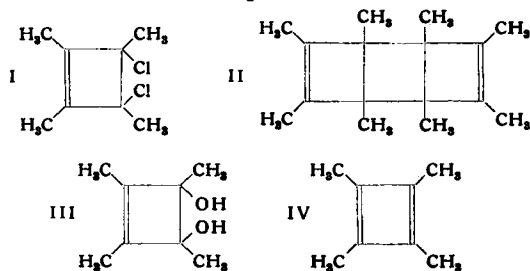


Das magnetische Kernresonanzspektrum gibt nur ein einziges scharfes Signal. Somit sind alle 12 H-Atome gleichartig gebunden. Wir vermuten daher in der roten Verbindung einen  $\text{NiCl}_2$ -Komplex des Tetramethyl-cyclobutadiens (IV). Die Existenz derartig gebauter Komplexe wurde 1956 von Longuet-Higgins<sup>2)</sup> vorausgesagt.

Die weitere Untersuchung des relativ leicht zugänglichen Cyclobutadien-Derivates ist im Gang.



Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 717]

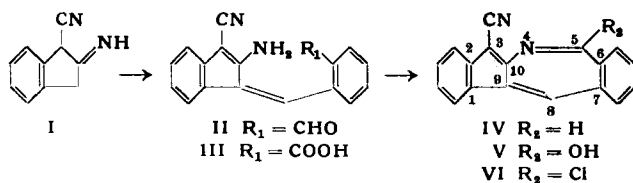
<sup>1)</sup> I. W. Smirnow-Samkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 [1952] (Chem. Zbl. 1954, 1939). — <sup>2)</sup> R. Criegee u. G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 [1957]. — <sup>3)</sup> H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.

### Derivate des 4-(8)-Azazulens

Von Prof. Dr. W. TREIBS und Dr. W. SCHROTH<sup>1)</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Während Azulene mit N im 5-Ring bekannt sind<sup>2)</sup>, waren Azulene mit N in 7-Ring bisher noch unbekannt.

Wir fanden nun, daß cyclische  $\beta$ -Ketocarbonsäure-Derivate, z.B. des Cyclopentanons und 2-Indanons, an der dem Carbonyl benachbarten Methylene-Gruppe zu Kondensationen befähigt sind. 1-Cyan-2-indanonimin (I), aus o-Phenylendiacetonitril leicht zugänglich<sup>3)</sup>, setzt sich mit o-Phthalaldehyd, wohl über II, zum 3-Cyan-4-aza-1,2;6,7-dibenzazulen (IV) um (tiefrote, sublimierbare Prismen, Fp 260 °C; Maxima des sichtbaren Spektrums: 438 m $\mu$  [log  $\epsilon$  3,65] und 409 m $\mu$  [log  $\epsilon$  3,70]). Dieser Reaktionstypus wurde von uns auch erfolgreich für die Synthese anderer Ringsysteme verwandt. Noch einfacher läßt sich o-Phenylendiacetonitril in einem Zuge zu I cyclisieren und zu IV kondensieren. Ein zweiter Weg zu IV führt von I über III, V, VI und VII mit anschließender Dehydrierung.



Katalytische Hydrierung von IV gab das weinrote 4,5-Dihydro-Derivat (VII; orangefarbene Nitroso-Verbindung) und das farblose 4,5,8,9-Tetrahydro-Derivat (VIII). VIII ist zu VII, dieses zu IV dehydrierbar. Die Nitril-Gruppe konnte zum Amid hydrolysiert werden.

Chemisch zeigt IV (mit völlig substituiertem 5-Ring) kaum Neigung zu Substitution, sondern zu reversibler Addition, vorwiegend an die  $\text{N}_4$ - $\text{C}_5$ -Bindung. IV erwies sich als identisch mit einer von L. F. Fieser und M. M. Pechel<sup>4)</sup> als Nebenprodukt ihrer Dibenzo-cyclooctatetraen-Synthese beschriebenen Verbindung. Analog der Synthese von IV wurde aus I und 2,3-Naphthaldehyd das 3-Cyan-4-aza-1,2-benzonaphtho [2'.3';6,7]-azulen (ziegelrote Nadeln, Fp 325 °C) erhalten.

Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 719]

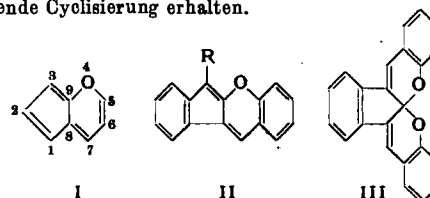
<sup>1)</sup> Über bi- und polycyclische Azulene, Mitteilung XXXIX. — <sup>2)</sup> W. Treibs, W. Kirchhoff, W. Ziegenbein, Fortschr. chem. Forsch. 3, 334 [1955]. — <sup>3)</sup> C. W. Moore u. J. F. Thorpe, J. chem. Soc. [London] 93, 175 [1908]. — <sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 68, 2579 [1946].

### Benzologe des Oxalens

Von Prof. Dr. W. TREIBS und Dr. W. SCHROTH<sup>1)</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Cyclopenta-[2,3]-pyran, vereinfacht als Oxalen (I)<sup>2)</sup> bezeichnet, ist mit dem nichtbenzoid-aromatischen Azulen isomer, da der Ringsauerstoff die Funktion einer endo-Äthylen-Gruppierung übernimmt<sup>3)</sup>.

Derivate des 1,2;5,6-Dibenzoxalens (II; R = CH<sub>3</sub>, 2-Indenyl, COOH u. a.) wurden durch Kondensation von substituierten 2-Indanonen bzw. 2-Indanon-iminen mit Salicylaldehyd und anschließende Cyclisierung erhalten.



Decarboxylierung der Dibenzoxalanyl-3-carbonsäure<sup>4)</sup> ergab das 1,2;5,6-Dibenzoxalen (II, R = H), das auch unmittelbar aus 2-Indanon und Salicylaldehyd zugänglich ist, da sich das zunächst entstehende 3,9,8,7-Tetrahydro-9,7-dihydroxy-1,2;5,6-dibenzoxalen glatt in II (R = H) überführen läßt. II (R = H) kristallisiert in kupferroten Blättchen oder rubinroten Prismen vom Fp 187,5 °C (Maximum des sichtbaren Spektrums 470 m $\mu$  [ $\epsilon$  2250]) und löst sich wie seine Abkömmlinge in konz. Säuren mit gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz.

II (R = H) ist im bemerkenswerten Maße zu elektrophilen Substitutionen befähigt, was seinen aromatischen Charakter darlegt. In einzelnen Fällen konnte die  $\text{C}_3$ -Stellung als Substitutionsort — also völlig analog zu den isomeren Azulen — bewiesen werden (R = CHO, CN, COOH, Alkyl, R'-CH (OH)-, 2-Indenyl-, NO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=N-, Halogen u. a.). Mit Salicylaldehyd bildet II (R = H) das Phenylendibenzo-spiro-pyran (III), welches bereits 1913 erhalten wurde<sup>4)</sup>.

Eingegangen am 12. Dezember 1958 [Z 720]

<sup>1)</sup> Pseudo-azulene (Azulenolide), Mitteilung II. — <sup>2)</sup> Vgl. R. Mayer u. U. Weise, Naturwissenschaften 45, 313 [1958]. — <sup>3)</sup> G. V. Boyd, J. chem. Soc. [London] 1953, 1978; M. Los, J. P. Saxena u. W. H. Stafford, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 352; W. Treibs u. G. Kemper, Chem. Ber., im Druck. — <sup>4)</sup> S. Ruhemann u. S. I. Levy, J. chem. Soc. [London] 103, 562 [1913].

## Versamlungsberichte

### 2. Internat. Konferenz der Vereinten Nationen über die friedliche Anwendung der Atomkernenergie

1. bis 13. September 1958 in Genf

Von Wissenschaftlern der Bundesrepublik wurden rd. 50 Berichte vorgetragen bzw. vorgelegt.

Aus den Berichten:

F. ALTEN und O. WERK, Büntehof/Hannover: *Einfluß des Kaliums auf den Stoffwechsel der Aminosäuren bei Pflanzen (untersucht mit <sup>35</sup>S).*

In an Kalium verarmten Hefen (*Saccharomyces cerevisiae*), die nach der Verarmung in verschiedenen mineralischen Glucose-Lösungen suspendiert worden sind, ist der Einfluß des Kaliums auf den Stoffwechsel unter aeroben Bedingungen studiert worden.

In Gegenwart von Kalium wird der radioaktive Schwefel schneller aufgenommen als in Abwesenheit von Kalium. Dabei zeigt sich, daß nach etwa 1 h der radioaktive Schwefel bei den K-Hefen be-

reits vollständig in einer „gebundenen Form“ in den Zellen vorliegt, während bei den K-Mangel-Hefen ein Teil des aufgenommenen Sulfats (20–30 %) nach dieser Zeit noch relativ leicht auswaschbar ist.

Die Methionin-Bildung beginnt in Gegenwart von Kalium früher und stärker als bei K-Mangel-Kulturen, aber auch Abbau und Umbau des Methionins geht bei den K-Hefen schneller vor sich. Der übrige Aminosäure-Stoffwechsel wird bei Kalium-Zufuhr in der Weise beeinflusst, daß bei den freien Aminosäuren besonders der Gehalt an Glutaminsäure erhöht wird, während alle anderen Aminosäuren — vor allem das Alanin — erniedrigt werden. Bei Leucin, Valin, Threonin, Tyrosin und Asparaginsäure ist eine Hemmung durch 2,4-Dinitro-phenol (DNP) zu beobachten, während das DNP auf Glutaminsäure und Alanin keinen Einfluß aus-

übt. Die Glucose-Aufnahme ist durch Kalium gefördert, aber durch DNP nicht gehemmt worden. Es zeigte sich, daß die Aufnahme der Glucose in ihrer ersten Phase mit einer starken Abnahme der Glutaminsäure verbunden ist. Bei Kalium-Mangel kommt es zur bevorzugten Bildung von  $\gamma$ -Aminobuttersäure oder von Tyrosin. Die Reaktionen, die dabei zur starken Bildung dieser beiden Aminosäuren führen, stehen in enger Beziehung zur Glutaminsäure. Es bestehen enge Wechselwirkungen zwischen dem Kalium und der Glutaminsäure im Stoffwechselgeschehen<sup>1)</sup>.

Durch Kalium werden der Stoffaufbau und besonders die Bildung von Kohlenhydraten stark gefördert.

**F. BEGEMANN**, Mainz: *Neue Messungen der globalen Verteilung von natürlichem und künstlich erzeugtem Tritium.*

Der Tritium-Gehalt von etwa 70 Regenwasser- und Schneeproben, die vom Januar 1956 bis Juli 1957 an verschiedenen Stellen der nördlichen Halbkugel gesammelt wurden, wurde gemessen.

Im Anschluß an die US-Versuchsserie thermonuklearer Waffen, die während des Sommers 1956 im Pazifik stattfand, war der zeitliche Verlauf des Tritium-Gehaltes der Proben im wesentlichen derselbe wie im Anschluß an die 1954-Versuchsserie im Pazifik, d. h. einem plötzlichen Anstieg folgte ein allmählicher Abfall zu einem neuen, höheren „Gleichgewichtswert“.

Schon vor Beginn der Versuchsserie 1956 stieg der Tritium-Gehalt ab Januar 1956 langsam und unregelmäßig von dem derzeitigen Gleichgewichtswert von etwa  $20 \times 10^{-18}$  T/H bis etwa  $140 \times 10^{-18}$  T/H an. Dabei zeigte sich, daß bei Proben aus Chicago der Tritium-Gehalt stets dann hoch war, wenn die zur Zeit der Niederschläge vorhandenen Luftmassen aus dem Norden stammten, er war niedrig, wenn sie aus dem Westen oder Süden stammten. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß das während dieser Zeit vorhandene „überschüssige“ Tritium in hohen Breiten während der USSR-Versuchsserie thermonuklearer Waffen Ende 1955 erzeugt wurde.

Der Tritium-Gehalt von 12 Schneeproben aus Grönland, die Jahresmittel von 1944 bis 1956 darstellen, zeigte, daß das künstlich erzeugte Tritium mehr oder weniger gleichmäßig über die nördliche Halbkugel verteilt wurde.

Weitere Messungen des Tritium-Gehaltes von 25 Schneeproben aus der Antarktis bestätigten die Ergebnisse früherer Analysen, daß keine nachweisbaren Mengen künstlich erzeugten Tritiums in diesem Gebiet nachgewiesen werden können. (Die Proben wurden im Januar 1956 bzw. im März 1956 gesammelt.)

Der zeitliche Verlauf des Tritium-Gehaltes von drei hydrothermalen Quellen aus Steamboat Springs (Nevada, USA) wurde etwa drei Jahre lang verfolgt, um den Wert von Tritium-Messungen für die Untersuchung hydrologischer Probleme zu prüfen. Die Meßergebnisse gestatten, die relativen Anteile von frisch gefallenem Regenwasser und „altem“ Grundwasser in diesen Quellen abzuschätzen. Sie erlauben ferner eine Berechnung der Zeitspanne, die vergeht, bis das Regenwasser wieder in diesen Quellen an der Oberfläche erscheint.

**R. BERTHOLD**, Wildbad/Schwarzwald: *Kontinuierliche Dichtemessung und H/C-Bestimmung mit  $\beta$ -Strahlen.*

Durch geeignete Geometrie der Meßanordnung kann man erreichen, daß die Schwächung eines  $\beta$ -Strahlenbündels beim Durchgang durch einen Stoff nur von dessen Flächengewicht und dem Verhältnis zwischen der Summe der Ordnungszahlen zur Summe der Atomgewichte der Elemente abhängt, aus denen der Stoff zusammengesetzt ist. Da das Verhältnis Z/A im Bereich niedriger Ordnungszahlen – außer bei Wasserstoff – einigermaßen konstant ist, so ist die Intensität der  $\beta$ -Strahlung hinter dem durchstrahlten Stoff nur von dessen Dichte abhängig, wenn man die durchstrahlte Dicke konstant hält. Das ist leicht möglich für Flüssigkeiten und Gase.

Mit geeigneten Meßköpfen kann man mit  $\beta$ -Zählrohren Dichtemessungen mit einer betriebsmäßig erreichbaren Dauergenauigkeit von  $\pm 0,2\%$  kontinuierlich ausführen. Ähnliche Anordnungen sind für Gasdichte-Bestimmungen verwendbar.

Ist Wasserstoff mit großem Gewichtsanteil vorhanden, so macht es sich bemerkbar, daß für dieses Element das Verhältnis Z/A doppelt so groß ist, wie für die benachbarten leichten Elemente. Daraus entsteht eine Anomalie der Streuung von  $\beta$ -Strahlen in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Anteil. Man hat diese Anomalie benutzt, um in aromatischen Kohlenwasserstoffen das H/C-Verhältnis zu bestimmen. Da aber bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen auch die Dichte schwankt, so muß jeweils das Ergebnis mit der getrennt gemessenen Dichte korrigiert werden. Es wurde gezeigt, wie durch starre Verbindung eines  $\beta$ -Strahlers mit einem zylindrischen Schwimmer die Dichtekorrektur automatisch möglich ist, so daß immer das gleiche Flächengewicht durchstrahlt

wird und nur noch die Abhängigkeit vom Verhältnis Z/A als Maß für den Wasserstoff-Anteil in Kohlenwasserstoffen übrig bleibt; daraus ergibt sich die Möglichkeit der Überwachung von Kohlenwasserstoffen auf das H/C-Verhältnis im kontinuierlichen Durchlauf.

**L. BIERMANN**, Göttingen: *Bericht über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der kontrollierten thermonuklearen Fusion in der Bundesrepublik Deutschland.*

Experimente über Gasentladungen mit hohen Stromdichten zum Problem der kontrollierten Kernverschmelzung (Fusion) werden durchgeführt oder vorbereitet in Aachen, in Göttingen und in München, Untersuchungen, die sich auf experimentelle Teilprobleme beziehen, in Kiel, in Hannover und in Stuttgart. Von den bisherigen theoretischen Arbeiten zum Problem der Fusion ist der größte Teil in Göttingen ausgeführt worden. Lineare Entladungen wurden vor allem in München und in Aachen untersucht. In München (Technische Hochschule, E. Fünfer) wurde ein zylindrisches Gefäß mit sehr reinem Deuterium von einigen  $10^{-2}$  mm Hg-Druck benutzt. Die angewandten Energien betragen einige Zehntausend Joule. Die Stromstärke erreicht in 1–2 Mikrosekunden einige Hundert kAmp. In den späteren Phasen der Entladung wurden einige Millionen Neutronen beobachtet, deren Ursprung allerdings noch nicht geklärt ist. Auch bei den Experimenten in Aachen (W. Fuchs und H. L. Jordan) wurden ähnliche Stromstärken erreicht. Die Arbeiten in Hannover (H. Bartels) und in Kiel (W. Lochte-Holtgreven) beziehen sich vor allem auf die spektroskopische Seite des Problems und auf den Temperaturbereich bis etwa 100 000 °C. – Ringförmige Gasentladungen werden untersucht in Göttingen bzw. jetzt in München (G. v. Giercke, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik). Dabei werden bisher Energien von bis zu  $10^4$  Joule angewandt; die Verwendung stabilisierender Magnetfelder ist vorgesehen. – Auch in Aachen werden ringförmige elektrische Entladungen untersucht. An beiden Stellen wird den Meßmethoden besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die theoretischen Arbeiten, die auf der Basis älterer Anwendungen der Plasmaphysik und der Magneto-Hydrodynamik auf astrophysikalische Probleme schon 1956 begonnen wurden, beziehen sich auf eine ganze Anzahl verschiedener Teilprobleme; ein großer Teil dieser Arbeiten ist bereits veröffentlicht. So wurden untersucht der Ionisationszustand, besonders derjenige von Verunreinigungen, bei hohen Temperaturen, die verschiedenen Möglichkeiten, die für die Fusion erforderlich hohe Temperatur zu erreichen, ferner die Eigenschaften von Plasmakonfigurationen im magneto-hydrostatischen Gleichgewicht, weiterhin das Problem der Stabilität derartiger Konfigurationen, der Einfluß der Bewegung von Einzelteilchen auf die Stationarität der Verhältnisse, und schließlich die Eigenschaften magneto-hydrodynamischer Stoßwellen.

**A. BOETTCHER**, R. SCHULTEN und G. WIRTHS, Frankfurt/Mannheim/Karlsruhe: *Brennelemente für einen Hochtemperatur-Reaktor.*

Für den von R. Schulten beschriebenen Hochtemperatur-Reaktor sind Brennelemente erforderlich, die bei einer Oberflächentemperatur bis zu 1100 °C arbeiten können. Als Kühlmittel sind Edelgase vorgesehen, so daß Korrosionsprobleme nicht auftauchen. Ein Abschluß des Brennstoffs gegen das Kühlmittel im Sinne eines Cans ist nicht erforderlich. Auf Grund der hohen Betriebstemperatur werden verhältnismäßig hohe Ansprüche an Temperaturwechselbeständigkeit gestellt. Die Elemente haben Kugelform, um ein einfaches Be- und Entladen des Reaktors zu ermöglichen. Auf Grund der beim Reaktorbetrieb auftretenden Druckbelastungen wird eine Druckfestigkeit von 200 kg pro cm<sup>2</sup> bei den Betriebstemperaturen gefordert. Das zu verwendende Material soll einer thermischen Neutronendosis von rund  $5 \cdot 10^{21}$  nvt standhalten.

Auf Grund der beschriebenen Bedingungen ist bisher folgender Aufbau vorgesehen: Der Brennstoff, eine auf 20% <sup>235</sup>U angereicherte Uran-Verbindung, befindet sich im Innern einer Graphitkugel mit einem Durchmesser von 5–6 cm. Die um den Brennstoff vorgesehene Graphithülle vermag den genannten Forderungen zu genügen, insbesondere bei Anwendung erprobter Graphitsorten auch der Strahlenbelastung standzuhalten. Sie hat darüber hinaus den Vorzug, als Moderator zu wirken. Die Verwendung solcher Kugeln verhältnismäßig großen Durchmessers erlaubt dank der hohen spezifischen Oberfläche bei gleichzeitig guter Wärmeleitfähigkeit der Kugelschale eine gute Wärmeabfuhr bei relativ geringen Temperatur-Gradienten im Graphit selbst. Bei der ersten Charge ist die Verwendung von Reaktor-Graphitkugeln vorgesehen, bei denen in eine zentrale Bohrung der Brennstoff eingeführt und diese anschließend durch einen dicht schließenden Graphitstopfen verschlossen wird. Durch Auswahl geeigneter Uran-Verbindungen und entsprechender Temperatur-Vorbehandlungen

<sup>1)</sup> S. auch F. Alten u. O. Werk, Z. Naturforsch. 13b, 315 [1958].

vor Einsetzen in den Reaktor wird eine chemische Stabilisierung des Brennstoffs unter Reaktorbedingungen erreicht. Wichtig ist der zuverlässige Verschluss des Brennstoffraumes nach außen, der auch unter den im Reaktor auftretenden mechanischen Beanspruchungen nicht beschädigt wird.

Grundsätzlich gleich aufgebaut sind Brutstoff (Thorium) enthaltende Graphitkugeln, die sich im Gemenge mit den Brennelementen im Reaktor befinden und im Laufe des Reaktorbetriebs durch Neutronenabsorption ebenfalls zu Brennelementen werden.

An Stelle von Graphit kann grundsätzlich auch Berylliumoxyd verwandt werden.

Eine quasi-homogene Ausföhrung dieser Brennelemente, bei der der Brennstoff in einem definierten Teil des Graphitvolumens gleichmäÙig verteilt ist, befindet sich in Vorbereitung.

Durch den Verzicht auf ein dichtes Can kann ein Teil der Spaltprodukte zur Elementoberfläche gelangen und dadurch in das Kühlgas. Es sind dies vor allem die Edelgase Krypton und Xenon sowie die Elemente Selen, Tellur, Jod und Brom. Die anderen Spaltprodukte bilden bei hohen Temperaturen stabile Carbide, deren Diffusionsgeschwindigkeit in der Graphithölle niedrig ist.

Ein oberflächliches Versintern der Brenn- und Brutelemente unter Reaktorbedingungen ist bei Verwendung von Graphit nicht zu erwarten; Vorversuche haben ergeben, daß auch der zu erwartende Abrieb der Kugeln so gering ist, daß er nicht zu Betriebsstörungen föhren sollte.

**H. GÖTTE**, Frankfurt/Main-Höchst: *Neue Beispiele für die Anwendung radioaktiver Spaltprodukte in der chemischen Industrie Deutschlands.*

In Absorptionstürmen für die Salpetersäure-Gewinnung ist es wichtig, zu vermeiden, daß die den nitrosen Gasen entgegenströmenden Wassermengen sich während des Herabrieselns im Turm vermischen. Die Strömungsverhältnisse lassen sich mit Farbstoffen nicht bestimmen, da diese durch die Säure zerstört werden. Mit Hilfe radioaktiver Indikatoren, wie z. B. dem  $^{140}\text{La}$ , ist es möglich, diese Strömungsverhältnisse zu studieren.

Die Umlaufgeschwindigkeit von Kontaktpillen in den einzelnen Teilen technischer Großanlagen kann mit Hilfe des bei der Uran-Spaltung auftretenden harten  $\gamma$ -Strahlens  $^{140}\text{La}$  bestimmt werden. Da dessen Halbwertszeit nur 40 h beträgt, ist eine Kontamination der Anlage oder des erzeugten Gutes, für den Fall, daß die markierten Pillen zerstört werden, nach kurzer Zeit abgeklungen. Ähnlich läßt sich die Umlaufgeschwindigkeit eines mit Gasen gemischten Flüssigkeitsstromes bestimmen. Die verwendeten Pillen müssen das gleiche spezifische Gewicht wie die umlaufende Flüssigkeit aufweisen. Zur Markierung kann sowohl das kurzlebige  $^{132}\text{J}$  als auch das langlebige  $^{140}\text{La}$  verwendet werden.

Aus den bei der Uran-Spaltung auftretenden Radioruthen-Isotopen läßt sich mit Radioruthen markiertes Dicyclopentadienruthen (Radio-Ruthenocen) in trägerfreier Form zu gewinnen. Diese Verbindung hat einen beträchtlichen Dampfdruck. Sie ist geeignet, Trocknungsvorgänge an Lacken und das Fortschreiten von Polymerisationen quantitativ zu verfolgen. Man mischt zu diesem Zweck Radioruthenocen unter die zu untersuchende Substanz und verfolgt die Aktivität über der Oberfläche mit einem Zählrohr. Durch das Herausdampfen des Ruthenocens nimmt die Aktivität der zu untersuchenden Schicht ab. Je schneller die Substanz trocknet oder erhärtet, um so mehr Ruthenocen verbleibt im Lack oder Polymerisat und um so eher wird die gemessene Aktivität konstant. Das Verfahren eignet sich also, um Zusätze, die die Trocknungsgeschwindigkeit oder die Polymerisationsgeschwindigkeit beeinflussen, quantitativ in ihrer Wirksamkeit zu vergleichen.

$^{144}\text{Ce}$  (HWZ 270 Tage,  $\beta_{\text{max}}$ . Energie seines kurzlebigen Folgeproduktes 3 MeV) läßt sich in Form eines Dibenzoylmethan-Komplexes mit Fußbodenwachsen mischen. Die Dicke der aufgetragenen Wachsschicht kann mit einem Glockenzählrohr bestimmt werden, wenn man ihre Aktivität mit der eines Flächenstandards vergleicht. Es ist möglich, anschließend den Abrieb in Abhängigkeit von der Zahl der Begehungen zu ermitteln. Entsprechende Versuche lassen sich mit einer hochpolymeren mit  $^{106}\text{Ru}$  markierten Cyclopentadien-Verbindung ausföhren.

**U. HAGEN und HANNA ERNST**, Heiligenberg (Baden): *Strahlenempfindlichkeit einzelner Organe und ihre Beeinflussung durch biologische Strahlenschutzstoffe.*

Es erschien zweckmäÙig, die Strahlenschädigung einzelner Organe zu erfassen und dann festzulegen, um welchen Grad die Organschädigung herabgesetzt wird, wenn das Tier zuvor mit einem Schutzstoff behandelt worden war. Die Strahlenschädigung eines Enzymsystems kann als Maß der Gesamtschädigung eines Gewebes angesehen werden. Vortr. bestimmten deshalb die Hemmung der Desoxyribonucleinsäure-Synthese und die Aktivierung der Katherpsin-Aktivität bei Tieren, denen 5 min vor der Bestrahlung

3 mg Cysteamin verabreicht wurde, in Milz, Thymus und Leber. Ferner wurde die Organatrophie von Milz und Thymus, die sich leicht bestimmen läßt, zum Vergleich herangezogen. Zu verschiedenen Zeiten nach Bestrahlung wurden Dosiseffektkurven von geschützten und ungeschützten Tieren aufgenommen. Aus diesen Kurven, die aus Messungen an etwa 1500 Tieren gewonnen wurden, ergibt sich:

In Milz und Thymus, den strahlenempfindlichsten Organen, sind in den ersten Stunden nach Bestrahlung die Dosiseffektkurven beider Gruppen nahezu identisch; erst vom ersten Tag beginnt sich die „Cysteamin-Kurve“, d. h. die Dosiseffektkurve der mit Cysteamin geschützten Tiere, nach rechts, in höhere Dosisbereiche, zu verschieben. Am 3. Tag wird ein statistisch gesicherter Organschutz in Milz und Thymus erreicht, der Dosisreduktionsfaktor ist etwa 1,5–2,0; entspricht also dem Reduktionsfaktor, der bei der Bestimmung der Absterberate gemessen wird.

Die Strahlenschädigung der Leber, die weniger empfindlich ist, läßt sich nur durch Bestimmung der DNS-Synthese messen. Im Gegensatz zu Milz und Thymus ergab sich hier jedoch schon in den ersten 6 h ein starker „Organschutz“ durch Cysteamin, aus den Dosiseffektkurven berechnet sich ein Reduktionsfaktor von 4 bis 8.

**K. H. LAUTERJUNG und W. GRUHLE**, Heidelberg: *Ein Gerät zur Registrierung der momentanen flächenhaften Verteilung radioaktiver Strahlung.*

Das neue Verfahren verwendet Geiger-Müller-Zählrohre und macht von der Eigenschaft Gebrauch, daß sich jede Entladung im Zählrohrinnern mit einer von den Abmessungen und der Füllung des Zählrohres abhängenden Geschwindigkeit über die ganze Länge ausbreitet. Eine Indikatorsonde an einem Zählrohrende registriert den dort ankommenden Entladungsvorgang. Die zeitliche Differenz zwischen Entladungsbeginn an der Zählrohranode und Eintreffen der Entladung am Zählrohrende, also die Laufzeit, stellt unmittelbar ein Maß für den Einstrahlungsort dar.

Die auszumessende Fläche wird dicht mit Meßzählrohren belegt, die einzeln nacheinander an die Auswertevorrichtung geschaltet werden. Jedes vom Zählrohr registrierte Teilchen wird auf dem Bildschirm einer Braunschen Röhre abgebildet: Der zuerst an der Zählrohr-Anode entstehende Impuls stößt eine horizontale Strahlenlenkung an, die (noch dunkelgesteuert) in ihrer vertikalen Zeilenlage dem jeweiligen Zählrohr zugeordnet ist. Erst bei Eintreffen eines Impulses an der Sonde am Zählrohr-Ende wird der Strahl für sehr kurze Zeit hellgetastet und erscheint als Leuchtpunkt an einer Stelle des Leuchtschirmes, die ein genaues Abbild der Lage des Teilcheneinfalls ist.

Das auf dem Leuchtschirm erscheinende Bild besitzt in horizontaler Richtung eine stetige Auflösung, in vertikaler eine Auflösung gleich dem Zählrohrdurchmesser. Jede zeitliche und örtliche Veränderung der einfallenden Strahlung kann augenblicklich als Änderung der Punkthäufungen visuell oder photographisch registriert werden.

**K. SAUERWEIN und R. HOSSNER**, Düsseldorf: *Radioaktive Markierungen von Feinkohle bei Untersuchungen auf dem Gebiet der pneumatischen und hydraulischen Förderung.*

Bei der senkrechten Förderung von grubenfeuchter Feinkohle über große Höhen waren Angaben über die Geschwindigkeiten von Kohleteilchen verschiedener Größe im Luftstrom erwünscht. Eine Untersuchung mußte zweckmäÙig unter praktischen Förderbedingungen geschehen, d. h. mit einer stündlichen Fördermenge von vielen Tonnen Kohle, deren Korngröße zwischen feinstem Kohlenstaub und etwa 10 mm  $\varnothing$  schwankte und über eine vorgegebene Förderhöhe von ca. 300 m. Die Luftgeschwindigkeit läßt sich aus dem Durchsatz bei bekanntem Rohrquerschnitt ermitteln; für die Geschwindigkeitsmessung der Kohleteilchen wurde die radioaktive Markierung einzelner Körner zur Hilfe genommen.

Da die Strahlungsenergie ausreichen sollte, um die eiserne Rohrwand möglichst wenig geschwächt zu durchdringen, weiterhin die Halbwertszeit der kurzen Versuchsdauer angepaßt sein sollte, wurde  $^{82}\text{Br}$  als  $\text{NH}_4\text{Br}$  zur Kennzeichnung der Kohlestückchen gewählt. Zur Vorbereitung des Versuches wurden Kohleproben mit verschiedenem Durchmesser hergestellt, genau gemessen und gewogen und mit dem entsprechend präparierten Ammoniumbromid gleichmäÙig überzogen. Die markierten Kohleteilchen wurden bei den Versuchen mit Preßluft eingeblasen.

Die Förderleitung verlief senkrecht in einem Schacht, parallel zur Korbführung. Vom Förderkorb aus konnten an den Meßstellen die für die Geschwindigkeitsmessung notwendigen Zählrohre an der Förderleitung angebracht werden. Gemessen wurden die Zeiten, welche die Kohleteilchen für das Durchfliegen der bekannten Strecke von Zählrohr zu Zählrohr benötigten und daraus die jeweilige Fluggeschwindigkeit berechnet. Durch Variation der

Korngröße und Messung in verschiedener Höhe über der Sohle ergab sich der Geschwindigkeitsverlauf über die gesamte Höhe. Ähnlich wurde die Geschwindigkeit von Feinkohle im hydraulischen Förderstrom gemessen.

K. SOMMERMEYER, Freiburg/Br.: Über die direkte Aufnahme der Radioaktivität von Blättern und Gräsern aus der Atmosphäre durch radioaktiven Befall.

Die Radioaktivität, die man in der Vegetation findet, kann grundsätzlich entweder durch die Wurzeln über den allgemeinen Stoffwechsel in die Pflanzen gelangen oder sich unmittelbar aus der Atmosphäre auf die Oberfläche der Pflanzen niederschlagen. Nach Untersuchungen von Bryant, Kulp, Libby und Mitautoren findet man in pflanzlichen Nahrungsmitteln praktisch nur  $^{90}\text{Sr}$  sowie  $^{137}\text{Cs}$  und man muß annehmen, daß diese Substanzen vor allem aus dem Boden aufgenommen werden und dann durch den Stoffwechsel in die Nahrungsmittel gelangen; die gleiche Annahme wird häufig auch für die  $^{90}\text{Sr}$ -Aufnahme von Gräsern gemacht. Vortr. gelangte gerade zu dem entgegengesetzten Ergebnis: die Radioaktivität der Gräser und Blätter gelangt im wesentlichen unmittelbar aus der Atmosphäre durch Befall auf die Oberfläche der Blätter und Gräser und wird zum großen Teil dort absorbiert.

Gezogen wurde dieser Schluß vor allem aus vergleichenden (gemeinsam mit W. Herbst ausgeführten) Untersuchungen der Aktivität von Staubfangfolien, die eine Woche der Atmosphäre ausgesetzt worden waren und der Aktivität von Blatt- bzw. Gräseraschen. Die Aktivität sowohl auf den Staubfangfolien als auch auf den Blättern und Gräsern erwies sich als so groß, daß eine Analyse der Zusammensetzung aus den  $\gamma$ -Spektren mittels eines Szintillationspektrometers möglich war. Die  $\gamma$ -Spektren der Staubfangfolien zeigen eine große Ähnlichkeit mit den  $\gamma$ -Spektren der Blätter und Gräser. Gefunden wurden die  $\gamma$ -Gipfel von  $^{140}\text{Ba} + ^{140}\text{La}$ ,  $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{141}\text{Ce}$  und  $^{144}\text{Cs}$ . Die quantitative Analyse der Spektren ergab für die Verteilung der gefundenen Isotope Übereinstimmung mit der Verteilung der gleichen Isotope in nuclearen Explosionsprodukten nach Hunter und Ballou wenn man für das Alter der Aktivität (gerechnet ab Explosion) zwischen 30 und 300 Tagen annimmt.

H. WÄNKE, Mainz: Über die Einwirkung der Höhenstrahlung auf Materie.

Meteorite sind außerordentlich günstige Objekte zum Studium der Einwirkung der Höhenstrahlung auf Materie. Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei den Eisenmeteoriten. Diese bestehen zu über 90 % aus Eisen (Rest hauptsächlich Nickel); es sind hier also im wesentlichen die Atomkerne der Eisen-Isotope, auf die die Teilchen der Höhenstrahlung einwirken. 1952 konnten F. A. Paneth und Mitarbeiter zum ersten Male beweisen, daß das in den Eisenmeteoriten gefundene Helium seine Entstehung der Einwirkung der Höhenstrahlung auf die Atomkerne der Meteorite verdankt, denn neben Helium der Masse 4 fand sich bis zu 25 % Helium der Masse 3. Außer Helium konnten später Neon und Argon als Reaktionsprodukte der Höhenstrahlung nachgewiesen werden.

Vortr. hat eine größere Anzahl von Eisenmeteoriten auf ihren Helium- und Neon-Gehalt untersucht. Dabei ergab sich eine völlige Bestätigung der Ansicht, daß wir es bei der Wechselwirkung der Höhenstrahlung mit den Eisenkernen der Meteorite um sog. Kernverdampfungsprozesse zu tun haben. Trifft ein Teilchen der Höhenstrahlung auf einen Eisenkern auf, so wird dieser so hoch angeregt, daß es zu einem Abdampfen von schweren Kernteilchen kommt; auf diese Weise entsteht z. B. Helium der Masse 3 und der Masse 4. Am Ende des Abdampfungsprozesses erhalten wir ein Restkern, dessen Massenzahl je nach der Höhe der ursprünglichen Anregungsenergie mehr oder weniger von der des Eisens verschieden ist. Die in den Meteoriten gefundenen Isotope des Neons bzw. Argons sind Beispiele solcher Restkerne.

Neuerdings wurde das Interesse den stabilen Isotopen fester Elemente als möglichen Reaktionsprodukte der Höhenstrahlung zugewandt. Meistens ist bei diesen eine solche Zuordnung nicht möglich, da der Großteil der in Frage kommenden Elemente, wenn auch nur in Spuren, so doch in zu großen Mengen in den Meteoriten enthalten ist, um daneben Produkte der Höhenstrahlung erkennen zu können. Einzig beim Scandium-45 war bisher ein Erfolg beschieden. Mit Hilfe der Neutronenaktivierungsana-

lyse wurde der Scandium-Gehalt dreier Eisenmeteorite gemessen; er ergab sich als dem Heliumgehalt proportional, wonach die kosmogene Entstehung bewiesen ist.

## Neuere Ergebnisse der Reaktor-neutronenphysik

Das auf der Genfer Konferenz behandelte Gebiet der Reaktor-neutronenphysik läßt sich in zwei Problemkreise einteilen: Der erste behandelt die Gewinnung von elementaren kernphysikalischen Daten. Darunter versteht man in erster Linie die Wirkungsquerschnitte, welche Wahrscheinlichkeitsmaße für Streuung, Spaltung oder Absorption bei einem Zusammenstoß eines Neutrons mit einem Kern darstellen. Der zweite Problemkreis befaßt sich mit Vorgängen, bei denen eine große Zahl von Neutronen viele solche Elementarprozessen erleidet; das sind beispielsweise Vorgänge der Abbremsung von Neutronen im Moderator eines Reaktors, Diffusionsvorgänge und ähnliches. Sie können entweder mit den elementaren Daten theoretisch interpretiert oder auch direkt experimentell untersucht werden.

Der Themenkreis der Kerndaten hatte diesmal – im Vergleich zur letzten Genfer Konferenz 1955<sup>1)</sup> – einen geringeren Umfang. Es handelte sich hauptsächlich um Ergänzungen oder Erweiterungen des seinerzeit veröffentlichten Zahlenmaterials, d. h. neu gemessene Einfangquerschnitte für schnelle Neutronen, neue Wirkungsquerschnitte für unelastische Kernanregungsstöße und eine große Zahl von den sog. Resonanzparametern, welche die Breite und Höhe der Neutroneneinfang-Resonanzlinien angeben (es sind z. B. bei  $^{235}\text{U}$  allein im Energiebereich zwischen 0 und 20 eV 31 solcher Linien ihrer Energie und ihrer Parameter nach identifiziert worden). Eine Unsicherheit in den Tabellenwerten stellt immer noch der Graphit-Absorptionswirkungsquerschnitt dar. Er ist sehr klein, so daß er schwer zu bestimmen ist und sehr empfindlich von chemischen Verunreinigungen des Probenmaterials abhängt ( $5 \cdot 10^{-5}$  Atom % Bor erhöhen ihn bereits um 10 %). Als besten Wert zitiert man jetzt meist  $0,0034 + 0,0003$  barn. Auch der Wirkungsquerschnittstandard Bor ist noch etwas unsicher, hauptsächlich wegen der wechselnden Isotopenzusammensetzung des bei den Messungen verwendeten natürlichen Bors. Für einen  $^{10}\text{B}$ -Gehalt von 19,8 % gibt man in Argonne einen Wert von  $755 \pm 2$  barn an. Die wichtige Materialkonstante  $\alpha = \sigma_{\text{e}}/\sigma_{\text{sp}}$ , das Verhältnis von Einfang- zu Spaltwahrscheinlichkeit in Uran oder Plutonium, ist merkwürdigerweise im Energiebereich um 0,1 eV noch immer mit mehr als 10 % Unsicherheit behaftet, trotz der Bemühungen, die man überall der Messung von  $\alpha$  gewidmet hat.

Der zweite Problemkreis der kollektiven Neutronenprozesse befaßt sich hauptsächlich mit folgenden Fragen: Erleiden energiereiche Spaltneutronen in einem Moderator (C, Be,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ) eine Folge von vielen Stößen, so verlieren sie schrittweise ihre Energie, bis sie am Ende mit den Moderatoratomen ins thermodynamische Gleichgewicht kommen. Die Neutronen-Geschwindigkeiten besitzen dann eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung, wie man sie auch bei einem Gas vorfindet; die Temperatur des „Neutronengases“ stimmt in schwachabsorbierenden Medien mit der Moderator-temperatur ungefähr überein. In älteren Berechnungen des Abbremsvorganges wurde vereinfachend angenommen, die Moderatoratome besäßen untereinander keine Anziehungskräfte. Nunmehr hat man neuerdings im Fall von Beryllium und Graphit die elastische Bindung der Kerne im Kristallgitter bei Stößen mit energiearmen Neutronen (unter 1 eV) berücksichtigt und damit eine genauere Behandlung des Moderationsproblems ermöglicht. Während die dabei auftretenden Schwierigkeiten hauptsächlich mathematischer Natur sind, scheint die Berücksichtigung der zwischenmolekularen Bindungskräfte in flüssigen Moderatoren noch grundsätzliche Schwierigkeiten zu bereiten. Es wurden viele Experimente in kristallinen und flüssigen Stoffen ausgeführt, an Hand derer man die Ergebnisse der Theorien prüfen konnte (Messung der Temperatur des „Neutronengases“, Messung der Abbremszeit, Bestimmung des mittleren Energieverlustes bei Stößen an gebundene Kerne u. a. Dabei ergab sich teilweise gute Übereinstimmung mit den Theorien. An dem beschriebenen Gebiet wird auch bereits auf deutscher Seite gearbeitet. Als technisch aussichtsreiche Substanz erwähnen wir in diesem Zusammenhang das Zirkonhydrid, bei welchem in ein Zirkongitter regelmäßig Wasserstoff-Kerne eingebaut sind, die unabhängig voneinander elastische Schwingungen mit einer Quantenenergie von  $h\nu_{\text{osz}} = 0,14$  eV ausführen können. Die Energie wird dabei von den Neutronen an die Wasserstoffkerne in Form von Schwingungsquanten der Energie  $h\nu_{\text{osz}}$  abgegeben. Bei der General Atomic wurden bereits Versuche mit einem Reaktor begonnen, der eine feste homogene Mischung von Uran und diesem ZrH enthält. Die Moderation für hohe Energien, bei denen man die Bindungskräfte vernachlässigen kann, bereitet der Theorie keine Schwierigkeiten mehr. Allerdings

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 68, 42 [1956].

	He 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /g	Ne 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /g	Sc 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /g
Gibeon (Amalia) ..	3,51	1,98	0,4
Carbo .....	20,9	12,3	1,9
Tamarugal .....	23,1	14,7	2,0

Tabelle 1. Helium, Neon und Scandium als Reaktionsprodukte der Höhenstrahlung in drei Eisenmeteoriten

besteht für die Wassermoderationslänge eine noch immer ungeklärte Diskrepanz mit dem Experiment, obwohl die Theorie keine Näherungen enthält. Wahrscheinlich liegt die Diskrepanz in einem systematischen experimentellen Fehler begründet. (Die Moderationslänge ist eine Größe, welche die mittlere Strecke zwischen dem Entstehungsort des Neutrons und dem Ort des Erreichens der thermischen Gleichgewichtsenergie angibt.)

Zum Fragenkreis des kollektiven Verhaltens von Neutronen gehört ferner das Problem des Resonanzeinfanges. Der Absorptionswirkungsquerschnitt von  $^{238}\text{U}$  besitzt im Energiebereich zwischen 6 und einigen Hundert eV eine große Zahl von Resonanzlinien. In den Linienmaxima ist die Einfangwahrscheinlichkeit für Neutronen, die aus dem Moderator kommend auf die Uranstäbe fallen so hoch, daß die äußeren Uran-Schichten die inneren gegen die einfallenden Neutronen abschirmen. Die strenge Berechnung der über den genannten Energiebereich gemittelten Einfangwahrscheinlichkeit („Resonanzintegral“) ist unter diesen Umständen sehr schwierig. Man begnügt sich heute damit, qualitative halbempirische Formeln für die Abhängigkeit dieses Mittelwertes von den Abmessungen des Uran-Stabes aufzustellen; die dazu benötigten Parameter werden experimentell bestimmt. Eine Anzahl von Untersuchungen befaßte sich auch mit der Resonanzlinienverbreiterung durch die Temperaturbewegung der absor-

bierenden Kerne (Doppler-Effekt) und der daraus resultierenden Temperaturabhängigkeit des Resonanzintegrals.

Die Größen, welche die Neutronenbilanz eines Reaktors bestimmen – nämlich die Einfangwahrscheinlichkeiten in Brennstoff und Moderator und die Verlustwahrscheinlichkeit durch Entweichen aus dem Reaktor – können an unterkritischen Versuchsreaktoren direkt gemessen werden (sog. Exponentialversuche). Eine Anzahl diesbezüglicher Messungen an  $\text{D}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -moderierten Reaktoren wurden vorgetragen. Die Versuche an  $\text{H}_2\text{O}$  sind physikalisch zwar interessant aber schwer interpretierbar: Ist nämlich der relative Uran-Gehalt besonders hoch, so spielen gewisse Kernprozesse eine wichtige Rolle, die bei anderen Reaktoren nur untergeordnete Bedeutung besitzen, so die Spaltung durch mittelschnelle und schnelle Neutronen und die Moderation durch unelastische Kernanregungsstöße.

Es war für den Konferenzteilnehmer erfreulich zu sehen, wie sehr die von der Reaktorenentwicklung ausgehenden, rein zweckgebundenen Fragestellungen die Forschung wieder in grundlegende physikalische Probleme vordringen ließ. Diese Feststellung betrifft zum gegenwärtigen Zeitpunkt vor allem die Untersuchungen über die Wechselwirkung von Neutronen mit chemisch gebundenen Kernen, ein Gebiet, das für theoretische und experimentelle Betätigung noch ein weites Betätigungsfeld offenläßt. [VB 109]

## Physiker-Tagung Essen

vom 3. bis 7. Oktober 1958

Aus den Vorträgen:

H. WÄNKE und H. HINTENBERGER, Mainz: *Helium und Neon als Reaktionsprodukte der kosmischen Strahlung in Eisenmeteoriten* (vorgelegt von H. Hintenberger).

Es wurde die Helium- und die Neon-Konzentration in verschiedenen großen Eisenmeteoriten, deren Gesamtgewicht zwischen 11,3 kg (Clark County) und 5360 kg (Bendego) lag, gemessen, und die Isotopenhäufigkeiten der Neon-Proben untersucht. Während die Helium-Konzentration mit zunehmendem Gesamtgewicht der Meteoriten von  $44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  auf  $7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  und die Neon-Konzentration von  $33,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$  auf  $3,72 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$  abnimmt, das Helium-Neon-Verhältnis von 133 auf 188 zunimmt, bleibt die Isotopenzusammensetzung des aus den verschiedenen Meteoriten trahierten Neons innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 5 % konstant. In starkem Gegensatz zu den Isotopenhäufigkeiten des Luft-Neons ist aber das Isotop der Masse 21 in diesen Proben einige Prozent häufiger als das Isotop der Masse 20 und das Isotop der Masse 22 wiederum einige Prozent häufiger als das Isotop der Masse 21.

H.-G. NÖLLER, Köln-Bayenthal und H. J. MÜRZ, Bonn: *Trennung von Gasgemischen in einer Zirkularströmung*.

Durch tangentialen Einlaß des Gasgemisches in ein Trennrohr wird eine Zirkularströmung erzeugt. Der Druck im Rohr beträgt am Rande ca. 2 Torr, in der Rohrachse etwa 0,5 Torr, die Tangentialgeschwindigkeit einige  $10^4 \text{ cm/s}$  (Überschallgeschwindigkeit). Die Strömung verläuft bei Reynoldszahlen  $< 2000$  laminar. Der Druckgradient, der durch Zentrifugalkräfte in der Zirkularströmung erzeugt wird, verursacht eine Massentrennung durch Druckdiffusion, bei der die leichte Fraktion in der Rohrachse und die schwere Fraktion am Rand entsteht. Die Fraktionen werden durch je eine Pumpe abgesaugt. Bisher wurden Versuche durchgeführt mit dem Gemisch  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (30 %  $\text{H}_2$ ) und mit dem natürlichen Argon-Isotopengemisch. Für diese Gemische ergaben sich die Trennfaktoren 3 bzw. 1,035. Die Gesamtdurchflußmenge betrug etwa 20 n l/min, das Zapfverhältnis 3 bis 10 %.

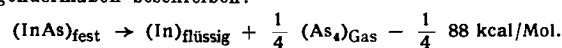
F. MATTOSSI, Freiburg/Br.: *IR-Absorption von p- und n-leitendem Indiumarsenid*.

In p-InAs mit geringer Löcherkonzentration ( $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) wird ein Absorptionsmaximum beobachtet, dessen Lage sich von etwa 0,16 eV (bei 120 °K) zu 0,19 eV (stationär von 420 °K ab) verschiebt. Die Intensität nimmt von einem Minimum bei 370 °K in Richtung steigender und fallender Temperatur zu. Dieser Befund kann auf Grund der energetischen Struktur des Valenzbandes gedeutet werden, so daß aus den Beobachtungen die Zahlenwerte einiger Parameter dieser Struktur berechnet werden können (F. Stern): Breite des verbotenen Bandes = 0,41 eV; Spin-Bahn-Aufspaltung = 0,43 eV; effektive Masse des Leitungsbandes = 0,021  $m_0$ , des „schweren“ Löcherbandes = 0,41  $m_0$ , des „leichten“ Löcherbandes = 0,025  $m_0$ , des abgespaltenen Bandes = 0,083  $m_0$ ; alle Werte auf 0 °K bezogen. Die effektiven Massen gelten, abgesehen von der des schweren Löcherbandes, für Werte des Wellenvektors  $k$  in der Nähe von Null. Die Energie enthält außer einem in  $k$  quadratischen Glied auch ein lineares, so daß das Maximum der Energie für das schwere Löcherband nicht bei  $k = 0$  liegt.

Der Absorptionskoeffizient von n-InAs in der Nähe der Absorptionskante kann durch zwei Gleichungen der Form  $K = \text{const.} \exp[h(\nu - \nu_0)/kT_e]$  dargestellt werden, wobei  $T_e$  eine Effektivtemperatur von 75 °K bzw. 1800 °K bedeutet. Dies läßt sich auf Grund einer Hypothese von Dexter mittels des Verlaufs des Potentials im Grund- und angeregten Zustand als Funktion einer Konfigurationskoordinate verstehen.

H. B. GUTBIER, Erlangen: *Massenspektrometrische Untersuchungen der Vorgänge beim Verdampfen von Indiumarsenid*.

Indiumarsenid wurde in einem Graphitöfen auf etwa 1000 °K erhitzt, und die Verdampfungsprodukte wurden massenspektrometrisch analysiert. Es wurde gefunden, daß das Arsen fraktioniert in Form von  $\text{As}_4$ - und  $\text{As}_2$ -Molekeln verdampft. Irgendwelche Radikale, die Indium und Arsen Atome gleichzeitig enthalten, wurden nicht beobachtet. Die Verdampfung kann in drei Abschnitte eingeteilt werden: Zunächst sublimiert Arsen aus festem InAs unter Ausbildung einer mit Indium angereicherten Schicht an der Oberfläche, die nach dem Zustandsdiagramm des binären Systems In-As bei den hier verwendeten Temperaturen flüssig ist. Dann verdampft das Arsen aus der flüssigen Phase unter fortschreitender Auflösung des festen InAs-Kristalles. Zum Schluß, wenn die feste Phase aufgezehrt worden ist, verdampft das im flüssigen Indium gelöste Arsen. In dem zweiten Verdampfungsabschnitt, in dessen Verlauf über 80 % des Arsens verdampft, wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsraten die Verdampfungsenergien bestimmt. Sie betragen für die Verdampfung in  $\text{As}_4$ - bzw.  $\text{As}_2$ -Molekeln  $88 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$  bzw.  $78 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$ . Der Verdampfungsvorgang in  $\text{As}_4$ -Molekeln läßt sich summarisch folgendermaßen beschreiben:



Mit den bekannten Werten der Schmelzwärme des Indiums und der Sublimationswärme des Arsens erhält man hieraus für die Dissoziationsenergie  $E_D$ , die zur Zerlegung der Verbindung InAs in die festen Komponenten bei konstanter Temperatur notwendig ist, den Wert  $E_D(\text{In-As}) = 13,5 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$  bei 1000 °K.

R. GREMMELMAIER und H.-J. HENKEL, Erlangen: *Herstellung und Eigenschaften von p-n-Übergängen in InP, GaAs und AlSb*.

In InP, GaAs und AlSb wurden p-n-Übergänge durch Legieren und durch Eindiffusion hergestellt. Es zeigt sich, daß der Legierungsprozeß ähnlich wie bei Germanium und Silicium möglich ist. Die Diffusion geschieht bei den Verbindungen InP und GaAs, deren eine Komponente in der Nähe des Schmelzpunktes der Verbindungen einen hohen Dampfdruck aufweist, am zweckmäßigsten aus der Gasphase.

Durch geeignete Ätzlösungen lassen sich die p-n-Grenzen sichtbar machen.

Die Kennlinien der p-n-Übergänge wurden gemessen und mit der Theorie von Sah, Noyce und Shockley<sup>1)</sup> verglichen. Es zeigt

<sup>1)</sup> Ch. T. Sah, R. N. Noyce u. W. Shockley, Proc. I. R. E. 45, 1228 [1957].

sich, daß infolge der kleinen Lebensdauer der Minoritätsträger und der großen Breite der verbotenen Zone der Strom über den p-n-Übergang im wesentlichen durch die Rekombination im Raumladungsgebiet bestimmt wird.

**U. BIRKHOLZ**, Nürnberg: *Halbleiterthermoelemente aus den Systemen  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .*

Untersucht wurden die intermetallische Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sowie die Mischkristalle  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , die nach dem Bridgman-Verfahren („Normal Freezing“) hergestellt waren. Der bekannte Mangel an gutem n-leitendem Material konnte durch Invertierung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in den n-Typus behoben werden. Solches geeignet dotiertes n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zeigte sogar bessere thermoelektrische Eigenschaften als  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Beim p-Typus dagegen konnte durch Übergang von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  eine wesentliche Verbesserung erzielt werden. Optimal war die Zusammensetzung  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_3$  mit Selen-Dotierung. In Kombination mit dem erwähnten n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurde die Effektivität  $z = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$  erreicht, äquivalent einer maximalen Peltier-Abkühlung um  $90^\circ\text{C}$ .

Auch pulvermetallurgisch wurden verschiedene Präparate hergestellt und die Änderungen der Eigenschaften hierbei studiert. Bemerkenswert war die Verminderung der Gitterwärmeleitfähigkeit, die allerdings durch eine Abnahme der Beweglichkeit kompensiert wird. Überraschend war ferner die Verminderung der Defektelektronenkonzentration, die bei schwach p-leitendem Material sogar zu Invertierung führte.

Die Thermoelemente wurden durch die Messung der maximalen Peltier-Kühlung im Hochvakuum erprobt. Hierbei konnten durch Ultraschall-Lötung der kalten Lötstellen deren Kontaktwiderstände derartig vermindert werden, daß praktisch die volle berechnete kritische Abkühlung erzielt wurde. So wurde erstmals die aus den physikalischen Daten der entwickelten Werkstoffe berechnete kritische Abkühlung um  $85^\circ\text{C}$  erreicht.

**H. IRMLER**, Berlin-Siemensstadt: *Über das Verhalten von Kupfer als Störstelle im Silicium.*

Nur ein geringer Bruchteil bei  $1200^\circ\text{C}$  in reines Silicium eindiffundierter Kupfer-Atome bildet elektrisch wirksame Störstellen. Ein Donatorniveau bei  $\text{E}_{\text{VT}} = 0,24 \text{ eV}$  und Acceptor-niveaus bei  $\text{E}_{\text{VT}} = 0,45 \text{ eV}$ ,  $\text{E}_{\text{CT}} = 0,52 \text{ eV}$ ,  $0,36 \text{ eV}$ ,  $0,26 \text{ eV}$  wurden in kupferdotierten Silicium-Proben gefunden. Die Acceptor- und Donatorstörstellen zeigen unterschiedliches Verhalten bei Nachtemperungen; beide Störstellenarten müssen deshalb mindestens zwei verschiedenen Einbauarten des Kupfers im Wirtsgitter entsprechen. Die Acceptorzustände werden als Anlagerung des Kupfers an bevorzugten Stellen im Gitter gedeutet. Durch Eindiffusion von Kupfer in reines Silicium bei etwa  $400^\circ\text{C}$  wird in diesem die Trägerlebensdauer herabgesetzt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Trägerlebensdauer ergeben sich unter Berücksichtigung der Shockley-Read-Hallschen Theorie für Kupfer charakteristische Energieniveaus. Durch Temperungen bei etwa  $240^\circ\text{C}$  nimmt unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der mit Kupfer dotierten Probe die Trägerlebensdauer wieder zu. Die durch Temperung bei  $400^\circ\text{C}$  nach Abbrechen der Eindiffusion von Kupfer erhaltene Zunahme der Lebensdauer ist vom Oberflächenzustand der Probe (Sandung) abhängig. Gold an der Oberfläche von Silicium-Kristallen gettert noch um  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  Kupfer im Silicium. Gold diffundiert in diesem Temperaturbereich noch nicht wesentlich ins Silicium ein, das Kupfer diffundiert jedoch aus dem Silicium heraus. Die nach Ätzen und Tempern ( $400^\circ\text{C}$ ) bekannte Abnahme der Trägerlebensdauer in Proben aus reinem Silicium wird auf Kupfer zurückgeführt, das aus der Ätzlösung stammt. Die Lage des Energieniveaus der entstandenen Rekombinationszentren, die erneute Zunahme der Trägerlebensdauer bei Nachtemperungen, ein durch Gold verursachter Getterungseffekt und die relativ kurze Eindiffusionszeit stimmen mit den Eigenschaften der durch Kupfer im Silicium hervorgerufenen Zentren überein.

**R. MATEJEC**, Leverkusen: *Die Kinetik der Bildung und der Rekombination von Frenkel-Fehlstellen in Halogensilberkristallen.*

Es wurde berichtet über ein theoretisches Näherungsmodell der Bildungs- und Rekombinationskinetik von Frenkel-Fehlstellen (Zwischengitter-Silberionen und Silberionenlücken) in Halogensilberkristallen. Die Rechnungen beschreiben das Einfrieren der Frenkel-Fehlordnung bei tiefen Temperaturen, die Möglichkeit, durch „Abschrecken“ eine hohe Fehlstellenkonzentration nach tiefen Temperaturen hinunterzuretten sowie die Fehlordnungszustände im Kristall bei einem Überschuß an Zwischengitter-Silberionen oder an Silberionenlücken (Majoritäts- und Minoritäts-Ladungsträger im Kristall). Die theoretischen Ergebnisse wurden mit Experimenten verglichen. Unterschiede zwischen Frenkelscher und Schottkyscher Fehlordnung wurden angedeutet.

**K. W. BÖER, E. GUTSCHE und E. JAHNE**, Berlin: *Druckabhängigkeit photoelektrischer Eigenschaften von CdS-Einkristallen.*

Der Einfluß hydrostatischen Druckes auf die Photoleitung von CdS-Einkristallen wurde bei Raumtemperatur bis  $5000 \text{ kp/cm}^2$  untersucht.

Das Maximum der spektralen Photoempfindlichkeit verschiebt sich mit wachsendem Druck um etwa  $9 \cdot 10^{-3} \text{ Å/kp/cm}^2$  zu kürzeren Wellenlängen. Dies ist innerhalb der Meßgenauigkeit der gleiche Wert wie die Druckverschiebung der optischen Absorptionskante von CdS. Daraus folgt, daß die Verschiebung des Maximums der Photoleitung auf die Verschiebung der Absorptionskante, also im Energiebändermodell auf eine Verbreiterung der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband zurückzuführen ist.

Die Höhe des Maximums der Photoleitung nimmt mit wachsendem Druck ab. Die Abnahme ist von Kristall zu Kristall verschieden.

Aus Messungen des Modulationsgrades des Photostromes bei Wechsellichtanregung in Abhängigkeit vom Druck ergab sich, daß diese Abnahme der Höhe des Maximums vorwiegend auf einer Abnahme der Lebensdauer der Elektronen im Leitungsband beruht.

Bei einer Einstrahlung im Ausläufer der Grundgitterabsorption bei  $546 \text{ m}\mu$  wurde dagegen eine nur sehr geringfügige Abnahme der Lebensdauer mit dem Druck beobachtet. Nimmt man an, daß in diesem Wellenlängenbereich die Absorptionskonstante druckunabhängig ist, so läßt sich aus der gleichzeitig gemessenen Abnahme der Leitfähigkeit die Druckabhängigkeit der Leitungselektronenbeweglichkeit berechnen. Der Druckkoeffizient der Beweglichkeit beträgt:  $\frac{1}{b} \left( \frac{\partial b}{\partial p} \right)_T = -2 \cdot 10^{-5} \text{ (kp/cm}^2\text{)}^{-1}$ .

**F. LAPPE**, Darmstadt: *Zur Photoleitung aktivierter Cadmiumsulfid-Schichten bei Anregung mit Elektronen einer Energie von 10 bis  $80 \text{ keV}$ .*

Die Energie, die die auftreffenden Elektronen im Mittel zur Anregung eines Leitungselektrons benötigen, wurde durch vergleichende Messungen mit Licht bestimmt. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß Lebensdauer und Beweglichkeit der Leitungselektronen davon abhängen, ob die Leitungselektronen im Innern oder an der Oberfläche der CdS-Schicht erzeugt werden. Auftreffende Elektronen einer bestimmten Beschleunigungsspannung können deswegen nur mit Lichtquanten einer entsprechenden Eindringtiefe verglichen werden. Diese Zuordnung von Beschleunigungsspannung und Wellenlänge wurde mit Hilfe einer Messung der Lebensdauer der Leitungselektronen vorgenommen. Für die gesuchte Energie ergab sich unabhängig von der Beschleunigungsspannung ein Wert von rund  $10 \text{ eV}$ .

**E. BÖHRINGER**, München: *Messungen der ferromagnetischen Widerstandsanomalien des Eisens.*

Änderungen des elektrischen Widerstands von Carbonsyleisen in longitudinalen und transversalen Magnetfeldern bis  $16500 \text{ Oersted}$  wurden zwischen  $-185$  und  $+677^\circ\text{C}$  gemessen.

Bei allen Temperaturen ist der Widerstandsabfall oberhalb der Sättigung (durch wahre Magnetisierung), ganz entsprechend Ergebnissen an Nickel, linear und unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes. Die Größe des Effektes nimmt mit der Temperatur rasch zu. Aus den Meßwerten läßt sich nach einer vom Nickel her bekannten experimentellen Beziehung die Größe der „wahren“ Magnetisierung bei den verschiedenen Temperaturen berechnen.

Die Widerstandsänderung durch ferromagnetische Magnetisierung bis zur Sättigung erweist sich im gesamten Temperaturbereich proportional zur „spontanen Widerstandserniedrigung“, die sich als Differenz zwischen dem wahren Widerstand und dem aus dem paramagnetischen Temperaturbereich extrapolierten Widerstand ergibt. Dieses Ergebnis ist in voller Übereinstimmung mit älteren Resultaten an Nickel. Die Proportionalitätskonstante zwischen der Widerstandsänderung durch ferromagnetische Magnetisierung und der spontanen Widerstandserniedrigung ist bei Eisen mit  $3,81 \cdot 10^{-3}$  um eine Größenordnung kleiner, als bei Nickel ( $3,94 \cdot 10^{-2}$ ).

**E. FATUZZO und W. J. MERZ**, Zürich: *Domänenbildung und Wandverschiebung in ferroelektrischem Triglycinsulfat.*

Das Umklappen der spontanen Polarisierung in einem ferroelektrischen Kristall ist durch zwei Mechanismen bedingt: die Keimbildung von neuen Domänen und das Wachstum dieser Domänen durch Wandverschiebung. Vortr. haben das Umklappen in Triglycinsulfat als Funktion des elektrischen Feldes, der Temperatur und der Geometrie der Proben untersucht. Es war erstmals möglich, die beiden Mechanismen zu trennen. Bei kleinen Feldern ist die Keimbildung der langsamere Prozeß. Die Umklappzeit ist hier durch die Keimbildungszeit gegeben, und hängt deshalb exponentiell vom Felde ab. Bei hohen Feldern ist die



Wandverschiebung der langsamere Prozeß, und die Umklappzeit hängt linear vom Felde ab. Die Beweglichkeit der Wandverschiebung ist ungefähr  $2 \text{ cm}^2/\text{Volt} \cdot \text{sec}$ .

Aus der zeitlichen Abhängigkeit des Umklappstromes kann man die Feldabhängigkeit der Mechanismen berechnen. Es ist dabei möglich, die Wechselwirkung zwischen den Keimen abzuschätzen. Oberflächenbehandlung mit chemischen und mechanischen Mitteln beeinflusst die Keimbildung, aber nicht die Wandverschiebung.

H. KRAMER und F. HUFNAGEL, Mainz: *Dielektrische Relaxation von Aminen*.

Man hat<sup>1)</sup> bei Molekeln wie Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin aus der mit Meterwellen gemessenen Absorption in verdünnten Lösungen eine kleinere Relaxationszeit errechnet, als bei Vergleich mit annähernd gleich großen, starren Molekeln zu erwarten wäre. Diese Relaxationszeitverkleinerung bei prim. Aminen wurde mit einer Rotation der  $\text{NH}_2$ -Gruppe um die CN-Bindung in Verbindung gebracht, wodurch eine Einstellmöglichkeit mit verminderter Behinderung für die Komponente des Dipols senkrecht zur inneren Rotationsachse entsteht.

Durch Absorptionsmessungen mit Meterwellen und bei 1,5 und 0,7 cm Wellenlänge, d. h. in unmittelbarer Nähe des Absorptionsmaximums, an verschiedenen prim. Aminen wurde jetzt dieser Effekt bestätigt. Aus der Form der Absorptionskurve läßt sich der Anteil, der zur Eigenbeweglichkeit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe gehört, von dem der Gesamtmolekel abtrennen. Ein Vergleich der Relaxationsanteile der Gruppen zeigt, daß das Verhalten von aliphatischen Aminen (Cyclohexylamin, tert. Butylamin, Isopropylamin) gut durch die Vorstellungen von Budó<sup>2)</sup> über frei drehbare Gruppen beschrieben werden kann. Die Beweglichkeit der Gruppe ist annähernd gleich. Bei aromatischen Aminen erhält man dagegen eine dem Doppelbindungscharakter der CN-Bindung widersprechende ungefähr doppelt so große Beweglichkeit. Andererseits muß auch aus Messungen an Benzidin und m-Tolidin auf eine teilweise Festlegung der Gruppe geschlossen werden.

Der Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Aminen konnte auch bei sek. Aminen vom Typ  $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$  beobachtet werden. Während bei Dicyclohexylamin die beiden Relaxationsanteile noch durch Drehung von Molekelteilen erklärt werden können, ist dies bei Diphenylamin nicht mehr möglich. Letzteres zeigt eine sehr hohe Gruppenbeweglichkeit, die mit der des Anilins vergleichbar ist. Da immer dann große Beweglichkeiten auftreten, wenn das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit den  $\pi$ -Elektronen der Ringe in Wechselwirkung treten kann, liegt die Vermutung nahe, daß hierdurch ein Umklappen der  $\text{NH}_2$ - bzw.  $\text{NH}$ -Gruppe begünstigt wird.

R. HAUSSER und G. LAUKIEN, Stuttgart: *Über den Einfluß der Elektronenrelaxationszeiten von Ionen auf die Kernrelaxationszeiten von Protonen*.

In der von Bloembergen, Purcell und Pound<sup>3)</sup> entwickelten Theorie der kernmagnetischen Relaxation in Lösungen paramagnetischer Ionen besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem Relaxationsverhalten der untersuchten Kerne und der Viskosität und Temperatur der Probensubstanz. Starke Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von der Theorie sind dann zu erwarten, wenn die Elektronenrelaxationszeit der gelösten paramagnetischen Ionen kleiner ist als die Korrelationszeit der Brownschen Wärmebewegung; diese Größe beschreibt bekanntlich das für den Relaxationsprozeß maßgebliche magnetische Rauschspektrum.

<sup>1)</sup> E. Fischer, Z. Naturforsch. 4a, 707 [1949].

<sup>2)</sup> A. Budó, Physik. Z. 39, 706 [1938].

<sup>3)</sup> N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, Physic. Rev. 73, 679 [1948].

In einer kristallwasserhaltigen Schmelze von Cernitrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5,7 \text{ H}_2\text{O}$ ) gelang es, ein System zu finden, das besonders günstige Voraussetzungen für eine Prüfung der Theorie in dieser Richtung bietet, da seine Viskosität sich im Temperaturbereich von 0 bis  $80^\circ\text{C}$  um den Faktor 8000 ändert und die Elektronenrelaxationszeit der Cer-Ionen sehr klein ist<sup>4)</sup>. Beide Protonenrelaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  wurden als Funktion der Temperatur von 0 bis  $80^\circ\text{C}$  impulstechnisch bei einer Meßfrequenz von 26,5 MHz gemessen. Die Relaxationszeiten steigen mit der Temperatur an, ihr Verhältnis  $T_1/T_2$  nimmt dabei von 7 auf 1,1 ab. Der oben genannten Viskositäts- und Temperaturänderung entspricht nur eine Änderung der Protonenrelaxationszeit  $T_1$  um den Faktor 3. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Kernrelaxationszeiten der Protonen in der untersuchten Schmelze nicht mehr von der Korrelationszeit der Wärmebewegung abhängen, sondern allein durch die Elektronenrelaxationszeiten der Cer-Ionen bestimmt sind. Damit ist es durch Messung der Kernrelaxationszeiten möglich, den Zusammenhang der Elektronenrelaxationszeit der Cer-Ionen mit der Temperatur und der Viskosität der Probensubstanz zu ermitteln.

G. LAUKIEN und F. NOACK, Stuttgart: *Kernmagnetische Wechselwirkung der Deuteronen in schwerem Wasser mit paramagnetischen Ionen*.

Zur experimentellen Klärung des anomalen kernmagnetischen Relaxationsverhaltens der Protonen einiger wäßriger Lösungen paramagnetischer Ionen haben Vortr. die kernmagnetischen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  der Deuteronen in  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösungen paramagnetischer Salze bestimmt. Untersucht wurden Lösungen der Salze  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{CoCl}_2$  sowie angesäuerte  $\text{VOSO}_4$ -Proben (im allgemeinen bis zur Löslichkeitsgrenze). Ein Vergleich der impulstechnisch bei 5 MHz und  $27^\circ\text{C}$  gemessenen Deuteronen-Relaxationszeiten in  $\text{D}_2\text{O}$ -Proben mit den im gleichen Magnetfeld bestimmten Relaxationszeiten der Protonen in den entspr.  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen zeigt, daß die Bloembergensehe Theorie der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung<sup>5)</sup> die Meßergebnisse im Falle der  $\text{Co}^{3+}$ - sowie  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösungen in denen  $T_1 \approx T_2$  beobachtet wird, befriedigend erklären kann.

Sofern durch einen zusätzlichen Relaxationsbeitrag der indirekten Spin-Spin-Kopplung  $T_1 > T_2$  ausfällt<sup>6)</sup> ( $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), ist das Verhältnis der in konstantem Magnetfeld gemessenen Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  für die Deuteronen in der Regel größer als für die Protonen, mit Ausnahme der  $\text{Mn}^{2+}$ -Proben, in denen  $T_1/T_2$  beim Austausch der Protonen durch Deuteronen beträchtlich abnimmt. Die Deutung erfordert Annahmen über die Änderung der Kopplungskonstante A der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Ion und Kern beim Übergang von  $\text{H}_2\text{O}$ - zu  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösungen, die durch die Ramseysche Theorie der indirekten Dipol-Dipol-Kopplung nur unzureichend begründet werden können<sup>7)</sup>.

Aufschlußreich ist der in hochkonzentrierten  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösungen von  $\text{VO}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen beobachtete Verlauf der transversalen Relaxationszeit  $T_2$ . Hier strebt  $T_2$  mit wachsender Konzentration einem Minimalwert zu, was in Verbindung mit Arbeiten von Garstens<sup>8)</sup> und Kozyrev<sup>9)</sup> die starke gegenseitige Beeinflussung von Kernspin- und Elektronenspin-Relaxation beweist. In den entspr.  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen ist dieser Zusammenhang weniger deutlich bzw. gar nicht zu erkennen. [VB 124]

<sup>4)</sup> D. Bagguley, B. Bleaney, J. Griffiths, R. Penrose u. B. Plumptre, Proc. Physic. Soc. [London] 67, 551 [1948].

<sup>5)</sup> N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, Physic. Rev. 73, 679 [1948].

<sup>6)</sup> N. Bloembergen, J. Chem. Physics 27, 572, 595 [1957].

<sup>7)</sup> N. F. Ramsey, Physic. Rev. 91, 303 [1953].

<sup>8)</sup> M. A. Garstens u. S. H. Liebson, J. Chem. Physics 20, 1647 [1952].

<sup>9)</sup> B. M. Kozyrev, Discuss. Faraday Soc. 19, 135 [1955].

## Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie

In Berlin fand vom 10. bis 17. September 1958 der Vierte Internationale Kongreß für Elektronenmikroskopie statt, für dessen Organisation die Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie verantwortlich zeichnete. Es war dies der erste Kongreß, der unter den Auspizien der International Federation of Electron Microscope Societies abgehalten wurde. Diese Federation wurde 1954 in London während der vorigen internationalen Konferenz gegründet.

Mehr als 700 Konferenzteilnehmer aus aller Welt konnten sich in über 400 Vorträgen über den derzeitigen Stand der Elektronenmikroskopie unterrichten. 11 Länder beteiligten sich an einer Geräteausstellung, in der nicht nur die neuesten Elektronenmikroskope gezeigt wurden, sondern in der auch die immer mehr zu einer Spezialwissenschaft werdende Präparationstechnik zu ihrem Recht kam.

Aus den Vorträgen:

### Entwicklung der Elektronenmikroskope

Durchstrahlungs- und Reflektions-Elektronenmikroskope. Als wesentliches Merkmal aller apparativen Neuentwicklungen kann das Bestreben nach immer größerer Vielseitigkeit bei hoher Auflösung bezeichnet werden. Fast alle Geräte verfügen über die Möglichkeit, wahlweise von elektronenoptischer Abbildung auf Elektronenbeugung umzuschalten. Heiz- und kühlbare Objekthalter ermöglichen bei einigen Geräten, z. B. bei einer hochentwickelten japanischen Neukonstruktion (Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd., Tokyo) die Beobachtung in Temperaturbereichen, die der Untersuchung bisher vorenthalten blieben. Hierdurch ergeben sich neue Möglichkeiten zur Beobachtung

von Phasenumwandlungen in submikroskopischen Bereichen. Der Reflektions-Elektronenmikroskopie kommt besondere Bedeutung zu bei der Untersuchung von Oberflächen und der auf Oberflächen gebildeten Reaktionsprodukte (z. B. bei Korrosion). Die Möglichkeit zur Reflektionsmikroskopie ist in dem bereits erwähnten japanischen Gerät gegeben. Ferner berichteten *Fert* und Mitarbeiter über ein spezielles Reflektionsmikroskop.

Für die Elektronenbeugungsuntersuchungen von Oberflächen mit streifendem Elektroneneinfall eröffnet ein Universalbeugungstisch (Siemens) neue Möglichkeiten. Er gestattet die Bewegung des Untersuchungsobjektes in allen Raumkoordinaten bei gleichzeitiger Heizung und eingebauter Temperaturkontrolle. Ein Entladungsröhr verhindert elektrostatische Aufladungen des Objektes, wodurch die Beugungsuntersuchung isolierender Materialien ermöglicht wird. Der Beugungstisch kann in die Elektronenmikroskope vom Typ Elmiskop I eingebaut werden.

**Röntgenmikroskope.** Im Röntgenmikroskop wird eine möglichst kleine Röntgenstrahlquelle durch elektronenoptische Abbildung einer Elektronenstrahlquelle hergestellt. Das Präparat wird möglichst dicht an diese Quelle herangebracht und die durchdringende Röntgenstrahlung wird einige Dezimeter entfernt auf einem Leuchtschirm bzw. einer Photoplate aufgefangan, wo dann ein vergrößertes Bild des Präparates entsteht. Eine Auflösungsgrenze von weniger als 1 Mikron konnte bereits erreicht werden. Das Präparat braucht bei dieser Methode nicht in ein Hochvakuum eingeschleust zu werden.

Das Entstehen von Röntgenstrahlung beim Auftreten von Elektronen auf Materie wird in anderer Weise in dem von *Castaing* entwickelten Mikroanalysator ausgenutzt. Bei diesem Gerät trifft ein feingebündelter Elektronenstrahl auf ein Untersuchungsobjekt, das gleichzeitig lichtmikroskopisch betrachtet werden kann. Die vom jeweils bestrahlten Objektbereich ausgehenden charakteristischen Röntgenstrahlen werden, ähnlich wie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse, in einem Röntgenspektrometer zur Identifizierung der im Objekt vorhandenen Elemente benutzt. Mit dieser Methode ist es möglich, die in  $1 \mu^3$  ( $10^{-12} \text{ cm}^3$ ) vorhandenen Elemente einzeln nachzuweisen. Es entspricht dies einer Masse von  $10^{-14}$  bis  $10^{-13} \text{ g}$ .

*Cosslett* diskutierte die Möglichkeit, einen derartigen Mikroanalysator mit einem Elektronenmikroskop normaler Bauart zu einem Gerät zu vereinen. Mit einem solchen Universalgerät könnte ein Objekt gleichzeitig bei elektronenmikroskopisch erreichbaren Vergrößerungen betrachtet, der beobachtete Bereich durch Elektronenbeugung auf seine Kristallstruktur untersucht und schließlich in seiner chemischen Zusammensetzung durch Röntgenstrahlung analysiert werden.

**Emissions-Elektronenmikroskope.** Das Emissions-Elektronenmikroskop, bei dem die zur Abbildung benutzten Elektronen aus der zu untersuchenden Metalloberfläche durch Ionenbeschuss ausgelöst werden, scheint nunmehr seinen Platz neben den großen Durchstrahlungsmikroskopen zu behaupten. Referate von *Fert* und Mitarbeitern und *Möllenstedt* und Mitarbeitern berichteten über Weiterentwicklungen an diesem Gerätetyp, der besonders für metallographische Untersuchungen geeignet erscheint. Als besonderes Merkmal sei hervorgehoben, daß beim Beschuss mit Luftionen die Zahl der ausgelösten Sekundärelektronen und damit die Bildhelligkeit von der chemischen Zusammensetzung abhängt, so daß Mikrophotographien von Legierungen auch ohne vorherige Ätzung kontrastreich und aufschlußreich sind.

**Feldemissionsmikroskopie.** Die Leistungsfähigkeit der Feldemissionsmikroskope, vor allem der Feldionenmikroskope konnte weiter gesteigert werden. In Aufnahmen von *E. W. Müller* und *Drechsler* wurden bei einer Auflösungsgrenze von  $2,7 \text{ \AA}$  einzelne benachbarte Wolfram-Atome abgebildet. Die notwendige hohe Betriebsfeldstärke beschränkt zwar die Anwendung des Verfahrens auf hochschmelzende Metalle und deren Verbindungen, doch konnten an diesen Metallen interessante Beobachtungen gemacht werden, so über das Entstehen und die Bewegung von Versetzungen, Ausbildung von Gleitstrukturen, Studium von Ermüdungserscheinungen, Struktur von hartgezogenen Drähten und geglühten oder oxydierten Kristallen. Andere Vortr. berichteten über Veränderungen der Metallstrukturen durch Gase und Adsorptionsvorgänge.

## Präparationsverfahren

Die kommerziellen elektronen-mikroskopischen Geräte haben einen Leistungsstand erreicht, der wesentliche Änderungen und Verbesserungen in absehbarer Zeit nicht mehr erwarten läßt. Bei Hochleistungsgeräten wird eine Auflösungsgrenze zwischen 10 und  $20 \text{ \AA}$  angegeben (Punktauflösung). Jeder Fortschritt zu noch besserer Auflösung wird wahrscheinlich einen sehr beträchtlichen Aufwand erfordern. Für die angewandte Forschung ist die Verbesserung der Präparationsmethoden zur Zeit wichtiger. *Wiesen-*

*berger* zeigte, wie die Ausführung einer mikrochemischen Reaktion modifiziert werden muß, um der Grenze der elektronenmikroskopischen Nachweisbarkeit nahe zu kommen. Durch besondere elektrolytische Verfahren erreicht er es, daß sich entstehende Fällungsprodukte in sehr kleinen Flächenbereichen auf den Objektträgerfolien niederschlagen und so der elektronenmikroskopischen Beobachtung zugänglich werden. Es gelingt, Metallabscheidungen von nur  $10^{-11} \text{ g}$  elektronenmikroskopisch nachzuweisen, während bisher die lichtmikroskopische Nachweisgrenze bei  $10^{-8} \text{ g}$  lag.

Temperaturempfindliche Substanzen können direkt im Elektronenmikroskop wegen der bei der Elektronenbestrahlung auftretenden Erwärmung gar nicht oder nur unter Berücksichtigung schwer einzuhaltender Bedingungen untersucht werden. Abdruckverfahren waren bisher in vielen Fällen wegen der dabei auftretenden Objektveränderungen ungeeignet. *Grasenick* beschrieb eine Vakuumapparatur, bei der von den zu untersuchenden Substanzen bei sehr niedrigen Temperaturen ( $-196^\circ \text{C}$ ) Kohle-Abdrücke hergestellt werden können. Mit nur geringen Variationen ist das Verfahren auch auf reaktionskinetische Untersuchungen bei nicht allzu schnell verlaufenden Reaktionen anwendbar.

In der Präparation von Metallen zeichnete sich auf dem Kongreß eine deutliche Wandlung ab. Noch vor wenigen Jahren beherrschte der Lackabdruck in seinen verschiedenen Varianten das Feld. Daneben werden jetzt in zunehmendem Maße die Metalle direkt durchstrahlt. Man stellt zunächst normale Dünnschliffe her, die schließlich durch elektrolytische Materialabtragung auf ca.  $200\text{--}400 \text{ \AA}$  Dicke gebracht werden. Diese dünnen Metallfolien lassen sich direkt durchstrahlen. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß von den untersuchten Objektbereichen jeweils Beugungsaufnahmen angefertigt werden können. Ferner lassen sich Gitterstörungen wie Versetzungen, Stapelfehler usw. direkt beobachten, da derartige Gitterfehler die Durchlässigkeit der Folien für Elektronenstrahlen an den betreffenden Stellen charakteristisch verändern. Dadurch können sowohl Ausscheidungsvorgänge in Metallen als auch die Einflüsse von Kaltverformungen, Wärmebehandlungen, Rekristallisationen u. s. f. auf die Gitterstörungen in bisher nicht erreichbarer Genauigkeit verfolgt werden (*Saulnier, Bollmann, Nutting* und andere).

In vielen Fällen wird auch in Zukunft mit Abdruck-Präparaten gearbeitet werden, zumal deren Auflösungsvermögen vor allem durch Verwendung von Kohle als Abdruckmaterial beträchtlich gesteigert werden könnte. *Bradley* zeigte, daß durch gleichzeitige Verdampfung von Kohle und Platin praktisch kernlose kontrastreiche Abdruckfilme erhalten werden können.

Seit Beginn der Elektronenmikroskopie waren Kristallspaltflächen bevorzugte Untersuchungsobjekte, von denen man sich Aufschlüsse über Gitterfehler erhoffte. Vergleich man jedoch die in Kristallen vermutete Fehlstellhäufigkeit mit dem elektronenmikroskopischen Befund, so erschienen die Mikroaufnahmen zu leer, denn weder Fehlstellen noch Stufen von Netzebenenhöhe konnten in der vermuteten Häufigkeit gefunden werden. *Bethge* zeigte, daß hierfür mangelnde Abbildungstreue der Abdrucke verantwortlich war. Er bedampfte frische NaCl-Spaltflächen bei erhöhter Temperatur mit Steinsalz, so daß die Oberflächenbeweglichkeit groß genug war, die auftretenden Molekeln bzw. Ionen zu aktiven Zentren wandern zu lassen, d. h. zu den gesuchten Fehlstellen. So war es möglich, bisher nicht zu beobachtende Fehlstellen in Spaltflächen sowie die von ihnen auslaufenden Gitterstufen im elektronenoptischen Bild sichtbar zu machen. Es darf angenommen werden, daß dieses Verfahren nicht auf Ionenkristalle beschränkt ist, sondern auch für andere Stoffe Anwendungsmöglichkeiten bietet.

Schließlich sei auf die erstaunliche Entwicklung der Dünnschnitt-Technik hingewiesen, die allerdings vorerst vor allem im biologischen Bereich interessiert. Mit den modernsten Ultramikrotomen ist es nach *Kassenbeck* möglich, auch Faserdünnschnitte trotz der großen Härte des Fasermaterials herzustellen. Die Kräuselung der Wolle konnte aus ihrem Feinbau völlig erklärt werden und es ist zu erwarten, daß in Zukunft auch die Chemie-Fasern entsprechend untersucht werden können.

Je komplizierter ein Präparationsverfahren ist, desto schwieriger wird die Interpretation der EM-Bilder. Das bewies nicht zuletzt die oft sehr lebhaft, ja heftige Diskussion nach den Vorträgen, bei der oft nicht das Verfahren, sondern die Auswertung im Mittelpunkt stand. Bei der Interpretation der Aufnahmen müssen sämtliche bei der Präparation vorkommenden Faktoren berücksichtigt und auf ihre Einwirkung auf das Endbild geprüft werden. Es ist gefährlich, elektronenmikroskopische Aufnahmen nur als hochvergrößerte Abbildungen zu betrachten, denn die ermittelten Ergebnisse stellen Meßwerte dar, die genau wie Anzeigen anderer Meßgeräte einer Deutung bedürfen, auch wenn diese Meßergebnisse in Form von Bildern geliefert werden und sich ihr Inhalt nur schwer oder gar nicht in Zahlen ausdrücken läßt.



## Aus den Einzelergebnissen

Eine ganze Sitzung war chemischen Nachweisverfahren und chemisch-technischen Produkten gewidmet; unter anderem wurde über den Nachweis kleinster Substanzmengen, die Untersuchung hydraulischer Bindestoffe und über die Bestimmung der Porengröße feinporeiger Stoffe berichtet. Bei Silicagel konnte der mittlere Porenradius zu 14 Å ermittelt werden. Ähnliche Porenstrukturen zeigen Aufdampfschichten aus SiO<sub>2</sub> nach Benetzung mit Wasser und feingemahlenes, in Wasser aufgeschlämmtes Aerosil (Kämpf). Poren mit Durchmessern von 70 Å bis herab zu 15 Å, der Auflösungsgrenze des Mikroskopes, konnten bei kolloidalem Bariumsulfat nachgewiesen werden (Dawson und Mitarb.).

Bei der Untersuchung von Nickel-Kieselsäure-Katalysatoren erwies sich das Elektronenmikroskop für die Bestimmung der Textur, also der Verteilung der einzelnen Katalysatorteilchen als sehr leistungsfähig. Das Modell eines von Poren durchlochenden, massiven Trägers trifft in einigen Fällen nicht zu, vielmehr sind Kugeln oder Würfel in bestimmter Weise angeordnet (Corbet).

Kugelförmige Poren mit Durchmessern von 100 bis 1000 Å konnten bei verschiedenen Aktivkohlen vermessen werden. Stereoskopische Aufnahmen lassen vermuten, daß die Poren wie Kugeln in einem Kugelhändler miteinander verbunden sind (Lukianowitsch und Mitarb.).

Für Chemiker und Metallurgen gleichermaßen aufschlußreich waren Vorträge über kleinste α-Fe-Kristalle (Watson, Freeman). Die hochreaktionsfähigen, teilweise nadelförmigen Kristalle besitzen bei einer Länge von etwa 1 µ einen Durchmesser von etwa 0,05 µ. Aus derartigen Kristallen lassen sich nach entsprechender magnetischer Vororientierung unter anderem Magnete mit sehr großen Koerzitivkräften herstellen.

Dünne Filme verschiedener Kautschukarten konnten nach geeigneter Präparation direkt im Elektronenmikroskop untersucht werden. Dabei werden sie wahrscheinlich durch Einwirkung des Elektronenstrahles vulkanisiert. Die Verteilungszustände in Mischungen verschiedener Kautschukarten wurden studiert. Bei geeignetem Material ist es möglich, kreisförmige „Bänder“ mit einem Durchmesser von 50 Å in den Filmen zu beobachten, die als

„curled up“-Molekeln des dispergierten Kautschuks gedeutet werden (Seal).

Bereits in früheren Tagungen konnten zum Problem der photographischen Entwicklung von Klein wertvolle Beiträge geleistet werden. In einer neuen Untersuchung wurde nachgewiesen, daß der Mechanismus der Silber-Bildung bei chemischer Entwicklung identisch ist mit dem Mechanismus der Silber-Bildung bei direkter Photolyse. Ferner konnte der Beweis erbracht werden, daß die Farbe kolloidaler Silberlösungen nicht nur von Größe und Form der Teilchen, sondern auch von Absorptionen an der Teilchenoberfläche abhängt.

Den Einfluß der Präparationsmethoden auf feindisperse Stoffe prüften Kirste und Wahl und stellten fest, daß Trockenpräparate zu beträchtlichen Fehlmessungen führen können. Der Abbildung von Verteilungszuständen in kompakt-dispersen Körpern galt ein Referat von Kohlschütter. Diese Körper eignen sich zum Studium von Aggregationsvorgängen, besonders wenn sich die Bildung im Raum von Einkristallen abspielt. Die Bildung von Kristall-Pseudomorphosen wurde am Beispiel der Umsetzungen Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> → Fe-Hydroxyd → Fe-Oxyd demonstriert.

Für die Erforschung des Aufbaues elektrolytischer Schichten ist das Elektronenmikroskop hervorragend geeignet, wie Beiträge von Aust, Reimer und Pfisterer zeigten. Die Teilchenverteilung und -größe läßt sich z. B. in Abhängigkeit von Verunreinigungen in übermikroskopisch kleinen Bereichen bestimmen. Nickel-oxyd-Teilchen in der Größe von 10–20 Å konnten in dünnen Nickel-Schichten nachgewiesen werden.

Keller und Mitarbeiter berichteten über Untersuchungen an Einkristallen von Polyäthylenen, wobei ganz ähnliche Erscheinungen wie bei anorganischen Kristallen beobachtet werden konnten.

Seal zeigte, daß bei der oberhalb 1200 °C ablaufenden Umwandlung von Diamant zu Graphit sich Graphit-Kristalle von etwa 100 Å bilden, je nach Temperatur orientiert oder nicht orientiert. Beugungsuntersuchungen deuten darauf hin, daß die Transformation über eine Zwischenstruktur abläuft oder daß in Diamant durch die Erhitzung gleichmäßige Reihen von Gitterfehlern entstehen. [VB 121]

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

Glarus, 13. und 14. September 1958

Aus den Vorträgen:

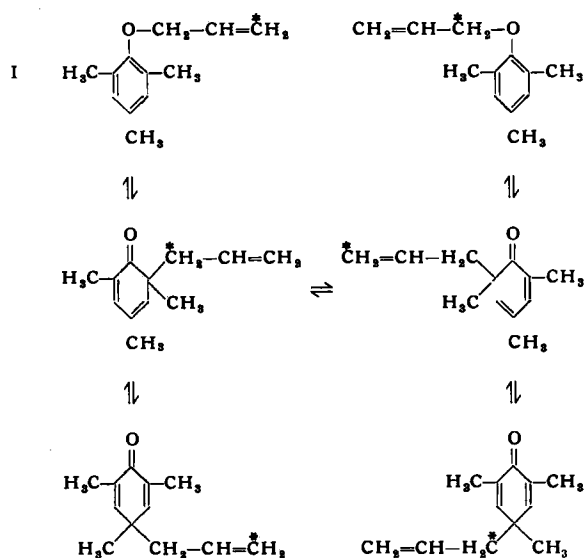
A. ROTHEN, New York: Enzymreaktionen durch dünne Membranen.

Auf einer festen Oberfläche befindliche Filme von Proteinen oder synthetischen Polypeptiden können auch dann durch Lösungen von Proteasen (z. B. Trypsin) hydrolysiert werden, wenn sie von der Enzymlösung durch eine dünne Plastik-Membran getrennt sind. Diese Effekte lassen sich nicht mit gewöhnlichen Diffusionsvorgängen erklären. Die Enzymmolekeln durchwandern die Scheidewand nur bei Anwesenheit der erwähnten Protein-Filme. Die Permeabilität der Membran an sich ist ohne Bedeutung. Zwischen Film und Enzym besteht im vorliegenden System eine, über relativ große Entfernungen wirksame „Anziehungskraft“, welche u. a. von der Schichtdicke des Protein-Films abhängig ist und mit Hilfe diverser einfacher Versuchsanordnungen gemessen werden kann.

P. FAHRNI und HANS SCHMID, Zürich: Das Verhalten des 2,4,6-Trimethyl-phenylallyl-äthers-γ-<sup>14</sup>C bei der thermischen Behandlung.

Die thermische Umlagerung des 2,4,6-Trimethyl-phenylallyl-äthers-γ-<sup>14</sup>C (I) wurde näher untersucht. Bei 96stündigem Erhitzen von I in Diäthylanilin auf 170 °C unter Ausschluß von Licht und Luft verteilte sich die Radioaktivität nahezu völlig auf die α- und γ-C-Atome des Allyl-Restes. Zum Verständnis dieser Isotopen-Isomerisierung wurden kinetische Untersuchungen und Kreuzexperimente ausgeführt. Es konnte u. a. festgestellt werden, daß die eigentliche Isomerisierung nicht direkt von dem an Sauerstoff gebundenen Allyl-Rest ausgehen kann, daß die Reaktion intramolekular verläuft und daß eine über Radikale führende „cage“-Reaktion nach Franck und Rabinowitsch (1934) nicht vorliegt.

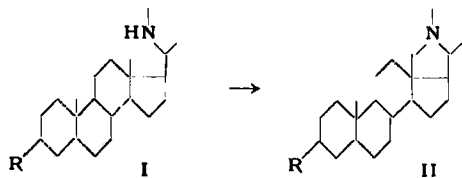
Als Mechanismus wird eine der o-p-Claisen-Umlagerung ähnliche o-o'-Umlagerung mit achtgliedrigem quasi-cyclischen Übergangszustand vorgeschlagen. Es ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



P. BUCHSCHACHER, J. KALVODA, D. ARIGONI und O. JEGGER, Zürich: Reaktionen an der angulären Methylgruppe C-18 der Steroide.

Die im allgemeinen zu Pyrrolidin-Abkömmlingen führende Cyclisierungs-Reaktion von N-Halogen-Derivaten sekundärer Amine nach Löffler-Freytag, bei welcher Kohlenstoffatome angegriffen werden, die weder durch Doppelbindungen, noch durch funktionelle Gruppen aktiviert sind, wurde auf Aminosterioide übertragen. Es gelang, Pregnan-Derivate vom Typus I (R = H bzw. AcO) mit guten Ausbeuten in pentacyclische Verbindungen vom Typus II zu verwandeln, welche auch durch Abbau des

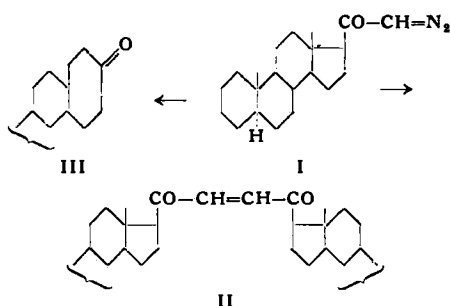
Conessins erhältlich sind. Conessin, ein in *Holarrhena*-Arten vorkommendes Steroidalkaloid, besitzt das gleiche Ringgerüst wie II.



Mit der erwähnten Cyclisierung ist es zum ersten Mal gelungen, auf einfachem, lohnenden Wege eine funktionelle Gruppe an C-18 im intakten Steroidgerüst einzuführen.

F. GREUTER, J. KALVODA und O. JEGGER, Zürich: Neue Umsetzungen des 21-Diazo-20-keto-5 $\alpha$ -pregnans.

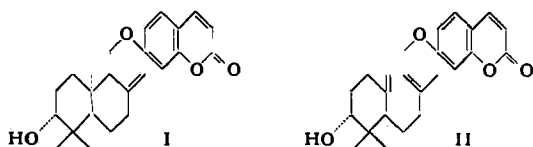
Bei der thermischen Zersetzung von 21-Diazo-20-keto-5 $\alpha$ -pregnan (I) in Gegenwart von Metallkatalysatoren wurden das Dimerisierungsprodukt II und das pentaacyclische Keton III erhalten. Das aus dem Diazoketon nach N<sub>2</sub>-Abspaltung intermediär



entstehende Carben ist also in der Lage, sowohl intermolekular zu reagieren (Dimerisierung), als auch in intramolekular die Methylgruppe C-18 anzugreifen.

L. CAGLIOTI, H. NAEF, D. ARIGONI und O. JEGGER, Zürich: Über Terpen-Verbindungen aus *Asa foetida*.

Aus *Asa foetida*, dem eingetrockneten Milchsaft der Wurzeln von *Ferula asa foetida* (Umbelliferen) wurden drei neue, mit Farnesiferol A, B und C bezeichnete Inhaltsstoffe der Bruttoformel C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> isoliert. Es handelt sich um gemischte Äther aus Umbelliferon und einem Sesquiterpen. Für Farnesiferol A wurde Struktur I bewiesen, für Farnesiferol B Konstitution II vorgeschlagen.



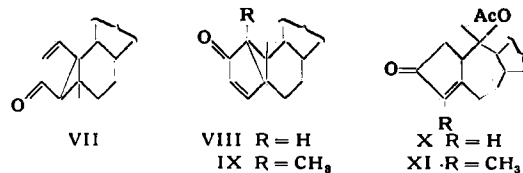
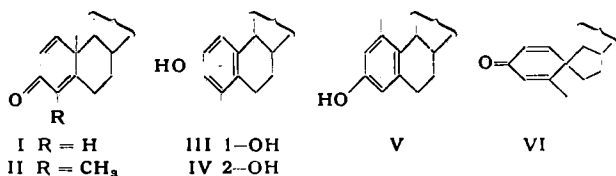
Die Ringe A und B in I weisen eine absolute Konfiguration auf, welche derjenigen der meisten Di- und Triterpene entgegengesetzt ist.

Das mit I und II verwandte Umbelliprenin kann als unmittelbare Vorstufe bei der Biogenese der neuen Verbindungen angesehen werden.

E. UTZINGER, H. DUTLER, K. WEINBERG, D. ARIGONI und O. JEGGER, Zürich: Photochemische Umwandlungen ungesättigter Steroidketone.

Die säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung bei Steroiden ist bekannt. Bei der photochemischen Umwandlung von gekreuzten Ring-A-Dienonen der Steroid-Reihe vom Typus I (z. B. 1-Dehydro-O-acetyl-testosteron) mit UV-Licht in Dioxan-Lösung entstehen mindestens 8 isomere Verbindungen (Phenole und Ketone), von denen bisher 6 strukturell aufgeklärt werden konnten (III–VIII).

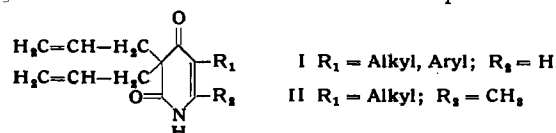
Wenn dagegen Ring A in Stellung 4 eine CH<sub>3</sub>-Gruppe aufweist (Typus II), bildet sich unter analogen Bedingungen ein einheitliches Bestrahlungsprodukt der Konstitution IX.



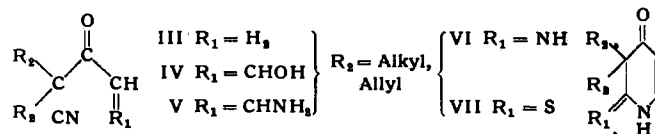
Die lichtkatalytischen Umwandlungen können in ausschlaggebender Weise durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden. So liefern I und II in Eisessig u. a. Produkte vom Typus X bzw. XI. Diese Verbindungen können auch durch säurekatalysierte Umlagerung von VIII und IX erhalten werden.

A. LUTZ und O. SCHNIDER, Basel: Schlafmittel der Tetrahydropyridin- und Piperidin-Reihe.

Durch Kondensation von Malonestern mit  $\alpha$ -Aminomethylen-Verbindungen von Estern oder mit  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -amino-crotonsäureestern wurden 5-substituierte bzw. 5,6-disubstituierte 2,4-Pyridindione hergestellt, welche mit Allylhalogenid in die 3,3-Diallyl-Derivate I bzw. II übergeführt wurden. Die Allyl-Gruppen können hydriert werden. Die hypnotische Wirksamkeit dieser Verbindungen nimmt mit der Größe der Substituenten R<sub>1</sub> ab.



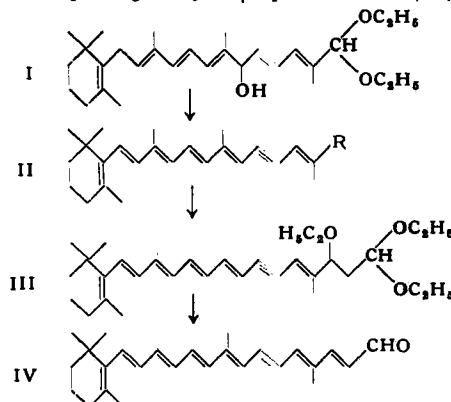
Ausgehend von Diketen oder Ketonen wurden die Dialkyl- (bzw. -allyl-)acetetonitrile III aufgebaut, in die entspr. Hydroxymethylen-Derivate IV, sodann in die Aminomethylen-Verbindungen V übergeführt und schließlich mit Alkalien zu 2-Amino-3,3-dialkyl (bzw. allyl)-4-oxo-3,4-dihydropyridinen cyclisiert, welche mit Mineralsäuren wasserlösliche Salze der 2-Imino-Form (VI) bilden. Durch katalytische Hydrierung von VI entstanden wasserlösliche



Piperidin-Derivate, während nach Behandlung mit H<sub>2</sub>S die 2-Thio-Verbindungen VII erhalten wurden; letztere lösen sich in Wasser bei Zusatz von Alkalien. Die neuen Verbindungen besitzen beträchtliche hypnotische Aktivität.

R. RÜEGG, W. GUERX, M. MONTAVON, U. SCHWIE-TER, G. SAUCY und O. ISLER, Basel: Carotinoide vom Typus des Torularhodins und Apocarotinals.

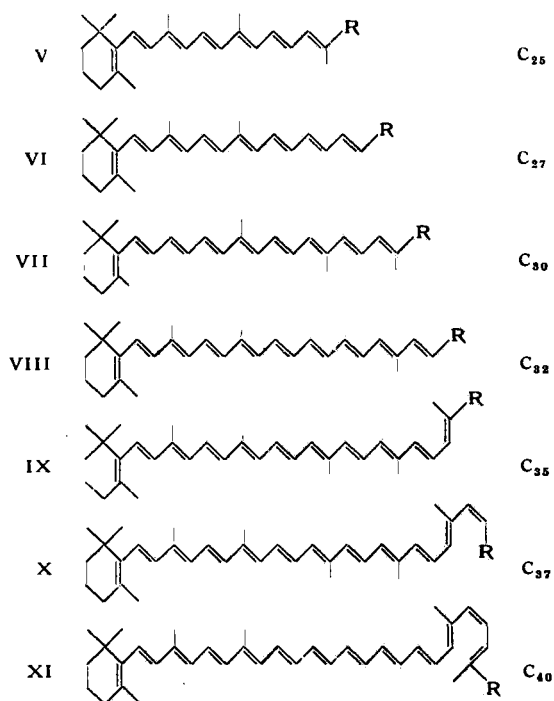
Das durch Kondensation von  $\beta$ -C<sub>15</sub>-Aldehyd mit „C<sub>6</sub>-Acetal“<sup>1)</sup> hergestellte C<sub>28</sub>-Hydroxyacetal I wurde durch Säurebehandlung in Dehydro- $\beta$ -apo-4-carotinal (II, R = CHO), Ausgangsmaterial für die weitere Kettenverlängerung, übergeführt. Das Acetal dieses Dehydro-aldehyds (II, R = CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) lieferte mit Vinyläthyl-äther/ZnCl<sub>2</sub> das Dehydro- $\beta$ -C<sub>27</sub>-ätheracetal III, aus welchem durch saure Spaltung Dehydro- $\beta$ -apo-3-carotinal (IV) entstand.



Analog ergab IV-acetal nach Kondensation mit Propenyläthyl-äther und Hydrolyse Dehydro- $\beta$ -apo-2-carotinal (Kettenverlängerung um 3 C-Atome zur C<sub>30</sub>-Verbindung). Durch abwechselnde Wiederholung der Vinyl- und Propenyläther-Kondensation konnte die ganze Reihe der Dehydro-aldehyde bis zur C<sub>40</sub>-Verbindung hergestellt werden.

<sup>1)</sup> Vgl. O. Isler u. a., *Chimia* 12, 89 [1958].

Nach Partialhydrierung der Dehydro-aldehyde an der Dreifachbindung mit *Lindlar*-Katalysator und anschließender Isomerisierung der anfallenden cis-Verbindungen wurden die „all“-trans-Carotinale V–XI ( $R = \text{CHO}$ )<sup>1)</sup> erhalten, welche mit  $\text{LiAlH}_4$  zu den Carotinolen V–XI ( $R = \text{CH}_2\text{OH}$ ) reduziert und anschließend acetyliert wurden.



Ausgehend von Carotinolen oder besser Dehydro-carotinolen wurden mit Hilfe der *Wittig*-Reaktion die Ester VI–XI ( $R = \text{COOCH}_3$ ) bzw. die entsprechenden freien Säuren bereitet („Torularhodin-Reihe“).

Die  $\beta$ - $C_{40}$ -Säure (XI,  $R = \text{COOH}$ ), welche auf 2 verschiedenen Wegen hergestellt wurde, erwies sich als identisch mit Torularhodin, dem sauren Pigment der roten Hefe, dessen Struktur somit gesichert ist.

Bei der Biogenese des Torularhodins wird vermutlich  $\gamma$ -Carotin zum Torulin dehydriert und anschließend eine endständige Methylgruppe stufenweise zur Carboxyl-Gruppe oxydiert.

Mit Hilfe der erwähnten Syntheseprodukte, gelbe bis rote, Vitamin-A-wirksame Carotinoidfarbstoffe, kann vielleicht ein Beitrag zur Klärung des Problems der biochemischen Umwandlung von  $\beta$ -Carotin in Vitamin A geleistet werden.

G. SAUCY, R. MARBET, H. LINDLAR und O. ISLER, Basel: Eine neue Synthese von Citral und verwandten Verbindungen.

Bei der Bearbeitung der Pseudojonon-Synthese nach Kimel und Szaz<sup>2)</sup> wurde eine neue Methode gefunden, welche es gestattet, das aus Methylheptenon leicht zugängliche Dehydro-linalool mit über 80proz. Ausbeute in Citral (I) oder Pseudojonon (II) überzuführen.

Dehydro-linalylacetat (III) (aus Dehydro-linalool und Essigsäureanhydrid/Phosphorsäure) lagert sich beim Erhitzen in Essigsäure in Gegenwart von Katalysatoren wie Kupferpulver, Kupfer- und Silbersalzen in das Allenacetat IV und Citraldiacetat (V) um, wobei V sekundär durch Anlagerung von 1 Mol Essigsäure an IV entsteht. IV und V sind relativ beständig. Als Nebenprodukt der Umlagerung wurde Citral-enolacetat (VI) gefaßt, das vermutlich durch Essigsäure-Abspaltung aus V gebildet wird. Nach milder alkalischer Verseifung von IV und V oder saurer Hydrolyse von V erhält man Citral (I). Das in einem Zweistufenverfahren aus Dehydro-linalool (Veresterung und Umlagerung, anschließend Verseifung) hergestellte I bestand aus 63% Geranial und 37% Neral.

Wird die alkalische Verseifung von IV und V in Gegenwart von Aceton vorgenommen, so entsteht direkt in sehr guter Ausbeute Pseudojonon (II).

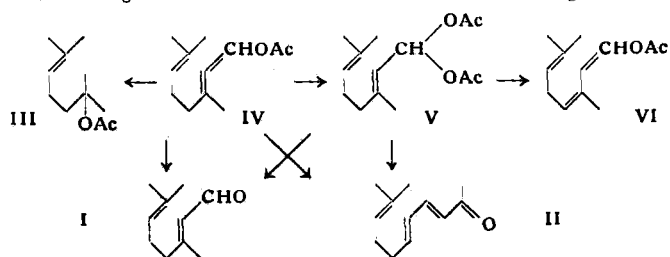
Für die Umlagerung (III  $\rightarrow$  IV) wird ein Quasi-6-Ring-Mechanismus diskutiert<sup>3)</sup>.

Ausgehend von Methyl-dehydro-linalool erhält man in analoger Reaktionsfolge mit etwa 80proz. Ausbeute Methylcitral bzw.

<sup>1)</sup> US.-Pat. 2661368.

<sup>2)</sup> Vgl. P. D. Landor u. S. R. Landor, J. chem. Soc. [London] 1956, 1015.

Pseudoiron. Ebenso wurden folgende Aldehyde synthetisiert: Cyclopentyliden-, Cyclohexyliden-, Trimethyl-cyclohexyliden-acetaldehyd,  $\beta$ , $\beta$ -Dimethylacrolein, Dihydrocitral, Farnesal, Phytal und  $\Delta^{5,17,20}$ -3 $\beta$ -Acetoxy-pregnadien-21-al. Das am Beispiel von I bzw. II ausgearbeitete neue Verfahren kann daher als allgemein



anwendbare präparative Methode zur Gewinnung von  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Aldehyden bzw.  $\alpha$ , $\beta$ ;  $\gamma$ , $\delta$ -ungesättigten Ketonen aus tertiären Acetylcannabinolen bezeichnet werden.

W. BUSER und W. MINDER, Bern: Ergebnisse einer Versuchsanlage zur Entfernung radioaktiver Spaltprodukte aus Zisternenwasser.

Im Berner Jura sind zahlreiche Bauernbetriebe auf die ausschließliche Verwendung von Regenwasser angewiesen, das in Zisternen gesammelt wird. Pressemeldungen über steigende Radioaktivität in Niederschlägen veranlaßten die kantonalen Behörden zu einer Untersuchung. Es zeigte sich, daß die radioaktiven Stoffe mit Schwefstoff-Filtern und Ionenaustauschern (vorteilhaft eine Kombination eines Zellstoff-Filter mit Kationen- und Anionenaustauschersäulen) weitgehend entfernt werden können. Analysen der in den Filtern zurückgehaltenen Radioaktivität ergaben einen <sup>90</sup>Sr-Gehalt von ca. 1% des international festgelegten Toleranzwertes. Eine Zisternenwasser-Reinigung im Berner Jura ist also gegenwärtig nicht nötig, kann jedoch notfalls auf einfache Weise wirksam durchgeführt werden.

G. SCHWARZENBACH und J. MEIER, Zürich: Die in Lösungen der Vanadinsäure und der Vanadate vorhandenen Ionen.

In einer mit Glaselektroden ausgerüsteten Strömungsapparatur konnten die in Lösung vorhandenen Teilchen der orangen Vanadate als Protonendonatoren und -acceptoren rasch titriert werden, bevor sie ihren Kondensationsgrad änderten. Aus so gewonnenen Neutralisationskurven wurde ermittelt, daß die schwach sauren, orange gefärbten Lösungen ein Dekavanadat enthalten, nämlich das Anion  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ , das mit  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$  (I) und  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  (II) im Gleichgewicht steht. I und II haben  $p_K$ -Werte von 6,9 und 4,3 ( $\mu = 0,1$ ; 20°C). Diese Befunde sind in Einklang mit denjenigen von Rossotti und Rossotti (1956), welche sorgfältige Gleichgewichtsstudien mit spektrophotometrischen und potentiometrischen Methoden durchgeführt haben.

In den Lösungen der Pyrovanadate besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Dimeren  $\text{V}_2\text{O}_4^{4-}$  und dem Monomeren  $\text{HVO}_4^{3-}$ . Die stark alkalischen Lösungen der Vanadinsäure enthalten das monomere Anion  $\text{VO}_4^{3-}$ . [VB 120]

## Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 4. November 1958

W. TREIBS, Leipzig: Neuere Untersuchungen über Azulene.

Außer nach Vilsmaier konnten Azulene-1(-3)-aldehyde auch aus Azulen und Ameisensäure synthetisiert werden. Die Azulenaldehyde sind vielen charakteristischen Reaktionen aromatischer Aldehyde (Reduktion, Oxydation, Kondensationen) nicht zugänglich. Durch Dehydratisierung ihrer Oxime werden die ebenfalls außerordentlich reaktionsträgen Azulene-1(-3)-nitrile erhalten, während bei der gleichen Behandlung der Aldehyde von sterisch gehinderten Azulen (z. B. Vetivazulen) hierbei überwiegend Beckmannsche Umlagerung eintritt. Azulen-nitrile wurden auch aus Azulen, Bromcyan und  $\text{AlCl}_3$  erhalten. Die außerordentliche Reaktionsträgheit der Aldehyde und Nitrile wird durch ihren polaren Charakter erklärt. Aldehyd- und Nitril-Gruppe wirken im sichtbaren Gebiet hypsochrom (mit J. Hiesch und H.-J. Neupert).

Durch Kondensation von Azulen mit 2-Formylmethyl-Verbindungen N-haltiger Heterocyclus (Indolin, Thiazolin, Benzthiazolin) wurden Azulenstyryl-Farbstoffe, mit Ortho-ameisenester Azulen-monomethinfarbstoffe dargestellt, die zum Teil photographisch stark desensibilisierende Eigenschaften zeigen (mit A. Bach und E. J. Poppe). [VB 142]

# Symposium über makromolekulare Stoffe

10. und 11. Oktober 1958 in Zürich

Bei einem vom Schweizerischen Chemiker-Verband veranstalteten Symposium wurde in 31 Vorträgen über makromolekulare Stoffe berichtet.

## Physikalische Chemie der makromolekularen Stoffe

Von F. Patat (München) wurde eine Entwicklungslinie gezeigt von der Anlagerung des Äthylenoxyds an Phenole, die nicht über Anionen abläuft, über die Fermentpolymerisation, die bei der Bildung von Dextranen untersucht wurde, bis zur Niederdruck-Olefinpolymerisation nach Ziegler und Natta. Hierfür wurde eine besondere Art der Polymerisation, die Komplexpolymerisation<sup>1)</sup> entwickelt, bei der Komplexe, in denen C-Atome über Metalle und besondere Bindungen mit Elektronenmangel (*electron-deficient*) stabilisiert sind, eine maßgebliche Rolle spielen. Die Eigenart der Niederdruck-Olefinpolymerisation sowie ihre Auslösung durch lösliche Katalysatorsysteme kann hiermit erklärt werden.

Nach J. W. Breitenbach (Wien) ist die Polymerisationsanregung kein fest umrissener Begriff. Zunächst wurde gezeigt, daß bei der Styrol-Polymerisation die Abbruchreaktion in einer Kombination und nicht in einer Disproportionierung besteht. Die thermische Polymerisationsanregung wurde insbesondere bei o- und p-Chlorstyrol untersucht. Eine monomolekulare Startreaktion aus der  $\pi$ -Bindung heraus wird aus energetischen Gründen abgelehnt. Eine danach zu fordernde bimolekulare, thermische Startreaktion besteht in einer Art Additionsreaktion zweier geeigneter, monomerer Verbindungen. Von dieser Vorstellung ausgehend gelang es, N-Vinylpyrrolidon und Acrylnitril zusammen bei 50 °C zur thermischen Polymerisation zu bringen.

Das unterschiedliche Kristallisationsverhalten makromolekularer Produkte gegenüber niedermolekularen Verbindungen wurde von E. Jenckel (Aachen) behandelt. Kristallisieren, Schmelzen, Abschrecken und Tempern wurden röntgenographisch bei Teflon, Hostaflon und Polyurethan verfolgt. Die Befunde lassen sich erklären, wenn man bei den Hochmolekularen eine stufenweise Herstellung der kristallinen Ordnung annimmt.

Als „Trommsdorff-Effekt“ bezeichnet man das gleichzeitige Ansteigen von Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad bei höheren Umsätzen, wenn auf Grund von Diffusionsbehinderung im zäher werdenden Reaktionsmedium die wachsenden Ketten am gegenseitigen Abbruch gehindert werden. Nach G. Henrici-Olivé und S. Olivé (Zürich) tritt auch ein relatives Ansteigen des Polymerisationsgrades bei der Lösungspolymerisation und höheren Umsätzen ein, was durch eine Übertragungsreaktion zwischen Auslöseradikal und Polymermolekel unter Bildung verzweigter Molekeln erklärt wird<sup>2)</sup>.

P. Piganiol (Paris) versuchte die Copolymerisation von solchen Systemen zu deuten, bei denen das eine Monomere für sich allein nicht oder nur sehr schwer zu polymerisieren ist. An Hand von Copolymerisationsdiagrammen wurde das Verhalten von Vinylacetat und Isopropenylacetat bei der Copolymerisation mit anderen Monomeren erörtert. Die Ergebnisse können auf Grund von Strukturunterschieden erklärt werden.

Von H. Brühweiler und F. Held (Zürich) wurde eine einfache Apparatur zur Bestrahlung organischer Stoffe mit 150-keV-Elektronen aufgebaut. Die hauptsächlichsten Teile der Apparatur sind handelsüblich. Da die Eindringtiefe des Strahles nur 0,3 mm beträgt, wird die zu bestrahlende Flüssigkeit als dünner Film auf eine rotierende, mit der unteren Hälfte in ein Vorratsgefäß eintauchende Walze aufgetragen. Der Kathodenstrahl wird durch eine Ablenk-einrichtung in Richtung der Walzenachse hin- und herbewegt. Mineralöle ändern bei der Bestrahlung ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften.

K. Altgelt und G. V. Schulz (Mainz) führten Streulichtmessungen an Naturkautschuk-Lösungen unter strengem Sauerstoff-Ausschluß aus. Trägt man die Ergebnisse in Form eines Zimm-Diagramms auf, so ergeben sich für die Konzentrations- und Winkelabhängigkeit charakteristisch gekrümmte Kurven. Die Konzentrationsabhängigkeitskurve zeigt, daß man für Streulichtmessungen an wohl sämtlichen makromolekularen Naturstoffen nur Konzentrationen unter 1 g/l verwenden sollte, da sonst die Extrapolation auf  $c = 0$  zu falschen Ergebnissen führen kann. Die Krümmung der Kurven für die Winkelabhängigkeit wurde auf ein Mikrogel in der Lösung zurückgeführt. Aus dem Zimm-Diagramm ergibt sich für den Sol-Anteil ein mittleres Molekulargewicht von

$1,03 \cdot 10^6$ , was durch Sedimentations- und Diffusionsmessungen bestätigt wird ( $M_{UZ} = 1,08 \cdot 10^6$ ).

Über die Kolloidchemie der Perlpolymerisation in zweiphasiger Emulsion berichtete H. Wenning (Marl). Eine derartige Polymerisation wird nach Vortr. hauptsächlich durch drei Faktoren bestimmt: Emulgatorkonzentration, Stereometrie der Phasen und Viskosität der organischen Phase. Die Emulgatorkonzentration zeigt eine charakteristische Abhängigkeit von der Stereometrie der Phasen. Oberhalb der stereometrischen Grenze der Emulganden ist eine Polymerisation nicht mehr möglich. Für jede Emulgatorkonzentration gibt es ferner eine kritische Viskosität der organischen Phase, oberhalb welcher eine Emulgierung nicht mehr möglich ist. Die dispersen Tröpfchen einer Emulsion stehen in einem dynamischen Gleichgewicht von Vereinigen und Zerteilen. Das Einfrieren dieses Gleichgewichts hängt aber nicht von einem für jedes Monomere charakteristischen Umsatz, sondern von verschiedenen kolloidchemischen Faktoren ab.

Für die Perlpolymerisation von Methacrylaten sind nach E. Lutz (Zürich) die Konzentration und das Molekulargewicht des als Stabilisator verwendeten Polyvinylalkohols von untergeordneter Bedeutung. Dagegen hat der Verseifungsgrad einen großen Einfluß. Die Größe der Perlen ist in erster Linie abhängig von der Rührgeschwindigkeit und den Dimensionen der Apparatur. Die Verluste bei der Perlpolymerisation kommen durch die gleichzeitige Bildung einer sehr feinen Emulsion zustande, die durch Erhöhung des Phasenverhältnisses zurückgedrängt werden kann.

## Chemie und Technologie der Kunststoffe

Von F. A. Henglein (Karlsruhe) wurde berichtet, daß Terephthalsäure polymere Anhydride,  $HO(CO-C_6H_4-COO)_nH$ , zu bilden vermag. Diese können hergestellt werden: a) durch Einwirken von Essigsäure- oder Propionsäure-anhydrid auf Terephthalsäure bei 140 bzw. 170 °C; b) durch Kondensation von Terephthalsäure mit Terephthaloylchlorid bei 200 bis 350 °C; c) durch Umsetzen von Terephthaloylchlorid mit Phthalsäure bei 120 bis 265 °C.  $n$  liegt je nach der Darstellung zwischen 3 und 35. Die Anhydride sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzen sich zwischen 400 und 450 °C.

H. W. Kohlschütter (Darmstadt) berichtete über hochpolymere Silico-Phosphor-Verbindungen und deren Beziehungen zu Oberflächenverbindungen an Silicagel. Entsprechend der Umsetzung von Silicagel mit Trimethyl-siliciummonochlorid, bei der eine silico-organische Oberflächenverbindung entsteht, sind auch Reaktionen im System Silicagel/Phosphoroxychlorid möglich, wobei sich (SiOP)-Bindungen bilden. Die Herstellung einer anlysenreinen Silico-Phosphor-Verbindung als Oberflächenverbindung an Silicagel setzt Untersuchungen an niedermolekularen und hochmolekularen Silico-Phosphor-Verbindungen voraus. Ein aus  $Si(OC_2H_5)_4$  und  $POCl_3$  dargestellter, dreidimensionaler Atomverband,  $(SiP_2O_5)_x$   $Cl(OC_2H_5)_2$ , wurde näher untersucht. Die experimentell verfolgbare, stufenweise Entstehung dieses Atomverbandes ermöglicht eine Diskussion der Silico-Phosphor-Verbindungen, die sich im System Silicagel/Phosphoroxychlorid bilden.

Die polymerhomologe Reihe Biphenyl, p-Terphenyl usw. kann unter dem Namen p-Oligophenylene zusammengefaßt werden. W. Kern und H. O. Wirth (Mainz) berichteten über Synthesen und Eigenschaften methyl-substituierter p-Oligophenylene, die in der Molekel bis acht Benzolbausteine enthalten. Die Synthese gelang durch Kondensation aromatischer Jod-Verbindungen nach Ullmann und über die Carbonyl-Addition aromatischer, metallorganischer Verbindungen an cyclische und bicyclische Diketone. Von den unsubstituierten p-Oligophenylene kann eine stabförmige Molekelgestalt erwartet werden. Sie sind schwerlöslich oder unlöslich. Bei den löslichen, methyl-substituierten p-Oligophenylene ergibt sich vom p-Terphenyl an ein linearer Zusammenhang zwischen Viscositätszahl und Molekulargewicht.

H. Batzer (Basel) hat an ungesättigten Polyestern mit definierter Struktur quantitative und polymeranalogue verlaufende Diels-Alder-Reaktionen vorgenommen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von den dienophilen und den Dien-Komponenten; die (sterische) Konfiguration der Hauptkette bleibt bei der Reaktion erhalten. Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich von den Ausgangsprodukten durch ihre Löslichkeit, Konsistenz, physikalisch-mechanischen Eigenschaften und durch ihr Viscositätsverhalten.

Von M. Lidarik (Pardubice) wurden bei 170 °, 190 ° und 210 °C äquimolare Mengen 2,2-bis-p-Hydroxy-phenylpropan-bis-glycidäther und 2,2-bis-Hydroxy-phenylpropan umgesetzt. In hohem

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 70, 496 [1958].

<sup>2)</sup> Makromolekulare Chem. 27, 166 [1958].

Umfange läuft dabei die Polymerisation der Epoxyd-Gruppe, in geringerem Ausmaße die Addition der Epoxyd-Gruppe an die phenolische Hydroxy-Gruppe ab. Wird die Reaktion durch Piperidin katalysiert, so geht die Addition zweimal schneller vor sich als die Polymerisation. Wurden niedermolekulare Epoxydharze mit 2,2-bis-p-Hydroxy-phenylpropan mit und ohne Piperidin verschmolzen, so zeigten die entstandenen Harze, besonders bei Fraktionen mit höherem Molekulargewicht, größere Unterschiede in der Viskosität, dem Epoxydgruppen-Gehalt und dem ebulliometrisch ermittelten Molekulargewicht.

H. Kämmerer und M. Dahm (Mainz) konnten feststellen, daß bei der unter milden Bedingungen ablaufenden Polykondensation von hoch gereinigtem 2,6-Dihydroxymethyl-4-methylphenol (p-Kresoldialkohol) wohl mindestens zu 98 % ein Poly-hydroxybenzyläther entsteht, daneben aber höchstens zu 2 % eine kristallisierte Verbindung. Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindung (Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Methylierung, Acetylierung, Umsetzen mit Phenylisocyanat zu einem Urethan, Abbau der Verbindung mit HBr und Identifizierung der Spaltprodukte sowie die Diskussion entsprechender IR-Spektren) ergab, daß vier p-Kresol-Bausteine über die o-Stellungen zur phenolischen Hydroxy-Gruppe durch vier Dimethylenäther-Brücken zu einer cyclisch gebauten Molekel vereinigt sind. Diese cyclische Verbindung wurde mit anderen cyclisch gebauten Kondensaten verglichen.

G. Widmer (Basel) berichtete über die Sauerstoff-Aufnahme luft-trocknender Lackfilme (Schichtdicke 8–10  $\mu$ ) aus Leinöl und Allylmelamin-äther. Die volumetrisch gemessene Sauerstoff-Aufnahme ist im Vergleich zur Gewichtszunahme zu groß. Auch wenn in der Trocknungsluft gebildetes Reaktionswasser und Kohlensäure als flüchtige Oxydationsprodukte bestimmt werden, ergibt sich noch keine vollständige Sauerstoff-Bilanz. Die Bilanz gelang beim getrockneten Film aus Allyl-melamin-äther durch den Nachweis neu gebildeter Carbonsäuren, Alkohole und Ester im Film. Beim Leinöl wurde die Bilanz auf diese Weise zwar verbessert; der Rest der Gewichtszunahme muß aber Sauerstoff in anderer Bindung sein.

Bei der Suche nach wärmebeständigen, anorganischen Polymeren setzt E. Dumont (Frankfurt a. M.) (RPNCI)<sub>3</sub>, R = aliphatische oder aromatische Reste, mit verd. Essigsäure unter Erhaltung des Secharings zu R<sub>3</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> um. Diese Produkte geben ihrerseits mit z. B. Dimethyl-dichlorsilan hochmolekulare Produkte, die sich als stabil und nicht hydrolysierbar erweisen.

Nachdem über die bisherigen Umsetzungen am Polyacrolein berichtet wurde, wies R. C. Schulz (Mainz) auf die Reaktionsfähigkeit der Aldehyd-Gruppen im Polyacrolein hin, die zur Darstellung neuartiger Polymerer benutzt werden kann. Mit Kaliumborhydrid gelang die Bildung eines „Hydro-polyacroleins“ mit etwa 90 Mol % primären Alkohol-Gruppen. Die Cannizzaro-Reaktion führte zu einer Polyhydroxy-Polycarbonsäure. Durch Oxydation mit Peressigsäure entsteht eine polymere Carbonsäure. Ferner konnte ein wasserlösliches Polyacrolein gewonnen werden. Schließlich sind auch Reaktionen der Polyacrolein-Schwefligsäure-Lösung mit natürlichen oder synthetischen Polymeren möglich, die OH-, NH<sub>2</sub>- oder SH-Gruppen enthalten.

W. Fisch und W. Hofmann (Basel) behandelten den chemischen Aufbau von Epoxyharzen, die durch Härtung von Polyglycidyläthern mit Phthalsäureanhydrid gewonnen wurden. Neue Analysemethoden erlauben die Bestimmung und Berechnung sämtlicher für den Aufbau des Harzes maßgebenden Gehalte an Epoxy-, Hydroxy-, freien Carbonsäure-, Diester- und Äther-Gruppen sowie an freiem Phthalsäureanhydrid. Im ausreagierten System besteht zwischen den Anhydrid-, Hydroxy- und Monoestergruppen ein Gleichgewicht, dessen Temperaturabhängigkeit festgestellt wurde. Aus Versuchen an Modellverbindungen ergibt sich für die Reaktion von Carbonsäuren mit Glycidyläthern ein von der Konstitution der Carbonsäure weitgehend abhängiges Verhältnis gebildeter Ester- zu Äther-Gruppen.

Vinyl-lactame, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-N-CH=CH<sub>2</sub>, mit n = 3 bis 7 erhielt Th. Conrad (Zürich) nach bekannten Verfahren. Die Eigenschaften der aus den Vinylactamen erhaltenen, in Wasser oder Alkohol gelösten Polymeren wurden untersucht. Aus dem Viscositätsverhalten läßt sich folgern, daß die Makromolekeln in Lösung stark geknäuel sind und einen Übergang von Linear- zu Sphärokolloiden darstellen. In den IR-Spektren der Polyvinylactame kann der Gehalt an Monomeren erkannt werden. N-Vinylactame mit n = 3 (und einer 5-ständigen Methyl-Gruppe), 5 und 6 liefern mit sehr geringen Mengen Chlorwasserstoff die entspr. dimeren Verbindungen.

H. Hoberg und K. Ziegler (Mülheim/Ruhr) haben untersucht, seit wann und durch wen lineares Polymethylen und Polyäthylen bekannt geworden ist. Danach ist über ein makromolekulares

Polymethylen von H. Meerwein<sup>3)</sup> und Burnleit 1928 publiziert worden. Eine weitere ausführliche Veröffentlichung stammt von W. Werle aus dem Jahre 1938. Larchar und Pease berichten 1947 über von ihnen bei 7000 atm hergestellte, kleine Mengen lineares Polyäthylen aus Äthylen.

## Makromolekulare Naturstoffe

Bei Untersuchungen über die Eigenschaften der Desoxyribonucleinsäure-Teilen in verdünnter Lösung nahmen Ch. Sadron und J. Pouyet (Straßburg) Stellung zu der sehr großen Streuung der Ergebnisse, die während der letzten Jahre bei der Bestimmung der Masse und Dimensionen gelöster Desoxyribonucleinsäure erhalten wurden. Die Streuung dürfte durch die Art der Darstellung und der Bestimmungsmethoden verursacht sein. Je nach der Darstellung liegen entweder beständige Teilchen oder assoziierte Teilchen vor, die leicht unter der Wirkung von Wärme oder Chymotrypsin zerfallen. Außerdem wurde gezeigt, daß die aus der Lichtstreuung errechneten Molekulargewichte in großem Maße verfälscht sein können und die Werte für die Trägheitsradien ohne reale Bedeutung sind.

Um die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Cellulose- und Protein-Fasern zu verbessern, untersuchte H. Rath (Reutlingen-Stuttgart) Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen an diesen Fasern, besonders Alkylierungen mit wasserlöslichen mono- und bifunktionellen Alkyl-Onium-Verbindungen. Als wasserlösliche Acylierungsmittel wurden mono- und bifunktionelle Acylhydroxamsäuren sowie Hydrazidsalze verwandt. Bei der Wolle wurde durch Vernetzung eine Steigerung der Kochfestigkeit und bei der Cellulose eine Erhöhung der Knitterfestigkeit und Abnahme der Quaxam-Löslichkeit bewirkt.

W. Ritschard (Brüssel) untersuchte mit Hilfe der Papierchromatographie (Entnehmen von Proben aus dem Polymerisationsansatz) die Polymerisation von  $\gamma$ -Benzyl-L-glutaminsäure-N-carboxyanhydrid. Die Polymerisation des Leuchsschen Anhydrids wurde mit (O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ausgelöst. Ist das Verhältnis Anhydrid:Auslöser genügend groß, so findet sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen 1. eine kurze Auslösungsphase, die nach 5 bis 10 min zu Ende ist; 2. eine längere, zweite Phase, wobei Peptide mit verschiedenem, aber niedrigem Molekulargewicht entstehen; 3. ein drittes Stadium beginnt nach ungefähr 120 min. Am Startpunkt des Chromatogrammes erscheint ein neuer Fleck, welcher einem Produkt mit deutlich verschiedenen Eigenschaften und höherem Molekulargewicht entspricht. Es wird gefolgert, daß in der 1. Phase kurze Peptidketten gebildet werden, die während der 2. Phase wachsen. Nach Erreichen einer kritischen Kettenlänge gehen die Peptide in eine  $\alpha$ -Helix über. Die spiralförmigen Peptide wachsen in der 3. Phase gegenüber der 2. Phase mit größerer Wachstumsgeschwindigkeit. [VB 127]

## GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 4. November 1958

H. ZAHN, Aachen: Disulfid-Austausch in der Eiweißchemie.

Es wurden Beispiele des Disulfid-Austauschs in der anorganischen und organischen Chemie (gefunden von Lecher, 1920), angeführt. Ausgehend von der Entdeckung von Ch. Huggins, D. F. Tapley und E. V. Jensen<sup>4)</sup>, wonach Proteine, welche Mercaptan-Gruppen enthalten, in Harnstoff- oder Guanidin-hydrochlorid-Lösung gelieren, wurde über neue Versuche am Wollkeratin berichtet<sup>5)</sup>. Behandelt man benzin-gewaschene Australwolle mit n/10 Soda-Lösung bei 45 °C 1 h, so sinkt die Löslichkeit der Wolle in Alkalien und in Harnstoffbisulfid. Wiederholt man den Versuch mit Wolle, deren Mercaptan-Gruppen durch Umsatz mit Äthylmaleinimid oder Jodacetamid blockiert wurden, so benötigt man wesentlich längere alkalische Behandlungszeiten, um dieselbe Abnahme der Löslichkeit zu erzielen. Erzeugt man in der mit Thiol-Blockern umgesetzten Wolle mit Natriumsulfid oder Thioglykolsäureestern neue Mercaptan-Gruppen, so wird die Verzögerung im Unlöslichwerden aufgehoben. Die NaReißfestigkeit<sup>6)</sup> gemessen an Einzelfasern, nimmt nach kurzer Soda-Behandlung leicht zu und sinkt nach längerer Einwirkung auf den ursprünglichen Wert ab. Es wird die Hypothese aufgestellt, daß diese überraschend im Gegensatz zur bisherigen Lehrmeinung stehende Stabilisierung von Wolle durch genau dosierte Alkalibehandlung zum Teil auf der Huggins, Tapley und Jensen-Reaktion beruht, d. h. zwischenmolekularem Disulfid-Austausch. [VB 132]

<sup>3)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 60, 78 [1948].

<sup>4)</sup> Nature [London] 167, 592 [1951].

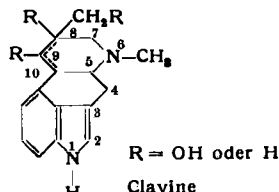
<sup>5)</sup> H. J. Kessler u. H. Zahn: Beitrag zur Rolle der Sulphydrylgruppen in Wolle: Der Disulfidaustausch, I. Druck.

<sup>6)</sup> G. Sallow, unveröffentl. Versuche.

Der wissenschaftliche Leiter der 6. Arbeitstagung Prof. Dr. H. Aulerhoff; Tübingen, wies einleitend auf die neue Bezeichnung der Gesellschaft hin.

## Aus der Forschung über Mutterkornalkaloide.

A. Hofmann, Basel, wies auf die besondere Stellung der Mutterkornalkaloide innerhalb der Indol-Alkaloide hin. Er stellte zwei Hauptgruppen gegenüber:



### A. Säureamid-artige Derivate der Lysergsäure.

Vorkommen: Vor allem in der offiziellen Mutterkorndroge (Sklerotien auf Roggen).

### B. Gruppe der Clavine.

Vorkommen: Vor allem im Mutterkorn von wildwachsenden Gräsern und im Mutterkorn der afrikanischen Kolbenhirse *Penisetum typhoides* Rich.

Nach Besprechung der Isomerieverhältnisse der Gruppe A und der Unterteilung in die beiden Strukturtypen – einfacher Typ (Ergobasin = Ergometrin = Ergonovin) und komplexer Typ (Ergotoxin- und Ergotamin-Gruppe) – wandte er sich den Clavinen zu. Bisher wurden hier 12 Alkaloide (Agroclavin, Elymoelavin, Festuclavin, Pyroclavin, Costaclavin, Secoclavin, Molliclavin, Penni- und Isopenniclavine sowie Seto- und Isosetoclavin) gefunden, bei denen die Carboxyl-Gruppe der Lysergsäure zur Hydroxymethyl- oder zur Methyl-Gruppe reduziert ist. Ferner kann am C<sub>8</sub> oder C<sub>9</sub> ein weiteres Hydroxyl sitzen. Die charakteristische Doppelbindung der Lysergsäure in 9-10-Stellung kann in die 8-9-Stellung verschoben oder mit Wasserstoff abgesättigt sein. Im Chanoclavin liegt das einzige bisher bekannte Mutterkornalkaloid vor, in dem der Ring D geöffnet ist und in dem das Stickstoffatom in Stellung 6 sekundären Charakter besitzt. Während die Claviceps-Stämme des Roggenmutterkorns nur schwer dazu zu bringen sind, bei der in vitro-Kultur die Alkaloide der Gruppe A zu produzieren, liefern gewisse Pilzstämme von Grasmutterkorn und vor allem der Pilz des Pennisetum-Mutterkorns in saprophytischer Kultur die Alkaloide der Gruppe B in beträchtlicher Ausbeute, von denen bisher jedoch noch keines Eingang in die Therapie gefunden hat. Unter den vielen synthetisch gewonnenen Analoga des Ergobasins wurde das bekannte D-Lysergsäure-diäthylamid besonders erwähnt.

Über Probleme der biologischen Synthese berichtete H. Rochelmeyer, Mainz. Zur Deckung des großen Bedarfs an Mutterkornalkaloiden gibt es zwei Synthesewege:

1. die parasitische Erzeugung von Mutterkorn,
2. die saprophytische Kultur des Mutterkornpilzes.

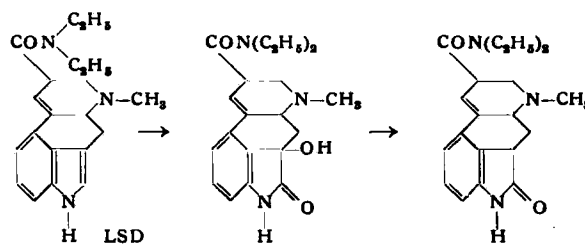
Bei 1 handelt es sich um ein spezielles, bereits technisiertes Verfahren des Arzneipflanzenanbaues, wobei heute das Problem der Rassen der Claviceps-Arten die wichtigste Rolle spielt. Bei der analytischen Auftrennung der Alkaloide erwies sich die Dünnschichtchromatographie nach Stahl vorteilhaft. Ein Nachteil der saprophytischen Mutterkornkultur sind starke Degenerationsercheinungen, z. B. Virulenz- bzw. Vitalitätsminderung (schlechte Keimung, keine Sklerotienbildung usw.). Durch cytologische Untersuchungen können degenerierte Formen erkannt und damit gewisse Aussagen hinsichtlich ihrer Virulenz gemacht werden. Im zweiten Falle wird die Fähigkeit von *Claviceps purpurea*, die Alkaloide auch in saprophytischer Kultur zu produzieren, benutzt. Diese Arbeitsrichtung hat einige Fortschritte erzielt. Dabei wurden neue Alkaloide gefunden, die vor allem biogenetische Bedeutung haben. Aber auch die klassischen Alkaloide werden vom Mutterkornpilz in dieser Kulturform produziert. Die Wachstumsbedingungen und Nährstoffe sind hierbei von entscheidender Bedeutung. Die Zahl der positiven, also Alkaloide bildenden Stämme kann erheblich gesteigert werden. Die Alkaloid-Produktion ist abhängig von der Pepton-Zusammensetzung, von Spurenelementen und Kältereizen.

Über saprophytische Mutterkornkulturen berichteten auch J. Kybal und F. Starý, Prag. Mit höheren Glycid-Konzentrationen der Nährböden konnten sie in Anlehnung an Čapková die Entstehung der Sklerotienphase auch in saprophytischer Kultur er-

zielen. Mit der Sklerotienbildung läuft die Pigment- und Alkaloid-Bildung einher. Nach 35-tägiger Inkubation wurden Ergotamin und Ergotaminin aus dem getrockneten Mycel isoliert.

M. Pöhm, Wien, betonte die Wichtigkeit der partialsynthetischen Herstellung des Ergometrins, dessen natürliches Vorkommen relativ sehr gering, dessen pharmakologischer Wert jedoch bedeutend ist. Als Ausgangsprodukt dient die durch Spaltung der Peptidalkaloide gewonnene Lysergsäure, welche mit L-(+)-Alaninol umgesetzt wird. Nach einem neuen Verfahren wird das Wasser mit Hilfe von N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimid abgespalten, welches dabei in den entspr. substituierten Harnstoff übergeht. Derart treten neben der Säureamid-Bildung keine unerwünschten Veresterungen und keine Racemisierungen ein.

Die Oxydation von Lysergsäure-Derivaten in 2,3-Stellung behandelte F. Troxler, Basel. Die Synthese des von Wilkop und Mitarbeitern postulierten Oxydationsproduktes von Lysergsäure-diäthylamid gelang auf folgendem Wege: Man oxydiert LSD mit Hypochlorit zum Dioxindol-Derivat, das aus Alkohol-Äther in Prismen von Fp 156–165 °C kristallisiert und dessen Konstitution aus der Elementaranalyse, Spektren und Abbaureaktionen folgt. Die Hydroxyl-Gruppe wird anschließend mit Zinkstaub in verd. Essigsäure herausreduziert; Fp aus Benzol bei 225–229 °C,  $[\alpha]_D^{20} + 4^\circ$ . Die Verbindung ist äußerst oxydationsempfindlich. Ihre Lösungen beginnen schon nach kurzer Zeit zu fluoreszieren.



## Inhaltsstoffe anderer Pilze

Nach P. H. List, Würzburg, wurden im Schwefelporling (*Polyporus sulphureus* BÜLL) folgende flüchtige Amine gefunden: Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin, n-Propylamin, Isoamylamin, Colamin und Phenyl-äthylamin, dazu in geringer Menge eine Base C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, die noch nicht weiter untersucht werden konnte. Die analogen Aminosäuren konnten ebenfalls nachgewiesen werden; lediglich das dem Dimethylamin entsprechende Sarkosin fehlte. Des weiteren wurden die beiden nicht flüchtigen Basen Adenin und Hypoxanthin sowie Arginin, Histidin, Lysin und Cholin gefunden. Papierchromatographisch und elektrophoretisch konnte schließlich Trigonellin, Herzynin, Homarin, γ-Butyrobetain und Imidazolylessigsäure nachgewiesen werden. Über das Vorkommen der drei letztgenannten im Pflanzenreich wurde bisher nicht berichtet. Im Ziegelroten Rißpilz (*Inocybe Patouillardii* Bres.) wurde neben dem bereits von *Eugster* nachgewiesenen Muscarin ein roter, giftiger Farbstoff chromatographisch rein dargestellt, dessen Formel wahrscheinlich C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> lautet.

Die Bestimmung des Tryptophans im tierischen und pflanzlichen Material unter Ausnutzung der Farbreaktion von Hopkins-Cole behandelte C. H. Brieskorn, Münster. Zur Kennzeichnung der Vollwertigkeit tierischer Proteine wird ihr Gehalt an Tryptophan herangezogen. Zur Bestimmung des Tryptophans eignet sich die Farbreaktion von Adamkiewicz (1874), verbessert von Hopkins und Cole (1901) und von Winkler (1934). Über die Amino-Gruppe verestertes Tryptophan spricht bei der Hopkins-Cole-Reaktion mit einer bis zu 75 % höheren Farbsintensität an. Zur Vereinfachung der Methode wurde ein neuer Begriff, der „Tryptophan-Peptid-Wert“, geschaffen. Zur Bestimmung dieses Wertes braucht das Protein nicht hydrolysiert, sondern nur in 1 n NaOH gelöst zu werden. Aus der Höhe des Tryptophan-Peptid-Wertes, bezogen auf den Gesamt-Proteingehalt, läßt sich errechnen, wieviel tryptophan-freies Protein in einer Mischung verschiedener Eiweißstoffe enthalten ist. U. a. wurde der Tryptophan-Peptid-Wert von Edestin und Zein bestimmt. Die Hopkins-Cole-Reaktion ergibt nur mir Tryptophan, Tryptamin und ihren Estern farbige Produkte mit dem Maximum bei 570 mμ.

O-Methyl-psychothrin zeigt nach S. Läufer, Rheinfelden, weder in festem noch in gelbem Zustand eine NH-Valenzschwingungsbande; die kurzwelligste Bande im 6 μ-Bereich liegt bei 6,23 μ.



Salze haben eine IR-Bande bei  $6,1 \mu$ , die der konjugierten Immonium-Bindung zugeordnet wird. Im O-Methyl-psyotrin liegt somit eine zum aromatischen Ring konjugierte C=N-Doppelbindung und keine zum aromatischen Ring konjugierte C=C-Doppelbindung vor. Zum gleichen Ergebnis führen UV-spektroskopische Messungen. Die Befunde von *Aulerhoff* und *Merz* werden damit bestätigt.

*A. Romeike*, Gatersleben, zeigte an *Datura Stramonium*, wie durch Kreuzung mit *Datura ferox* eine Epoxydierung des Hyoscyamins eintritt und so eine skopolamin-reiche Pflanze entsteht.

*H. Friedrich*, Gatersleben, untersuchte die Zusammensetzung der Depside in Birnblättern. Diese enthalten Chlorogensäure ne-

ben ihren Isomeren und p-Cumarylensäure. Die Chlorogensäure wird in den Birnblättern stets neben freier Kaffeesäure und Chinasäure gefunden. Während sich in ruhenden Birnsamen keine der Säuren nachweisen ließ, wurden beim Keimen alle drei Säuren gleichzeitig beobachtet. Die Chlorogensäure und die Kaffeesäure sind am Aufbau des Birnengerbstoffes entscheidend beteiligt; sie stellen neben anderen Phenolen Substrate für die Polyphenoloxylase dar.

Die Beziehungen zwischen dem Scopoletin-Gehalt und Virusinfektionen von Pflanzen untersuchte *L. Reppel*, Halle. Infektionen führen bei der Kartoffelpflanze im allgemeinen zu einer Zunahme des Scopoletins. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Scopoletin-Gehalt auch im Verlaufe der Vegetationsperiode starken Schwankungen unterliegt. [VB 122]

## Pflanzenschutztagung in Hannover

Vom 7. bis 10. Okt. 1958 fand in Hannover die 32. Deutsche Pflanzenschutztagung statt. Die Tagung wurde eröffnet mit der Verleihung der Otto-Appel-Denkmünze an Oberregierungsrat a. D. Dr. *Karl Stapp*, bekannt durch seine bakteriologischen und serologischen Forschungen auf dem Gebiete der Phytopathologie.

Aus den Vorträgen:

*KL. DOMSCH*, Kiel-Kitzeberg: *Untersuchungen zur Wirkung einiger Bodenfungizide.*

Vortr. untersuchte mehrere Bodenentseuchungsmittel, wie Chlorpikrin ( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ), Methylbromid ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), Äthylendibromid ( $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ ), Vapam (Natrium-N-methyldithiocarbamat) und einige neuartige organische Fungizide, z. B. Thiram® (Tetramethylthiuramdisulfid), COBH (Chinoximbenzoylhydrazon), Captan® (N-Trichlormethyl-thiotetrahydrophthalimid) auf ihre Wirkung gegenüber einer großen Anzahl von phytopathogenen Bodenpilzen. Dabei war klar erkenntlich, daß die Bodenentseuchungsmittel die stärkste fungizide Wirkung besaßen, während die organischen Fungizide weit milder wirkten und nur bestimmte Pilzgruppen abtöten vermochten. Einige Pilze wurden sogar durch sie gefördert.

*B. WEIL*, Hannover: *Über die Bedeutung des Untergrundes als Reservoir für phytopathogene Pilze nach Entseuchungsmaßnahmen.*

Pathogene Bodenpilze wurden in Erdkügelchen verpackt und in Bodentiefe bis zu 45 cm gebracht. Es folgten Dämpfung bzw. Vapam-Entseuchung des Bodens. Es zeigte sich, daß die Pilze in den tiefer liegenden Bodenkügelchen nicht mehr abgetötet worden waren. Sie wuchsen aus den Kügelchen heraus und verseuchten den Boden von neuem.

*H. NAUMANN*, Aschersleben: *Einwirkung von Pflanzenschutzmitteln auf die Bodenmikroflora.*

Geprüft wurden die Präparate Parathion® und Kalkstickstoff. Während Kalkstickstoff vorübergehend den Mikrobengehalt reduzierte, trat bei Parathion eine Vermehrung der Bakterien ein. (Die Strahlenpilzmengen blieben bei Parathion konstant). Hohe Bodenfeuchtigkeit und höhere Temperaturen begünstigten die Mikrobenvermehrung durch Parathion. Parathion wird in nicht sterilem Boden schnell abgebaut, ist hingegen in sterilem Boden lange Zeit haltbar.

*M. OOSTENBRINK*, Wageningen (Holland): *Über die wachstumsfördernde Wirkung der Nematizide.*

Vortr. konnte bei umfangreichen Untersuchungen zur Bekämpfung der Nematoden im Boden mit Dibrom-chlorpropan (DBC, Nemagon®), D-D (Dichlorpropan-Dichlorpropan), Vapam® (Natrium-N-methyldithiocarbamat), Äthylendibromid (EDB,  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ ) u. a. immer wieder feststellen, daß durch diese Bodenentseuchungsmittel eine Steigerung der Bodenfruchtbarkeit eintritt. Sie äußert sich in höheren Erträgen, die um ca. 20 % über denen der unbehandelten Parzellen liegen. Diese Ertragserhöhungen treten bei fast allen Kulturen auf. Durch die verwendeten Mittel werden nicht nur die Nematoden abgetötet, sondern es kann auch der  $\text{pH}$ -Wert im Boden erhöht werden; ferner kann Stickstoff frei gemacht werden, u. a. mehr, was schließlich eine Erhöhung der Bodenfruchtbarkeit zur Folge hat.

*H. GOFFART*, Münster: *Reaktionserscheinungen von Boden und Pflanzen nach Anwendung von DD.*

Das Shell-DD® (Dichlorpropan-Dichlorpropan) ist ein in den USA und in vielen anderen Ländern häufig angewandtes Nematizid. Wird jedoch die vorgeschriebene Karenzzeit nicht eingehal-

ten, kann es zu Schädigungen an den Kulturen kommen. In einigen Fällen konnte außerdem Geschmacksbeeinflussung festgestellt werden. Gewisse Kulturen, z. B. Kartoffeln, zeigten nach DD-Behandlung eine höhere Anfälligkeit gegen Phytophthora. Bei Rüben trat stärkeres Vergilben ein. Auch wurde gefunden, daß DD gewisse Bodeneigenschaften verändert. Der Elektrolyt-Gehalt behandelter Böden war fast doppelt so hoch wie normal. Es empfiehlt sich, DD im Herbst anzuwenden und als Nachbau nur Pflanzen zu nehmen, die höhere Salzkonzentrationen vertragen.

*H. ORTH*, Köln-Fischenich: *Problematik und Aussichten der Unkrautbekämpfung in Spezialkulturen.*

Zur Bekämpfung von Unkräutern im Gemüsebau (Möhren und Zwiebeln) werden heute in erster Linie CIPC-(Isopropyl-N-[3-chlorphenyl]-carbam)-Präparate, und zwar im Voraufspritzverfahren verwendet. Bei *Senecio vulgaris* empfiehlt sich ein Zusatz von CMU (3-[p-Chlorphenyl]-1,1-dimethylharnstoff). Bedenken von Seiten der Humanmedizin bestehen nicht. Im Mais ist die Anwendung von Simazin® (2-Chlor-4,6-bis-äthylamino-s-triazin) zur Unkrautbekämpfung sehr aussichtsreich, ebenfalls im Spargelbau. Simazin ist wasserunlöslich und bleibt daher in den oberen Bodenschichten. Ein neues Präparat der Badischen Anilin- und Sodafabrik, HS 55, scheint aussichtsreich in Rüben. Gegen die Quecke im Spargelbau kann man TCA (Trichloracetat) und ATA (Aminotriazol) verwenden. Dinitro-butylphenole (DNBP-Präparate) sind zur Unkrautbekämpfung in Erbsen ziemlich verlässlich.

*RICARDA IMMEL*, Ingelheim: *Unkrautbekämpfung in Spezialkulturen mit einem neuen Herbizid.*

Bei dem neuen Herbizid handelt es sich um das Neburon® (1-n-Butyl-3-[3,4-dichlorphenyl]-1-methyl-harnstoff). Es wurde als Voraufmittel bei Bohnen, Kartoffeln, Schwarzwurzeln, Spinat, Zwiebeln, Möhren, Gurken und Senf verwendet (zwischen 4 und 15 kg/ha). Das Mittel zeigte in allen Versuchen eine ausgezeichnete Unkrautwirkung. Die phytotoxische Wirkung war bei den genannten Kulturen sehr unterschiedlich. Sie reichte von einer Wachstumsförderung bis zu starken Schädigungen. So zeigten Gurken und Senf 8 Wochen nach der Behandlung eine deutliche Förderung. Auch Möhren und Zwiebeln zeigten keine Auflaufschäden und keine Ertragsrückgänge. Bohnen ließen bei 10–12 kg/ha leichte Blattaufhellungen erkennen, wo hingegen niedrigere Mengen keinerlei Einfluß auf die Kultur ausübten. Kartoffeln zeigten bei der Anwendung 4 bis 7 Wochen nach dem Auflaufen eine deutliche Ertragssteigerung (zwischen 4 und 8 kg Neburon/ha). Einer Verunkrautung konnte gut vorgebeugt werden. 4 kg Neburon/ha sind im Voraufverfahren völlig ausreichend.

*P. BURSCHEL*, Hann.-Münden: *Die chemische Unkrautbekämpfung in Forstbaumschulen.*

Vortr. berichtet über Versuche mit Simazin® (2-Chlor-4,6-bis-äthylamino-s-triazin) und Neburon®. Die Unkrautwirkung beider Mittel ist sehr gut, jedoch scheint ihre Anwendung noch nicht sicher genug. Empfohlen wurden zur versuchsweisen Anwendung 1 kg Simazin/ha und 4 bis 6 kg Neburon. Die Mittel halten die Beete für eine Vegetation unkrautfrei. Saatbeete sollten nicht vor Herbst behandelt werden. Sowohl Simazin als auch Neburon werden im Boden abgebaut, doch ist der benötigte Zeitraum noch unbestimmt.

*FR. WAGNER*, München: *Zur Problematik der chemischen Flugrindbekämpfung.*

Vortr. fand, daß Methanol den Erreger des Gerstenflugbrandes 100proz. abtötet. Gerste vertrug eine Tauchbeize mit Methanol bis zu 50 Stunden. Ein Vorzug des Methanols ist, daß es den Keimvorgang nicht anregt.

W. STEUDEL, Elsdorf: *Versuche zur inneren Therapie bei Beta-Rüben durch Saatgutbehandlung mit systemisch wirkenden Substanzen.*

Seit 1957 werden vom Institut für Hackfruchtbau der Biologischen Bundesanstalt, Zweigstelle Elsdorf, umfangreiche Versuche mit innertherapeutischen Präparaten auf Phosphorsäure-Basis der Farbenfabriken Bayer ausgeführt. Phytotoxische Schädigungen an den Keimlingen der Rüben wuchsen sich später wieder mehr oder weniger aus. Die Wirkung auf die Läuse (Vergilbungsvirus)

war bei Frühsaat der Rüben gut; Spätsaat brachte jedoch keine so guten Erfolge. Im Rheinland setzt der Abfall der Wirkung etwa ab 15. Juni ein. Die Wirkung einer Samenpuderung war etwa die gleiche, wie die einer zweimaligen <sup>6</sup>Systox-Spritzung. Bei Frühsaatbehandlung waren auch die Zucker-mehrerträge sehr deutlich, bei Spätsaatbehandlung dagegen auffallend geringer. Auch die Maden der Rübenfliegen wurden bei frühem Auftreten durch das systemische Mittel mit erfaßt. [VB 126]

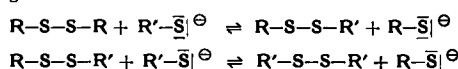
## Internationaler Kongreß der Gesellschaft Deutscher Kosmetik-Chemiker

12. bis 15. September in Bonn

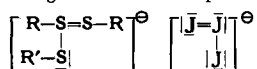
### Chemie des Haares

A. SCHÖBERL und H. GRÄFJE, Hannover: *Über Disulfid-Austauschreaktionen bei nieder- und hochmolekularen Verbindungen* (vorgetr. von H. Gräffe).

Die Reduktion von Disulfiden durch Mercaptane (z. B. Thio-glykolsäure) ist eine nucleophile Substitutionsreaktion von Mercaptid-Ionen mit Disulfiden. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom  $p_H$ -Wert und der Polarität des Lösungsmittels beruht darauf, daß nicht die Mercaptane, sondern ihre Anionen die eigentlichen Reaktionspartner der Disulfide sind. Bei der in Stufen ablaufenden Reaktion sind intermediär auftretende unsymmetrische Disulfide im Gegensatz zu früheren Anschauungen im Gleichgewicht in endlichen Konzentrationen vorhanden.



Die bei der Umsetzung von Mercaptanen (Thioglykolsäuren) mit Cystin, Cystamin sowie Haarkeratin auftretenden unsymmetrischen Disulfide sind zum Teil ungewöhnlich alkalilabil. Es erscheint wahrscheinlich, daß eine weitere Feinheit der Kinetik solcher Reaktionen in der intermediären Bildung von Komplexen besteht, die den Perhalogenid-Ionen entsprechen.



Bei Versuchen, unsymmetrische Disulfide rein darzustellen, wurden ebenfalls Disulfid-Austauschreaktionen beobachtet. Die Beobachtungen lassen nur den Schluß zu, daß sowohl unsymmetrische Disulfide als auch Disulfid-Gemische thermodynamisch gesehen instabil sind. Die Kinetik solcher Austauschreaktionen im  $p_H$ -Bereich um den Neutralpunkt stellt einen als Kettenreaktion ablaufenden Anionenaustausch dar, ausgelöst und fortgeführt durch Mercaptid-Ionen. Diese können durch spurenweise hydrolytische wie auch photolytische Disulfid-Spaltungen erzeugt werden. Kettenabbrüche werden durch alle Stoffe hervorgerufen, die leicht mit Mercaptanen reagieren. Bei den durch starke Säuren katalysierten Disulfid-Austauschreaktionen handelt es sich ebenfalls um Kettenreaktionen; es tritt ein kryptoionischer Austausch von Kationen ein.

H. FREYTAG, Darmstadt: *Zur Kenntnis einer N-haltigen alkohol-löslichen Substanz in Humanhaaren.*

Durch Behandlung menschlicher Haare mit Wasser und Alkohol werden Fettstoffe und stickstoff-haltige Verbindungen extrahiert. Die Haare werden dadurch hydrophob. Anscheinend beruht demnach die Benetzbarkeit der Haare auf dem Gehalt wasser- und alkohol-löslicher stickstoff-haltiger Verbindungen; die Fettstoffe sind Regulatoren der Benetzbarkeit.

Die Menge der gefundenen stickstoff-haltigen Substanzen steigt bei Erhöhung der Behandlungstemperatur des Haares. Die Substanzen scheinen durch Hydrolyse des Haarkeratins gebildet zu werden. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei Anwendung drastischer kosmetischer Maßnahmen (Verformung) zu erwarten.

S. PREISINGER, Bad Segeberg: *Mikroskopische Untersuchungen über die Haarfärbung.*

Die mikroskopische Beobachtung der Färbvorgänge am menschlichen Haar kann dazu dienen, die Wirkung der einzelnen Komponenten einer Haarfarbe zu untersuchen. Es konnten Einblicke in Teilvorgänge der Haarfärbung wie z. B. Diffusion des Lösungsmittels im Haarkeratin, chromatographisch abgestufte Diffusion der Farbstoffe und Farbbildner, oxydative Bildung der Entwicklungsfarbstoffe und Spülvorgang erhalten werden. Außerdem konnten Wechselwirkung zwischen Farbe und Haaren unterschiedlicher Qualität (normales Haar, kosmetisch vorbehandeltes Haar, mechanisch und durch UV-Strahlung geschädigtes Haar) verdeutlicht werden.

### Chemie und Biochemie der Emulsionen

G. LIETZ, Düsseldorf: *Gedanken und Ergebnisse zur kosmetischen Hautfettung und Tiefenwirkung.*

Von einer funktionellen Wirkung einer externen kosmetischen Fettzufuhr kann keine Rede sein, obwohl sich bemerkenswerte Unterschiede im penetrierenden Verhalten der Fett- und Fett-ähnlichen Lipide herausstellen lassen. Ein kausales Eingreifen in biologische Reaktionsabläufe der Haut mit kosmetischen Mitteln ist nicht möglich und insbesondere von einer kosmetischen Ernährung der Haut kann nicht gesprochen werden.

O. JACOBI, Milwaukee (Wisconsin/USA): *Über das Verhalten kosmetischer Cremes, Lotionen und Öle auf der Haut.*

Unsere Kenntnisse der percutanen Absorption von Fettstoffen durch die Haut sind noch sehr gering. Der Eindruck des Verschwindens von Cremes, Emulsionen und Ölen beim Einreiben in die Haut wird vornehmlich durch das Spreiten der Stoffe auf der Hautoberfläche in sehr dünnen Filmen hervorgerufen.

Die Untersuchung des Spreitens von 20 Fett- und Ölstoffen auf der Hautoberfläche bei 11 gesunden Personen ergab, daß das Spreiten und Kriechen der untersuchten Materialien auf der Hautoberfläche sehr beträchtlich ist. Neben Viscosität und Oberflächen-spannung der Fettstoffe scheinen noch weitere Faktoren für das Spreiten verantwortlich zu sein (z. B. der Feuchtigkeitsgehalt, der Gehalt an sog. oberflächenaktiven X-Stoffen und der Talggehalt des *stratum corneum*). Der Hauptgrund für das Spreiten scheint jedoch die Kapillaraktivität der Feinstruktur der Hornschicht zu sein. Alle diese Bedingungen wechseln von Person zu Person und von Hautgebiet zu Hautgebiet und es ist deshalb unmöglich, aus den physikalischen Eigenschaften der Fettstoffe ihre Spreitungsreaktion an der Hautoberfläche vorauszusagen.

### Chemie und Biochemie der Riech- und Wirkstoffe

J. ST. JELLINEK, Amersfoort (Holland): *Das physikalisch-chemische Verhalten von Riechstoffen in verschiedenen Grundmassen.*

Es wurden die Einwirkungen einerseits zwischen Riechstoffen untereinander und andererseits zwischen Riechstoff und Grundmassen untersucht. Die Verhältnisse der scheinbaren Geruchsintensitäten verschiedener Riechstoffe in Mineralöl bzw. in Wasser wurden so bestimmt, daß das subjektive Element der Geruchsbeurteilung weitgehend ausgeschaltet wurde. Die Ergebnisse wurden mathematisch ausgewertet und bestätigen, daß für verschiedene Riechstoffe das Verhältnis dieser scheinbaren Geruchsintensitäten sehr verschieden sein kann, manche Riechstoffe also in wäßriger Lösung viel kräftiger riechen als in Mineralöl, während bei anderen das Verhältnis umgekehrt ist. Nach dem bis jetzt vorhandenen Zahlenmaterial sind diese Unterschiede überraschend groß. Den einzelnen Riechstoffen wurden Zahlenwerte zugeteilt, wobei ein hoher Wert eine relativ hohe Geruchsintensität in Wasser, ein niedriger Wert eine relativ höhere Geruchsintensität in Mineralöl anzeigt. Man fand, daß nicht-ionogene Emulgatoren anscheinend nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Geruchsabschwächung phenolischer Riechstoffe haben.

V. HEROUT, Prag: *Über Pro-chamazulene.*

Echte Pro-chamazulene sind Verbindungen, die schon unter milden Bedingungen (z. B. Wasserdampfdestillation) in Chamazulene übergehen. Diese Umwandlung kann durch eine Dehydratation der anwesenden Hydroxyl-Gruppen und nachfolgende Decarboxylierung des lactonischen Carbonyls geschehen (z. B. bei Matricin aus der echten Kamille und Artabsin aus Wermut).

Die übrigen Guajanolide (die auch als unechte Pro-chamazulene bezeichnet werden können) sind stabile Verbindungen und können nur unter drastischen Bedingungen (z. B. Dehydrierung) in Chamazulen überführt werden.

Die Guajanolide zeigen verschiedene pharmakodynamische Wirkungen. Der bekannte entzündungshemmende Effekt ist nur dem Chamazulen und nicht seinen Vorstufen eigen.

P. ROVESTI, Mailand: Die histophile Wirkung der aus Cholesterin und Proteinhydrolysaten bereiteten diadermischen Cytaminester.

Der Aufbau von Proteinen in der Haut läßt sich durch Erhöhung des Angebots an essentiellen Aminosäuren fördern, wenn für eine ausreichende Absorption der Aminosäuren durch die Haut gesorgt wird. Besonders bewährt haben sich in dieser Beziehung Äthyl- und Isopropylester von Aminosäuren. In letzter Zeit wurde gefunden, daß Aminosäuren, die mit Cholesterin verestert sind, der Haut große Elastizität und oberflächliche Glätte verleihen. Kleine Risse können beseitigt werden. Auch zur Haarpflege scheinen diese Verbindungen geeignet.

#### Methodik

I. HAJDU, Budapest: Über die Härteprüfung von Cremes.

Drei Typen von Kegelpenetrometern wurden verwendet: ein Penetrometer mit spitzwinkligem Kegel (30°), ein Penetrometer mit rechtwinkligem Kegel und das normierte Penetrometer von Richardson mit einem Doppelkonus aus einem rechtwinkligem Kegel, dem ein spitzwinkliger aufgesetzt ist. Der Vergleich des Zusammenhangs zwischen Eindringtiefe des Kegels und Härte der Creme bei den drei erwähnten Penetrometern zeigt, daß die Härtekurve des Spitzkegels etwas langsamer fällt und somit schärfer beobachtet werden kann. Die Meßergebnisse sind gut reproduzierbar.

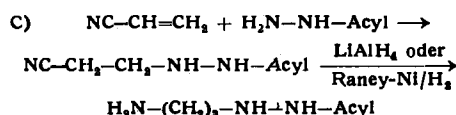
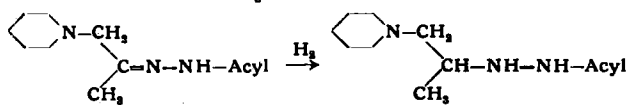
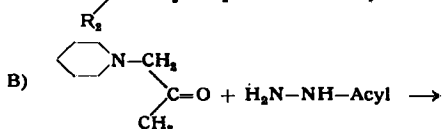
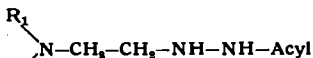
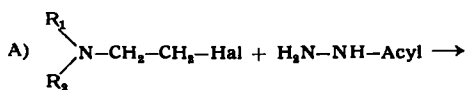
### Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 2. Dezember 1958

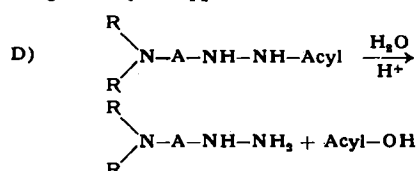
E. JUCKER, Basel: Neuartige basisch substituierte Hydrazine und ihre Anwendung in der Arzneimittelsynthese<sup>1)</sup>.

Vortr. und Mitarbeiter<sup>2)</sup> untersuchten Hydrazin-Derivate, die in ihrer Molekel außer dem Hydrazin-Rest noch eine weitere Stickstoff-Funktion besitzen, die entweder als eine freie Amino-Gruppe, eine alkylierte Amino-Gruppe oder als N-haltiges nicht-aromatisches heterocyclisches System vorliegt: >N-A-N-N<, wobei A für eine aliphatische gerade oder verzweigte Kette steht, oder zusammen mit N ein basisches heterocyclisches System, z. B. Piperidin, bedeuten kann.

Es wurden die Wege A, B und C zur Synthese dieser basisch monosubstituierten Hydrazine ausgearbeitet.



Abspaltung der Acyl-Gruppe.



<sup>1)</sup> Der Vortrag erscheint demnächst in erweiterter Fassung in dieser Ztschr.

<sup>2)</sup> A. Ebnöther, A. Lindenmann, E. Rissi, R. Steiner, R. Süß und A. Vogel.

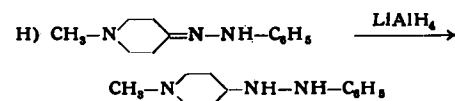
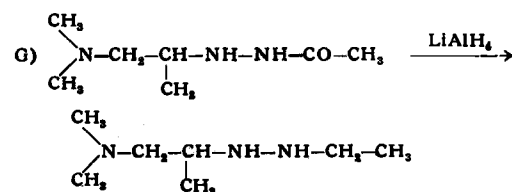
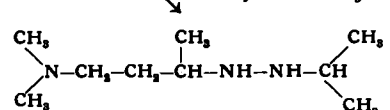
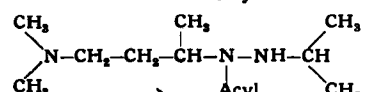
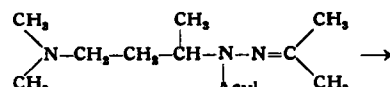
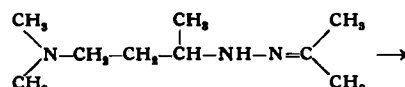
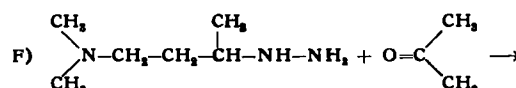
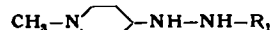
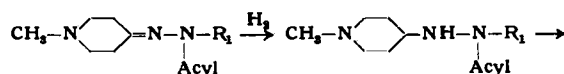
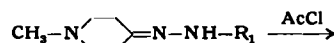
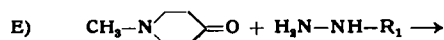
Die Härtemessungen dienen der Kontrolle der Gleichmäßigkeit der erzeugten Chargen, sollten bei Verpackungsfragen berücksichtigt werden und ermöglichen das Studium der Thixotropie und Reifung. Die Werte, die mit verschiedenen Penetrometern erhalten wurden, stimmen zwar nicht überein, sind aber vergleichbar.

L.-W. MASCH und B. EHRING, Hamburg: Temperaturabhängiger Konsistenzwechsel bei Seifen-Gelen (vorgetr. von L.-W. Masch).

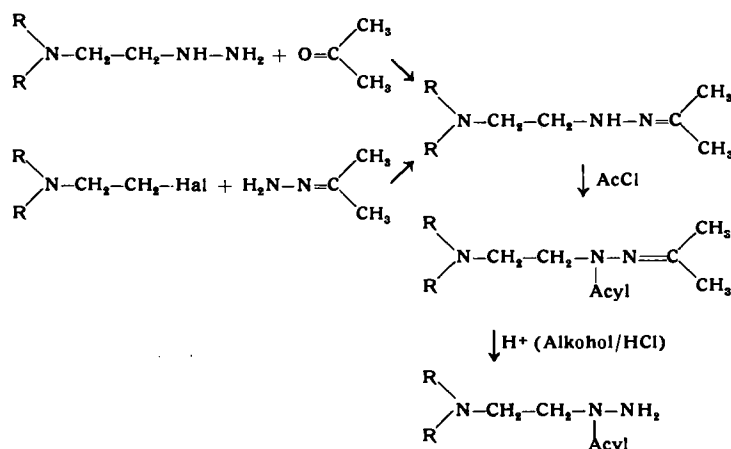
Die Erscheinung, daß Rasiercremes bei höherer Temperatur dazu neigen, fest zu werden, konnte bisher noch nicht geklärt werden. Es wurde daher eine Methode ausgearbeitet, um die Temperaturabhängigkeit der Konsistenz zu kontrollieren, im Diagramm zu verfolgen und somit den Einfluß von Zusätzen zu studieren. Es wurde gefunden, daß Seifencremes nur in einem bestimmten Temperaturbereich weich sind. Es wurde versucht, dieses Phänomen an den reinen Kaliseifen der Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure zu reproduzieren und ihren Chemismus zu erklären.

Anscheinend handelt es sich um die Störung der beim Abkühlen einer konzentrierten heißen Seifenlösung zur Verfestigung führenden Gelbildung durch das Entstehen von Kristallen saurer fettsaurer Salze. Die Temperatur, bei der es zu derartigen Ausfällungen kommt, steigt mit der Zahl der C-Atome der Fettsäure. Bei weiterer Abkühlung (etwa 10°C) kann es zu einem teilweisen oder sogar vollständigen Verschwinden des kristallinen Niederschlages (vermutlich durch die abnehmende Hydrolyse) und damit zu erneuter Gelfestigkeit kommen. Eine entscheidende Rolle dieser hydrolytisch und kolloidal bedingten Vorgänge scheint die Konzentration der Seifenlösung zu spielen. [VB 116]

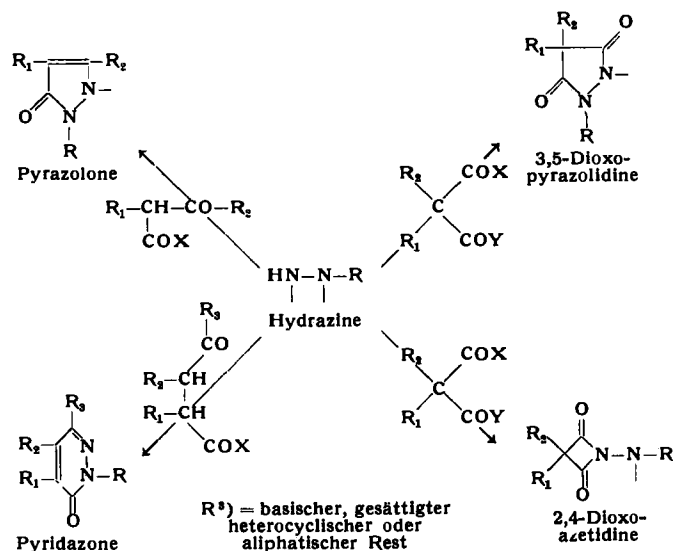
Symmetrisch disubstituierte Hydrazine entstehen auf folgenden Wegen:



Unsymmetrisch disubstituierte Hydrazine erhält man nach:



Diese basisch substituierten, aliphatischen oder heterocyclischen Hydrazine sind in verschiedener Hinsicht interessant: einzelne der Verbindungen haben eigene physiologische Wirkungen, andere eignen sich als Zwischenprodukte zur Herstellung von z. B. Pyrazolonen, Pyridazonen, 3,5-Dioxo-pyrazolidinen und einer neuen Gruppe von Heterocyclen, 1-Amino-2,4-dioxo-azetidinen.



Verschiedene dieser Heterocyclen zeichnen sich im Tierexperiment durch analgetische bzw. antiphlogistische Eigenschaften aus. [VB 145]

<sup>3)</sup> Bei den 2,4-Dioxo-azetidinen kann R auch einen beliebigen aromatischen Rest, z. B. Phenyl, Carbazolyl usw., bedeuten.

## Rundschau

**Radioisotope bei metallurgischen Untersuchungen.** Geschwindigkeit und Art der Metallbewegung wurden von *N. G. Bogdanova, P. L. Gruzin, G. I. Yermolayev* und *I. D. Nikulinsky* mit Hilfe radioaktiver Indikatoren im Kuznetsk-Eisen- und Stahlwerk in Siemens-Martin-Öfen von 25, 190 und 390 t untersucht. Durch eine günstige Form der Proben wurden bei einer Meßgenauigkeit von 5 % je t Stahl nur geringe Aktivitätsmengen benötigt, und zwar  $^{32}\text{P} = 0,01 \text{ mc}$ ,  $^{61}\text{Cr}$  und  $^{192}\text{Ir} = 1 \text{ mc}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  und  $^{60}\text{Co} = 0,02 \text{ mc}$ . Es ergab sich, daß die normale Diffusion der Elemente die Homogenisierung des Stahlbades nicht merklich beeinflusst, sondern daß Konvektionsströme bestimmter Richtung mit einem Diffusionsgleichgewichtskoeffizienten von  $10^2$ – $10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  auftreten, deren Geschwindigkeit in der reinen Kochperiode zwischen 1 und 4 m/min schwankt. Den Konvektionsströmen am Boden des SM-Ofens entsprechen solche umgekehrter Richtung in den oberen Schichten der Schmelze. Daneben läuft eine starke Durchwirbelung durch Gasblasen, die zur Folge hat, daß auf den Boden des Stahlbades gebrachte Isotope bereits nach weniger als einer Minute auch in den oberen Schichten nachweisbar sind. Künstliches Rühren mit einem Rührer oder mit Preßluft verkürzt die Gesamtzeit zur Homogenisierung einer Schmelze um etwa 35 min. Ohne diese Maßnahme zeigte sich bei Zusatz der Isotope bei Beginn der reinen Kochperiode Gleichmäßigkeit der Radioaktivität an allen Stellen des Bades schon nach 20–45 min. Daraus folgt, daß diese Periode auf 45 min beschränkt werden kann. Bei der anschließenden Desoxydation wurde Gleichmäßigkeit schon nach 7–12 min, bei schwach legiertem Material nach 10–30 min erreicht. Auffallend ist, daß in silicium-beruhigten Bädern trotz des Fehlens der Kochbewegung durch eine fast turbulente Mischung Gleichmäßigkeit oft schon in 10 min erreicht wird. Wenn der Stahl im Ofen noch nicht völlig gemischt ist, erfolgt die Homogenisierung beim Abstich in der Pfanne. Das gilt auch für den Zusatz von Ferrochrom, das sich im Ofen in 5–10 min löst, aber nicht gleichmäßig verteilt, jedoch beim Abgießen in der Pfanne homogen wird. Die Standzeit im Ofen nach dem Lösen kann deshalb auf 10–15 Minuten verkürzt werden. Durch die Untersuchungen konnte die Produktion um 75000 t im Jahr gesteigert werden. (Atom-Konferenz Genf 1958, P 2218). – Gre. (Rd 453)

**Die Existenz niedriger Wismutchloride** war bisher umstritten, da lediglich aus den Phasendiagrammen von Bi–BiCl<sub>3</sub>-Schmelzen auf niedrigere Wertigkeitsstufen von Bi geschlossen wurde. *J. C. Corbett* konnte nun BiCl als schwarze, kristallisierte Verbindung (Dichte 6,95/cm<sup>3</sup>; orthorhombische Symmetrie; Gitterdimensionen der Elementarzelle 23·15·8 Å) mit 99proz. Reinheit fassen: aus Bi–BiCl<sub>3</sub>-Schmelzen erhält man es unterhalb 323 °C. Durch Sublimation oder Benzol-Extraktion wird es von Bi und BiCl<sub>3</sub>

abgetrennt. BiCl disproportioniert bei 323 °C in Bi und BiCl<sub>3</sub>, an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur recht stabil. BiCl ist wahrscheinlich zu Ringen mit Bi–Bi-Bindung polymerisiert. (J. Amer. chem. Soc. 80, 4757 [1958]). – Gä. (Rd 478)

**Die Darstellung der neutralen Silbersilicate** Ag<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, (Ag<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, (Ag<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> und des „Silberglimmers“ AgAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> gelang *E. Thilo* und *F. Wodtke*. Suspensiert man Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in geschmolzenem AgNO<sub>3</sub>, so erhält man rotes Ag-orthosilicat (Olivinstruktur), unlöslich in H<sub>2</sub>O, löslich in HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> und CN<sup>−</sup>-Lösung (thermisch stabil bis 400 °C). Die Suspension von (faserigem) (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> in schmelzendem AgNO<sub>3</sub> unter Luftabschluß ergibt nach 30 h faseriges, gelbes, kristallines (Ag<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, ein Polysilicat mit Kettenstruktur, das am Licht unbeständig ist. Wird (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> mit AgNO<sub>3</sub> bei 280 °C getempert, so bilden sich nach 2 Tagen gelbe Blättchen von (Ag<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> mit Schichtstruktur (Ag-phyllsilicat) (stabil gegen H<sub>2</sub>O, löslich in HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> und CN<sup>−</sup>-Lösung). Silberglimmer wird durch Schmelzen von Muscovit, KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> mit AgNO<sub>3</sub> dargestellt. Es sind farblose, perlmutterglänzende, biegsame Blättchen, die mit HNO<sub>3</sub> wohl die „Glimmersäure“, HAl[AlSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>, in Form seidenglänzender weißer Blättchen geben. (Z. anorg. allg. Chem. 295, 247 [1958]). – Gä. (Rd 443)

**Schwefeloxydfluoride** wurden von *D. D. Coffman* und *E. L. Muetterties* dargestellt. Barium- und Strontiumfluosulfonat zerfallen bei 500 °C pyrolytisch und geben in guten Ausbeuten Sulfurylfluorid, während das Calciumsalz reversibel in CaF<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> zerfällt. Das sehr giftige Pyrosulfurylfluorid FSO<sub>2</sub>–O–SO<sub>2</sub>F bildet sich in guter Ausbeute bei Einwirkung von einem großen Überschuß von SO<sub>3</sub> auf CaF<sub>2</sub>. Arsentrifluorid reagiert mit SO<sub>3</sub> in einer exothermen Reaktion und es entsteht bei Raumtemperatur eine flüchtige, reaktionsfähige Substanz. Die entsprechende Antimon-Verbindung bildet sich bei 120 °C. (134. Meeting, Amer. chem. Soc. 29 N, Nr. 74 [1958]). – Ost. (Rd 466)

**Die Bestimmung von Spurenelementen in reinen Stoffen mittels Aktivierungsanalyse** studierten *Y. V. Yakovlev, A. I. Kulak, V. A. Ryabukhin* und *R. S. Rytchkov*. Besonderer Wert wurde auf Elemente gelegt, die in Mengen von 10<sup>−6</sup> bis 10<sup>−7</sup> % vorkommen. Es wurde eine Methode entwickelt, nach welcher alle Elemente aus einer einzigen Einwaage (etwa 1 g) bestimmt werden können. Untersuchte Stoffe: Si, Ge, Al, Bi, Sb, Ag, Ni, Au, Se, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Man kann einmal radiochemisch aufarbeiten durch Zugabe von Trägern, Abtrennung der einzelnen Elemente und Aktivitätsbestimmung. Zum anderen wird die bestrahlte Analysenprobe ohne Trennung im γ-Spektro-