

ßen Makromolekülsegmenten stattfinden (idealer Grenzfall: flüssiger Zustand). Die bei Raumtemperatur nicht adhäsiven Stoffe Polyäthylen und Polytetrafluoräthylen sind deswegen bei höherer Temperatur Klebstoffe. Es kann also festgestellt werden, daß makromolekulare Stoffe bei Erwärmung nicht nur die Zustände eines Glases, einer plastischen Masse, eines Kautschuks und einer Flüssigkeit durchlaufen können, sondern auch einen adhäsiven Zustand, der von dem der Flüssigkeit unterschieden ist.

Polarographische und coulometrische Reduktion von Actinoid(IV)-chloriden in Dimethylsulfoxid

Von Ludwig Astheimer und Klaus Schwochau (Vortr.)^[*]

Zur Bestimmung des Reduktionsverhaltens und zur Erfassung niedriger Oxidationszustände der Actinoiden in nichtwässrigem Lösungsmittel wurden polarographische und potentialkontrollierte, coulometrische Messungen an den Chloriden von vierwertigem Th, Pa, U und Np in Dimethylsulfoxid durchgeführt. Für NpCl_4 und UCl_4 sind je zwei Reduktionsstufen zu beobachten. Die 1. Stufe mit dem Halbstufenpotential $E_{1/2} = -0.47 \text{ V}$ bzw. $E_{1/2} = -1.22 \text{ V}$ (bezogen auf die gesättigte Kalomelelektrode) kann nach coulometrischer Analyse der Reduktion zum dreiwertigen Zustand zugeschrieben werden, während die 2. Stufe bei $E_{1/2} = -2.19 \text{ V}$ bzw. $E_{1/2} = -2.16 \text{ V}$ der Reduktion zu den Metallen entsprechen sollte. PaCl_4 wurde bei $E_{1/2} = -1.49 \text{ V}$ ebenfalls zum Metall reduziert, wobei jedoch der gesuchte Oxidationsstand +3 übersprungen wird. Auch für ThCl_4 konnte eine diffusionskontrollierte Stufe mit $E_{1/2} = -1.64 \text{ V}$ festgestellt werden, die anscheinend zum Th(II) führt.

[*] Dr. L. Astheimer und Dr. K. Schwochau
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

Die Bedeutung physikalisch-chemischer Parameter für das Verständnis der Arzneimittelwirkung und für die rationelle Entwicklung neuer Pharmaka

Von J. K. Seydel^[*]

In den letzten Jahren sind viele, zum Teil erfolgreiche Theorien über die Beziehung zwischen biologischen Wirkungen und physikochemischen Parametern eines Wirkstoffmoleküls entwickelt worden. Die ersten Arbeiten dieser Art, die der Ursprung einer neuen Arzneimittelforschung wurden, stammen von Richez (1893), Overton (1897), Meyer (1899) und Traube (1903). Struktur-Wirkungs-Beziehungen werden gesucht und wenn möglich vorhergesagt, um die qualitative und quantitative Bedeutung der chemischen, physikochemischen und biologischen Eigenschaften eines Chemotherapeuticums zu erkennen. Daraus können sich z. B. Anregungen für die Synthese neuer Stoffe und für Substanzen mit speziellen pharmakokinetischen Eigenschaften ergeben, oder die wirksamste Verbindung innerhalb einer homologen Reihe kann schneller ermittelt

[*] Priv.-Doz. Dr. J. K. Seydel
Forschungsinstitut Borstel,
Institut für experimentelle Biologie und Medizin
2061 Borstel

werden. Es sind zwei Arten von Voraussetzungen für eine biologische Wirkung zu unterscheiden:

1. Chemische Eigenschaften, die eine physikochemische oder chemische Reaktion am Wirkungsort auslösen,
2. physikochemische Eigenschaften, die ein bestimmtes pharmakokinetisches Verhalten wie z. B. Absorption, Verteilung, Metabolismus und Ausscheidungsgeschwindigkeit im betreffenden biologischen System auslösen.

Ein Optimum der Parameter der 1. Voraussetzung bedeutet nicht unbedingt zugleich ein Optimum der Parameter der 2. Voraussetzung. Die Parameter, welche die Pharmakokinetik beeinflussen, zeigen jedoch häufig ein höheres Maß an Variabilität. Die für Struktur-Wirkungs-Beziehungen nützlichen Parameter können in zwei Gruppen unterteilt werden: Parameter, die überwiegend die physikochemischen Eigenschaften beschreiben und Parameter, die enger mit der chemischen Reaktivität verknüpft sind. Diese Parameter können einzeln oder in einer Vielfach-Parameter-Korrelation (Hansch) zu den biologischen Daten in Beziehung gesetzt werden. Am Beispiel der Sulfonamide wird die Korrelation von elektronischen Daten mit der antibakteriellen Wirkung und von Verteilungskoeffizienten und pK_a -Werten mit der Bindung an Serumalbumine und der Ausscheidungsgeschwindigkeit gezeigt und das Zusammenspiel der Voraussetzungen 1 und 2 für eine optimale Arzneimittelwirkung demonstriert.

Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Pigmenten

Von P.-J. Sell^[*]

Bei einer Reihe technisch wichtiger Vorgänge ist die Kenntnis des Benetzungsverhaltens von Pulvern und Pigmenten von großer Bedeutung. Es werden Meßmethoden beschrieben, mit denen grenzflächenenergetische Größen (z. B. Oberflächen- oder Grenzflächenspannungen, Randwinkel) an ebenen Flächen, Fasern und nadelförmigen Einkristallen oder an Pulvern und Pigmenten bestimmt werden können. An einem Beispiel wird gezeigt, daß die drei Meßmethoden übereinstimmende Ergebnisse liefern. Aus der Temperaturabhängigkeit der Benetzung (der Benetzungsspannung) können Benetzungswärmen bestimmt werden.

[*] Dr. P.-J. Sell
Institut für Physik und Chemie der Grenzflächen
7 Stuttgart S, Römerstraße 32a

Herstellung von Americium im Grammstab

Von J. Cl. Spirlet (Vortr.) und Werner Müller^[*]

Americiumoxid kann mit geschmolzenem Lanthan oder mit ultrareinem Wasserstoff vollständig reduziert werden; das Reduktionsgleichgewicht wird dabei durch Destillation des Americiums^[1] oder durch Bildung einer intermetallischen Verbindung^[2] verschoben. Aus dem Kondensat oder der intermetallischen Verbindung läßt sich Americium durch Destillation oder Sublimation abtrennen und reinigen.

[*] J. Cl. Spirlet
Labor für Radiochemie der Universität Lüttich (Belgien)
Dr. W. Müller
Europäisches Institut für Transurane
75 Karlsruhe 1, Postfach 2266

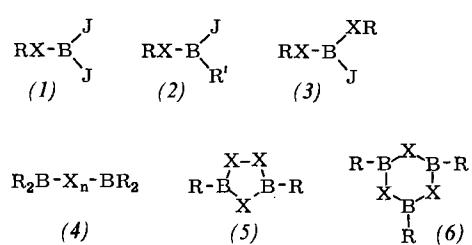
Es wurden mehrere Gramm ^{241}Am durch lanthanothermische Reduktion eines vorgereinigten Oxi ds sowie durch thermische Zersetzung von Pt_5Am hergestellt. Nach wiederholter Destillation und Kondensation auf Tantal wurden Americiumproben mit maximal 200 ppm O und 100 ppm N erhalten. Durch Kondensation auf Quarz wurden Americiumfolien hergestellt, die zu Elektroden geformt werden konnten. Die Proben dienen zur Untersuchung physikalisch-chemischer Eigenschaften: Metallographie, Kristallstruktur, Lösungswärme, elektrochemisches Verhalten in geschmolzenen Salzen.

- [1] W. Z. Wade u. T. Wolf, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 2577 (1967).
[2] B. Erdmann u. C. Keller, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 7, 675 (1971).

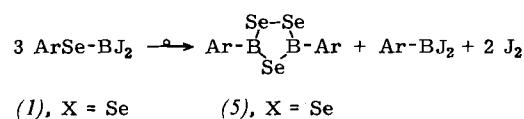
Synthese und Eigenschaften von Selenoboranen

Von Walter Siebert (Vortr.), Antonio Ospici und Friedrich Riegel^[*]

Eine vergleichende Stabilitätsbetrachtung der chalkogen-substituierten Borane (1)–(6) ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) zeigt, daß sich die Selenoborane leichter als die entsprechenden Thionoborane umlagern. Arylthioborane der Formel (1) und (3)



neigen nur zur Symmetrisierung, während in den Selenverbindungen eine 1,2-Arylverschiebung stattfindet, die bei (1) unter Bildung von Triselenadiborolan (5), Aryldijodboran und Jod abläuft.



Die Verbindungen (1) und (2) mit $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ stabilisieren sich durch Trimerisierung, welche aus sterischen und elektronischen Gründen bei (2) ausbleibt, wenn ein X-Atom in die $\text{B}-\text{R}'$ -Bindung eingeschoben oder $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ eingeführt wird.

Diborydisulfane sind relativ stabil; (4) mit $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{n}=2$ zerfällt oberhalb 130°C in (5), BR_3 und S_8 . Das entsprechende Selenoboran zeigt einen analogen Zerfall.

Die Darstellung von (1), (2), (3) und (5) gelingt durch Redox-Reaktionen zwischen Jodboranen und Diselenanen oder Selen. Ausgehend von R_2BJ und Cp_2TiSe_5 bzw. $(\text{R}_2\text{SnSe})_3$ werden die Verbindungen (4), $\text{n}=2$ bzw. $\text{n}=1$ erhalten; letztere geht leicht in polymeres (6) über.

[*] Dr. W. Siebert, Dr. A. Ospici und cand. rer. nat. F. Riegel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

Gerichtete Erstarrung pseudobinärer Eutektika in ternären Systemen mit Kupfer als Matrix

Von Heinz Sprenger (Vortr.) und Julius Nickl^[*]

In kupferhaltigen ternären Systemen wurden auf pseudobinären Schnitten zwischen Kupfer (Matrix) und den E-Phasen MCuSi und MCuGe ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) Eutektika gefunden, die für die gerichtete Erstarrung geeignet sind.

Die Untersuchungen wurden am System Cu/ZrCuSi als Modellfall durchgeführt. Die bei Erstarrungsgeschwindigkeiten von 1 bis 20 mm/min erzeugten Proben weisen eine faserartige Morphologie auf, wobei die ZrCuSi -Fasern von 1–5 μm Durchmesser und 100–500 μm Länge mehr oder weniger parallel in der Kupfermatrix liegen.

Der Grad der Ausrichtung sowie die Morphologie des Eutektikums ist vom Temperaturgradienten und der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängig. Die kristallographische Orientierung in der Wachstumsrichtung wurde durch Drehkristallaufnahmen zu $[001]_{\text{Cu}} \parallel [001]_{\text{ZrCuSi}}$ ermittelt.

Durch Messungen der mechanischen Festigkeit wurde eine Zugfestigkeit von ca. 40 kp/mm² bestimmt. Die gute elektrische Leitfähigkeit des Eutektikums (10–20% kleiner als Kupfer) ist auf die geringe Löslichkeit der Kupfermatrix für Zr und Si zurückzuführen.

[*] H. Sprenger und Dr. J. Nickl
Forschungslaboratorium für Festkörperchemie der Universität
8 München 23, Leopoldstraße 175

Zur Extraktionschromatographie mit hochporösen Polymeren

Von Markus Stoeppeler (Vortr.), Ivan Havezov und Safa Al-Murab^[*]

Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate (SDVB) wurden auf ihre Eignung als Trägermaterialien bei der Extraktionschromatographie untersucht.

Die große spezifische Oberfläche (bis 850 m^2/g) führt zur Aufnahme auch relativ niedrig siedender Lösungsmittel, woraus sich beim Vergleich der Mechanismen eine gewisse Analogie zur Flüssigkeitsextraktion ergibt. Häufig zu beobachtende Matrixeffekte beeinflussen auch die Kapazität.

Bei kinetischen Studien wurde die Diffusion innerhalb der SDVB-Körnchen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ermittelt. Die erreichbaren HETP-Werte ($\leq 0.6 \text{ mm}$) sind in einem weiten Bereich unabhängig von der Flussgeschwindigkeit.

Anhand einiger recht selektiver Trennungen für die Elemente Jod, Tellur, Gold, Uran und Neptunium werden die vielseitigen Möglichkeiten dieser Materialien aufgezeigt.

[*] Dr. M. Stoeppeler, Dipl.-Chem. I. Havezov und Dr. S. Al-Murab
Zentrallabor für Chemische Analyse der
Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

Metabolismus carcinogener Purin-N-oxide

Von Gerhard Stöhrer (Vortr.) und George B. Brown^[*]

Die chemischen Carcinogene 3-Hydroxyxanthin und Guanin-3-oxid werden *in vivo* in reaktive Metaboliten über-

[*] Dr. G. Stöhrer und Prof. G. B. Brown
Sloan-Kettering Institute for Cancer Research
Rye, New York (USA)