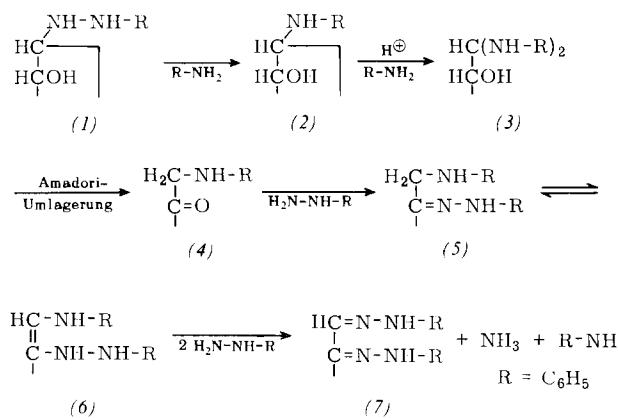


Umlagerung zeigt erneut, daß als Zwischenprodukt keine Schiffsche Base, sondern ein 1,1-Bis-N-acetal (3) auftritt [2].



(4) bildet mit Phenylhydrazin schnell das 1-Desoxy-1-phenylamino-ketose-phenylhydrazen(5), das mit überschüssigem Phenylhydrazin schnell zum Osazon (7) reagieren kann. Durch Verwendung von ^{14}C -Phenylhydrazin läßt sich zeigen [3], daß dabei nicht innermolekulare Oxydoreduktion erfolgt, sondern daß (5) oder (6) als stark reduzierendes Endiamin [4] weiteres Phenylhydrazin zu Ammoniak und Anilin hydriert. Das Anilin beschleunigt im Sinne der obigen Gleichung die Osazonbildung. [VB 787]

Adsorptionserscheinungen an der Grenzfläche Gas-Festkörper bei niedrigen Gasdrucken

N. Hansen, Aachen

GDCh-Ortsverband Berlin, am 21. Januar 1964

Für die Isothermen der physikalischen Adsorption von Argon an verschiedenen Adsorbentien wird im Ultra-Hochvakuum nicht die für kleine Bedeckungen vorausgesagte Proportionalität zwischen Druck und Belegungsgrad Θ gefunden. Bis herab zu Belegungsgraden von $\Theta = 10^{-6}$ und bei relativen Gleichgewichtsdrucken $p/p_0 = 10^{-12}$ oder $p = 10^{-10}$ Torr wird eine parabolische Isotherme beobachtet, die auf eine energetische Heterogenität der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Die Experimente lassen vermuten, daß bei noch geringeren Belegungen die linearen Isothermen erhalten werden und daß bei sehr kleinen Belegungen auf eine Flächeneinheit dichtbesetzter Oberflächenbezirke mindestens 10^4 Flächeneinheiten sehr wenig besetzter Bezirke entfallen.

Die Chemisorption von Gasen an reinen Metalloberflächen verläuft sehr schnell und ist in einer konventionellen gasvolumetrischen Apparatur nicht messbar. Mit Hilfe einer „offenen Apparatur“ (kontinuierlicher Gaseinlaß) konnte die Adsorptionsgeschwindigkeit über viele Zehnerpotenzen verfolgt werden. Sie beträgt z. B. für Kohlenmonoxyd an aufgedampften Zirkoniumfilmen bei niedrigen Belegungen ungefähr die Hälfte der maximal möglichen Auftreffgeschwindigkeit, die aus der Gaskinetik berechnet werden kann. Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Metallpulvern mit relativ reinen Oberflächen (realisierbar bei einigen Übergangsmetallen durch eine Wärmebehandlung im Vakuum) wird deshalb durch die Knudsen-Molekularströmung bestimmt. Wenn in diesen Metallpulvern eine geeignete Porenstruktur erzeugt wird, lassen sich kompakte Anordnungen herstellen, die eine große Gasaufnahmekapazität bei sehr großen Adsorptionsgeschwindigkeiten aufweisen und als Sorptionspumpen oder Getter zu verwenden sind. [VB 791]

[2] F. Micheel u. I. Dijong, Liebigs Ann. Chem. 658, 120 (1962).

[3] F. Micheel u. I. Dijong, unveröffentlicht.

[4] F. Micheel, G. Bode u. R. Siebert, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1862 (1937).

Streu- und Absorptionskoeffizienten bei der diffusen Reflexion an pulverförmigen Stoffen [1]

G. Kortüm, Tübingen

Chemische Gesellschaft Heidelberg, am 21. Januar 1964

Die Ermittlung „typischer Farbkurven“ pulverförmiger Stoffe mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion, $F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = K/S$, setzt voraus, daß der Streukoeffizient S von der Wellenlänge unabhängig ist, so daß der Absorptionskoeffizient K dem wahren Absorptionskoeffizienten des absorbierenden Stoffes proportional wird.

Legt man der Vielfachstreuung bei Pulvern die Miesche Theorie [2] der Einfachstreuung gewissermaßen als Leitfaden zugrunde, so sollte man erwarten, daß bei Teilchendurchmessern d , die sehr klein sind gegenüber der Wellenlänge λ , der Streukoeffizient $S \sim \lambda^{-4}$ wird und bei Teilchendurchmessern, die groß sind gegenüber der Wellenlänge, S von λ unabhängig wird. Aus der Reflexion und Durchlässigkeit sehr dünner Pulverschichten sowie aus R_∞ werden die Streukoeffizienten von Standards (Aerosil, MgO, NaCl, CaF₂, Krack-Katalysatoren, Glaspulvern usw.) für die genannten Grenzfälle gemessen. Für Aerosile verschiedener Korngröße, für die $d \ll \lambda$ ist, variierte der Streukoeffizient von $S \sim \lambda^{-2.6}$ bis $S \sim \lambda^{-3.6}$; der Exponent 4 der Rayleighschen Einzelstreuung wurde also nicht erreicht, während für $d \gg \lambda$ S im Sichtbaren und nahen UV tatsächlich von der Wellenlänge unabhängig ist. Daraus folgt für die Anwendung der Kubelka-Munk-Theorie zur Ermittlung typischer Farbkurven von Pulvern, daß man keine Korngrößen unter etwa $2-5 \mu$ verwenden sollte, wenn man die Spektren adsorbierter Stoffe untersuchen will; andernfalls muß man die Streukoeffizienten des Adsorbens vorher bestimmen.

Als Beispiel wurde das Absorptionsspektrum des Graphits an Aerosil unter Berücksichtigung der gemessenen Streukoeffizienten von 700 bis 250 μm angegeben. Es wurde gezeigt, daß sich die Streukoeffizienten des Adsorbens durch Beimengung von 0,1 % Graphit nicht ändern, so daß man auf diese Weise auch bei sehr feinkörnigen Adsorbentien das wahre Spektrum des adsorbierten Stoffes erhalten kann [*]. [VB 789]

Energetik der Muskelkontraktion

W. F. H. M. Mommaerts, Los Angeles, Calif. (USA)

Biochemisches Kolloquium, Universität Heidelberg, am 23. Januar 1964

Die Untersuchung der Energieverhältnisse bei der Muskelkontraktion und ihrer biochemischen Grundlagen setzt voraus, daß man die Muskeltätigkeit auf jeder beliebigen Kontraktionsstufe durch rasches Einfrieren unterbrechen und die chemische Zusammensetzung des Präparates mit der eines ruhenden Kontrollmuskels vergleichen kann. Technisch ist das durch methodische Entwicklungen in unserem Laboratorium während der letzten zehn Jahre möglich geworden, so daß die Grenze heute durch statistische Unterschiede in der Zusammensetzung eines Muskelpaares gegeben ist. So gelang es zu zeigen — zumindest am Sartoriusmuskel des Frosches —, daß bei einer tetanischen Kontraktion von 400 msec Dauer 0,4 Mol Kreatin und Phosphat gebildet werden, und die gleiche Zahl gilt für den Aktivierungsstoffwechsel pro Kontraktion in einer Serie kurzer tetanischer Kontraktionen, wenn man auf die Arbeitsleistung Null extrapoliert. Wird Arbeit geleistet, so wird mehr Kreatinphosphat abgebaut.

[1] Vgl. G. Kortüm, W. Braun u. G. Herzog, Angew. Chem. 75, 653 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 333 (1963).

[2] G. Mie, Ann. Physik 25, 377 (1908).

[*] Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Naturforschung, Abt. a.

Während es so gelang, in Übereinstimmung mit Arbeiten Carlsons zwei Arten der Energieerzeugung zu erfassen, ließ sich die dritte Art, nämlich Hills Verkürzungswärme, noch nicht nachweisen. Da es aber gute Gründe für das Auftreten einer Verkürzungswärme gibt, die als Wärmeverlust bei einer Arbeitsleistung unter Nicht-Idealbedingungen zu deuten wäre, bildet diese Diskrepanz ein dringend zu klärendes Problem. Der kürzlich von Davies erbrachte Nachweis, daß primär ATP abgebaut wird, erscheint auf den ersten Blick als eine Bestätigung des Erwarteten. Bemerkenswert ist jedoch, und es scheint, daß wir das bestätigen können, daß ein beträchtlicher Teil des Aktivierungsstoffwechsels erst in der Relaxa-

tionsphase des Kontraktionszyklus auftritt, während die Aktivierungswärme schon früher nachzuweisen ist. Diese Differenz bleibt gleichfalls zu klären.

Solange derart grundlegende Fragen der Energiebilanz ungeklärt sind, erscheint es verfrüht, die Energieverhältnisse bei der Muskelkontraktion auf molekularem Niveau zu behandeln. Es wurden jedoch einige Fragen, die damit in Zusammenhang stehen, diskutiert, u. a. die bei der Bindung und Spaltung von ATP auftretenden Energieeffekte, die Bedeutung einer spezifischen Konformation der Myosin-Adenosintriphosphatase, die Beteiligung des Actins und der Wert des Curieschen Theorems für die biologische Energetik.

[VB 795]

RUND SCHAU

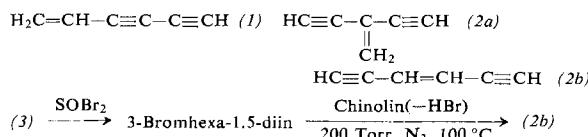
Chlorpentafluorid sollte auf Grund theoretischer Überlegungen etwa so stabil wie Xenontetrafluorid und somit existenzfähig sein. Den Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbrachte D. F. Smith durch die Synthese der Verbindung. Ein Gemisch aus F_2 und ClF_3 (Molverhältnis 14:1) wurde 1 Std. bei 250 atm auf 350 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt enthält ClF_5 , wie u. a. massenspektrometrisch gezeigt wurde. Eine fast reine ClF_5 -Probe, die nur wenige Prozent ClF_3 enthielt, war bei -196 °C ein weißer Festkörper, bei -100 °C eine farblose bis blaßgelbe Flüssigkeit mit einem erheblich höheren Dampfdruck als ClF_3 . Das IR-Spektrum ähnelt den Spektren von BrF_5 und $XeOF_4$. Offenbar besitzt ClF_5 wie diese Verbindungen die Struktur einer quadratischen Bi-pyramide. / Science (Washington) 141, 1039 (1963) / -Ko.

[Rd 801]

Ein neues Verfahren zur gaschromatographischen Identifizierung von Substanzen haben J. Franc und S. Michajlova ausgearbeitet. Die Analysenprobe wird gleichzeitig auf vier Kolonnen verteilt, die mit verschiedenen stationären Phasen beschickt sind. Aus den Kolonnen tritt der Gasstrom in einen gemeinsamen Detektor mit angeschlossenem Schreiber. Dieser zeichnet den Verlauf der Elutionskurven der vier Kolonnen spektrenartig auf. Im Idealfall, d. h. wenn die Elutionszeiten für die vier Kolonnen verschieden sind, erhält man ein „Spektrum“ mit vier Maxima. Durch Vergleich mit Standard-Chromatogrammen kann man die Substanz identifizieren. Als stationäre Phasen haben sich besonders bewährt 3,5-Dinitrobenzoylester des Trimethylenglykol-butyläthers, Polyäthylenglykol-adipat, Silicon-Elastomer E 301 (Griffin & George, London) und Destillationsrückstände von Methylphenyl-siliconöl. / 4. Symp. über Gas-Chromatographie, Leuna 1963, S. 32 / -Ko.

[Rd 795]

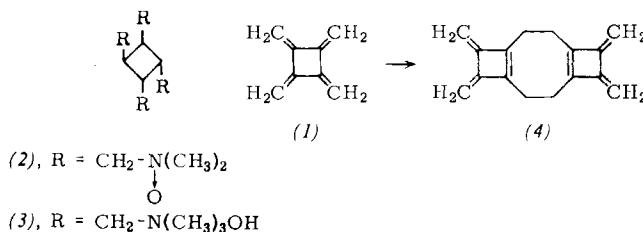
Über Isolierung, Identifizierung und Synthese isomerer Hexadiene aus Lichtbogenacetylen berichten T. Böhm-Gössl, W. Hunsmann, L. Rohrschneider, W. M. Schneider und W. Ziegenbein. Aus dem Gegenströmerkondensat, das bei der Kondensation der höhersiedenden Bestandteile des Lichtbogenacetylen-Lens anfällt, wurden gaschromatographisch drei C₆-Acetylenkohlenwasserstoffe isoliert, die darin in Mengen von 0,1–1 % enthalten sind. UV-, IR- und Massenspektrum ergaben, daß Triacetylen vorliegt. Die Hauptkomponente



(1,3 %) hatte ein C₆H₄ entsprechendes Massenspektrum ($\lambda_{max} = 270, 255, 242 \text{ m}\mu$), enthielt eine Vinyldoppelbindung in Konjugation zu einer Acetylenbindung, eine mittelständige und eine endständige Acetylengruppe und zwei Typen

von H-Atomen, die mit dem C-Atom einer Dreifach- und einer Doppelbindung verknüpft waren. Das Häufigkeitsverhältnis 1:3 von Acetylen-H zu Olefin-H entspricht der Konstitution von 1-Hexen-3,5-diin (1). Das NMR-Spektrum scheidet die anderen möglichen Konstitutionen aus. Das dritte C₆-Acetylen (0,1 %) wurde mit Polypropylenglykol als stationärer Phase abgetrennt. Nach IR- und Massenspektrum kamen die Strukturen (2a) und (2b) in Betracht. (2a) wurde aus Penta-1,4-diin-3-ol, (2b) aus Hexa-1,5-diin-3-ol (3) synthetisiert. Demnach ist trans-3-Hexen-1,5-diin (2b) im Lichtbogenacetylen vorhanden, cis-3-Hexen-1,5-diin war aus Rohacetylen nicht isolierbar. Vielleicht kommt es spurenweise vor und tritt mit Triacetylen aus dem Gaschromatographen aus. / Chem. Ber. 96, 2504 (1963) / -Ma. [Rd 791]

Tetramethylencyclobutan (1), einen kreuzweise konjugierten Kohlenwasserstoff, synthetisierten G. W. Griffin und L. I. Peterson. (1) entsteht durch thermische Zersetzung von cis,trans,cis-Tetra-(dimethylaminomethyl)-cyclobutanetetroxyd (2) bei 250 °C im N₂-Strom unter verminderter Druck [das entweichende Gas wird bei -78 °C in Hexan aufgefangen (Ausbeute 1–2 %)], sowie durch thermische Spaltung von cis,trans,cis-Tetra-(trimethylammoniummethyl)-cyclobutanetetrahydroxyd (3) bei 115–250 °C unter den



gleichen Bedingungen (1 %). In 50 % Ausbeute wird (1) durch Dehydrohalogenierung von Tetrahalogenmethylcyclobutan, z. B. der trans,trans,trans-Tetrabromverbindung (mit NaOCH₃ in Äthanol) bei 0 °C, erhalten. Eine thermische Dimerisierung von 1,2,3-Butatrien zu (1) gelingt nicht. (1) ist sehr sauerstoff-empfindlich, gegen verdünnte Säuren und Basen aber ziemlich resistent. Beim Erwärmen einer Lösung von (1) auf Raumtemperatur tritt Dimerisierung zum sauerstoff-empfindlichen (4) ein, das bei Lufteinwirkung in ein unlösliches Polymeres übergeht. Die katalytische Hydrierung von (1) gibt ausschließlich cis,cis,cis-Tetramethylcyclobutan. / J. Amer. chem. Soc. 85, 2268 (1963) / -Ma. [Rd 820]

Über Naphthalin-Magnesium als neues Metallierungsmittel berichten C. Ivanoff und P. Markov. Bei kräftigem Röhren von Mg-Pulver und Naphthalin in flüssigem NH₃ tritt Grünfärbung ein, die sich bei Ätherzusatz unter Auflösung des Mg verstärkt. Äthanol entfärbt die Lösung, und es läßt sich 1,4-Dihydronaphthalin, $F_p = 24\text{--}25^\circ C$, isolieren. Die Zerset-