

bei 450°C. Die Größe der Einschlüsse war etwas mehr als 1 Mikron Kantenlänge; es schien eine Mikrofluoreszenzanalyse möglich. Nachdem die metallographische Technik verbessert worden war, zeigten die Schliffe im Lichtmikroskop überraschenderweise zahlreiche größere hellgraue Einschlüsse. Diese enthalten, wie die Mikrofluoreszenzanalyse ergab, neben Aluminium rund 5–7 % (unkorrigierte Werte) Eisen, Mangan und etwas Silicium. Die Eisenverteilung ist im topographischen Bild deutlich zu erkennen. Die elektronenmikroskopisch nachgewiesenen Ausscheidungen von 1 Mikron Kantenlänge waren bisher durch Mikrofluoreszenzanalyse nicht nachzuweisen. Nur in einem Fall reichte die Impulszahl bei Mg und Si aus, um im Röntgenbild die Zuordnung zu einem bestimmten Gefügebestandteil erkennen zu lassen. Beide Elemente können aber durch Punktanalyse bei 100 sec Zählzeit und geringer Abtastgeschwindigkeit gemessen werden.

Kinetik von Ausscheidungsvorgängen in Aluminium-Zink-Legierungen

K.-H. Maierhofer und O. Werner, Berlin

Ausscheidungsvorgänge in Aluminium-Legierungen mit 20 und 40 Gew. % Zink wurden durch Dämpfungs- und Elastizitätsmodulmessungen untersucht. Der zeitliche Ablauf der Ausscheidung kann durch ein von Wert vorgeschlagenes Exponentialgesetz gut beschrieben werden. Der Exponent n aus diesem Gesetz und die Aktivierungsenergie konnten zur Charakterisierung der Ausscheidungsvorgänge herangezogen werden. Die Deutung des Exponenten nach einer Theorie von Zener war möglich.

Die Ausscheidung bei der Auslagerung der homogenen übersättigten Mischkristalle ist mit einer Änderung der Dämpfung und des Elastizitätsmoduls verbunden. Zunächst setzt eine diskontinuierliche Ausscheidung ein. Für sie konnte aus den Dämpfungsmessungen für beide Legierungen die Aktivierungsenergie der Grenzschichtdiffusion ermittelt werden. Bei der 20-proz. Legierung beginnt die Ausscheidung im Innern der Körner mit willkürlicher Keimverteilung und ergibt für n 3,2. Bei der 40-proz. Legierung beginnt die Ausscheidung an den Korngrenzen ($n = 1,5$). Der diskontinuierliche Ausscheidungsvorgang führt noch nicht zur Gleichgewichtskonzentration. Diese wird erst durch einen anschließend oder bei höheren Temperaturen gleichzeitig ablaufenden kontinuierlichen Ausscheidungsvorgang erreicht. Dieser ist mit einer Änderung des Elastizitätsmoduls verbunden, aus der die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion von Zink in Aluminium zu 23,6 kcal/Mol bestimmt wurde. Entsprechend der unterschiedlichen geometrischen Anordnung der Ausschei-

dung wurden auch hier unterschiedliche Exponenten, $n = 1,5$ und $n = 0,5$, für die 20- bzw. 40-proz. Legierung ermittelt. Die Ergebnisse konnten durch metallographische, röntgenographische und dilatometrische Untersuchungen bestätigt werden.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse Seltener Erdmetall-Mangan-Legierungen

H. Kirchmayr, Wien

Durch röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchungen kann die Zusammensetzung von Seltenern Erdmetall (Gd, Sm, Y)-Mangan-Legierungen auch dann quantitativ bestimmt werden, wenn die üblichen chemischen Verfahren versagen. Die Proben (0,001–0,02 g) wechselnder Reinheit (verunreinigt mit O₂, N₂, C, Ta, Hg etc.) werden 1. in Form von Preßlingen von etwa 3 mm \varnothing und 1–2 mm Höhe oder 2. nach dem Auflösen in Säuren untersucht. Gemäß Methode 1 wurden Metallpulver (z. B. Gd, Mn; Korngröße $< 40 \mu$) eingewogen, gemischt und gepreßt (4 t/cm²). Die Intensität der Gd-L α_1 sowie der Mn-K $\alpha_{1,2}$ -Linien, bezogen auf die Intensitäten der reinen Gd- und Mn-Proben, wurde als Funktion der Probenzusammensetzung bestimmt. Bei Gd stimmten die Meßergebnisse mit der Theorie überein. Die Mn-K α -Linie hingegen wird bei kleinen Mn-Konzentrationen durch die Gd-L β -Linien zusätzlich angeregt. Das Intensitätsverhältnis Linie: Untergrund beträgt 100:1 bis 500:1 (Impulshöhendiskriminator). Die Streuungen der Meßwerte ($\pm 5\%$) sind in Schwankungen bei der Probenherstellung (Korngröße, Preßbedingungen usw.) begründet.

Methode 2 schaltet Meßwertschwankungen sowie Matrixeinflüsse weitgehend aus. 0,001–0,02 g Legierung werden in 0,1 ml HNO₃ gelöst und auf 5–10 ml aufgefüllt. Die Eichkurven von Gd-Mn, Sm-Mn und Y-Mn sind von 1–99 Gew.-% linear. Die Mn-K $\alpha_{1,2}$ -Intensität ist unabhängig vom Begleitelement; eine gegenseitige Beeinflussung der Intensität ist nicht nachweisbar. Die Meßwertschwankungen betragen etwa $\pm 0,5$ –1,0 %. Änderungen der Salpetersäuremenge von $\pm 10\%$ verursachen einen Fehler von $\pm 0,05\%$. Bei flüssigen Proben liegt das Verhältnis Linie: Untergrund bei 20:1 bis 50:1 (1,0 g Metall/l, Impulshöhendiskriminierung). Die Zusammensetzung zweier Legierungen muß sich um $\pm 0,7\%$ des Gehaltes (im Bereich von 5–100 Gew.-%) unterscheiden, damit ein Unterschied durch Lösungsanalyse sicher feststellbar ist. $2 \cdot 10^{-2}$ Gew.-% Y, $3 \cdot 10^{-2}$ Gew.-% Mn, $7 \cdot 10^{-2}$ Gew.-% Gd oder $8 \cdot 10^{-2}$ Gew.-% Sm können neben den anderen Legierungspartnern mit Sicherheit nachgewiesen werden. Diese Nachweisgrenze ist bei Verwendung fester Proben um eine Größenordnung kleiner.

[VB 730]

RUNDSCHAU

Eine neuartige Isomerie beschreiben B. T. Kilbourn, H. M. Powell und J. A. C. Darbyshire. Die Neutralkomplexe Bis(benzylidiphenylphosphin)dihalogenennickel(II) mit Halogen = Cl, Br, J existieren in zwei kristallinen Formen; in einer sind die Liganden tetraedrisch, in der anderen planar quadratisch um das Zentralatom angeordnet. Die Isomeren unterscheiden sich in Farbe und magnetischen Eigenschaften. Für solche Isomere wird der Name „allogone“ (von allos = anders, gonion = Winkel) Verbindungen vorgeschlagen. Von der Bromverbindung gibt es eine grüne kristalline Form, die in der Elementarzelle ein quadratisches und zwei tetraedrische Komplexmoleküle enthält. / Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 207 / -Hz. [Rd 697]

Aus der Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten läßt sich nach R. J. Withey und E. Whalley auf den Reaktionsmechanismus schließen. Sie konstruierten ein Gerät, das bis zu 3 kbar die Druckänderung durch den Reaktionsablauf

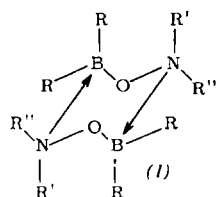
mit einer Empfindlichkeit von 0,04 bar automatisch registriert. Verfolgt wurde die säurekatalysierte Depolymerisation von Paraldehyd und s-Trioxan; die Meßergebnisse sprechen übereinstimmend mit anderen Methoden für den monomolekularen Zerfall des Acetal-Proton-Addukts als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wenn man plausible Annahmen über die Bindungsverhältnisse im Übergangszustand macht. / Trans. Faraday Soc. 59, 895, 901 (1963) / -Hz. [Rd 673]

Die Struktur der Proton-Addukte von Methylbenzolen untersuchten R. L. Flurry jr. und J. G. Jones. Die Spektren sämtlicher Methylbenzole wurden in flüssigem Fluorwasserstoff gemessen, in dem die Verbindungen protoniert vorliegen. Es erscheint eine langwellige Bande, während die Hauptabsorptionsbande des Aromaten praktisch unverändert bleibt. Die Energie der langwelligen Bande ist der Photoionisationsenergie der zugrunde liegenden Verbindung direkt propor-

tional. Diese Effekte sind für Ladungsüberführungskomplexe charakteristisch. Es handelt sich wahrscheinlich um „innere Komplexe“ in *Mullikens* Terminologie; als solche werden die Protonaddukte im Sinne der einfachen MO-Theorie behandelt. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 2P / -Hz.

[Rd 650]

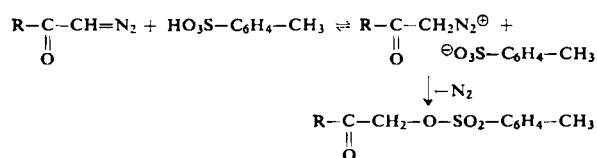
Derivate eines neuen 6-gliedrigen Heterocyclus aus Bor, Sauerstoff und Stickstoff, BON-BON, synthetisierten *L. P. Kuhn* und *M. Inatome*. Reaktion einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin mit Di-n-butylborinsäure gibt eine kristalline Verbindung $R_2BONH_2 \cdot C_8H_{20}BNO$, Zers. 130 °C, die als Dimeres vorliegt, und der auf Grund des IR-Spektrums Konstitution (1) zukommt. Reaktion von N-n-Butylhydroxylamin mit Di-n-butylborinsäure führt zum Dimeren von (N-Butylaminox)-di-n-butylboran, R_2BONHR , Fp = 92–94 °C. Die



1.1.4.4-tetrasubstituierten BON-BON-Derivate aus Borinsäure und Hydroxylamin eignen sich als feste Derivate der Borinsäure, da sie leicht entstehen, luftbeständig sind und aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert werden können. N,N-Di-n-butylhydroxylamin und Dibutylborinsäure geben monomeres (N,N-Dibutylaminox)-dibutylboran, R_2BONR_2 , Kp_{2,5} = 78 °C. / J. Amer. chem. Soc. 85, 1206 (1963) / -Ma.

[Rd 635]

Diazoketone können durch Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäure in Acetonitril nachgewiesen werden, wie *G. Holt* und Mitarbeiter fanden. Die Vorteile des Nachweises gegenüber den üblichen Verfahren sind höhere Spezifität, kürzere Reaktionszeiten bei Raumtemperatur und bessere Ausbeuten. Die in über 70 % Ausbeute entstehenden p-Toluolsulfonate werden durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert. Die Reaktion hat auch präparative Bedeutung; da sie nur in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante abläuft, wird folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen:



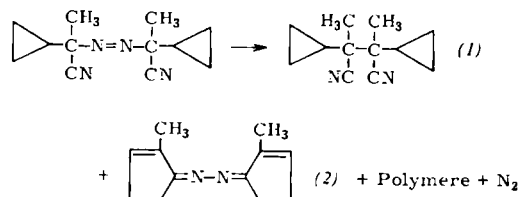
J. chem. Soc. (London) 1963, 2818 / -Re.

[Rd 683]

Indophenolblau für Nachweis und Bestimmung halogenierter cyclischer Kohlenwasserstoffe auf Papierchromatogrammen und bei Tüpfeltesten schlägt *S. O. Graham* vor. N-(p-Dimethylaminophenyl)-1.4-naphthochinonimin (λ_{max} ca. 592 m μ , Äthanol) gibt mit diesen Verbindungen in Gegenwart schwacher organischer Säuren wie Ameisensäure, Milchsäure, Citronensäure (20-proz. Lösung) blaue bis rötlichgraue Komplexe. Entweder wird ein Spray einer 0,05-proz. Farbstofflösung (in Äthanol) aufgebracht und nach dem Trocknen mit Säure nachbehandelt, oder das Chromatogramm wird in eine 0,05-proz. Farbstofflösung in 20-proz. Säure gebracht und dann mit Wasser gewaschen. Die Färbungen sind mindestens 24 h beständig. Sie können mit verd. NH_4OH verstärkt und haltbarer gemacht werden. Alle geprüften nicht-halogenierten Verbindungen reagierten nicht. Beispiele: Aldrin, Empfindlichkeit ca. 0,5 $\mu g/\mu l$; DDT, 0,1; Dichlornaphthalin, 0,5; Dieldrin, 3,0; Heptachlor, 0,7; Hexachlorbenzol, 10,0; p-Dichlorbenzol, 3,0; Pentachlorbenzol, 6,0; Pentachloräthylbenzol, 0,3; Pentachlornitrobenzol, 4,0; Pentachlorphenol, 0,7; Tedion, 0,2; Tetrachlorphenol, 1,5; Toxaphen, 2,5. / Science (Washington) 139, 835 (1963) / -Ma.

[Rd 630]

Zersetzung von 2,2'-Azobis-2-cyclopropyl-propionitril führt nach *C. G. Overberger*, *M. Tobkes* und *A. Zweig* in Hexan (69 °C) vorwiegend zu Polymeren, daneben zu sym. Dimethyldicyclopropyl-succinonitril, (1), $C_{12}H_{16}N_2$, Kp_{0,4} = 81–82 °C, n_D^{25} 1,4723, (18,9 %), und dem gelben kristallinen (2), $C_{12}H_{16}N_2$, Fp = 96–101 °C, bei 0,02 mm/80 °C sublimierend, (7,4 %). (1) liefert durch Verseifung mit KOH/Äthanol 3,4-Dimethyl-3,4-dicyclopropyl-5-iminopyrrolidin-2-on. Die Bil-



dung des Azins wird über die Umlagerung eines freien Cyclopropyl-carbinylradikals in Form des Keteniminresonanzhybrids angenommen. / J. org. Chemistry 28, 620 (1963) / -De.

[Rd 647]

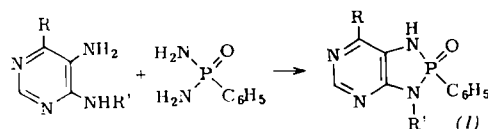
Die Bildung gebundenen Phosphohistidins aus Adenosin-Triphosphat- ^{32}P in Mitochondrien untersuchten *J. B. Peter* und *P. D. Boyer*. $AT^{32}P$ führte innerhalb 10–15 sec 0,4 % (in Gegenwart von Oligomycin) oder 0,15 % (ohne Oligomycin) P in proteingebundenes Phosphohistidin, (1), während ca. 30 bzw. 60 % des ^{32}P in (aus $AT^{32}P$ gebildetem) anorganischem Phosphat vorliegen. Die ATP-Markierung kann durch m-Chlorcarboxylcyanid-phenylhydrazon inhibiert werden. Aus der gezeigten Markierung von gebundenem (1) durch $AT^{32}P$ ohne bemerkenswerte Markierung durch anorganisches Phosphat kann geschlossen werden, daß das gebundene (1) Zwischenstufe einer ein- oder mehrstufigen oxydativen Phosphorylierung darstellt. / J. biol. Chemistry 238, 1180 (1963) / -De.

[Rd 641]

Das Aminosäure-Analogon des Mezcalins (1) wurde von *R. M. Acheson*, *D. P. Dearnaley*, *A. O. Plunkett* und *V. C. Porter* synthetisiert. Mezcalin, eine halluzinogene Verbindung, kann als Amin im Gegensatz zu 5-Hydroxytryptophan und 3,4-Dihydroxyphenylalanin die Blut-Hirn-Schranke nicht passieren; die entspr. Aminosäure (1) sollte dies jedoch können. 3,4,5-Trimethoxy-phenylalanin wurde aus 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, Reduktion mit KBH_4 zum Benzylalkohol, Chlorierung zum Benzylchlorid, dessen Umsetzung mit Na-Acetamidomalonester und Zersetzung des resultierenden Esters mit siedender 5 N HCl als Hydrochlorid $C_{12}H_{17}NO_2 \cdot HCl$, Nadeln vom Fp = 242 °C (Zers.) erhalten. / J. chem. Soc. (London) 1963, 2083 / -De.

[Rd 642]

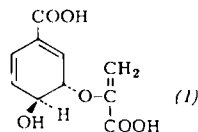
Neue phosphorhaltige Purin-Analoga, in denen C-8 durch P ersetzt ist, synthetisierten *J. H. Lister* und *G. M. Timmis*. Kondensation von 4,5-Diamino-pyrimidinen mit Phenylphosphorsäurediamid in siedendem Brombenzol gab die Purinanaloga (1) analytisch rein und in fast theoretischer Ausbeute. Beim Umkristallisieren öffnet sich der P-haltige Ring.



Die synthetisierten 1'.3'-Diaza-2'-phospholo-1'.3'-dihydro-2'-phenyl(4,5d)pyrimidin-2'-oxyde ($R = N(CH_3)_2$, $R' = H$; $R = Cl$, $R' = H$; $R = N(CH_3)_2$, $R' = CH_3$) sind in den meisten Lösungsmitteln unbeständig und zersetzen sich beim Erhitzen auf 200 °C allmählich. / Chem. and Ind. 1963, 819 / -Ma.

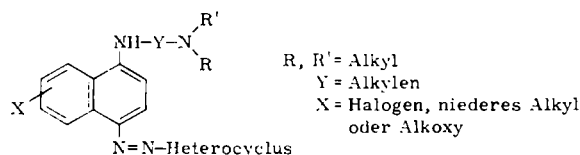
[Rd 624]

Die Konstitution von Chorisminsäure, einer neuen Zwischenstufe der aromatischen Biosynthese, klärten *F. Gibson* und *L. M. Jackman* auf. Die Verbindung folgt in einer Stoffwechselsequenz nach 3-Enolpyruvyl-shikimisäure-5-phosphat und wird enzymatisch in Prephensäure, Anthranilsäure und 4-Hydroxybenzoesäure umgewandelt. Die Säure wurde als Ba-Salz, $C_{10}H_8Ba_6O_6 \cdot 3H_2O$ isoliert. Ba-Chorismat ist unbeständig und geht beim einstündigen Erwärmen der wäßrigen Lösung auf 70 °C in 4-Hydroxybenzoesäure und Prephensäure



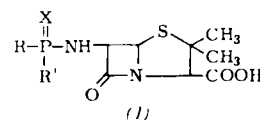
über. Auf Grund von IR-, UV- und NMR-Spektrum ist Chorisminsäure der 3-Enolpyruvyläther (1) von *trans*-3,4-Dihydroxy-cyclohexadien-(1.5)-carbonsäure. Die leichte Umlagerung zu Prephensäure ist vermutlich eine stereospezifische S_Ni -Reaktion. / *Nature* (London) 198, 388 (1963) / Ma. [Rd 623]

Zur Behandlung der Bilharziose (Schistosomiasis), der durch Pärchen-Egel (Schistosomen) verursachten Tropenkrankheit, eignet sich eine neue Gruppe von [4-(Aminoalkylamino)-1-naphthylazo]-heterocyclen, die von *E. F. Elslager* und Mitarbeitern entwickelt wurde. Diese Substanzen unterbrechen den Lebenszyklus der Schistosomen, der über Süßwasserschnecken als Zwischenwirte verläuft, im Adultstadium, das



im Warmblüterorganismus erreicht wird. Einige Verbindungen zeigen bei Versuchstieren wie Mäusen und Affen bereits sehr vielversprechende Wirkungen; z.B. gelang es, Mäuse bei Infektion mit *Schistosoma mansoni* mit 5-[4-(2-Diäthylaminoäthylamino)-1-naphthylazo]-uracil erfolgreich zu behandeln. Die bisher hergestellten Verbindungen haben auch beim Menschen eine recht gute Wirkung, sie führen jedoch zu starken Verdauungsstörungen. Man hofft, durch Variationen innerhalb der Gruppe besser verträgliche Präparate zu erhalten. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 151; *Chem. Engng. News* 41, Nr. 14, S. 42 (1963) / -R. [Rd 659]

Phosphinylamino- und Thiophosphinylamino-penicillinsäuren (1) wurden von *B. K. Koe* und Mitarbeitern durch Umsetzen von 6-Aminopenicillinsäure mit organischen Phosphorhalogen-Verbindungen hergestellt. Die Penicillin-Derivate zeigen eine bemerkenswerte Wirkung gegen Antibiotica-resistente Stämme von *Staphylococcus aureus* und große Beständigkeit gegen Penicillinase. Die am Phosphor mit Aryloxy-Gruppen



X = O, S
R, R' = Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy
oder R = Aryl; R' = Alkoxy, Aryloxy
oder R = Aryloxy; R' = Dialkylamino

substituierten Verbindungen wirken besonders *in vitro* gegen empfindliche und resistente Staphylokokken, die alkoxy-substituierten Substanzen sind dagegen *in vivo* wirksamer; z.B. gelang es mit ihnen, Mäuse gegen Infektionen mit penicillin-resistenten Staphylokokken zu schützen. / 144. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 30L / -R. [Rd 658]

LITERATUR

Radiation Effects on Organic Materials, herausgeg. von *R. O. Bolt* und *J. G. Carroll*. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., 576 S., geb. DM 54.-.

Die kinetischen Aspekte der Strahlenchemie sind in den letzten Jahren in mehreren ausländischen Monographien über Strahlenreaktionen in Gasen, wäßrigen Systemen, Polymeren sowie in organischen und biologischen Stoffen behandelt worden. Das von *Bolt* und *Carroll* herausgegebene Buch ergänzt jene Monographien durch die Beschreibung technischer wichtiger Strahleneffekte, wobei sowohl schädigende als auch vergütende Wirkungen berücksichtigt werden. An den Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Materialien sind insbesondere Ingenieure interessiert, die Apparate und Vorrichtungen zum Betrieb in Strahlenfeldern hoher Intensität konstruieren.

Man findet Angaben über die Strahleneffekte in Polymeren, speziell in Kunststoffen und Elastomeren, über Strahlenschäden in Kühlmitteln für Kernreaktoren, in Schmiermitteln, Klebstoffen, Oberflächenschutzstoffen, Brennstoffen, Abschirmmaterialien und über das Verhalten von Textilien, Kohle, Holz und explosivem Material in Strahlenfeldern. Vier einleitende Kapitel machen den Leser mit verschiedenen Problemen der Grundlagenforschung bekannt, z.B. mit der Wechselwirkung von Strahlung und Materie, den Mechanismen der chemischen Strahlenreaktionen und mit Reaktionen in einfachen organischen Stoffen. Den Abschluß bildet ein Kapitel über mögliche Anwendungen von Strahleneffekten in der Chemie.

Die Literatur ist, soweit es sich um technisch wichtige Strahlenschäden in organischen Materialien handelt, vollständig zitiert; etwas einseitig und auf die speziellen Interessen der

Autoren ausgerichtet erscheinen die Kapitel über Grundlagen und Anwendungen in der Chemie. Die Fülle und Heterogenität des behandelten Stoffes lassen es verständlich erscheinen, daß viele Kapitel als eine Anhäufung von wissenschaftlichem Material wirken und nicht in verbindlicher Weise mit den übrigen Teilen des Buches verknüpft sind. Für den an Strahlenschäden in organischen Substanzen interessierten Ingenieur und Chemiker stellt das vorliegende Buch eine wichtige Informationsquelle dar.

A. Henglein [NB 75]

Analyse der Metalle, herausgeg. vom Chemikerausschuß der Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V., Band 2: Betriebsanalysen. 2. Aufl. Teil 1: Aluminium bis Schwefel, XVI, 726 S., Teil 2: Selen bis Zirkonium, Physikalisch-chemische Verfahren, IV, 842 S., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, geb. zus. DM 158.-.

Die Tatsache, daß der 2. Band der „Analyse der Metalle“ [1], der die „Betriebsanalysen“ beschreibt, bereits sechs Jahre nach dem ersten Erscheinen vergriffen war, zeigt am deutlichsten die große Wertschätzung und Verbreitung, der sich diese ausführliche Zusammenstellung der Analysemethoden für die laufende Betriebskontrolle in den Laboratorien der Bergbau- und Metallhüttenindustrie erfreut. Das Erscheinen der 2. neubearbeiteten Auflage bereits acht Jahre nach der ersten Herausgabe ist daher nur zu begrüßen. Die bewährte Einteilung des umfangreichen Stoffes ist unverändert beibehalten worden. Die Kapitel sind teilweise wesentlich gestrafft,

[1] 1. Band, 1. Aufl.: *Chem. Technik* 56, 96 (1943); 2. Aufl.: *Angew. Chem.* 62, 55 (1950); 2. Band, 1. Aufl.: *ibid.* 66, 691 (1954); 3. Band, 1. Aufl.: *ibid.* 68, 760 (1956).