

angeregter Schwingungszustand genügend besetzt ist, entsprechend einer Grundschriftungsfrequenz 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 $\pm 0,03\text{ ml}$ (als Tetraäthylblei gerechnet) bei eingen von etwa $0,8\text{ ml je l}$ Kraftstoff röntgenfluoreszenzspektrometrisch bestimmen. Die Entwicklung von Vakuumspektrometern 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 $0,001\text{ ppm}$ oder darunter, für weitere 38 zwischen $0,002$ und $0,01\text{ ppm}$ und für 19 zwischen $0,02$ und $0,1\text{ ppm}$ (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 B_6 -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,