

angeregter Schwingungszustand genügend besetzt ist, entsprechend einer Grundschriftungs-frequenz kleiner als etwa 800 cm⁻¹. Bei mehratomigen Molekeln ermöglicht die Raman-Untersuchung von Schwingungslinien bei hoher Auflösung die Abtrennung der tiefsten angeregten Schwingungszustände von der Hauptlinie und damit die Aussage über Kopplungseffekte. Es lassen sich sogar die bei der Bildung schwacher Komplexe auftretenden Frequenzänderungen messen.

Röntgenfluoreszenzspektroskopie

In sieben Vorträgen wurden röntgenfluoreszenzspektrometrische Analysenverfahren beschrieben. Die Untersuchung von Lösungen steht im Vordergrund. Die gegenseitige Beeinflussung der Elemente kann im allgemeinen unterdrückt werden, indem man die Lösungen stark verdünnt. Diese Verdünnung muß aber mit stark absorbierenden Substanzen vorgenommen werden, wenn man ein stark absorbierendes Element in einem schwach absorbierenden Medium bestimmen will. Es gelingt dann z.B. bei der Bestimmung von Blei in blei-haltigen Gläsern die sehr flache Eichkurve auf 45° umzustellen. Chemischen Analysenverfahren überlegen erwies sich die röntgenfluoreszenzspektrometrische Methode bei der Untersuchung von Lösungen auf Cadmium beim Studium des Reaktionsmechanismus zwischen Cadmiumsulfat und Dinatriumsebacid in der Wärme. Ohne Rücksicht auf die Bindungsform lassen sich Organoblei-Verbindungen in Kraftstoffen mit MnCr Genauigkeit von $\pm 0,03$ ml (als Tetraäthylblei gerechnet) bei eingen von etwa 0,8 ml je 1 l Kraftstoff röntgenfluoreszenzspektrometrisch bestimmen. Die Entwicklung von Vakuum-spektrometern für die Röntgenfluoreszenz erlaubt auch die Bestimmung leichter Elemente bis zu Z = 11, etwa die Analyse des Calciums in Aluminium-Kryolith-Schmelzen, die chemisch einige Schwierigkeit bereitet.

Massenspektrometrie

Seitdem die Ausbeute der Festkörper-Ionenquellen entscheidend verbessert werden konnte, ist die massenspektrometrische Untersuchung nicht mehr auf flüchtige Substanzen beschränkt. Ihre Verbreitung hat dementsprechend zugenommen. Die Nachweisempfindlichkeit der Elemente liegt erstaunlich dicht zusammen und unterscheidet sich im allgemeinen höchstens um den Faktor 3. Bei der Untersuchung von metallischen Elektroden, in denen 72 Elemente nachgewiesen werden konnten, lag die Nachweisgrenze für 15 Elemente bei 0,001 ppm oder darunter, für weitere 38 zwischen 0,002 und 0,01 ppm und für 19 zwischen 0,02 und 0,1 ppm (alle Angaben auf Atomzahl bezogen). Gute Dienste leistete die Massenspektrometrie bei der Aufklärung der Struktur siliciumorganischer Verbindungen. Es konnte gezeigt werden, welchen Einfluß eine Substitution am zentralen C-Atom auf die Stabilität des Grundgerüsts ausübt. Es ergibt sich die besondere Stabilität der Anordnung $\equiv \text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si} \equiv$. Dieses Grundgerüst tritt besonders deutlich beim Hexaäthyl-disilyl-methylen hervor, bei dessen Abbau die Äthyl-Gruppen durch Anlagerung eines H-Atoms die Hauptmassenpeaks liefern. Als doppelt geladene Ionen treten dagegen die jeweils um eine weitere Äthyl-Gruppe verminderten Bruchstücke auf. [VB 499]

Free Amino Acids

Vom 19. bis 21. Mai 1961 fand am City of Hope Medical Center in Duarte, Kalifornien, eine Konferenz über „Freie Aminosäuren“ statt. 84 eingeladenen Biologen, Mediziner und Chemiker diskutierten das Vorkommen, die Regulation sowie die physiologische und pathologische Bedeutung von freien Aminosäuren in Flüssigkeiten menschlicher, tierischer und pflanzlicher Organismen. Unter „freien Aminosäuren“ werden diejenigen verstanden, die nicht in Eiweiß, Peptide oder andere Verbindungen eingebaut sind. M. Winitz (Bethesda) gab einen Überblick über Analyse und Isolierung von Aminosäuren. Von neu entdeckten Aminosäuren sind besonders hervorzuheben das Baikain (Dehydro-pipecolinsäure), das N-5-Äthylglutamin im Tee, das N-5-p-OH-Phenyl-L-Glutamin in bestimmten Pilzarten, das N-4-Äthyl-L-asparagin und das sog. „Hypoglycin“ (α -Methylen-cyclopropylglycin), dem eine hypoglykämische Wirksamkeit und eine lebertoxische Wirkung zugeschrieben werden. Holden (Duarte) hob hervor, daß die Aminosäure-Poole in gram-positiven Bakterien und in der Hefe größer sind als in gram-negativen Bakterien, und daß die gram-positiven Bakterien im Verhältnis mehr saure Aminosäuren enthalten als die gram-negativen. Nach Awapara (Houston, Texas) beträgt die Gesamtkonzentration der Aminosäuren in den cellulären Flüssigkeiten des Hummers etwa 3000 mg/100 g Feuchtgewicht und ist damit etwa hundertmal größer als in den entsprechenden Geweben des Hahns. Die Invertebraten des Seewassers haben einen hohen Tau-

rin-Gehalt, während Taurin in den Zellen der Land- und Frischwassertiere charakteristischerweise fehlt. Bei den Erstgenannten beruht der hohe Taurin-Gehalt nicht auf einer beschleunigten Taurin-Bildung, sondern auf einer Retention in den Zellen. Rosenberg (Canberra, Australien) beschrieb das O-Guanidyl-äthyl-phosphoryl-Serin als das Phosphagen des Regenwurms. Mit Hilfe von Isotopen ist nachgewiesen worden, daß die endständige Guanidin-Gruppe direkt vom Arginin auf diese Verbindung übertragen wird. Roberts (Duarte, Kalifornien) gab einen Überblick über die Konzentration der freien Aminosäuren in menschlichen Geweben und ihre physiologische und pathologische Bedeutung. Das Aminosäure-Verteilungsmuster ist für jedes Gewebe charakteristisch. Demgegenüber sind fast alle Arten von Krebsgewebe – unabhängig von der genetischen Herkunft – in bezug auf den Gehalt an Aminosäuren einander sehr ähnlich. Typisch für die wachsende Krebszelle ist u. a. das Fehlen des Glutamins, das beim Aufhören des Krebswachstums wieder in Erscheinung tritt. Die γ -Aminobuttersäure-Menge steigt mit dem Wachstum in den meisten Geweben an, während das Äthanolphosphat abnimmt. Roberts berichtete auch über Befunde, die für eine Bindung der γ -Aminobuttersäure in bestimmten Zellen des Gehirns sprechen. Eagle (Bethesda) sprach über den Stoffwechsel der Aminosäuren in Gewebekulturen. Er fand u. a., daß im Gegensatz zu den üblichen Stoffwechselschemen die Ribose nur als Vorläufer für Glycocoil und Serin und die Brenztraubensäure nur als Vorläufer für Alanin in Frage kommt, während die Markierung der Glucose in allen drei Aminosäuren wiedergefunden wird. Manche Aminosäuren, die von Kultur-Zellen selbst synthetisiert werden können, werden essentiell, wenn die Dichte der Zellen im Suspensionsmedium einen kritischen Wert, der bei etwa 200 000 Zellen pro ml liegt, unterschreitet. Christensen (Ann Arbor, USA) fand, daß eine hohe Durchlässigkeit der Zellmembran für Aminosäuren wie Leucin und Isoleucin häufig mit weniger aktiven Transportmechanismen einhergeht. Glycin gehört zu den langsamer transportierten Aminosäuren. Heinz (Frankfurt) erörterte die Beziehungen zwischen aktivem Transport und Austauschdiffusion von Aminosäuren in diesen Zellen. Er brachte Anhaltspunkte dafür, daß kein direkter Zusammenhang zwischen Kalium- und Aminosäure-Transport in den Zellen besteht, und daß durch Pyridoxal nicht der Influx, sondern lediglich der Efflux von Glycocoil beeinflußt wird. Holden (Duarte, Kalif.) fand, daß bei Vitamin B₆-Mangel in *Lactobacillus arabinosus* nicht der Transportmechanismus, sondern die Durchlässigkeit der Zellmembran pathologisch verändert ist. Die kinetischen Beziehungen zwischen Aminosäure-Aufnahme, „poolturn-over“ und Eiweißsynthese in Mikroorganismen wurde von Halvorson und Cowie beschrieben. Cowie sieht in seinen Befunden einen Hinweis dafür, daß ein großer Teil der intracellulären Aminosäuren lose an Eiweiß gebunden ist. Azelroth (Lafayette, USA) beschrieb Verbindungen zwischen Aminosäuren und Lipoiden, ließ aber die Frage, ob derartige Verbindungen beim Transportstoffwechsel oder Einbau in das Eiweiß dieser Aminosäuren eine Rolle spielen, offen. Abschließend wurde diskutiert, inwieweit die in den Zellen der Tiere und Mikroorganismen angereicherten Aminosäuren frei gelöst oder an intracelluläre Bestandteile gebunden sind. Christensen und Heinz nehmen an, daß der größte Teil derartiger Aminosäuren frei gelöst ist, was aus kinetischen Beobachtungen – insbesondere über die Austauschdiffusion – und aus der osmotischen Wirksamkeit der angereicherten Aminosäuren zu folgern sei. Britten und Cowie (Washington) räumten ein, daß ein Transportmechanismus an der Anreicherung dieser Aminosäuren beteiligt sei, hielten aber an der Annahme fest, daß der größte Teil der sog. „freien Aminosäuren“ lose an intracelluläre Bestandteile gebunden sei. [VB 507]

GDCh-Ortsverband Harz

Clausthal, am 26. Mai 1961

G. BERGMANN, Dortmund: Trennung von Isomerengemischen durch Schmelzdestillation.

Während die destillative Trennung von Verbindungen mit nahe übereinstimmendem Siedeverhalten (Isomerentrennung) wegen des nur geringfügig von 1 abweichenden Trennfaktors trotz hohen Aufwandes (hohe Bodenzahlen und Rücklaufverhältnisse) gelegentlich unbefriedigend bleibt, lassen sich derartige Gemische in vielen Fällen durch Schmelzdestillation trennen. Als Schmelzdestillation wird die Destillation aus dem heterogenen System Bodenkörper/Schmelze bezeichnet. Sie geschieht im Temperaturintervall zwischen den Schmelzpunkten der beteiligten Komponenten oder – bei eutektischen Schmelzen – zwischen der eutektischen Temperatur und dem Schmelzpunkt der im Bodenkörper ausgeschiedenen Komponente.

Bei eutektisch schmelzenden Gemischen mit gegenseitiger Unlöslichkeit der Komponenten in fester Phase ergibt die Phasenregel,

daß ein binäres System monovariant ist. Bei isothermer Destillation bleiben also die Konzentrationen von Schmelze und Dampf unverändert, während das Mengenverhältnis von Schmelze zu Bodenkörper fortwährend abnimmt. Für die Schmelze kann man einen Trennfaktor in der Nähe von 1 annehmen, der Dampf hat also die gleiche Zusammensetzung wie die Schmelze. Bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung ist die Destillation nach Verbrauch der Schmelze beendet, die Hauptkomponente bleibt als reiner Bodenkörper zurück. Dieses Verfahren¹⁾ ist besonders dann vorteilhaft, wenn die Trennung von Schmelze und Bodenkörper im Ausfrierverfahren bei relativ reinen Gemischen nur unvollständig gelingt.

Bei Annahme idealen Verhaltens der flüssigen Phasen kann der Siedeverlauf auch für Vielkomponentensysteme in einfacher Weise durch ein System von Differentialgleichungen beschrieben werden, dessen Lösung die Berechnung der minimalen Destillatmenge als Vielfaches der Ausgangsverunreinigung gestattet. Bei Drei- und Mehr-Komponentensystemen, die nicht mehr der Bedingung der Monovarianz unterliegen, ist der Destillationsverlauf dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Verunreinigungen zwar verschieden schnell abdestillieren, daß das Destillationsende aber für alle Komponenten gleichzeitig erreicht wird. Es tritt also keine stufenweise Konzentrationsänderung ein. Isomeren-Gemische von Xylenen, Xylenolen, Kresolen, Nitrobrombenzolen konnten mit hoher Ausbeute und Reinheit (>99,95 %) gewonnen werden. Aus p-Xylol kann z.B. auch das viel höher siedende Mesitylen als Destillat abgetrennt werden. Wegen der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung ist es zweckmäßig, den Bodenkörper gegen Destillationsende kurzzeitig aufzuschmelzen und wieder einzufrieren, um die eingeschlossenen Schmelzanteile wieder ins Gleichgewicht zu setzen.

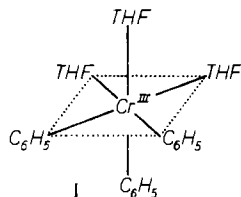
Aus den thermodynamischen Daten der beteiligten Komponenten kann die optimale Arbeitstemperatur berechnet werden: Zur rationellen Ausführung des Verfahrens ist es erforderlich, daß die Komponenten unterhalb des Schmelzpunktes der Hauptkomponenten noch genügend hohen Dampfdruck besitzen. In der Regel ist es auch notwendig, im Vakuum zu destillieren. Andererseits wird das Mengenverhältnis von Schmelze und Bodenkörper mit abnehmender Temperatur günstiger. Der relativ kleine Durchsatz der Vakuumdestillation gegenüber der Kolonnendestillation wird z.T. durch den Verzicht auf Rücklauf kompensiert; darüber hinaus braucht nur ein bestimmtes Vielfaches der Ausgangsverunreinigungen über die Dampfphase transportiert zu werden, während die Hauptkomponente mit hoher Reinheit als Rückstand verbleibt. [VB 496]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 10. Mai 1961

H. ZEISS, Zürich: *Synthesen unter Verwendung von Übergangsmetall-Komplexen.*

Die Darstellung des Triphenyl-chrom(III) in Form seines Tri-tetrahydrofuranats, $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3THF$ (I) (THF = Tetrahydrofuran) war Ausgangspunkt für einen neuen Synthesetyp, der Koordinationssynthese genannt werden soll. Die Tetrahydrofuran-Liganden lassen sich abspalten, wobei die Triphenylchrom-Struktur in einen π -Komplex umgelagert wird, oder durch andere



Liganden ersetzen. Es wurde versucht, π -Elektronensysteme in den Komplex einzuführen, die nicht nur als substituierende Liganden fungieren, sondern innerhalb des Koordinationskomplexes weiter reagieren sollten. Beispielsweise wurden Acetylen-Systeme zur Substitution der Tetrahydrofuran-Liganden im Triphenylchrom(III)-tri-tetrahydrofuranat verwendet. Die nunmehr in dem oktaedrischen Komplex koordinierten Acetylen-Moleküle kondensieren weiter zu cyclischen Systemen.

Organochrom-Verbindungen reagieren mit Acetylenen zu Benzolen, Naphthalinen, Phenanthrenen, Anthracenen, Styrolen, Cyclopentadienen und π -Komplexen. Mit Kohlenmonoxyd entstehen Carbonyl-Verbindungen und Chrom(0)-hexacarbonyl. Organokobalt(II) zeichnet sich besonders durch seine Fähigkeit aus, 2-Butin zu trimerisieren, wobei die katalytische Wirksamkeit mit

¹⁾ DBP. 1014995 (1955).

der Butin-Konzentration rasch ansteigt. Organonickel(II) ist gegen Änderungen der stöchiometrischen Konzentration von Diphenylacetylen sehr empfindlich; es entstehen Hexaphenylbenzol und Organonickel-Polymere.

Die Synthesen verlaufen über sehr reaktionsfähige Komplex-Zwischenstufen, darunter Cyclobutadien-Komplexe, und bieten daher viele Möglichkeiten zur Synthese bekannter und unbekannter Verbindungen durch Verwendung reiner oder gemischter Liganden. Die Grenzen dieser allgemeinen Methode zum Aufbau von Molekülen mit Hilfe der Koordinationsfähigkeit der Übergangsmetalle sind bisher nicht zu übersehen. Die bisherigen Beispiele derartiger Synthesen lassen weitere Erfolge erwarten. [VB 504]

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg

10. Juli 1961

S. G. RUDSTAM, Genf: *Kernspaltung mit Teilchen hoher Energie.*

Bei der Wechselwirkung zwischen Teilchen hoher Energie und schweren Elementen entsteht primär eine Vielzahl angeregter Kerne mit einer in weiten Bereichen variierenden Anregungsenergie. Diese Kerne reagieren unter Spaltung oder unter Neutronenverdampfung weiter. Eine Analyse der Versuchsergebnisse zeigt, daß das Verhältnis von Spaltungswahrscheinlichkeit zur Wahrscheinlichkeit der Neutronenverdampfung von dem jeweiligen Element abhängt; es steigt mit der Ordnungszahl an und nimmt für ein bestimmtes Element mit steigender Massenzahl ab. Die Abhängigkeit von der Anregungsenergie ist nicht eindeutig; es scheint, daß das Verhältnis Spaltung/Neutronenverdampfung von der Anregungsenergie weitgehend unabhängig ist.

Die Massenverteilung der durch Spaltung schwerer Elemente erhaltenen Produkte beweist das Vorliegen von zwei Spaltungstypen; der eine führt zu asymmetrischer, der andere zu symmetrischer Spaltung. Der erstere Typ ist bei niedriger Anregungsenergie wahrscheinlicher, der letztere dominiert bei hoher Anregungsenergie. Im Falle des Radiums erhält man bei der durch 11 MeV-Protonen induzierten Spaltung in der Massenverteilungskurve drei scharf getrennte Maxima. Leichtere Elemente wie Wismuth oder Blei ergeben nur eine symmetrische Spaltung. Die experimentelle Massenverteilungskurve bei der Spaltung des Urans durch 170 MeV-Protonen läßt sich durch Extrapolation der Werte für die Spaltung bei kleiner Energie berechnen.

Die Breite der Ladungsverteilung bei der Spaltung nimmt stetig zu, wenn man die Bestrahlungsenergie auf etwa 600 MeV erhöht. Bei noch höherer Energie weist die Verteilungskurve zwei Maxima auf. Der Zwischenraum zwischen den beiden Maxima nimmt mit wachsender Energie zu. Im GeV-Bereich ist dieser Effekt stark ausgeprägt.

Die primären Spaltungs-Bruchstücke besitzen eine anisotrope Winkelverteilung bezüglich der Richtung der einfallenden Partikelstrahlen. Bei niedriger Energie werden die meisten Bruchstücke in Strahlrichtung emittiert. Bei hohen Energien ist die bevorzugte Richtung dagegen die senkrecht zum Strahl. [VB 506]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 19. Juni 1961

H. CORDES, Braunschweig: *Über die Struktur flüssiger Metallschmelzen.*

Die Bestimmung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit sowohl der Selbstdiffusionskoeffizienten als auch des Koeffizienten der inneren Reibung an Schmelzen innerhalb der Legierungsreihe Pb-Sb ermöglicht eine Überprüfung der Gültigkeit der Stokes-Einsteinschen Beziehung beider Koeffizienten für reine Metalle und Legierungen. Während bei der Schmelz- bzw. Liquidustemperatur das Stokes-Einsteinsche Gesetz bestätigt wird, wobei ein konzentrationsunabhängiger Mikro-Reibungsfaktor auftritt, treten mit Ausnahme der Schmelzen eutektischer Zusammensetzung bei höheren Temperaturen systematische Abweichungen auf.

Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse legt in Verbindung mit anderen Untersuchungen die Vorstellung nahe, daß am Schmelzpunkt ein Zusammenbruch des Kristallgitters unter Bildung submikroskopischer geordneter Bereiche erfolgt, deren Größenverteilung eine Temperaturfunktion ist. Die Legierung eutektischer Zusammensetzung würde sich durch besondere Stabilität der Verteilung und damit der submikroskopischen Bereiche gegen Temperaturänderung auszeichnen. [VB 497]