 /Mol Formal erhält man niedermolekulare (di- bis tetramere) kristalline Stoffe. Hochmolekulare Verbindungen wurden durch Vorpolymerisation des genannten Formals und anschließende Reaktion der linearen Kettenmoleküle mit Diisocyanaten gewonnen. Eingehauenes Triäthanolamin oder Trimethylolpropan vermögen die einzelnen Ketten zu vernetzen. Es lassen sich glasklare unlösliche Filme von guten mechanischen und dielektrischen Eigenschaften erhalten. Bei Verwendung eines Überschusses von Diäthylen-glykolformal wird das Material weich und gesmeidig. Vernetzungsprodukte mit Triisocyanaten weisen Durchschlagsspannungen bis zu 70 kV/mm auf. Auch die mechanischen Eigenschaften solcher Stoffe sind sehr gut. Verdünnte und konz. Laugen greifen auch die linearen Polymeren aus Toluylendiisocyanat nicht an, während konzentrierte Schwefelsäure oder Salpetersäure durch Oxydation zerstörend wirken. Hitzeeinwirkung bis zu 170–180 °C für eine Stunde führt nur zu leichter Gelbfärbung ohne Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Die Wasseraufnahme der Filme schwankt je nach Isocyanat-Gehalt zwischen 1,5% und 17%. Neben dem genannten wurden auch Glykolformal, 1,3-Butylenglykolformal und 1,4-Butylenglykolformal mit analogen Ergebnissen in die Untersuchungen einbezogen.

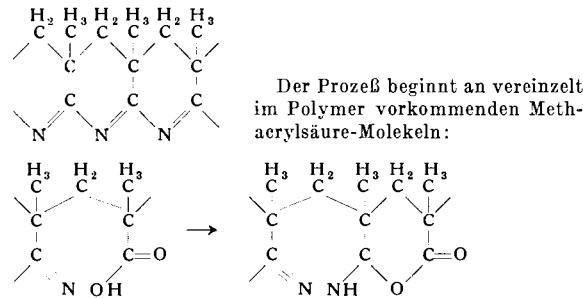
²⁾ H. Schnell, diese Ztschr. 68, 633 [1956].

Das rationellste Verfahren zur Benzylierung besteht darin, die Reaktion in Gegenwart einer optimalen Konzentration an Alkali auszuführen. In allen Experimenten wurden benutzt: 1. die gleiche Cellulose, 2. ein konstantes Verhältnis von Benzylchlorid zu Cellulose, 3. verschiedene Konzentrationen von Natriumhydroxyd. Derart wurden die Ergebnisse verschiedener Versuchsserien direkt vergleichbar. Es zeigte sich, daß das molare Verhältnis von Cellulose, NaOH und Wasser in der Alkalicellulose für die Benzylierung von besonderer Bedeutung ist. Das Studium der Bildung von Alkalicellulose, die unter verschiedenen Preßdrücken gehalten wurde, ergab, daß man Alkalicellulosen vorbestimmter Zusammensetzung herstellen und so Qualität und Menge des späteren Benzylierungs-Produktes beeinflussen kann. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung der Alkalicellulose und dem Preßgrad bei einer gegebenen NaOH-Konzentration.

Eine mikroskopische Studie der Benzylierungs-Reaktion zeigte neue Möglichkeiten, den Prozeß zu vervollkommen. Es gilt die große Differenz zwischen Diffusions-Geschwindigkeit und Reaktions-Geschwindigkeit selbst zu eliminieren.

N. GRASSIE und I. C. Mc NEILL, Glasgow: Thermische Abbau-Reaktionen von Polymethacrylnitril.

Das Polymere weist eine IR-Bande bei 2012 cm^{-1} auf, die Ketene-
 $\sim\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{C}=\text{N}$
Imin-Strukturen zugeordnet wird. In festem
 $\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
Polymeren verschwindet diese Absorptionsstelle beim Erhitzen auf 120°C unter schwacher aber eindeutiger Abnahme des Mol-Gewichtes (z. B. von 14000 auf 12000). In Lösung nimmt sie bereits bei 60°C in einigen Stunden ab. Kinetisch läßt sich der Zerfall der Keten-Imin-Gruppen als eine Reaktion zweiter Ordnung charakterisieren. Er verläuft vermutlich über eine Dimerisation ähnlich der der Ketene und nachfolgenden Zerfall. Die Ketene-Imine bilden sich wahrscheinlich über Radikale der Form
 $\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{C}=\text{N}$. Oberhalb 120°C verfärbt sich Polymethacrylnitril über Gelb nach Rot. Bei Verwendung reinsten Monomers und Peroxyd-Katalysatoren kann diese Änderung weitgehend zurückgedrängt werden, durch Methacrylsäure-Zusätze wird sie begünstigt. Während der Reaktion entstehen keine gasförmigen Produkte und das Mol-Gewicht bleibt konstant. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande bei 2210 cm^{-1} nimmt jedoch kontinuierlich ab, und es entwickelt sich eine breite Absorption bei $1693-1490\text{ cm}^{-1}$. Wie bei alkalisch abgebautem Polyacrylnitril entstehen konjugierte $\text{C}=\text{N}$ -Sequenzen:



Das Imino-H wandert dann unter Bildung weiterer Ringe. Die Ausbeute an Monomerem beim Erhitzen von Polymethacrylnitril auf 220°C beträgt nie über 50 % und vermindert sich weiter bei Vorwärmung auf „Verfärbungstemperatur“ (z. B. 150°C) für längere Zeit. Sehr reines Polymer liefert bei raschem Abbau bei 300°C fast 100 % Monomer-Ausbeute. Abbau bei 250°C führt zu 40 % eines unlöslichen Rückstandes (neben Verfärbung). Die Anfangs-Zerfalls-Geschwindigkeit ist am größten bei kleinem Mol-Gewicht. Die Depolymerisation des Polymethacrylnitrils verläuft sehr wahrscheinlich radikalisch und die Radikalbildung beginnt an den Kettenenden.

R. HART, Mortsel (Belgien): Eine neue Methode zur Synthese des Polyvinylamins.

Polyvinylamin läßt sich in großer Reinheit und mit guter Ausbeute aus der leicht verfügbaren Acrylsäure herstellen. Die wesentlichsten Schritte der Methode sind die Polymerisation des N-Vinyl-alkylcarbamats und die folgende Hydrolyse. Ausgehend von Acrylsäure wird in üblicher Weise das Säurechlorid hergestellt, das über das Azid, das nicht isoliert zu werden braucht, in das Isocyanat und weiter in das N-Vinylcarbamat überführt wird. Das Polymere dieses Stoffes wird in wäßrigem Medium (sauer oder alkalisch) oder in Eisessig hydrolysiert. Katalytische Hydrierungen

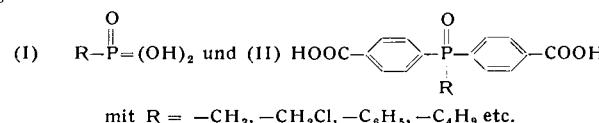
von N-Vinyl-carbobenzoxy carbamat (bis 200°C) wie auch des entspr. Äthylicarbamats führte zu keinem Erfolg. N-Vinyl-alkylcarbamate lassen sich auch mit anderen Vinyl-Verbindungen copolymerisieren und sind in den erhaltenen Produkten ebenfalls verseifbar. Die Salze des Polyvinylamins sind durch ihr viscosimetrisches Verhalten als Polyelektrolyte gekennzeichnet.

A. A. KOROTKOV, Leningrad: Die Art der aktiven Zentren in alkali-katalysierten Polymerisationen.

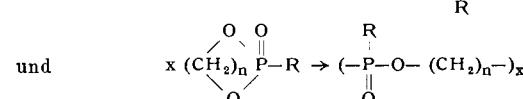
Entgegen den bisherigen Hypothesen über die Natur der aktiven Zentren bei Vinylpolymerisationen mit Alkali/Alkalimetall – schrittweise Polymerisation an der C-Metallbindung und ionische Polymerisation über Carbanionen – wird ein neuer Mechanismus über Ion-Dipol-Komplexe vorgeschlagen. Diese sollen kleine, relativ stabile Strukturen darstellen, die möglicherweise mit Monomeren solvatisiert sind. In den beschriebenen „Micellen“ spielt sich dann das Kettenwachstum ab. Bei Polymerisation von Butadien mit Li, Na, K ist auch in homogener Phase (Verwendung der Äthylate) die Mikrostruktur des Polymeren von dem benutzten Metall abhängig, das demnach in den aktiven Zentren vorhanden sein muß. Der Anteil der 1,2-Verknüpfungen in Butadien-Polymeren steigt mit zunehmender Polarität der C-Metallbindung. Desgleichen beeinflußt die Art des Alkalimetalls die Zusammensetzung von Copolymeren wie z. B. solcher aus Butadien-Styrol. Komplexbildende Solventien wie Äther u. a. üben einen starken Einfluß auf Geschwindigkeit und Richtung der Butadien-Polymerisation aus. In Dioxan vermag man mit Butyl-Li ausschließlich 1,2-Verknüpfungen herbeizuführen, deren Anteil in Butan nur 13 % beträgt. Im ersten Fall ist die Konstante für das Kettenwachstum rd. 300 mal größer als im zweiten. Aus einem größeren Versuchsmaterial wird geschlossen, daß die Vinylpolymerisation ein spezieller Fall von „Kettenkatalyse“ ist, deren Grundstufen der Einleitung, des Wachstums und der Beendigung der Ketten von gleicher Art sind. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren gehören zu den sauren Kontaktarten, wie u. a. die Copolymerisation von Styrol mit α -Methylstyrol zeigt. Ihre starken katalytischen Eigenschaften bei α -Olefinen werden mit verstärkter Adsorption dieser Stoffe auf der Katalysator-Oberfläche erklärt, während für die schwachen katalytischen Eigenschaften bei den Iso-Olefinen eine verminderte Adsorption vermutet wird. In heterogenen Systemen kann die Oberflächen-Aktivierung der Moleküle den Orientierungs-Effekt der aktiven Zentren beeinflussen.

V. V. KORSHAK, Moskau: Einige spezielle Eigenschaften von organischen Polymeren, die Phosphor enthalten.

Eine neue Klasse von Verbindungen sind organische phosphorhaltende Hochpolymere. Eine Reihe von Stoffen der folgenden zwei Grundtypen in der Dicarbonsäure-Komponente wurden dargestellt und untersucht:



Als alkoholische Gegenkomponenten dienten Glykole und Diphenole bei den Polyester und aliphatische Diamine bei den erhaltenen Polyamiden. Die Polymeren können auch aus β -Chloräthyl-estern von substituierten phosphorigen Säuren oder ihren cyclischen Estern hergestellt werden:



Polyester von Säuren des Typs (I) mit z. B. $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$ und aliphatischen Glykolen ($\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n = 2-20$) haben tiefe Erweichungspunkte (-55 bis $+58^\circ\text{C}$) und sind vaseline-artig, während mit Diphenolen höhere Schmelzpunkte und harte, elastische oder spröde Stoffe erhalten werden. Noch höher liegen die Erweichungspunkte von Polyestern aus Säuren des Typs (II), $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$, und aliphatischen Glykolen ($\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n = 2-20$), nämlich bei $60-190^\circ\text{C}$. Das gleiche trifft für Polyamide zu (Säuren Typ (II), $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$, und $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n = 2-10$).

Ein Vergleich der Erweichungspunkte mit Verbindungen gleicher Art, doch ohne Phosphor in der Kette zeigt ($\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{--}}}$ ersetzt durch $\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{--}}}$), daß der Einbau des P-Atoms die Erweichungs-Tem-

peratur in den meisten Fällen stark herabdrückt. Dies wird durch Erhöhung der Kettenflexibilität durch den Phosphor erklärt. Allgemein sind die P-haltigen Verbindungen elastischer als die analogen Stoffe ohne Phosphor und nicht entflammbar.

MARIANNE MARX, Mainz: *Mol-Gewichtsverteilungen von nativen Faser- und Holz-Cellulosen.*

Isolierung, Mol-Gewichtsbestimmung und Fraktionierung von nativen Cellulosen sind wegen hydrolytischer und oxydativer Einflüsse während dieser Prozesse sehr schwierig. Verteilungskurven aus der Literatur weisen häufig einen Abbau von 30–40 % auf, d. h. daß die wahren Verhältnisse nur sehr ungenau wiedergegeben werden. Durch weitere Verbesserung einer 1954 erstmals ausgeführten Methode können Verteilungskurven nunmehr praktisch ohne Abbau erhalten werden. Es wird rasch in der Kälte in Quarzgefäß gearbeitet und die jeweils abgetrennte Fraktion sofort nach Auflösen gemessen. Nur Moleküle mit reinen β -Glucosid-Bindungen werden betrachtet. Die Polymerisationsgrade wurden viscosimetrisch bestimmt und über eine Eichkurve berechnet, die durch Ultrazentrifugenmessungen von Cellulosenitrataten in Aceton aufgestellt worden war. Messungen von Cellulose-Proben in Cuoxam und Kupferäthylendiamin gaben in allen Bereichen zwischen den Viscositätszahlen der Nitrate und denen der unveresterten Cellulose in den genannten Solventien ein konstantes Verhältnis. Die Verteilungskurven sowohl für native Baumwolle ($P_w = 6400$) als auch für Flachs ($P_w = 8300$) zeigen zwei Maxima, von denen das höhere scharf und ausgeprägt ist. Polymerisationsgrade unter 1500 werden nicht angetroffen. Rechnerische und experimentelle Kontrollen bestätigen die erhaltenen Kurven. Abbaufrei extrahierte Fichtenholzcellulose, die alkalisch behandelt, nitriert und fraktioniert wurde, zeigt Kettenlängen bis zu 8000 Grundbausteinen. Das diffuse Maximum der Verteilungskurve zwischen 5000 und 8000 enthält etwa 70 % der Gesamtmasse. Es bestehen demnach bezüglich Kettenlänge und Mol-Gewichtsverteilung keine wesentlichen Unterschiede zwischen Faser- und Holzcellulosen.

H. W. MELVILLE, F. W. PEAKER und R. L. VALE, Birmingham: *Die Synthese von verzweigten Polyvinylacetaten.*

Zweigcopolymeren (*graft copolymers*) von Polyvinylacetat mit Seitenketten definierter Länge wurden dargestellt und untersucht. Das als „Rückgrat“ benutzte lineare Polymere wurde aus Monomerem durch Polymerisation bei -20°C mit Bis-azo-isobutyronitril und UV-Licht als Initiator gewonnen. Nach vollkommener Hydrolyse zu Polyvinylalkohol wurde es mit ^{14}C -markiertem Na-Aacetat wieder acetyliert. Ein Material mit etwa 10 % unveresterten OH-Gruppen, das man fraktionierte, diente schließlich als Ausgangsmaterial für die Verzweigungen. Für die „Zweige“ wurde niedermolekulares Polyvinylacetat (Mol.-Gew. etwa 20000) mit einer freien COOH-Endgruppe pro Molekül bei 80°C dargestellt und ebenfalls fraktioniert. Die Verknüpfung geschah auf zwei Wegen: Überführung der COOH-Endgruppen der Zweig-Moleküle in COCl- (mit SOCl_2) und Vereinigung mit dem Rückgrat im Beisein von Pyridin, oder direkte Umsetzung der Zweige mit dem Rückgrat (OH-Gruppen methyliert) mittels Trifluoressigsäure-anhydrid. Auf diese Weise gelangte man zu Zweigpolymeren mit bekannter Länge der Seitenketten, deren Anteil u. a. aus dem Aktivitätsabfall der Zweigpolymeren gegenüber dem Rückgrat-Molekül bestimmt werden konnte. Die viscosimetrischen Huggins-Konstanten der verzweigten Polymeren liegen außerordentlich hoch.

G. SMETS und K. HAYASHI, Loewen: *Die Kinetik der Polymerisation von Vinylencarbonat.*

Weißes kompaktes Pulver von Polyvinylencarbonat wurde mit 0,5 % Azo-bis-isobutyronitril als Initiator oder zusätzlich im UV-Licht – mit besserem Umsatz (36 % nach $3\frac{1}{2}$ h bei 20°C) – erhalten. Versuche mit verschiedenen Initiator-Konzentrationen ergaben eine scheinbare Reaktionsordnung von 0,5 in bezug auf den Initiator in Aceton und bis 0,77 in Äthylbenzoat, unabhängig von der Monomeren-Konzentration. Eine thermische Polymerisation trat nicht ein. Die Polymerisation von Vinylacetat zeigt in Benzol ebenfalls eine Reaktions-Ordnung von 0,5, bezogen auf denselben Initiator. In Äthylbenzoat ist der Wert 0,6, was auf eine Abweichung vom normalen Typ des Kettenabbruchs zurückzuführen ist. Die scheinbare Reaktionsordnung in bezug auf das monomere Vinylencarbonat wurde in verschiedenen Solventien studiert. In Äthylene-carbonat erhält man den Wert 1 für alle Konzentrationen. Das läßt auf eine höchstens sehr geringe Kettenübertragung auf das Solvens schließen. In Aceton und Benzol beobachtet man bei größeren Konzentrationen eine starke Veränderung der Polymerisations-Geschwindigkeit durch Zusatz kleiner Mengen dieser Solventien, und die Ordnung hängt von der

Art des Solvens als Funktion der Übertragungskonstanten auf das betreffende Lösungsmittel ab. Nur in sehr verdünnten Lösungen ist die Ordnung gleich 1, bezogen auf die Monomeren-Konzentration. Die Aktivierungs-Energie der Polymerisation in Aceton mit dem erwähnten Initiator (0,094 Mol/l) beträgt $E_a = 22,2 \text{ kcal/Mol}$. Der Wert der Konstanten A in der Arrhenius-Gleichung ($k = A \cdot e^{-E_a/RT}$) ist $A = 3,0 \cdot 10^{-9}$.

E. WALDSCHMIDT-LEITZ, München: *Über die Struktur des Seidenfibroins.*

Protofibroin, die kristalline Hauptkomponente des Seidenfibroins (aus Rohseide durch Papain-Einwirkung gewonnen), läßt sich aus Seidenfibroin durch Abbau mit Chymotrypsin darstellen. Es enthält als Bausteine nur die Aminosäuren Glykokoll, Alanin, Serin und Tyrosin. Nach der quantitativen Analyse liegen diese in einem Verhältnis von 1 Tyr : 7 Ser : 14 Ala : 21 Gly vor. Die Peptidkette des Protofibroins trägt Glykokoll als amino-endständige und Tyrosin als carboxyl-endständige Aminosäure. Die Kette besteht aus insgesamt 43 Aminosäure-Resten, unter denen Tyrosin nur einmal vorkommt. Die Reihenfolge der Bausteine konnte durch Partialhydrolyse mit HCl, chromatographische Trennung und Identifizierung der Spaltprodukte weitgehend aufgeklärt werden. Sie läßt sich durch die Formulierung (Gly-alas-gly-alas-gly), tyr schematisch wiedergeben. [VB 1000]

Therapie-Kongreß und Heilmittelausstellung Karlsruhe

Vom 1. bis 7. September 1957

Von den Vorträgen zur Therapiewoche vom 1. bis 7. September 1957 interessieren den Chemiker vor allem drei.

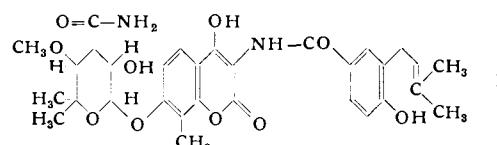
Prof. A. Aslan, Institut für Geriatrie in Bukarest, berichtete ausführlicher über die Anwendung von Novocain® (p-Aminobenzoësäure- β -diäthylaminoäthylester-hydrochlorid) in intramuskulären Injektionen zur Vorbeugung und Therapie von Alterskrankheiten. Es wurden mehr als 5200 Personen behandelt. Der Effekt scheint von der Gesamt molekül auszugehen und erstreckt sich auf Stoffwechsel, Gefäßsystem und Nervengewebe. Man sprach geradezu von einem neuen vitamin-ähnlichen Wirkstoff H_2 .

Das für den intermedialen Stoffwechsel außerordentlich wichtige Coenzym A empfahlen Perrault und Kirsch (Paris) bei Gefäßkrankheiten. Aus Tierexperimenten kann man schließen, daß der bei Arteriosklerose gestörte Lipoid-Stoffwechsel durch Coenzym A wieder reguliert wird. Dieses Ergebnis ermutigt, auch die menschliche Arteriosklerose auf diese Weise anzugehen.

Ishidae (Tokio) berichtete über einige moderne japanische Heilmittel, die bei uns noch weitgehend unbekannt sind. Eine Weiterentwicklung des Camphers ist der „Trans- π -Oxocampher“, in Japan „Vitacampher“ genannt. Es handelt sich um ein wirksames Oxydationsprodukt. „Alinamin“ heißt ein Thiamin-Abkömmling, der durch Behandlung mit Knoblauchextrakt widerstandsfähig gegen Aneurinase gemacht wurde und sich im Tierexperiment dem einfachen Vitamin B_1 überlegen zeigte. Großes Interesse fand ein neues, peroral anwendbares Chemotherapeuticum gegen Zuckerkrankheit: Mesoxalsäure, $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{COOH}$, ist als Ca-Salz eine offenbar hochwirksame, antidiabetische Substanz, die unter dem Namen „Mesoxan“ in Japan bereits industriell hergestellt wird. Tierversuche ergaben eine sehr geringe Toxizität. Der Wirkungsmechanismus scheint von dem der antidiabetisch aktiven Sulfonamid-Abkömmlingen verschieden zu sein. Auf einem noch unbekannten Weg wird die Produktion von Insulin in der Bauchspeicheldrüse vermehrt. Bei 112 Zuckerkranken mittleren Alters erwies sich das Präparat in 81 Fällen als wirksam. Eine Tagesdosis von 0,005 g/kg Körpergewicht ist in leichteren Fällen ausreichend, aber auch noch 3 g Mesoxalat werden bei schwerem Diabetes ohne Nebenwirkungen vertragen.

Die Heilmittelausstellung zeigte eine verwirrende Fülle von Präparaten, überwiegend Kombinationen bewährter Substanzen.

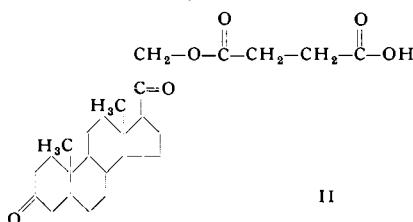
Die Farbwerke Hoechst bringen jetzt unter dem Namen Inamycin® das gut verträgliche, perorale Antibioticum Novobiocin (I) aus *Streptomyces niveus* auf den Markt, dessen Wir-



kungsspektrum vorwiegend grampositive Erreger umfaßt. Das zu therapeutischen Zwecken verwendete Na-Salz liegt als kristallines, weißes, in Wasser lösliches Pulver vor. Inamycin entfaltet gegen bereits resistenten Bakterienstämmen gute Wirksamkeit.

Ein weiteres Präparat der Farbwerke Hoechst heißt Myofer® und ist ein auch in Anwesenheit von Proteinen sehr stabiler, lokal und allgemein gut verträglicher Eisen(III)-Dextran-Komplex zur Behandlung von Anaemien.

Mit Viadril® (II), 21-Hydroxy-pregnan-3,20-dionbernsteinsäurehalbester (chemische Kurzbezeichnung Hydroxydion), führte C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim (Chas. Pfizer, USA) ein von Barbitursäure freies Anaestheticum ein, das vor allem zur Einleitung von



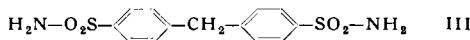
Narkosen dienen soll. II stellt eine weiße, kristalline, wasserlösliche Substanz dar. Es ist interessant, daß trotz der chemischen Ähnlichkeit zu den körpereigenen Steroiden bei den in Frage kommenden Dosierungen keine Hormonwirkungen auftreten sollen.

Zur Beeinflussung von akuten und chronischen Psychosen empfehlen C. F. Boehringer u. Söhne, Mannheim Phasen®, das neben dem Rauwolfia-Alkaloid Reserpin noch „Orphenadrine“, β -Dimethylamino-äthyl-3-methyl-benzhydryläther-hydrochlorid, enthält. Eine unerwünschte Kumulation ist nicht zu befürchten.

Gegen akuten, allergischen und sog. nervösen Schnupfen hat Chas. Pfizer ein Imidazol-Derivat entwickelt: Tyzine® ist 2-(1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl)-imidazolin-hydrochlorid. Es wirkt durch starke Gefäßverengung im Sinne einer Abschwellung der Schleimhäute des Nasen-Rachenraumes. Das Präparat wurde bei Patienten im Alter zwischen 1 und 89 Jahren angewandt.

Mit einem neuen peroral wirksamen Antibioticum erweitert Chas. Pfizer die therapeutischen Möglichkeiten. Olandomycin® aus *Streptomyces antibioticus* ist eine basische Substanz $C_{35}H_{63}NO_{12}$, die einen makrocyclischen Lacton-Ring enthält¹). Die chemische Konstitution konnte bisher noch nicht genau geklärt werden.

Die Bayer-Werke Leverkusen boten zwei neue Präparate an. Bei der systematischen Untersuchung von Sulfonamid-Derivaten fand man ein Diureticum, dessen Wirkung auf einer Hemmung der Carboanhydrase beruht. Dieses Enzym katalysiert die Reaktion $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$. Nirexon® (III), Diphenylmethan-4,4'-disulfonamid, ist eine weiße, kristalline, im alkalischen Bereich gut



lösliche Substanz vom F_p 183–186 °C. Neben der Quecksilberfreiheit und der peroralen Anwendung wird auf die gute Verträglichkeit hingewiesen.

In die Reihe der Tranquillizer gehört Verophen®, chemisch N-(3'-Dimethylaminopropyl)-phenoxyazin-phosphat, F_p 155 bis 158 °C. Es wird zur Beseitigung von Spannungs- und Erregungszuständen empfohlen. C. F. Asche & Co. stellte chemisch dieselbe Substanz (statt des Phosphates das Hydrochlorid) unter dem Namen Protactyl® als das Mittel der Wahl vor. Soprintin® der Knoll A.G. enthält N-3'-Dimethylaminopropyl-3-aceto-phenoxyazin und soll gegen innere Unruhe und Angstzustände helfen.

Von der Dr. Karl Thomae GmbH. wurde Katovit® mit dem neuen Arzneistoff 1-Phenyl-2-pyrrolidino-pentan-hydrochlorid in den Handel gebracht. Die Wirkung besteht in der Wiederherstellung eines im physischen und psychischen Bereich abgesunkenen Leistungsniveaus (z. B. während der Rekonvaleszenz und bei Er-schöpfungszuständen).

Mit dem Präparat Hexanicit® führte das Bastian-Werk den Hexanicotinsäureester des m-Inosits in die Behandlung der heute häufigen Durchblutungsstörungen und Migräneanfälle ein. Besondere Vorteile der Substanz sollen Depoteffekt und unge-wöhnlich gute Verträglichkeit sein.

Im Selectomyein® (Spiramycin) wird der praktischen Medizin ein aus *Streptomyces ambofaciens* isoliertes Antibioticum zur Verfügung gestellt. Hersteller: Chemie Grünenthal GmbH. Es handelt sich um eine Mischung chemisch und biologisch eng verwandter organischer Basen mit der Bruttoformel ($C_{22-24}H_{34-44}O_{7-8}N$). Bei guter Verträglichkeit soll sie sich besonders vorteilhaft gegen die verschiedensten Infektionen des Nasen-Rachen-Bronchialraumes sowie gegen Scharlach und Keuchhusten verwenden lassen.

Zur Überwindung des Eisenmangels bei Anaemien empfiehlt die Hek-Pharmaceutic GmbH. Glyferro®, einen Eisen-Glycin-Komplex, in dem biologisch aktives Fe(II) vorliegt.

Driol® (Lentia GmbH.) soll die Galleproduktion auf das 3–5fache steigern; es ist p-Oxy-phenylsalicylamid (F_p 179 °C).

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 50 [1957].

Die Einführung des ersten vollsynthetischen Oxytocins (Hypophysen-Hinterlappenhormon) unter dem Namen Syntocinon® gab die Sandoz A.G. bekannt. Nach der ersten Totalsynthese dieses Octapeptids durch Du Vigneaud im Versuchslaboratorium (1953) erlaubt eine neue Synthese von Boisonnas (1955) jetzt die Herstellung in industriellem Ausmaß. Die Anwendung erstreckt sich auf Wehenstimulation und Einleitung der Geburt.

Ein quartäres Ammoniumsalz ist Claviton® von Lederle, und zwar 3-Diäthylamino-1-cyclohexyl-1-phenyl-1-propanol-äthyljodid. Durch Hemmung des Parasympathicus werden Magen- und Darmerkrankungen, besonders Geschwüre, günstig beeinflußt.

[VB 1001]

Deutsche Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung und -therapie

10. bis 13. Oktober 1957 in Würzburg

Die wissenschaftliche Leitung der Tagung lag in Händen von Frau Prof. Dr. I. Esdorn, Hamburg, die als Thema des ersten Tages die Rauwolfia-Droge in den Mittelpunkt der Verhandlungen gestellt hatte. Der zweite Tag brachte u. a. Vorträge über Untersuchungen an anderen sedativen und hypotensiven Drogen.

Nach einem Überblick über die Geschichte der Rauwolfia (G. Kerstein, Hameln) wies J. Lemli (Löwen) auf die Bedeutung botanischer und pharmakognostischer Forschung bei der Suche nach neuen Rauwolfia-Alkaloiden hin. A. Hofmann, Basel, ging auf die Chemie der Rauwolfia-Alkaloide unter Berücksichtigung der neuesten Forschung ein: Die aus verschiedenen Rauwolfia-Arten isolierten Alkaloide (bisher rund 40 bekannt) lassen sich nach ihren Strukturmerkmalen in folgende Gruppen einordnen.

I. Quartäre Anhydrodion-Basen, wie die drei stereoisomeren Alkaloide Serpentin, Alstonin und Serpentinin.

II. Tertiäre Indol-Basen.

a) Tetrahydro-serpentin-Typ. Es gehören dazu Ajmalicin, Tetrahydro-alstonin, Aricin, Raumitorin, Reserpinin, Iso-reserpinin, Tetraphyllin, Reserpilin und Isoreserpilin.

b) Yohimbin und Isomere.

c) Reserpin-Typ. Zu dieser Gruppe gehören die therapeutisch wertvollsten Rauwolfia-Alkaloide, wie das Reserpin, das Deserpidin, das Rescindin und ferner Raumedin, Pseudoreserpin, Raunesin, Isoraunesin, Reserpsäuremethylester und Seredin.

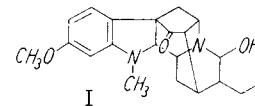
d) Sarpagin-Typ.

III. Tertiäre Indolin-Basen.

a) Anhydro-ajmalin-Typ. Es gehören dazu Tetraphyllin und Rauvomitin.

b) Ajmalin-Typ. Die Alkaloide dieser Gruppe, Ajmalin, Iso-ajmalin, Ajmalidin und Vomalidin, besitzen in ihrer Molekel eine Carbinolamin-Gruppierung.

Nicht vollständig ist die Struktur der folgenden Alkaloide aufgeklärt: Rauwolfin, Semperflorin, Rauwolfinin und Perakenin. Für das Vomalidin, das neueste aus *Rauwolfia vomitoria* isolierte Alkaloid, leitete der Vortr. die Struktur ab. Vomalidin ist ein Methoxy-ajmalidin (I).



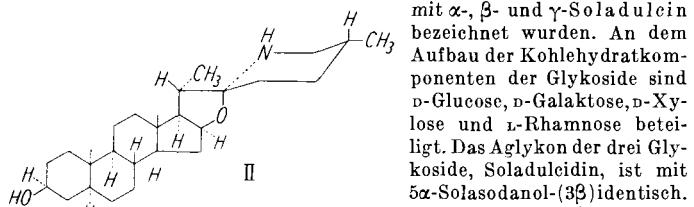
Ausführlich wurde die Pharmakologie der Rauwolfia-Alkaloide (G. Kroneberg, Mannheim; K. Soehring, Hamburg; D. Lorenz, Köln) und deren klinische Verwendung (E. Stein, Marburg) behandelt. G. Kroneberg wies darauf hin, daß das natürliche Kombinationsprinzip der Rauwolfia-Alkaloide in der Droge auch nach pharmakologischen Erkenntnissen zu Recht besteht. Soehring warnte vor einer Überschätzung des Zusammenspiels zwischen 5-Hydroxytryptamin (Serotonin) und den Rauwolfia-Alkaloiden, das zu Theorien über den Wirkungsmechanismus der Rauwolfia geführt hat, zumal neuerdings auch eine Beeinflussung des Adrenalin-Haushaltes gefunden wurde.

F. Gstirner (Bonn) berichtete über die Wertbestimmung der Baldrianwurzel und Hauschild (Leipzig) über die Problematik der pharmakologischen Baldrian-Wirkung. F. Gstirner führte aus, daß auch nach den neuesten Untersuchungen von Stoll und Mitarbeitern die Wirkstoffe des Baldrians unbekannt geblieben sind und daher eine Wertbestimmung der Droge nur pharmakologisch möglich sei. Der Test an Fischen ist abzulehnen, da die dabei beobachtete „sedative“ Wirkung keineswegs spezifisch ist und auf allgemeine toxische Einflüsse der ätherischen Öle zurückgeführt werden kann und auch mit Auszügen aus Kamillen, Thymian und Melisse zu erreichen ist. Bei pharmakologischen Prüfungen von Baldrianöl, Baldrianwurzel, verschiedenen Extraktfraktionen und einer stabilisierten Frischdroge an der weißen Maus (photoelektrische Registriermethode nach H. Friebel) konnte in keinem Falle

eine eindeutige sedative Wirkung nachgewiesen werden. Dadurch wird die Brauchbarkeit der weißen Maus zu diesem Zweck in Frage gestellt. In der Diskussion wurde darauf hingewiesen (Hoffmann, Basel), daß z. B. das Lysergsäure-diäthylamid eine nur am Menschen nachweisbare Wirkung zeigt, bei Versuchstieren jedoch keine Methoden bekannt sind, um einen Effekt zu erkennen. Es kann daher die Möglichkeit bestehen, daß die Baldrian-Wirkung an anderen Tieren oder nur am Menschen zu testen ist.

W. Poethke (Jena) referierte über einige Ester des Rubijervins, wobei er zeigen konnte, daß verschiedene Säurekomponenten einen deutlich unterschiedlichen Einfluß auf die hypotensive Wirkung der Präparate hatte. Vortr. selbst sowie einige Diskussionsredner wiesen jedoch darauf hin, daß mit einer therapeutischen Verwendung derartiger Ester wohl kaum zu rechnen sei, da ihre Wirkung auf einem toxischen Effekt beruhe.

K. Schreiber (Mühlhausen) berichtete über die Isolierung von drei neuen Alkaloidglycosiden aus *Solanum dulcamara L.*, die



mit α -, β - und γ -Soladulcidin bezeichnet wurden. An dem Aufbau der Kohlehydratkomponenten der Glykoside sind D-Glucose, D-Galaktose, D-Xylose und L-Rhamnose beteiligt. Das Aglykon der drei Glykoside, Soladulcidin, ist mit 5 α -Solasodanol-(3 β) identisch. 5 α -Solasodanol-(3 β) (5 α , 22a, 25-D-Spirosolanol-(3 β), II) ist mit Tomatidin stereoisomer und kann aus Solasodin (22a, 25-D-Spirosolen-(5)-ol-(3 β)) partialsynthetisch dargestellt werden.

Šantavý (Olomütz) teilte Untersuchungen über die Alkaloide von *Senecio erraticus ssp. barbareifolius* mit, einer Pflanze, deren Verfütterung häufig tödliche Erkrankungen der Pferde auslöst. Er konnte 0,1% Rohalkaloide isolieren, die in fünf Substanzen aufgetrennt wurden: 14% Senecionin sowie in geringer Menge die Substanzen S-B (Fp 243 °C), S-C (Fp 193 °C), S-D (Fp 164 °C) und S-E (Fp 222 °C), die vom Vortragenden charakterisiert wurden.

K. Herrmann (Halle) gab eine kritische Beurteilung von Gerbstoff-Bestimmungsverfahren. Er leitete aus vergleichenden Prüfungen der gravimetrischen Hautpulver- (a), der photometrischen Phosphorwolframat- (b) und der gravimetrischen Kupferacetat-Methode (c) sowie eines maßanalytischen Verfahrens mit Natriumhypojodit (d) eine gute Vergleichbarkeit von b und d mit dem Standardverfahren a ab. Das Verfahren e ist mit erheblichen Nachteilen behaftet, es liefert zu tiefe Werte und erfaßt andererseits auch polyphenolische Nichtgerbstoffe. Bestimmung von Gerbstoffmengen unter 1% sind immer mit erheblichen Fehlern belastet, man sollte daher die in Frage kommenden Stoffe mit spezifischen Methoden erfassen.

Die 6. Arbeitstagung der Gesellschaft wird im Oktober 1958 unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Auerhoff in Tübingen stattfinden. Hauptverhandlungsthema wird das Mutterkorn sein. [VB 981]

Kongress für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin 1957

17. bis 19. Oktober in Düsseldorf

Aus den Vorträgen:

H. FREYTAG, Bonn: Neue Erkenntnisse über den Explosionschutz bei elektrischen Anlagen.

Die Errichtungsvorschriften für elektrische Anlagen in explosionsgefährdeten Betriebsstätten, VDE 0165, sind neu herausgegeben worden. Für Räume mit Staubexplosionsgefahr werden nur elektrische Betriebsmittel bestimmter Bauart zugelassen, vor allem aber deren Oberflächentemperaturen begrenzt. Es sind zu unterscheiden die Zündtemperatur (Temperatur einer Oberfläche, die eine Staubwolke zur Explosion bringt), die Glimmttemperatur (Temperatur einer waagerechten Oberfläche, die eine abgelagerte Staubschicht zur Entzündung bringt) und die Selbstentzündungs temperatur (Temperatur einer Staubmasse, die unter ungünstigsten Bedingungen zur Selbstentzündung führt). Die Bestimmungsmethode für die Selbstentzündungstemperatur ist noch nicht ausgearbeitet.

Wärmeexplosion und Kettenexplosion eines Gas-Luft-Gemisches werden als verschiedene Betrachtungsweisen eines und desselben Vorganges dargestellt. Systematische Prüfungen der verschiedenen Bestimmungsmethoden der Zündtemperatur brennbarer Gase und Dämpfe zeigten Differenzen je nach Methode bis 600 °C. Aus Sicherheitsgründen muß die Methode gewählt werden, die unter Berücksichtigung der in der Praxis möglichen Konstellationen heißer Oberflächen die niedrigsten Werte ergibt, nämlich die Heizkolbenmethode (ähnlich der amerikanischen ASTM-Methode), bei der man Tropfen der Prüflüssigkeit in außenbeheizten Glaskolben einsätzen läßt bzw. Gas einbläst. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Kolbengröße (relat. Oberfläche), des Wandmaterials

und der Verweilzeit wurde ein Norm-Vorschlag ausgearbeitet (200 cm³-Glaskolben im Luftbad) mit dem Ziel einer internationalen Vereinbarung. Es wird vorgeschlagen, die so gewonnene Zündtemperatur mit „Zündpunkt“ zu bezeichnen. Die niedrigeren Werte der Heizkolben-Zündtemperatur führen zu einer Änderung der Zündgruppen. Aus A, B, C, D wurden G 1 bis 5. Entscheidend wurde die Änderung für Kohlenwasserstoffe, die von A nach G 3 verlegt wurden.

Das USA-Schema einer räumlichen Festlegung der Gefahrzonen in Erdölraffinerien wird nur als Diskussionsgrundlage zugelassen und erfordert weitgehende Anpassung an die jeweiligen örtlichen und betrieblichen Verhältnisse. Der USA-Einteilung der explosionsgefährdeten Orte in 2 Gefahrklassen wird eine deutsche dreiklassige gegenübergestellt: 1. Orte mit ständiger oder betriebsmäßig häufiger Explosionsgefahr, 2. Orte mit betriebsmäßig seltenen Explosionsgefahr oder Explosionsgefahr in Störungsfällen, 3. Explosionsgefahr unwahrscheinlich, wenn auch nicht sicher auszuschließen.

P. STEIDL, Bonn: Der Arbeitsschutz bei neuzeitlichen Schweißverfahren.

Es ist verboten, Kupfer in jeder Anwendungsart mit Acetylen in Verbindung zu bringen. Bei Armaturen ist die Verwendung von Messing mit weniger als 65% Kupfer zugelassen, jedoch sind Kupferlegierungen aller Art für Siebe und Sintermetallfilter verboten.

Beim Lichtbogenschweißen im Innern von Behältern ist die Verwendung von Gleichstrom oder die Anwendung besonderer Schutzschaltungen vorgeschrieben, die die Leerlaufspannung zuverlässig auf 42 V begrenzen. Neuerdings werden auch Transformatoren für Innenraumschweißung mit begrenzter Leerlaufspannung geliefert.

Kombinationen zwischen Schweißer-Schutzschild und Schweißzange sowie zwischen Schutzschild und Atmungsgeräten haben sich bisher nicht in nennenswertem Umfang eingeführt und werden noch kritisch beurteilt. Dasselbe gilt für Strahlungsschutzbrillen mit Doppelsichtgläsern. Flammenimprägnierte Arbeitsanzüge haben sich sehr bewährt, sie erfordern selbst bei den intensivsten Elektroverfahren kaum einen weiteren zusätzlichen Schutz. Woll-oberbekleidung ist vom Standpunkt der Gesundheit und Sicherheit der Baumwollbekleidung vorzuziehen; die beste Arbeits- und Schutzbekleidung stellt also Woll- oder Lederbekleidung dar. Gesamtluftventilation oder lokale Absaugung sind dem Maskenschutz vorzuziehen. Vortr. wies besonders auf die spezielle Schutzkleidung für die Lichtbogenschweißverfahren unter Edelgasschutz hin.

H. SCHOBERT, München: Gesundheitliche Störungen bei Leuchtstofflampenbeleuchtung, ihre Ursachen und die Möglichkeiten zu ihrer Behebung.

Mit steigender Verwendung von Leuchtstofflampen in den Betrieben mehren sich Klagen über gesundheitliche Störungen, die angeblich durch diese Lichtquellen hervorgerufen werden sollen (Sehbeschwerden, Brennen der Augen, Bindegautenzündung, Kopfschmerzen, Unlustgefühle, gelegentlich Magenbeschwerden und Haarausfall).

Die Ursachen liegen nur zum Teil in den Beleuchtungsanlagen. Eine Ultraviolettschädigung durch Leuchtstofflampen ist bisher nicht beobachtet worden. Die meisten der betroffenen Personen sind unkorigierte oder schlecht korrigierte Fehlsichtige, bei denen durch geeignete Brillenverschreibung die Beschwerden rasch verschwinden. Der Lichttechniker hat zu beachten, daß allzu starke Schattenlosigkeit, Blending und Flimmererscheinungen verhindert werden müssen. Das ist immer möglich. Die letztgenannten Umstände wirken sich besonders stark bei Personen aus, die leichten oder verdecktes Schielhaben haben. (Rund 50% der Arbeitnehmer haben solche Schielstellungen, die durch Brillen korrigiert werden können). Da einzelne echte Klagen leicht zu einer Betriebspshypothese führen können, ist die Testung der Arbeitnehmer mit einem der modernen Sehtestgeräte empfohlen. Bei Brillen sollten Gläser verwendet werden, welche das Grenzgebiet zwischen dem sichtbaren und ultravioletten Bereich verstärkt absorbieren. Das sog. „Farbflimmern“ tritt bei den modernen Röhren nicht mehr auf. Gelegentliches Elektrodenflimmern entzieht man durch geeignete Leuchten der Sichtbarkeit. Stroboskopische Effekte lassen sich verhindern, wenn man die Röhren entweder gebündelt an das Drehstromnetz oder in bestimmten Kunstschaltungen an das normale Wechselstromnetz anschließt.

H. WITGENS, Frankfurt/M.: Medizinische Gesichtspunkte zu neuartigen Schweißverfahren.

Zu den Arbeiterschwierissen gehört die Notwendigkeit, ständig gewisse Schutzhilfsmittel zu benutzen, unter denen gerade der Schutzschild eine unökonomische Halbtararbeit der Muskeln verlangt. Weiter können besonders hohe Temperaturen und unzureichende Verdunstung des Schweißbrauches in engen Räumen von Bedeutung sein. Schweißarbeiten an Buntmetall verursachen u. U. das Me-

tallfieber, Korrosionschutzanstriche aus Bleimennige Bleivergiftung. Bekannt sind Gefahren durch nitrose Gase. Dagegen sind wir bis jetzt noch nicht berechtigt, chronische Magenleiden und chronische Bronchitis als „Berufskrankheiten der Schweißer“ hinzustellen (was häufig geschieht). Die „Schweißerlunge“ (Siderose) ist für die Gesundheit des Schweißers nicht von Bedeutung.

Beim Argonarc- und beim Sigma-Verfahren ist das Auftreten von Ozon zu beachten, das bei Mischung mit Stickoxyden eine Rolle spielen kann. Im übrigen besteht der Rauch aus Aluminiumoxyd und sehr wenig Kieselsäure. Beim Schutzgasschweißen mit CO_2 treten nach eigenen Untersuchungen nur sehr geringe Mengen CO auf. Bedenken sind nur bei Anwendung in engen Räumen am Platze.

Beim Schweißen an überlappten Stellen oder an Auflageflächen ist zuweilen ein vorheriger Rostschutzanstrich nötig. Die besten Ergebnisse bieten englische Zinkstaubfarben von hohem Reinheitsgrad und einer Korngröße von $2-6 \mu$ („kathodischer Oberflächenschutz“). Bei diesen Schweißarbeiten muß infolge des Zinkoxyd-Rauchs an das Auftreten von Metallfieber gedacht werden.

ERICH A. MÜLLER, Dortmund: *Hitzeschutz durch strahlungs-reflektierende Stoffe*.

Unsere Haut und Kleidung verschlucken zugestrahlte Wärme nahezu vollständig. Nimmt der Körper auf diese Weise mehr Wärme auf als er durch Strahlung abgeben kann, so versucht er die Differenz durch Schwitzen los zu werden. Strahlungs-reflektierende Stoffe, die Aluminium-Folie in Verbindung mit Textilien oder Kunststoffen verwenden, haben den Nachteil, die Schweißverdampfung zu verhindern. Sie sind zudem nicht sehr haltbar und bieten keinen Schutz gegen glühende Eisenspritzer. Eine etwas bessere Durchlässigkeit für Wasserdampf haben Gewebe, die so metallisiert sind, daß keine geschlossene Metallschicht entsteht. Sie besitzen jedoch eine viel geringere Strahlungs-Reflexion als Aluminiumfolie.

Metallische Kettengewebe lassen zuviel Strahlung durch und sind zu schwer. Ein Aluminium-Metallplättchen-Gewebe hat bei hoher Reflexion genügende Luftpalten für den Wasserdampf-Durchtritt und niedriges Gewicht. Es schützt auch gegen glühende Metallspritzer. Die Herstellung und Konfektionierung bedarf noch der Vereinfachung.

W. KIKUTH, Düsseldorf: *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Silicose-Forschung*.

Mit Hilfe elektronenoptischer Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Maximum der Teilchengröße von Staubpartikeln in den Lungen verstorbener Bergleute kleiner als $0,5 \mu$ ist. Man muß annehmen, daß die größeren Partikel durch den Selbstreinigungsprozeß der Lunge wieder eliminiert werden, weil sie einen stärkeren Fremdkörperreiz bewirken. Diese kleinsten Kornfraktionen müssen demnach bei der Forschung über den Entstehungsmechanismus der Silicose besonders berücksichtigt werden. Die auslösende Ursache der Faserbildung ist auf eine intrazelluläre Schädigung zurückzuführen. Die sichtbaren morphologischen Veränderungen an den Mitochondrien weisen auf funktionelle Störungen der Zellatmung hin, die von Staudinger durch Hemmung der oxydativen Phosphorylierung belegt werden konnte. Außer diesem Stadium, das durch diese Zellulartheorie erklärt werden könnte, muß erwogen werden, ob die Hyalinisierung durch immunbiologische Vorgänge verursacht werden kann. Die dargestellten serologischen Reaktionen weisen bis jetzt darauf hin, daß eine Vermehrung der Globuline vorhanden ist. Ob diese Erscheinung auf Antigen-Antikörper-Reaktionen beruht, muß noch geprüft werden.

[VB 998]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 30. September 1957

S. CLAESSON, Uppsala: *Über die experimentellen Schwierigkeiten bei Diffusionsmessungen an makromolekularen Lösungen*.

Eine der wichtigsten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung von makromolekularen Stoffen ist die Messung von Diffusions- und Sedimentationskonstanten. Die Messung von Diffusionskonstanten an hochpolymeren Lösungen gehört zu den experimentell schwierigsten Aufgaben der physikalischen Chemie. Auf die Herstellung einer möglichst ideal scharfen Grenzschicht zwischen Lösung und Lösungsmittel bei Diffusionsbeginn ist größte Sorgfalt zu verwenden. Der Versuch muß völlig frei von thermischen und mechanischen Störungen ablaufen können.

Alle Experimente sind in thermostatisierten Räumen vorzunehmen, wobei die Temperaturkonstanz besser als $1/100^\circ\text{C}$ sein soll. Nach Versuchsbeginn werden die photographischen Aufnahmen von einer vollautomatisierten Apparatur gemacht, so daß der Raum nicht mehr betreten zu werden braucht. Die Wahrscheinlichkeit einer Störung der Diffusion, die sich in einem Knick in der graphischen Darstellung $D \cdot t = f(t)$ äußert, ist bei diesem Aufbau nur 1 % pro Stunde. Man kann also bis zu 50 Stunden Versuchsdauer gehen.

Zur Schaffung einer scharfen Grenzschicht empfiehlt der Vortr. für mäßig konzentrierte Lösungen eine Glaszelle, bei der Lösung oder Lösungsmittel und Lösung mit Kapillaren abgesaugt werden. Für sehr kleine Konzentrationen eignen sich Scherzellen von großer Dicke am besten.

Am System Nitrocellulose-Aceton ergab sich eine bisher nicht bekannte Änderung der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion, die eine Zunahme der Diffusionskonstanten für ideale Verdünnung bedeutet. Mit zwei verschiedenen optischen Systemen (z. B. Brechung und Adsorption) konnte die Codiffusion in Gemischen bestimmt werden. Messungen an Hexan-Nitrobenzol bei verschiedenen Temperaturen dienten zur Ermittlung des Thermodiffusionskoeffizienten.

[VB 978]

am 17. Oktober 1957

K. HAUFFE, Frankfurt/M.-Höchst: *Zum Elektronenmechanismus der heterogenen Katalyse an halbleitenden Kontaktaten*.

Auf Grund der Tatsache, daß die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern durch die Gasatmosphäre verändert werden kann, wird auf eine elektronische Wechselwirkung der Gasmolekülen mit dem Halbleiter geschlossen. Gestützt auf Ergebnisse der Halbleiterphysik werden quantitative Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit einerseits und dem Fermi-Potential, den Bandkanten und dem Umladungsniveau der Gasmolekülen andererseits aufgestellt. Als wesentliches zusätzliches Glied tritt der Fermi-Faktor in den Gleichungen auf, der den elektronischen Besetzungszustand der auf die Katalysatoroberfläche auftreffenden Molekülen berücksichtigt. Je nach Lage des elektronischen Umladungsniveaus zum Fermi-Potential kann dieser Faktor 1 oder kleiner als 1 sein. In Fortführung früherer Darstellungen¹⁾, in denen Vortr. darauf hinwies, daß es für die Auswahl der Katalysatoren von Bedeutung ist, ob der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt eine Rekombinations- oder eine Emissionsreaktion ist, ist nun zusätzlich der Fermi-Faktor zu berücksichtigen. Bei einem geschwindigkeitsbestimmenden Rekombinationsschritt, wo also die Lage des Fermi-Potentials im Katalysator maßgebend ist und durch Dotierung des Katalysators definiert geändert werden kann, kann bei entsprechender Lage des Umladungsniveaus der Fermi-Faktor den Einfluß des Fermi-Potentials schwächen und im Grenzfall sogar zum Verschwinden bringen.

Die Geschwindigkeitsgleichung der Bruttoreaktion läßt sich durch das Produkt zweier Fermi-Faktoren darstellen, die in der graphischen Auswertung (Reaktionsgeschwindigkeit gegen Fermi-Potential) eine Glockenkurve ergeben, deren Höhe den maximalen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit angibt. Die sich hieraus ergebenden Gesetzmäßigkeiten werden zur Deutung des Mechanismus des N_2O -Zerfalls herangezogen. Die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse können nach dieser Theorie zwanglos gedeutet werden.

[VB 988]

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute

6. bis 9. September 1957 in Berlin

ARMIN SCHNEIDER, H. CORDES, H. RUNGE und **H. KRIBBE**, Göttingen: *Thermochemische und kinetische Untersuchungen zur thermischen Magnesium-Gewinnung* (vorgetr. von A. Schneider).

Zur Erklärung der Vorgänge bei der silicothermischen Reduktion von Dolomit wurde das Ergebnis einer experimentellen und thermochemischen Untersuchung des Systems Ca-Si beschrieben. Für die das System kennzeichnenden Gleichgewichte lassen sich die Ca-Dampfdrucke berechnen und experimentell prüfen. Die hieraus folgende Berechnung der Änderung der freien Energie für die Calciumsilicid-Bildung aus CaO und Si ergibt: die direkte Bildung von Ca_2Si ist auszuschließen; die CaSi_2 -Bildung dagegen ist mit steigender Temperatur gegenüber der Entstehung von CaSi wesentlich begünstigt. Die Ergebnisse der röntgenographischen und analytischen Untersuchung stehen hiermit in guter Übereinstimmung.

Durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des Emaniervermögens (Hahn'sche Emaniermethode) von Preßkörpern aus CaO bzw. $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ und Si zwischen 600 und 1550°C bei verschiedenen Bedingungen (Vakuum, Wasserstoff bzw. Argon als Trägergas, variablem Preßdruck und Si-Konzentration des Ferrosiliciums u. a.) läßt sich die Geschwindigkeit der primären Ca-Silicid-Bildung und der Weiterreaktion mit MgO unter Mg-Verdampfung sehr detailliert untersuchen. Heizmikroskopische und thermoanalytische Untersuchungen der Reaktionsmischungen bzw. ternärer Fe-Si-Ca-Legierungen stützen die Deutung der kinetischen Befunde. Es wurde ferner über eine Untersuchung der Umsetzung zwischen Magnesiumchlorid und Calciumcarbid berichtet, bei der über die intermediaire Bildung von Magnesiumcarbiden oberhalb 800°C eine sehr rasche Magnesium-Entwicklung beobachtet wurde.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 776 [1956].

[VB 995]