

kinetisch zumeist recht stabilen Photoprodukte läßt sich zu einer Vielzahl präparativ wertvoller Umsetzungen ausnutzen: Isomerisierungen vom Typ  $2\sigma \rightarrow 2\pi$  und  $3\sigma \rightarrow 3\pi$  sind oft quantitativ und liefern z. B. spezifisch substituierte Heterotropolindene; zusätzliche Isomerisierungswege werden durch Metalkatalysatoren eröffnet. Weitgehend stereoselektiv verlaufen ionische Additionen an das  $\sigma$ -Gerüst. Mit einer Reihe von „bishomodienophilen“ Partnern werden in der Regel stereospezifische Cycloadditionen in den Positionen 1,5, 2,4 oder 1,4 erreicht. Das Verhalten der Norbornadiene und der 7-Hetero-Analoga bei *sensibilisierter* Photolyse ist nicht einheitlich. Immerhin können auf diese Weise 6-Hydroxy- und 6-Amino-Fulvene in brauchbaren Ausbeuten gewonnen werden.

Intramolekulare photochemische  $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen in Substraten wie Cyclopropanornbornen, Mono- und Bishomo-Barrelenen sowie in zusätzlich überbrückten Systemen verlaufen bei geeigneten sterischen Verhältnissen mit präparativ befriedigendem Ergebnis. Photoisomerisierungen dieses Typs sind in Einzelfällen auch beim Ersatz des Cyclopropanringes durch einen Oxiran- oder Aziridinring erreichbar. Hier interessieren insbesondere die *cis,cis,cis*- und *cis,cis,trans*-Trishomobenzolprodukte und die überbrückten Systeme vom „Mitran“-Typ.

#### Durch schnelle Neutronen induzierte Kernreaktionen kleiner Ausbeuten, insbesondere (n,t)-Reaktionen

Von S. M. Qaim (Vortr.), R. Wölflé und Gerhard Stöcklin<sup>[\*]</sup>

Über die Systematik der durch schnelle Neutronen induzierten Kernreaktionen kleiner Ausbeuten, insbesondere (n,t)-Prozesse, ist noch wenig bekannt. Ihre genaue Kenntnis ist jedoch u. a. im Hinblick auf die unerwünschte Tritiumproduktion in Hochflußreaktoren sowie für die Planung zukünftiger Fusionsreaktoren von praktischem Interesse. Mit radiochemischen Methoden in Verbindung mit  $\gamma$ -spektrometrischen,  $\gamma,\gamma$ -Koinzidenz- sowie low-level-Meßtechniken wurden die Wirkungsquerschnitte für (n,t)-Reaktionen an  $^{89}\text{Y}$  und  $^{204}\text{Pb}$  mit sehr schnellen Reaktor-neutronen ( $> 10$  MeV), an  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{139}\text{La}$  und  $^{197}\text{Au}$  mit 14,7-MeV-Neutronen und an  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{112}\text{Sn}$ ,  $^{120}\text{Te}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{197}\text{Au}$  und  $^{204}\text{Pb}$  mit etwa 25-MeV-Neutronen bestimmt. Neben den Produktkernen wurde in einigen Fällen auch Tritium abgetrennt und gemessen. Die Abhängigkeit der  $\sigma(n,t)$ -Werte von der Kernladung  $Z$  des Targets für  $Z > 10$  zeigt ähnlich wie bei den (n,p)-Reaktionen ein Maximum bei etwa  $Z = 26$ . Für die Elemente mit  $Z > 22$  wird die erwartete Abhängigkeit vom relativen Neutronenüberschuß ( $N-Z/A$ ) ohne Indikation für Schaleneffekte beobachtet.

[\*] Dr. S. M. Qaim, Dr. R. Wölflé und Prof. Dr. G. Stöcklin  
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
517 Jülich, Postfach 365

#### Das Pestizidproblem in der Gewässerverunreinigung

Von K.-E. Quentin<sup>[\*]</sup>

In der Bundesrepublik Deutschland muß der Wasserbedarf schon zu etwa 40% direkt oder indirekt aus Oberflächenwasser (Flüsse, Seen, Talsperren) gedeckt werden, das mehr oder weniger umweltbelastet ist. Zu den aktuellen Verun-

[\*] Prof. Dr. K.-E. Quentin  
Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der  
Technischen Universität  
8 München 55, Marchioninistraße 17

reinigungsproblemen gehören auch Vorkommen, Verhalten und Entfernung der Pestizide. Die geringen Pestizidmengen in den mit mannigfaltigen Stoffen belasteten Wässern erfordern spezielle Verfahren der Probenahme und quantitativen Bestimmung, die kurz erläutert werden. Immer wichtiger werden solche Methoden, die rasch eine Gewässergefährdung anzeigen. Entsprechende Pestizidarbeiten befaßten sich mit einer Summenbestimmung von insektiziden Phosphorsäureestern und Carbamaten durch enzymatische Testverfahren, ferner mit der Sorption von chlorierten Kohlenwasserstoffen an Kunststoff-Folien, die in die Gewässer eingehängt werden. Aus Untersuchungen über die Kinetik des Sorptionsvorganges ergaben sich neue Aspekte zur Vereinfachung und Beschleunigung der Pestizidüberwachung.

Zum Verhalten der Pestizide wurden Untersuchungen über die Veränderung insektizider Phosphorsäureester in Gewässern durchgeführt, z. B. über die Hydrolysegeschwindigkeit von Parathion unter natürlichen Gegebenheiten und über seine mikrobiologisch bedingte Umwandlung in Aminoparathion. Im Hinblick auf die Persistenz der Chlorkohlenwasserstoffe und ihre Anreicherung in der biologischen Kette sind auch die Arbeiten über die Wechselbeziehungen zwischen wassergelösten und an Trübstoffe des Gewässers gebundenen Pestiziden bedeutungsvoll. Da die verschiedenartigen Schadstoffe nicht einzeln im Wasser vorkommen, ist es schwierig, eine Gefährdungssituation abzuschätzen. Es wurde daher ein Denkmodell zur Darstellung des toxischen Summationseffektes der vorhandenen Schadstoffe entwickelt, dessen experimentelle Überprüfung eine wesentliche Zukunftsaufgabe ist.

Das Vorkommen von Pestiziden im Wasser muß auch bei den verschiedenen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung berücksichtigt werden. Ergebnisse von Untersuchungen über die Ozonung des Wassers unter Wasserwerksbedingungen und über die Einwirkung dieser Maßnahme auf Pestizide der Chlorkohlenwasserstoffgruppe werden abschließend mitgeteilt.

#### Die Schmelze der Hochpolymeren als viskoelastische Flüssigkeiten

Von Falko Ramsteiner<sup>[\*]</sup>

Kunststoffschmelzen sind viskoelastische Flüssigkeiten, deren Studium für viele Gebiete von Bedeutung ist. So erhält z. B. der Chemiker aus den rheologischen Daten an Kunststoffschmelzen Aufschluß über einige molekulare Parameter von Polymeren, der Physiker kann mit rheologischen Untersuchungen an Kunststoffschmelzen die nicht-lineare Viskoelastizitätstheorie weiter entwickeln, der Anwendungstechniker schließlich muß die viskoelastischen Eigenschaften bei der Auslegung seiner Verarbeitungsmaschinen und bei der Beurteilung der Gebrauchseigenschaften von Kunststoff-Fertigteilen berücksichtigen.

Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten verhalten sich die meisten Kunststoffschmelzen linear-viskoelastisch, wie es durch die Theorie des linearen viskoelastischen Körpers beschrieben wird. In dieser Theorie bestehen quantitative Zusammenhänge zwischen Relaxations-, Spann-, Schwingungs- und Kriechverhalten (sowohl bei Scher- als auch bei Zugbeanspruchung), die an einigen Meßbeispielen belegt werden. Das Zeit-Temperatur-Verhalten ist das eines

[\*] Dr. F. Ramsteiner  
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG  
67 Ludwigshafen

thermo-rheologisch einfachen Körpers. Die elastischen und die viskosen Eigenschaften spiegeln Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung wider.

Bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten ist das Verformungsverhalten von Kunststoffschmelzen stark nicht-linear, was sich u. a. in einer starken Abhängigkeit der Viskosität und Elastizität von der Beanspruchungsart und dem Auftreten von Normalspannungen äußert. Abschließend werden einige Folgen des nicht-linearen Verhaltens für die Verarbeitung gegeben (Schmelzbruch, Sekundärströmungen).

### Möglichkeiten der schnellen Flüssigkeitschromatographie

Von Dieter Randau<sup>[\*]</sup>

Ziel der schnellen Flüssigkeitschromatographie ist die säulenchromatographische Auftrennung eines Substanzgemisches mit gleichzeitiger quantitativer Aussage über die Zusammensetzung. Dazu sind Geräte mit Hochdruckpumpen und empfindlichen Detektoren sowie Injektionssysteme mit geringsten Totvolumina nötig.

Als chromatographische Träger wurden vornehmlich Kieselgele, mit Kieselgel belegte Glaskugeln und Gele benutzt. Die Trennung wird durch die Art des Säulenfüllens, durch die Teilchengröße, durch die Geschwindigkeit der mobilen Phase, durch die Aktivität des Trägers und durch Fließmittelwechsel entscheidend beeinflusst. Die unter Berücksichtigung dieser Parameter bestehenden Möglichkeiten der schnellen Flüssigkeitschromatographie werden demonstriert.

[\*] Dr. D. Randau  
E. Merck  
61 Darmstadt 2, Postfach 4119

### Über den Säurestoffwechsel in Weinbeeren

Von Adolf Rapp (Votr.), Heinz Steffan, Gerhard Kupfer und Herbert Ullemeyer<sup>[\*]</sup>

Der Säuregehalt der Trauben nimmt während des Beerenwachstums zu, erreicht 5–9 Wochen nach der Blüte seinen Höchstwert und verringert sich dann während der Beerenreife. Der Beginn der Zuckereinlagerung in die Beeren fällt zeitlich mit dem Säuremaximum zusammen.

Die einzelnen Säuren zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Die Äpfelsäure-Konzentration steigt nach der Blüte allmählich an, durchläuft ein Maximum und nimmt während der Beerenreife wieder ab. Dagegen erreicht die Weinsäure schon 4–7 Wochen nach der Blüte ihren Höchstwert, der dann im Laufe der weiteren Beerenentwicklung weitgehend konstant bleibt.

Mit radioaktiv markierter Äpfelsäure konnten wir zeigen, daß vor dem Säuremaximum in 15 Std. (30°C, Dunkelversuch) etwa 60% der aufgenommenen Äpfelsäure veratmet werden und nach dem Säuremaximum mehr als 90%. Diese hohe Aktivität im Atmungs-CO<sub>2</sub> zeigt, wie stark die Äpfelsäure als Atmungssubstrat in reifenden Beeren verwendet wird. Die biologische Halbwertszeit der Äpfelsäure liegt je nach Wachstums- oder Reifezustand der Beere zwischen 8 und 13 Stunden.

[\*] Dr. A. Rapp, H. Steffan, G. Kupfer und H. Ullemeyer  
Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung  
Geilweilerhof  
6741 Siebeldingen

Die Verteilung der Radioaktivität in den Beeren zeigt, daß während der gesamten Wachstums- und Reifephase Säuren, Aminosäuren und Zucker aus dem C-Gerüst der Äpfelsäure synthetisiert werden. Die Weinsäure dagegen wird nur geringfügig veratmet, wobei auch keine Temperaturabhängigkeit festzustellen ist.

### Der glasige Zustand von Hochpolymeren

Von Günther Rehage<sup>[\*]</sup>

Es wird auf das Wesen des Glaszustandes bei Hochpolymeren eingegangen. Hierzu werden die Ergebnisse von neueren Messungen des Volumens, der spezifischen Wärme, des Torsionsmoduls, der Wärmeleitfähigkeit und der Kernresonanz diskutiert. Die Messungen wurden in einem größeren Temperaturbereich in der Umgebung der Glas-temperatur durchgeführt. Kompressibilitätsmessungen wurden zusätzlich auch in Abhängigkeit vom Druck bis zu ca. 10000 atm vorgenommen. Aus den Meßergebnissen wird geschlossen, daß die glasige Erstarrung einen Einfriervorgang darstellt. Sie ist nicht, wie häufig in der Literatur behauptet wird, eine Umwandlung 2. Ordnung. Die Ehrenfest'schen Gleichungen für eine Umwandlung 2. Ordnung sind daher nicht anwendbar. Es ist auch nicht erkennbar, daß unterhalb der Glas-temperatur eine Umwandlung 2. Ordnung stattfindet, wie verschiedentlich vermutet wurde.

[\*] Prof. Dr. G. Rehage  
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
Clausthal  
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2A

### Die Bedeutung der Mikroorganismen bei der Herstellung von Lebensmitteln

Von H. J. Rehm<sup>[\*]</sup>

Seit Jahrtausenden gibt es Lebensmittel, die mit Hilfe von Mikroorganismen hergestellt werden. Ihre Zahl ist durch die gegenwärtigen technischen Fortschritte immer größer geworden. Mikroorganismen sind an der Herstellung einer Anzahl konventioneller Lebensmittel beteiligt, besonders Sauerteigbrot, Weizenbrot, alkoholischen Getränken, verschiedenen Wurstsorten, einer großen Anzahl von Milchprodukten und einer Anzahl reiner Substanzen wie Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Vitamin C u. a.

Wenn auch die Herstellung der genannten Lebensmittel bekannt ist, so sind doch durch neue Technologien manche Weiterentwicklungen der Herstellungsverfahren zu verzeichnen.

Neben diesen konventionellen Lebensmitteln werden neue Lebensmittel oder neue in der Lebensmittelindustrie verwendete Substanzen mikrobiell hergestellt. Hierzu gehören viele Enzyme, mikrobielle Eiweiße aus verschiedenen Kohlenstoffquellen einschließlich der Algeneiweiße und submers gezüchteter Hefepilze, Aminosäuren, 5'-Nucleotide u. a.

Wie in den USA wird sicherlich auch in der Bundesrepublik Deutschland versucht werden, mikrobielle Lebensmittel, die bereits in anderen Gebieten, z. B. Ostasien, bekannt sind, einzuführen. Es handelt sich hierbei u. a. um Soja-

[\*] Prof. Dr. H. J. Rehm  
Institut für Mikrobiologie der Universität  
44 Münster, Piusallee 7