

weder melanotropische noch corticotropische Aktivität. Bei $R = \text{Acetyl-}$ zeigt das Undecapeptid-amid eine melanotropische Wirksamkeit, die $\frac{1}{3}$ der Aktivität des natürlichen $\alpha\text{-MSH}$ beträgt. Bei dem Aufbau dieser Peptide wurden die Dicyclohexylcarbodiimid- und die Azid-Methoden zur Herstellung der Peptid-Bindungen verwendet. Die erhaltenen Sequenzen werden von den proteolytischen Enzymen (Trypsin und Chymotrypsin) an den erwarteten Stellen angegriffen und vollständig gespalten. Die Peptide mit $R = \text{H}$ und $R = \text{H-Ser-Tyr-}$ werden durch Leucianino-peptidase vollständig abgebaut. Das beweist, daß bei der Synthese dieser Peptide keine Racemisierung eingetreten ist.

Reaktionen bei höchstem Druck

J. C. JAMIESON und A. W. LAWSON, Chicago, Ill., USA: Untersuchungen von Kristallstrukturen bei hohen Drucken.

Verschiedene Techniken ermöglichen es, bei Drucken bis 25000 bar Röntgenbeugungsbilder von Pulvern aufzunehmen. Stoffe, deren Absorptions-Koeffizient für die $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gering ist (z. B. Ce , KNO_3 , KJ , CaCO_3), können in einem zylindrischen Miniatur-Druckgefäß aus Beryllium oder Diamant untersucht werden. Dieses Verfahren ist jedoch auf Stoffe hoher Dichte und hoher Ordnungszahl wegen der starken Absorption der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch das Material nicht anwendbar. Hier wurde eine neue Methode entwickelt, bei der die Probe als dünne Scheibe mit einem Diamantstempel gegen eine Stahlplatte gepreßt wird. Der einfallende Strahl wird an der Oberfläche der Probe gebeugt, die mit dem Diamantstempel in Berührung ist. Die Intensitäten des gebeugten Röntgenlichtes lassen sich mit einem Röntgen-Spektrometer messen. Gute Pulverdiagramme konnten so von Bi und HgSe erhalten werden.

G. T. KOHMAN, New Jersey (USA): Hydrothermale Erzeugung von Quarz-Kristallen.

Am Boden eines Hochdruck-Gefäßes wird Roh-Quarz in wäßrig-alkalischer Lösung unter hydrothermalen Bedingungen (hoher Druck, Temperatur in der Nähe der kritischen Temperatur des Wassers) gelöst. Unter dem Einfluß eines kontrollierten Temperatur-Gradienten diffundiert die Lösung zu der Kristallisationszone im oberen Teil des Autoklaven. Die dort befindlichen Impfkristalle wachsen, da die Lösung in der Kristallisationszone (infolge des Temperaturabfalls um rund 100°C) stark übersättigt ist, rasch und gleichmäßig. Auf diesem Wege können gegenwärtig Kristalle bis zu etwa 1,5 kg Gewicht gezüchtet werden. Bezüglich der optischen Eigenschaften ist dieser synthetische Quarz dem natürlichen überlegen.

E. U. FRANCK, Göttingen: Reaktionen gelöster Stoffe in überkritischem, hochkomprimiertem Wasserdampf.

Hochkomprimierter Wasserdampf bei überkritischen Temperaturen ist ein elektrolytisches Lösungsmittel mit mäßig hoher Dielektrizitätskonstante und einer im Vergleich zum flüssigen Wasser geringen Viskosität. Die elektrolytische Dissoziation von KCl , KOH und HCl wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht²⁹⁾. Die elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen der Alkalichloride und von Fluorwasserstoff in Wasserdampf bis zu 750°C und 2500

atm. zeigt eine Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von Temperatur und Gesamtdichte bzw. Druck, die für alle fünf Chloride sehr ähnlich ist. Bemerkenswert ist, daß die Beweglichkeit der Li-Ionen bei hohen Temperaturen denen der schweren Kationen viel ähnlicher ist als bei Raumtemperatur. Das läßt sich durch den teilweisen Abbau der Ionenhydratation in den überkritischen Lösungen erklären. Fluorwasserstoff ist im Dampf deutlich, aber weniger stark als NaF oder HCl dissoziiert. Für eine Dampfdichte von $0,5\text{ g/cm}^3$ ergaben sich z. B. bei 450°C und 650°C für HF folgende Dissoziationskonstanten in $[\text{mol/l}]$ (eingeklammert die entsprechenden Werte für HCl ²⁹⁾):

$$2,3 \cdot 10^{-7} \text{ (} 8,7 \cdot 10^{-6} \text{); } 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ (} 2,1 \cdot 10^{-8} \text{)}$$

Aus den bisher vorliegenden Messungen wurde eine Gleichung für das Ionenprodukt K_w des reinen Wassers bei Temperaturen über 300°C und Dichten über $0,3\text{ g/cm}^3$ abgeleitet²⁹⁾. Danach nimmt K_w im überkritischen Bereich sowohl mit steigender Temperatur wie auch mit steigender Dichte monoton zu und sollte z. B. bei 700°C und $0,7\text{ g/cm}^3$ etwa den Wert 10^{-9} erreichen. Diese Gleichung wird offenbar durch neue Messungen von S. D. Hamann³⁰⁾ in Stoßwellen gestützt. Danach ist sie auch noch bei wesentlich höheren Dichten verwendbar.

L. MÉSZÁROS, Szeged (Ungarn): Ein Verfahren zur Herstellung von Furan aus Furfurol in der Dampfphase im Rohrfen mit Katalysator-Schmelzen.

Zur Herstellung von Furan bläst man ein Furfurol-Luft-Gemisch durch eine Blei-Schmelze. Das Furfurol wird dabei zu Furan-carbonsäure oxydiert und diese sofort zu Furan decarboxyliert. Da man eine derartige oxydierende Decarboxylierung des Furfurols auch mit Bleioxyd erreicht, hat man sich den katalytischen Prozeß so vorzustellen, daß zunächst das Blei an der Phasengrenzfläche (Blasenoberfläche) durch den Luftsauerstoff zu Bleioxyd oxydiert wird, das dann seinerseits die Oxydation des Furfurols bewirkt. Der flüssige Katalysator gestattet auf einfache Weise die Abführung der Reaktionswärme und damit das Arbeiten unter nahezu isothermen Bedingungen. Arbeitet man mit einem Unterschub an Sauerstoff, so muß das nicht umgesetzte Furfurol aus dem Endgas entfernt und im Kreislauf dem Prozeß wieder zugeführt werden. Mit überschüssigem Sauerstoff scheidet sich an der Oberfläche der Metall-Schmelze eine Bleioxyd-Schicht aus, die nach Erreichen einer bestimmten Dicke mit Furfurol reduziert werden muß, um ein Verstopfen des Reaktors zu vermeiden. Unter optimalen Bedingungen muß der Katalysator nur selten regeneriert werden.

Die höchsten Ausbeuten an Furan (bis zu 97 %) wurden erzielt, wenn bei 380 bis 450°C in Abwesenheit von Wasser gearbeitet und das Gasgemisch 50 cm unter der Blei-Oberfläche eingeblasen wurde.

Die verwendete Apparatur kann im Prinzip auch für andere, sowohl exotherme als auch endotherme, Reaktionen mit Katalysator-Schmelzen dienen. Als Katalysatoren können z. B. andere niedrig-schmelzende Metalle, Legierungen oder nichtmetallische Schmelzen Verwendung finden. Der Reaktor-Querschnitt kann ohne Schwierigkeiten vergrößert werden; allerdings muß man bei größeren Querschnitten die Katalysator-Schmelze rühren oder zirkulieren lassen, um einen guten Wärmeaustausch zu erzielen.

[VB 257]

²⁹⁾ E. U. Franck, Z. physik. Chem. N. F. 8, 92, 107, 192 [1956].

³⁰⁾ S. D. Hamann, Trans. Faraday Soc. 55, 72 [1959].

Colloquium Spectroscopicum Internationale vom 14. bis 18. September 1959 in Luzern

Das achte dieser 1950 von den französischen Spektrochemikern ins Leben gerufenen Kolloquien wurde von der „Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Spektralanalyse“ organisiert. Zu 70 Vorträgen waren 400 Wissenschaftler gekommen. Mit dem Kolloquium war eine Ausstellung verbunden, auf der 18 Firmen Geräte zeigten. Da die europäischen Molekülspektroskopiker in der Woche vorher in Bologna getagt hatten, fehlte in Luzern die analytische Molekülspektroskopie; das Programm umfaßte Spektrochemische Emissionsanalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse, Massenspektrometrie und Instrumente.

Aus den Vorträgen:

In den Kurzvorträgen über Probleme der quantitativen spektrochemischen Emissionsanalyse spiegelte sich die technisch-wissenschaftliche Lage dieses Gebietes wieder. Die großen praktischen und wirtschaftlichen Erfolge der spektrochemischen Analyse, die entwickelte Meßtechnik und die leistungsfähigen Geräte dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, daß brauchbare Arbeitsvorschriften für die große Fülle der analytischen Aufgaben meist das Ergebnis erfolgreichen Probierens, geleitet durch einige all-

gemeine theoretische Vorstellungen sind. Hinsichtlich der sehr verwickelten Vorgänge bei der Verdampfung der Proben und der Anregung der Strahlung in den verdampften Gemischen herrscht trotz aller Mühen der vergangenen Jahre noch ein Zustand der überwiegenden Empirie, der vorläufig nicht zu ändern ist, da die analytische Praxis nicht auf den nur langsamen Fortschritt der Grundlagenforschung warten kann. Dies zeigte sich in einer deutlichen Zerteilung der Vorträge und der Interessen der Teilnehmer.

S. Marinković (Belgrad) teilte mit, daß flüchtige Verunreinigungen aus einer Mischung mit UO_2 viel leichter verdampfen als aus einer solchen mit U_3O_8 , wahrscheinlich weil bei einer thermischen Umwandlung von U_3O_8 in den Elektroden gleichzeitig die Verunreinigungen in das Gitter eingebaut werden. V. Mathien und Mitarbeiter (Lüttich) haben bei Stahlanalysen mit großem Erfolg Wolfram-Gegenelektroden an Stelle der früher gebrauchten Silber-Elektroden verwendet und dabei eine höhere Analysengenauigkeit, kürzere Analysendauer und geringere Kosten erreicht. M. Humbert (Lüttich) entwickelte ein Umschmelzverfahren für Feinblechanalysen. Die Proben werden unter Argon zu Blöckchen umgeschmolzen. Sauerstoff und Stickstoff werden durch einen „Getter“ aus Titan gebunden. V. A. Fassel (Ames, Iowa USA) legte neue Arbeiten zur Bestimmung von O und H in verschiedenen Metallen vor. Die Gase werden durch eine Bogenentladung in Argon in

Freiheit gesetzt, wobei etwas Platin als Lösungsmittel für das schmelzende Metall dient. Anschließend wird das Spektrum der Gase ebenfalls in einer Bogenentladung beobachtet.

H. J. Eichhoff (Mainz) und N. W. H. Addink (Eindhoven) haben die von Addink angegebenen Eichfaktoren für dessen Verfahren mit vollständiger Verdampfung auf verschiedene verbreitete Prismen- und Gitter-Spektrographen übertragen. Bei Gittergeräten hängt der Übertragungsfaktor nicht nur von der Dispersion ab, sondern sehr stark von der durch die Vorzugsrichtung des Gitters bestimmten Durchlässigkeit des Spektrographen.

In einem Bericht von G. Croall und Mitarbeitern (Wolverhampton) über Stahlanalysen mit dem „Quantovac“ wurde gesagt, daß größte Sorgfalt nötig ist, um porenlose, dichte Proben herzustellen. Es wird vermutet, daß Luftansbrüche aus den Poren die Anregungsbedingungen in der Argon-Atmosphäre verändern und dadurch Fehlanalysen verursachen können.

In mehreren Vorträgen über Flammenspektrometrie wurde die Frage erörtert, wie die Linienintensität eines Elementes in der Flamme von der Anwesenheit anderer Elemente oder von Verbindungen beeinflusst wird. J. Debras-Guedon (Paris) wies darauf hin, daß ein Zusatz von Oxin bei der Analyse der Lösungen von Silicaten solche Störungen unterdrückt. K. H. Neeb (Erlangen) hat Spuren von Na in Al-Metall bis herab zu 0,01 ppm flammenspektrometrisch bestimmt, indem das Al durch Zusatz von Äthylbromid zur Lösung in eine flüchtige Verbindung übergeführt wird, die im Vakuum abdestilliert werden kann. Dadurch wird das Na angereichert, gleichzeitig ist die Störung der Na-Linien durch Al beseitigt.

Anreicherung durch Destillation behandelte auch E. Schroll (Wien). Mit dem Kohleöfen von Ahrens wurden Schwefelkiese, Graphite usw. auf Spuren leichtflüchtiger Elemente qualitativ und quantitativ untersucht. Wie in den älteren Arbeiten von Preuss und von Ahrens wurden Nachweisgrenzen von einigen 10^{-8} erreicht. Selen konnte direkt bis zu 10^{-6} (1 ppm) nachgewiesen werden. Bor-Spuren in Graphit wurden durch fluor-haltige Zusätze schnell verdampft, so daß noch 0,001 ppm nachgewiesen werden konnten.

Über neue methodische Möglichkeiten zur Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Titan und Zirkon berichtete J. Romand (Bellevue). Zur Verdampfung und Anregung wurde ein Funke im Vakuum benutzt, als Nachweislinien solche der vier- und fünffach ionisierten Atome (z. B. OVI 1032 Å, NV 1239/43 Å). Die Nachweisgrenze wurde mit 50 ppm angegeben. Im gleichen Laboratorium hat man versucht, die Methode auch auf die Elemente Ge, As, Se, Br, Sn, Sb und Te auszudehnen. Hierüber sprach G. Balloffet (Bellevue). Die empfindlichsten Linien sind dabei die Resonanzlinien der Ionen, die nur noch ein oder zwei Elektronen in der äußeren Schale haben.

Ch. H. Corliss (Washington) berichtete über eine im Bureau of Standards (Meggers, Scribner) seit vielen Jahren laufende Arbeit an neuen Tabellen der stärksten Spektrallinien von 70 Elementen (30000 Linien). Alle Spektren sind unter gleichen Bedingungen im Lichtbogen aufgenommen, wobei die Elemente im Verhältnis 1:1000 in Kupfer verdünnt wurden. Die Tabellen werden Strahlungsstärken im Energiemaß und relative Oszillatorenstärken bringen.

Über Linienintensitäten im Kohlebogen sprachen L. Pszonicki (Warschau) und V. Vukanović (Belgrad/Dortmund). Beide stellten übereinstimmend fest, daß die Verstärkung der Analysenlinien bei der sogenannten „Trägerdestillation“ (z. B. Zusatz von Gallium-Oxyd bei der Uran-Analyse) mit der Verdampfung nichts zu tun hat, sondern mit der Anregung in der Bogensäule. V. Vukanović konnte darüber hinaus zeigen, daß die Änderung der Linienintensität beim Zusatz leichtionisierbarer Elemente (Ga_2O_3) im wesentlichen auf der Änderung des Elektronendrucks in der Säule beruht, viel weniger aber auf einer Änderung der Temperatur.

G. Richter (Dortmund) hat die Verdampfung verschiedener Metalle durch Funkenentladungen in Argon untersucht. Die verdampfte Menge hängt im wesentlichen von der durch die Entladung geflossenen Ladung ab; beim Vergleich verschiedener Metalle zeigt sich ein Zusammenhang mit der spezifischen Verdampfungsenthalpie.

W. Hagenah und K. Laqua (Dortmund) sprachen über Untersuchungen der Anregung in Funken. Hierzu wurde ein leistungsstarker Funkenerzeuger gebaut, bei dem der Funkenstrom (bis 450 A) während des Ablaufs der einzelnen Funken durch Elektrodenröhren beliebig gesteuert werden kann. Der Einfluß der zeitlichen Änderung des Stromes in der Funkenstrecke auf die Emission des Elektrodenmaterials, des Füllgases und des Untergrunds wurde an zeitaufgelösten Spektren von Al und Zn studiert und mit farbigen Bildern von Drehspiegel-Aufnahmen demonstriert.

J. C. Polanyi (Toronto) berichtete über Beobachtungen, die darauf hindeuten, daß bei chemischen Reaktionen Moleküle oder Radikale zu Schwingungen angeregt werden, so daß Infrarot-Spektren in Emission auftreten können.

Das nächste Colloquium Spectroscopicum Internationale soll im Jahre 1961 in Frankreich stattfinden. [VB 260]

Verein Österreichischer Chemiker

Wien, 1.–3. Oktober 1959

Aus den Vorträgen:

J. W. BREITENBACH und O. F. OLAJ, Wien: *Bildung von Blockcopolymeren mittels polyfunktioneller Kettenüberträger.*

Verwendet man bei der Radikalkettenpolymerisation Überträger, die wie CBr_4 mehrere übertragungsaktive Bindungen besitzen, so enthält das entstehende Polymere (α -Polymere) Endgruppen wie z. B. CBr_3 -Gruppierungen, die ihm gute Übertragungseigenschaften verleihen. Setzt man ein solches α -Polymere bei der Polymerisation eines anderen Monomeren (β -Polymerisation) als Überträger zu, so führt dies zur Bildung von Blockcopolymeren, indem das α -Polymere am aktiven Kettenende eine Übertragungsreaktion mit den wachsenden Ketten des β -Monomeren eingeht.

Das Polymer-Gemisch (Homo- α -, Homo- β - und Blockpolymeres) kann durch Extraktion, Fällung oder Fraktionierung getrennt werden. Als Extraktionsmittel wurde bei aus Polymethylmethacrylat (PMM) und Polystyrol (PS) aufgebauten Block-copolymeren Aceton verwendet, in dem PMM gut löslich ist, während PS fast vollständig ungelöst zurückbleibt. Bei der leistungsfähigeren Fällungsmethode wird das Polymere in wenig Benzol gelöst und das Polystyrol mit der 10-fachen Menge Aceton-Wasser 9:1 gefällt. Die Fraktionierung, die die besten Resultate liefert, wurde kontinuierlich unter gleichzeitiger Benutzung eines Löslichkeits- und Temperaturgradienten vorgenommen. Aus den Fraktionierungskurven sowie den Ergebnissen der Extraktionen und Fällungen ergibt sich eindeutig das Vorhandensein von Blockcopolymeren.

Um die Zusammensetzung des Polymer-Gemisches auch theoretisch erfassen zu können, ist eine Kenntnis der Übertragungskonstanten $C_{\text{Ü}}$ der CBr_3 -endgruppenhaltigen α -Polymere notwendig. Diese wurden an 4 verschiedenen Polymethylmethacrylaten und Polystyrolen bestimmt (β -Monomeres Styrol, 60°C) und lagen zwischen 1,54 und 1,75. Sie unterscheiden sich erstaunlich wenig von dem entsprechenden Wert für CBr_4 (1,78). Ein Vergleich mit anderen CBr_3 -Gruppierungen enthaltenden Substanzen bestätigte dieses überraschende Ergebnis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CBr}_3$, $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CHBrC}_6\text{H}_5$).

Eine rechnerische Betrachtung der kinetischen Verhältnisse ergibt, daß selbst bei $C_{\text{Ü}} = 2$ Umsätze bis zu 10% bei der α -Polymerisation genommen werden können, ohne daß mehr als 10% der entstandenen Endgruppen schon mit dem α -Monomeren abgereagiert haben. Bei niedrigeren $C_{\text{Ü}}$ -Werten liegen die Verhältnisse noch weitaus günstiger.

Analoge Experimente mit H_2S als mehrstufigem Überträger lieferten ebenfalls vielversprechende Resultate.

V. GUTMANN und G. SCHÖBER, Wien: *Die Polarographie in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd.*

Polarographische Messungen in Dimethylsulfoxyd gegen eine wäßrige gesättigte Kalomel-Elektrode ergaben dieselbe Reihung der Halbwellenpotentiale wie in wäßriger Lösung ohne Komplexbildner; auch die numerischen Werte der Halbwellenpotentiale sind ähnlich wie in Wasser.

Eine Reihe von in Wasser nicht oder nur schlecht erfaßbaren Ionen ergeben in Dimethylsulfoxyd ausgezeichnet vermeßbare Kurven; unter Einhaltung gewisser Bedingungen scheint dadurch eine quantitative Erfassung der Alkali-Ionen sowie von Ca, Mg, Nb, Ta, Zr, Hf, Ti und Si möglich. Zum direkten Vergleich der Halbwellenpotentiale in Dimethylsulfoxyd und Wasser wird die Methode des Bezugs-Ions herangezogen. Da in Dimethylsulfoxyd Rb als Bezugs-Ion ungeeignet erscheint, wird ein organisches Bezugsion, z. B. ein quartäres Ammonium-Ion, vorgeschlagen. Die Brauchbarkeit solcher Ionen als Bezugs-Ionen in Dimethylsulfoxyd wird durch die Meßergebnisse belegt. Mit Hilfe des Cetylpyridinium-Ions lassen sich Vergleichsmessungen aus dem experimentell schwierig erfaßbaren stark negativen Potentialgebiet in einen positiveren Potentialbereich verlegen. Auf Grund der Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Ionen in Wasser meist stärker solvatisiert sind als in Dimethylsulfoxyd.

[VB 268]