

# Nordwestdeutsche Physikalische Gesellschaft

14. bis 17. April 1958 in Bad Neuenahr

Aus den Vorträgen:

*W. KERN*, Bonn: Ein neues Elektrofilter für die Abscheidung radioaktiver Aerosole.

Durch Autoradiographien von Schwebstofffiltern wurde gefunden, daß ein Teil der Spaltproduktaktivität der Luft sehr inhomogen verteilt ist. In den aktivitätsarmen Wintermonaten 1957–58 war die Teilchendichte ca. 0,1 bis 1 Teilchen  $\text{m}^{-3}$  Luft mit einer mittleren Aktivität von ca.  $10^{-11}$  bis  $10^{-13}$  Curie/Teilchen. Man muß daher ein gewisses Mindestvolumen zur Probenahme benutzen, sonst erhält man statistische Fehler.

Zur Sammlung der Aktivität wird ein Elektro-Plattensatzfilter benutzt, das gegenüber dem Faserfilter um 1 bis 2 Größenordnungen mehr Luft durchsetzt. Der Ansaugquerschnitt beträgt  $80 \times 80 \text{ cm}^2$ , die Plattengröße  $35 \times 50 \text{ cm}^2$ , die durchgesaugte Luftmenge  $40000 \text{ m}^3/24 \text{ h}$ . Die Sammelplatten sind mit Polyäthylen-Folien bespannt, auf denen sich der Staub abscheidet. Die Folien werden nach der Sammelperiode abgezogen, bei  $500^\circ\text{C}$  verascht und unter dem Zählrohr ausgemessen.

Da das Elektrofilter eine partielle Fraktionierung nach Korngrößen vornimmt, kann Grob- von Feinstaub getrennt werden. Es zeigt sich, daß die am Feinstaub ( $\leq 1 \mu$ ) hängende Aktivität manchmal größere mittlere Halbwertszeit hat, also offenbar älterer Ursprungs ist als die am Grobstaub hängende. Gelegentlich werden einzelne, stark aktive Körnchen (ca.  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  Curie) gesammelt, die zur Eichung der Zählapparatur verwendet werden. Die gesammelten Aktivitäten sind so groß (einige  $10^{-8}$  Curie/24 h in aktivitätsarmen Monaten), daß radiochemische Trennungen des Spaltproduktgemisches möglich sind.

*H. GRÜNDIG*, Göttingen: Reinigung von Alkalihalogenid-Kristallen durch Zonenschmelzen.

Es wird gezeigt, daß das Zonenschmelzverfahren auch für die Reinigung von Alkalihalogenid-Kristallen geeignet ist. Zur Bestimmung der erzielten Reinheit wird die elektrische Ionenleitfähigkeit gemessen. Die von den Verunreinigungen herrührende Störleitung kann im Falle des Kaliumbromids gegenüber analysenreinem Material um den Faktor 250 verringert werden. Die Zonenreinigung geschieht bei diesen Versuchen in einem Quarzgefäß. Das Kaliumbromid wird vorher durch Aufschmelzen unter Brom von Oxyden befreit, um ein Ankleben des Kristalls an der Quarzwand zu verhindern. Verunreinigungen, die aus dem Gefäßmaterial in die Schmelze diffundieren, begrenzen bisher die Wirksamkeit des Verfahrens.

*A. KOCHENDÖRFER* und *H. EWERTZ*, Düsseldorf:  
Über die Herstellung von Einkristallen aus Reinstseisen.

Es wurde das Rekristallisationsverhalten von sehr reinem Eisen untersucht. Es ergab sich, daß Rekristallisation erst bei Glühtemperaturen oberhalb  $800^\circ\text{C}$  nach Verformungsgraden über 16 % eintritt. Bei geringeren Reckgraden und tieferen Temperaturen ergab sich Polygonisation, die mit zunehmendem Reckgrad und steigender Temperatur deutlicher in Erscheinung trat. Bei Glühtemperaturen unter  $500^\circ\text{C}$  wurde weder Polygonisation noch Rekristallisation festgestellt. Daraus wurde in Übereinstimmung mit Arbeiten von *G. Chaudron*, *J. Talbot* und *C. de Beaulieu* gefolgert, daß es nicht möglich ist, Einkristalle unmittelbar aus Reinstseisen herzustellen. Dagegen können mit aufgekohltem Eisen große Kristalle erhalten werden. Die Bedingungen dafür wurden näher untersucht. Der aufgenommene Kohlenstoff wird bei der Rekristallisationsglühung in Wasserstoff vollständig wieder entfernt. [VB 35]

## Emailtechnische Tagung

8. bis 10. Mai 1958 in Goslar

Aus den Vorträgen:

*G. GESCHE*, Wetzlar: Säurebeständigkeit, Fließverhalten und Ausdehnungskoeffizient von Emails als Funktion ihrer chemischen Zusammensetzung.

Die Säurebeständigkeit der sehr einfach aufgebauten Emails wurde in einer Apparatur bestimmt, die mit einer ca. 9 prozentigen Citronensäure-Lösung quantitative Werte brachte. Ein Stickstoff-Strom hielt die Citronensäure-Lösung in Bewegung.

Das Fließverhalten bei Emailhersteller wie -verarbeiter gleich wichtig. Aus Emailpulver formte man zur Bestimmung kleine zylindrische Körper, die auf einer vorgebrannten keramischen Platte im Muffelofen zum Ablauen gebracht wurden. Vergleichsweise wurde ein Standardemail auf der gleichen Platte mit geprüft. So ergaben sich Relativwerte für das Fließvermögen. Diese Arbeitsweise war wegen ihrer Einfachheit und der Kürze der Prüfduer der umständlichen und aufwendigen exakter Messung mit einem Viscosimeter vorzuziehen.

Der Ausdehnungskoeffizient wurde mit einem Dilatometer zwischen  $30^\circ\text{C}$  und  $130^\circ\text{C}$  gemessen. Die Emailstäbchen im Dilatometer wurden mit Äthylenglykol über einem Thermostaten erwärmt.

Die Ergebnisse zeigen, daß besonders Zusätze von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  zum Email die Säurebeständigkeit verbessern. Das Fließverhalten wird durch  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  günstig beeinflußt. Die Wärmeausdehnungsmessungen lassen keinerlei Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit bekannter Faktoren zur Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten zu. [VB 34]

## Rundschau

Ein Siliciumsubchlorid  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  stellte *Grant Urry* durch Behandeln von 50 prozent. Ferrosilicium mit  $\text{SiCl}_4$  bei  $600$  bis  $1000^\circ\text{C}$  und 75 mm Hg her. Die Verbindung, Glied einer Reihe ungesättigter oder aromatischer Silicium-Derivate, entstand dabei als Hauptprodukt; sie ist weiß, kristallin und im Vakuum bei  $110^\circ\text{C}$  sublimierbar,  $F_p 187^\circ\text{C}$ .  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  wird in Wasser sehr langsam hydrolysiert, löst sich in Methanol ohne Alkoholyse, in Äther unter Adduktbildung. Mit trockener Luft gibt  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  eine weniger flüchtige Verbindung, die aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkristallisiert werden kann. Mit Dimethylquecksilber liefert  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  bei  $25^\circ\text{C}$  kristallines, flüchtiges  $\text{Si}_6(\text{CH}_3)_6$ ,  $F_p 73,2^\circ\text{C}$ , das an der Luft selbstentzündlich ist. Die Äther-Lösung des  $\text{Si}_6\text{Cl}_6$  läßt sich mit  $\text{LiBH}_4$  zu  $\text{Si}_6\text{H}_6$  reduzieren,  $F_p$  knapp unter  $0^\circ\text{C}$ , das im Vakuum bis  $75^\circ\text{C}$  beständig ist. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). – Eb. (Rd 178)

Über die polarographische Bestimmung von Gasen berichten *D. T. Sawyer* und *R. S. George*. Bei polarographischen Bestimmungen sind das Vorhandensein einer Diffusionsschicht und eines elektrischen Kontaktes mit einer Bezugselektrode Voraussetzung. Deshalb waren bisher Gase polarographisch nur dann bestimmbare, wenn sie in einer Flüssigkeit gelöst waren. *Clark* und Mitarb. (J. Appl. Physiol. 6, 189 [1953]) zeigten, daß eine dünne Cellophan-Folie als selektive Membran zur Bestimmung des in Blut gelösten Sauerstoffs geeignet ist. Es wurde nun untersucht, in welchem Umfange eine Membran die Stelle der Diffusionsschicht bei der Polarographie übernehmen kann. Die Versuchsanordnung besteht aus einer Kunststoffmembran, die zu untersuchende Probe von der Leitsalzlösung trennt, in welche eine Platinalektrode eintaucht; über eine Salzbrücke ist diese mit einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode verbunden. Damit wurden orientierende Untersuchungen über das polarographische Verhalten von  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  ausgeführt. Man hat

sowohl gesättigte wässrige Lösungen als auch Gasmischungen untersucht; dabei zeigte sich, daß der Diffusionsstrom für ein Gas seinem Partialdruck proportional ist, gleichgültig, ob es in Gasphase oder in flüssiger Phase gelöst vorliegt. Das Verfahren kann im Konzentrationsbereich 0,01–100 Vol-% angewendet werden. Von verschiedenen Materialien, die in unterschiedlicher Membrandicke hinsichtlich ihres Einflusses auf das Halbstufenpotential und den Diffusionsstrom untersucht wurden, scheinen Teflon und Polyäthylen am besten geeignet zu sein. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). – Bd. (Rd 177)

Eine rotierende  $\text{W}_2\text{O}_5$ -Indikatorelektrode wird von *J. Jordan* und *L. R. Jimenez* zur polarographischen Bestimmung von Substanzen mit hohem Oxydationspotential vorgeschlagen. Die Elektrode besteht aus reinem Wolframdraht, der oberflächlich in  $\text{W}_2\text{O}_5$  übergeführt wurde. Von allen in der Literatur für die Zwecke der Polarographie vorgeschlagenen Indikatorelektroden besitzt die  $\text{W}_2\text{O}_5$ -Elektrode die höchste Überspannung für Sauerstoff. Sie kann in sauren oder neutralen wässrigen Grundlösungen noch bis zu einem Potential von + 2,0 V bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode angewandt werden. Die mit Ce(IV) bzw. Mn(VII) erhaltenen Polarogramme sind reproduzierbar, wobei die Grenzströme den jeweiligen Konzentrationen proportional sind. In 1 m Perchlorsäure als Grundlösung ließen sich die Analysenergebnisse bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  m Ce(IV)-Lösungen während einer Versuchsperiode über 40 Tage hinweg bis auf 0,5 % reproduzieren. Dabei betragen die Abweichungen der Analysenergebnisse vom wahren Gehalt etwa 1 %. Die mit der rotierenden  $\text{W}_2\text{O}_5$ -Elektrode erhaltenen Stromstärke-Spannungskurven lassen Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Elektroreduktion stark oxydierender Stoffe zu. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). – Bd. (Rd 175)

Als „Neutronen-Photometrie“ bezeichnen G. W. Leddicotte und W. A. Brooksbank, jr. ein von ihnen beschriebenes Verfahren zur zerstörungsfreien Analyse. Grundlage der Methode ist die unterschiedlich starke Absorption langsamer Neutronen entsprechend der Art und Menge der in einem Neutronenstrom defiinierter Stärke eingebrachten Nuclide. Bei der von ihnen beschriebenen Analysenapparatur wird ein Strom schneller Neutronen, die von einer Polonium-Bor-Neutronenquelle ausgehen, durch einen, die Neutronenquelle umgebenden Paraffinblock bis auf die Geschwindigkeit thermischer Neutronen verlangsamt. Bringt man nun in den so erhaltenen definierten Strom langsamer Neutronen eine Probe, so wird der Neutronenstrom dann geschwächt, wenn ein oder mehrere Elemente darin enthalten sind, deren Nuclide langsame Neutronen absorbieren. Die Abnahme der Intensität des Neutronenstromes ist ein Maß für die Menge des oder der gesuchten Elemente. Lösungen, die Cd, B, Li, Cl, J, Hg oder Au enthalten, lassen sich auf diese Weise analysieren. Die Bestimmung anderer Elemente sollte möglich sein. Als Bezugsstandards werden Proben verwendet, die das zu bestimmende Element in bekannter Konzentration enthalten. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). —Bd. (Rd 176)

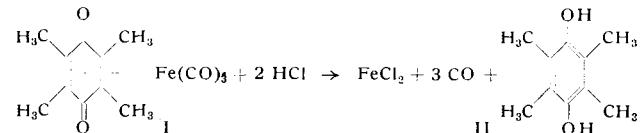
**Ein Verfahren zur Oberflächenmessung an Festkörpern** wird von F. M. Nelsen und F. T. Eggertsen vorgeschlagen. Sie lassen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs einen mit Stickstoff beladenen Helium-Strom über die Probe strömen, wobei auf der Oberfläche der Probe Stickstoff adsorbiert wird. Dieser adsorbierte Stickstoff wird später durch Erwärmung der Probe wieder freigesetzt. Seine Menge wird dann durch Wärmeleitfähigkeitsmessung bestimmt. Das Verfahren liefert Werte, die mit den nach dem BET-Verfahren gefundenen gut übereinstimmen. Vorteile des neuen Verfahrens gegenüber der BET-Methode sind: es ist kein Vakuum erforderlich; es wird automatisch ein bleibender Beleg für das Untersuchungsergebnis erhalten; es ist in der Routineanwendung einfacher und schneller und verlangt geringeres experimentelles Geschick, so daß die Einarbeitungszeit beträchtlich kleiner ist; es kann wahrscheinlich bei kleineren Oberflächen verwendet werden. Das Verfahren scheint allgemeine Anwendung für das Studium der Adsorptionseigenschaften von Festkörpern fähig zu sein. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). —Bd. (Rd 174)

**Uran, Thorium und Neptunium** lassen sich aus salpetersaurer Lösung mit Lösungen von Trialkyl-phosphaten,  $(RO)_3PO$ , und Dialkyl-alkylphosphonaten,  $(RO)_2RPO$ , in Parafinkohlenwasserstoffen extrahieren. Einige der Extraktionsmittel bilden mit Uranynitrat kristallisierte Additionsverbindungen. Die Verteilungskoeffizienten und die Phasentrennung sind von der Zahl und sterischen Anordnung der C-Atome in den Alkyl-Gruppen der Phosphorsäureester abhängig. Sekundäre Alkylester begünstigen den Extraktionseffekt. Entscheidend für die Verwendung der organischen Phosphate zu technischen Extraktionsprozessen ist ihre radiolytische Beständigkeit. Sie ist bei den Dialkyl-alkylphosphonaten größer als bei den Trialkylphosphaten. Mit zunehmender Größe der phosphor-gebundenen Alkyl-Gruppe steigt jedoch die Strahlungsempfindlichkeit der R—O—P-Bindung. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). —Bac. (Rd 187)

**Die Darstellung markierter Verbindungen durch Neutronenbestrahlung** beschreiben J. B. Evans, J. E. Quinlan und J. E. Willard. Bekanntlich kann man durch Bestrahlung Stickstoff-haltiger Präparate  $^{14}C$ -markierte Verbindungen herstellen. Die Bestrahlung von Gemischen aus  $^3He$  und  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  oder  $C_3H_8$  mit Neutronen liefert Tritium-markierte Verbindungen. Die allerdings sehr geringen Mengen der gebildeten Verbindungen wurden gaschromatographisch getrennt und identifiziert. (Ind. Engng. Chem. 50, 192 [1958]). —Ost. (Rd 162)

**Nitromethan (Raketentreibstoff), läßt sich auch als Treibstoff für normale Verbrennungsmotoren benützen**, ohne wesentliche Konstruktionsänderungen zu erfordern. So hat sich bei einem Versuchsmotor die Energieausbeute gegenüber Mineralöltriebstoff verdoppeln lassen. Auch  $C_2$  bis  $C_4$ -Mononitro-paraffine und 2,2-Dinitro-propan wirken ähnlich, wenn auch weniger gut. Zwei Gründe sind für die Überlegenheit des Nitromethans gegenüber Benzin verantwortlich: die größere Verbrennungswärme pro Einheit Gas-Luftgemisch und die größere Volumenzunahme bei der Verbrennung. Dies ermöglicht kleinere Motorenkonstruktion bei gleicher Leistung. Da die Nitroparaffine einen Teil ihres Verbrennungssauerstoffs selbst mitbringen, könnte ihre Verwendung in Fällen angezeigt sein, wo die Luftzufuhr einen limitierenden Faktor darstellt. Nachteile sind erhöhter Treibstoffverbrauch (bei gleichen Motordimensionen) und verminderde Klopffestigkeit. (E. S. Starkman, 133. Meeting Amer. chem. Soc., San Francisco, 16. 4. 1958). —Bae. (Rd 170)

Einen **Chinon-Eisen-tricarbonyl-Komplex** (I) erhielt H. W. Sternberg aus Dimethyl-acetylen und Eisenpentacarbonyl bei Einwirkung von Sonnenlicht. Der Komplex ging bei Säurebehandlung



quantitativ in das Hydrochinon (II) über, das auch in salzsaurer Methanol-Lösung im Sonnenlicht aus den Ausgangsprodukten in hoher Ausbeute direkt entstand. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). —Eb. (Rd 180)

**K-Graphit<sup>1)</sup>** als **Alkylierungskatalysator** untersuchten H. Podall und W. E. Foster. Bei Versuchen zur Athylen-Polymerisation mittels der Einschlüsseverbindung  $\text{KC}_8$  erwies sich diese als wirksamer Katalysator der Seitenketten-Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Äthylen und möglicherweise andere Olefine. Die Kohlenwasserstoffe müssen mindestens 1  $\alpha$ -H-Atom besitzen. Bei der Reaktion von Benzol mit Äthylen in Gegenwart von  $\text{KC}_8$  tritt zunächst Kernalkylierung ein, worauf das gebildete Äthylbenzol sofort weiter reagiert. Die Umsetzungen werden bei ca. 100–250 °C unter Druck ausgeführt. Beispiele: Benzol → sek. Butylbenzol (35 %), höhere Monoalkylbenzole und m-Dialkylbenzol; Toluol → a) 3-Phenylpentan (50 %) sowie höhere Alkylbenzole (120 °C); b) 3-Phenylpentan (17 %), n-Propylbenzol (48 %) und höher alkylierte Produkte (150 °C); Isopropylbenzol → tert. Amylbenzol (42 %); Benzol + Isobutylethen → tert. Butylbenzol (hohe Ausbeute). (J. org. Chemistry 23, 401 [1958]). —Ma. (Rd 181)

**Radikale, die nach der Polymerisation in Polymeren eingeschlossen sind**, untersuchten D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons und M. G. Townsend. Sie fanden in Polyacrylnitril die hundertfache Menge gegenüber Polymethacrylnitril oder Plexiglas®, während bei Polystyrol, Polyvinylbromid und Polyvinylidenchlorid auch bei größter Empfindlichkeit der paramagnetischen Resonanzapparatur keine Resonanz gefunden wurde. Bei Plexiglas und Polymethacrylnitril stimmen die gefundenen Spektren nicht mit den zu erwartenden überein, sie sind auch anders bei Polymerisation durch Belichtung von Wasserstoffperoxyd und Monomerem. Der Einfluß von Sauerstoff, verschiedenen Lösungsmitteln und Erwärmung auf die paramagnetischen Resonanzspektren von in Polyacrylnitril eingeschlossenen Radikalen wird untersucht. (Trans. Faraday Soc. 54, 409 [1958]). —Wo. (Rd 188)

**Die Epoxydierung von flüssigem Polybutadien** untersuchte C. E. Wheelock. Wasserfreie organische Persäuren sind gute Oxydationsmittel. Die Epoxydierung wurde z. B. mit Perbenzoësäure in Chloroform bei –2 bis –5 °C vorgenommen. Das Reaktionsprodukt enthielt 8 % epoxidischen Sauerstoff. Auch wäßrige handelsübliche Peressigsäure (40 %) ist als Oxydans geeignet. Man arbeitet bei etwa 10 °C. Man kann auch ein Gemisch von Essigsäure und 50 proz.  $H_2O_2$  verwenden. Es wurden Produkte erhalten, die zur Herstellung von Schutzfilmen geeignet sind. (Ind. Engng. Chem. 50, 299 [1958]). —Ost. (Rd 161)

**Tetramethyl-disiloxy-dialuminium**, die erste flüchtige Verbindung mit einer Si—O—Al-Bindung, synthetisierten W. A. Kriner, A. G. MacDiarmid und E. C. Evers. Disiloxan ( $\text{SiH}_3)_2\text{O}$ , reagiert bei –50 °C mit  $(\text{CH}_3)_4\text{Al}_2\text{Br}_2$  unter Bildung von Tetramethyl-disiloxy-dialuminium ( $\text{CH}_3)_4\text{Al}_2(\text{OSiH}_3)_2$ . Es ist eine weiße Substanz,  $F_p$  41–42 °C, die im Vakuum sublimiert werden kann. Die mol. Verdampfungswärme beträgt 10300 cal/Mol, die Trouton-Konstante 26,9. Die Verbindung ist bei –78 °C stabil, bei Raumtemperatur findet langsam Zersetzung zu  $\text{SiH}_4$  und einer viscosen Flüssigkeit statt. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1546 [1958]). —Ma. (Rd 183)

**Die Protonenresonanzspektren einfacher cyclischer Äther und Ketone** untersuchten H. Primas, K. Frei und Hs. H. Günthard systematisch. Durch eine stärkere Wechselwirkung mit dem Sauerstoff sind im allgem. die Hyperfeinstrukturen bei den Äthern besser ausgeprägt als bei den Ketonen (Ringgliederzahl 3–6). So ist bei 5 Ringgliedern (Tetrahydrofuran) eine Aufspaltung in zwei Multiplets vorhanden, wobei die Protonen der dem Sauerstoff benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen ihre Resonanz bei niedrigeren Feldern geben. Beim Cyclopantanon dagegen findet man nur eine Linie, die auch nach Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff nicht aufgespalten wird. Bei 6 Ringgliedern wird auch die Aufspaltung bei den Äthern unvollständig. (Helv. chim. Acta 41, 35 [1958]). —Wo. (Rd 190)

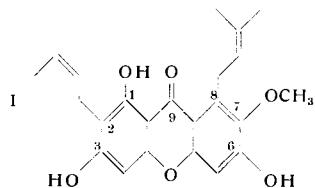
<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 70, 249 [1958].

**Die Reaktionen freier anorganischer Radikale bei tiefen Temperaturen** untersuchten J. W. Edwards und R. A. Ruehrwein. Die Radikale wurden aus gasförmigen Verbindungen, z. B. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> durch stille elektrische Entladung hergestellt und in einer mit flüssigem Helium gekühlten Falle zusammen mit Folgeprodukten (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usw.) aufgefangen. Die Radikale O, OH, H, N und HO<sub>2</sub> konnten mit anorganischen und organischen Substanzen reagieren, die oberhalb der Helium-Falle eingeleitet wurden. Zwar trat öfters beachtliche Reaktion vor der Kondensation auf, im allgemeinen zeigten die Versuche aber, daß bei so tiefen Temperaturen die Radikale durch zufällige Rekombination, durch Anlagerung an Moleküle mit ungepaarten Elektronen und an C=C-Doppelbindungen abreakieren. Beiläufig ergab sich, daß molekularer Sauerstoff mit zahlreichen Verbindungen z. B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> usw. Komplexe bildet, die bis zum Kp des Sauerstoffs stabil sind, bei höheren Temperaturen aber O<sub>2</sub> abgeben. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Eb. (Rd 179)

**Die Bildung von Ketosäuren aus Proteinen durch Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff** untersuchten M. E. Jayko und W. M. Garrison in wässriger Lösung an Pepsin mit Neutronen bei Dosen von  $2,5 \cdot 10^{18}$  abs. eV pro ml Lösung. Dazu wurde das bei der Bestrahlung entstehende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Platin zerstört, nach Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin dialysiert und die Hydrone photometrisch bestimmt (methanolische Kalilauge). Für Monoketo-Verbindungen erhält man so einen G-Wert von 1,2 und 0,02 für 1,2-Diketo-Verbindungen. Die Reaktion ist wohl durch Umsetzungen mit den OH-Radikalen des Wassers, die bei der Bestrahlung entstehen, zu erklären, da man unter Luftausschluß mit Fentons Reagens die gleichen Produkte in einer Ausbeute bekommt, bei der auf eine Keto-Gruppe 2 solcher Radikale verbraucht werden. Auch im festen Zustand beobachtet man bei der Bestrahlung von Proteinen nach dem Auflösen Keto-Verbindungen. Dabei entstehen sie wohl aus primär gebildeten Imino-Verbindungen durch Hydrolyse. (Nature [London] 181, 413 [1958]). — Wo. (Rd 189)

**Polypropylen ist das höchstschmelzende n-1,2-Olefin<sup>1)</sup>.** Der Einbau von Seitenketten und deren Verlängerung ruft nach F. P. Reding eine sukzessive Erniedrigung des Schmelzpunktes hervor. Die Tatsache, daß Polypropylen höher schmilzt als Polyäthylen wie auch die höheren Homologen der Reihe, muß primär von Unterschieden in der Schmelz-Entropie herrühren (Kettenbeweglichkeit), da alle fast die gleiche Schmelzwärme aufweisen. Durch Änderung der Sperrigkeit der Seitenketten durch Verzweigungen oder Einbau von aromatischen Gruppen läßt sich die Kettenbeweglichkeit fast je nach Wunsch ändern und die Schmelzpunkte steigen bis auf mindestens 400 °C. In (formellen) Polyäthylenen mit der Seitenkette -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-R nimmt für ein feststehendes R mit Anwachsen des y um 1 der Schmelzpunkt gewöhnlich um 50 °C ab. In einigen Fällen jedoch schmilzt das erste Glied einer Reihe anomal hoch. Dies zeigt, daß Ordnungs/Unordnungsübergänge ohne Zerstörung des Gitters eintreten, die einen Entropieanstieg ermöglichen. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Se. (Rd 192)

**Die Konstitution von Mangostin**, einem gelben Farbstoff aus verschiedenen Teilen des Mangostan-Baumes (*Garcinia mangostana*, *Guttiferae*), klärten P. Yates G. H. Stout auf. Auf Grund der röntgenographischen Molgewichtsbestimmung mit Tetrahydrodimethyl-mangostin hat Mangostin, das erstmals 1855 isoliert



worden ist, die Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>. Abbauversuche, UV- und IR-Spektren und Vergleiche mit Modellxanthonen ergaben Konstitution I, 1,3,6-Trihydroxy-7-methoxy-2,8-di(3'-methylbuten-(2')-yl)-xanthon. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1691 [1958]). — Ma. (Rd 184)

**Die Zusammensetzung von Zigarettensauchkondensat** untersuchten B. L. van Duuren und A. J. Kosak. Aus einer von flüchtigen Stoffen, Basen, aceton-unlöslichem Material und teilweise von Kohlenwasserstoffen befreiten Kondensat-Fraktion (4,9% des Gesamteis) wurde durch Alkalixtraktion ein Gemisch von langkettigen Säuren und Phenolen abgetrennt. Erstere bestanden vorwiegend aus normalen C<sub>13</sub>–C<sub>18</sub> Monocarbonsäuren und Spuren höherer Säuren (bis C<sub>27</sub>). Ferner waren in der Säurefraktion Öl-

<sup>1)</sup> Vgl. F. P. Reding, J. Polymer Sci. 21, 574 [1956].

säure und Linolensäure sowie stärker ungesättigte Fettsäuren und deren Oxydationsprodukte enthalten. Die Neutralfraktion enthielt langkettige Kohlenwasserstoffe sowie gesättigte und ungesättigte langkettige Ketone. Die gesättigten Ketone zeigten ein IR-Spektrum, das praktisch mit dem von Palmiton identisch war. (J. org. Chemistry 23, 473 [1958]). — Ma. (Rd 182)

**T2-Bakteriophagen verlieren bei Behandlung mit Harnstoff vollständig ihre Infektiosität** gegenüber *E. coli* B, ihrem normalen Wirt. Jedoch zeigen sie hochgradige Infektiosität gegen Protoplasten dieses Coli-Stammes sowie gegen Protoplasten der normalerweise resistenten Mutante B/2. Die harnstoff-behandelten Phagen differieren von den unbehandelten in vielen Eigenschaften, wobei ihre Empfindlichkeit gegen Desoxyribonuclease und gegen sehr verdünnte proteolytische Enzyme besonders auffällt. Die Bedeutung der Untersuchungen liegt in einer Vertiefung der Kenntnisse über den Mechanismus der Virusinfektion. (Meeting Amer. chem. Soc., April 1958). — Bae. (Rd 191)

**Lymphotrop Antibiotica** beschreiben P. Málek, M. Herold, J. Hoffman und J. Kole. Durch Kombination von Streptomycin, Neomycin, Viomycin und Streptotricin mit geeigneten hochmolekularen Stoffen werden makromolekulare Salze erhalten, die spezifische Affinität zu Lymphgefäßen aufweisen und derart in Lymphe und Lymphknoten hohe Antibiotica-Konzentrationen ermöglichen („Antibiolymphine“): Salze basischer Antibiotica mit Polyacrylsäuren (Streptolymphin I, Neolymphin I); Salze mit sulfonierte oder phosphorylierten Polysacchariden (Streptolymphin II, Neolymphin II); Salze mit natürlichen Polycarbonsäuren (Polyuronsäuren, carboxyl-haltige Polysaccharid-Derivate) (Streptolymphin III, Neolymphin III). Die Antibiolymphine stehen nach dem physiologischen Verhalten zwischen Kristalloiden und Kolloiden, werden vom Injektionsort aus primär vom Lymphsystem absorbiert und geben in den Lymphknoten hohe Konzz. von langer Dauer. Der Blutspiegel ist niedriger aber länger anhaltend als bei normalen Antibiotica. Die akute Toxizität ist geringer. (Nature [London] 181, 706 [1958]). — Ma. (Rd 126)

**Trifidin A** nennen A. R. Goldfarb und A. K. Bhattacharya ein physiko-chemisch und immunologisch einheitliches Antigen, das sie aus dem Heufieber erzeugenden Pollen der Ambrosiapflanze (*Giant Ragweed*) isolieren konnten. Durch fraktionierte Methanol-Fällungen des Pollenextrakts wurde zunächst eine hundertfache Anreicherung an aktiver Substanz erzielt. Dann folgte Ionenaustauscher-Chromatographie an Dowex-1. Die isolierte Komponente stellt denjenigen Anteil des multiplen Antigens dar, der für die allergische Hautreaktion verantwortlich ist. (133. Meeting Amer. chem. Soc., San Francisco, 16. 4. 1958). — Bae. (Rd 169)

**Embolieähnliche Erscheinungen bei Pflanzen.** Viele pflanzenpathogene Pilzarten sezernieren extrazelluläre pektin-abbauende Enzyme, deren Wirkung es den Pilzen ermöglicht, in die befallenen Pflanzen einzudringen. Pektin-Bruchstücke gelangen in das Gefäßsystem der Pflanze, wo sie gelatinöse Ppropfen bilden und den Saftstrom hemmen, was zum Krankheitsbild führt. M. A. Stahmann und J. C. Walker ließen verschiedene *Fusarium*- und *Vorticillium*-Stämme auf empfängliche wie auf resistenten Geweben von Tomaten-, Erbsen- und Bananenpflanzen wachsen. Es zeigte sich, daß die Pilze auf resistenten Pflanzen u. U. wochenlang leben konnten, ohne Krankheitssymptome hervorzurufen; auf manchen resistenten Pflanzen fand überhaupt kein Wachstum statt. Wuchsen die Pilze auf resistentem Gewebe, so erzeugten sie eine viel geringere Pektindepolymerase-Aktivität. Nach Infektion oder nach Behandlung mit Pilzenzymen oder Pilztoxinen wurde das Pflanzenmaterial aufgearbeitet und chromatographisch untersucht, wobei sich die empfänglichen und die resistenten Pflanzen hinsichtlich der freien Aminosäuren, Zucker, Phenole, organischen Säuren und organischen Phosphate unterschieden. (133. Meeting Amer. chem. Soc., San Francisco, 14. 4. 1958). — Bae. (Rd 171)

**Baumwollsamenöl, in USA als Zusatz zu Hühnerfutter verwendet**, bewirkt eine Permeabilitätssteigerung der Eidottermembran. Nach mehrmonatiger Kühlhauslagerung der Eier beobachtet man eine Vergrößerung des Dotters, bewirkt durch Wanderung gewisser Proteine aus dem Eiklar ins Eigelb, sowie eine rötliche Verfärbung des Eiklars, hervorgerufen durch eine umgekehrte verlaufende Wanderung von Eisen. Elektrophoretische Untersuchung ergab, daß Ovalbumin und Conalbumin im gleichen Verhältnis, in dem sie im Eiklar enthalten sind, in den Dotter wandern, während sich Lysozym dort vierfach anreichert. Livetin wandert in umgekehrter Richtung. (R. J. Evans, S. L. Bendemer, J. A. Davidson u. D. H. Bauer, 133. Meeting Amer. chem. Soc., San Francisco, 14. 4. 1958). — Bae. (Rd 172)