

Der Einfluß der mechanischen Vorbehandlung auf die katalytischen Eigenschaften wurde mit der gleichen Reaktion an Nickelblech im hartgewalzten und weichgeglühten Zustande untersucht. Die gewalzten Bleche haben eine höhere Aktivität als die weichen, entsprechend den Ergebnissen von J. Eckell<sup>6)</sup> bei der Äthylenhydrierung an Nickel. Die Aktivitätsunterschiede lassen sich vielleicht auf die verschiedenen Kristallitgrößen zurückführen. Die A.-E. wird durch die mechanische Vorbehandlung beeinflusst (hart: 18—20 kcal, weich: 12—13 kcal), die Gitterdeformation durch das Walzen hat also eine Abschwächung der energetischen Wechselwirkung zwischen Metalloberfläche und Substrat zur Folge.

Für die Modelluntersuchungen über Mischkatalysatoren, die an Legierungen ausgeführt werden, folgt also, daß die Leistung eines Katalysators nur dann durch die A.-E. charakterisiert werden kann, wenn er im kompakten und weichgeglühten Zustande vorliegt.

b) *Katalyse an Mischkristallen* (mit G. Trautmann und E. A. Bommer).

Übersicht über die in letzter Zeit mit der HCOOH-Spaltung an Mischkristallen gewonnenen Ergebnisse<sup>7)</sup>: Additivität (Ag-Au) — Verstärkung (Cu-Au) — Abschwächung (Cu-Pd). Einfluß des Bindungs- bzw. Ordnungszustandes der Atome in Mischkristallen (Cu-Au, Cu-Pd), Diskussion im Zusammenhang mit anderen Eigenschaften. Die Katalyse einer Reaktion mit 2 Ausgangsgasen (Äthylenhydrierung) wurde an der Reihe der Kupfer-Nickel-Mischkristalle untersucht: Nickel hat die höchste, Cu und die Legierung mit 10 At.-% Ni haben geringe Aktivität, sie steigt sprunghaft bei 20 At.-% Ni und nähert sich im Verlaufe der Reihe dem hohen Wert des reinen Nickels. Die Werte der A.-E. der reinen Metalle (Cu: 19,5 kcal, Ni: 5 kcal) werden wechselseitig durch Zulegieren der anderen Komponente erhöht, was einer Abschwächung entspricht, die am stärksten ist bei 40—50 At.-% Ni (25 kcal); dies unerwartete Verhalten wird besprochen.

Dr. J. Goubeau „Raman-Effekt und Struktur der Rhodanidgruppe“ (gemeinsam mit O. Gott).

Ausgehend von theoretischen Berechnungen und den Spektren des Methylrhodanids und Methylsenföls ergeben sich näherungsweise für die Schwingungen der Rhodanidgruppe die Frequenzen 700 und 2100 cm<sup>-1</sup>, für die Isorhodanidgruppe 1000 und 2100 cm<sup>-1</sup>. Im Anschluß daran wurde vor allem das Ramanspektrum des reinen Rhodanwasserstoffes und seiner Lösungen untersucht. Während der feste Rhodanwasserstoff bei -50° das Spektrum der Isorhodanidgruppe ergab, zeigte sich in den Lösungen ein allmählicher Übergang in die Rhodanidstruktur, abhängig vom Lösungsmittel, allerdings nicht in Form eines Gleichgewichtes zwischen den beiden möglichen Formen, sondern als Veränderung der Bindekräfte in Richtung der Rhodanidstruktur, die nach L. Pauling als Resonanz der beiden Strukturen zu deuten ist.

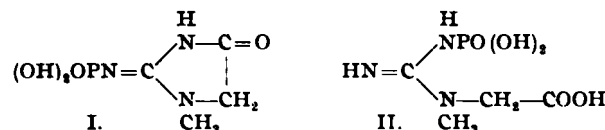
Prof. Dr. K. Zeile: „Synthese der natürlichen Kreatinphosphorsäure.“

Das Phosphagen des Wirbeltiermuskels, die Kreatinphosphorsäure, spielt im Mechanismus der Energielieferung für den Kontraktionsvorgang eine wichtige Rolle als Energieakkumulator. Frühere Versuche zu einer (nichtenzymatischen) Synthese dieses Phosphagens haben neben einer Substanz, die zunächst als Isomeres der Kreatinphosphorsäure betrachtet wurde, zu einer Kreatininphosphorsäure geführt, deren Konstitution nach Methylierung ihres Diphenylesters durch Abbau zur Dimethylparabansäure im Sinne von Formel I sichergestellt werden konnte<sup>8)</sup>. Um einen Ringschluß des Kreatins während der Phosphorylierung zu vermeiden, wurden Versuche unternommen, die Carboxylgruppe des Kreatins erst nachträglich durch oxydative Aufspaltung einer Doppelbindung zu erzeugen, ähnlich wie Barger<sup>9)</sup> aus dem Galein das Glykocyamin dargestellt hatte. Es wurde das Methylallylguanidin synthetisiert, das bei der Oxydation Kreatin liefert. Auch die Phosphorylierung des Methylallylguanidins erwies sich

als grundsätzlich möglich, doch wurde die Weiterverfolgung dieses synthetischen Weges<sup>10)</sup> vorläufig zurückgestellt, da inzwischen die direkte Phosphorylierung des Kreatins mit POCl<sub>3</sub> in etwa 25%iger Ausbeute mit Fawaz gelungen war. Das synthetisch dargestellte Dicalciumsalz erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit einem aus Katzenmuskel gewonnenen Präparat. Ferner ist es gelungen den Kreatininring der Kreatininphosphorsäure bei alkalischer Reaktion in der Wärme zu öffnen, wobei in nahezu quantitativer Ausbeute die natürliche Kreatinphosphorsäure entsteht.

Durch die Überführung der Kreatininphosphorsäure in Kreatinphosphorsäure ist die Konstitution der letzteren im Sinne der bisher angenommenen Formel II gesichert. In der Kreatinphosphorsäure müssen drei Säureäquivalente vorliegen: zwei des Phosphorsäurerestes, die sich in der Titrationskurve der Kreatininphosphorsäure zu erkennen geben, und ein der Carboxylgruppe des Kreatins entsprechendes, das bei der Ringöffnung entsteht. Aus der Titrationskurve der Kreatinphosphorsäure<sup>11)</sup> lassen sich mit Sicherheit nur zwei Säuredissoziationsstufen (pK<sub>s</sub> 4,5 und 2,7) entnehmen, die dritte ist noch weiter im sauren Gebiet zu suchen. Die Tatsache, daß die Kreatinphosphorsäure nur sekundäre Salze bildet, ist damit zu erklären, daß offenbar die starke Basenfunktion des Guanidorestes noch erhalten ist, und mit einem Säureäquivalent, wie im Kreatin, ein inneres Salz bildet.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß sich die Ringöffnung an der Kreatininphosphorsäure schon in einer Lösung von sekundärem Natriumphosphat vollzieht, Reaktionsbedingungen unter denen früher die Phosphatabspaltung zum Zwecke des Kreatin- bzw. Kreatininnachweises vorgenommen wurde, konnte nunmehr auch in der Verbindung, die früher als Isomeres der Kreatinphosphorsäure betrachtet wurde, das Kreatininringsystem nachgewiesen werden und die Verbindung mit der beschriebenen Kreatinphosphorsäure identifiziert werden.



## Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 27. Juni 1938.

Vorsitz: R. Kuhn.

H. Maier-Leibnitz, Heidelberg: „Herstellung und Messung künstlich radioaktiver Phosphorpräparate für chemische Untersuchungen.“

Zur Herstellung künstlicher radioaktiver Elemente bedient man sich heutzutage im allgemeinen des Cyclotrons. Dieser kostspielige Apparat stand jedoch nicht zur Verfügung, und es gelang Vortr., das gesteckte Ziel auch mit Hilfe einer kleinen Menge Radium zu erreichen. Es sind zwei radioaktive Isotope des Phosphors bekannt. Für chemische „Markierungsversuche“ ist das Isotop <sup>32</sup>P mit seiner Halbwertszeit von 14<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Tagen besonders geeignet, zumal auch die Energie der emittierten Elektronen der der natürlichen radioaktiven Elemente entspricht. Zunächst wurde versucht, <sup>32</sup>P durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen (Emanation + Beryllium als Quelle, Bestrahlung in gewissem Abstand, wasserstoffhaltiges Lösungsmittel: Benzol) in <sup>33</sup>P überzuführen. Das Phosphoratom strahlt dabei zum Energieausgleich ein γ-Quant aus, dessen Rückstoßenergie die Abtrennung des Phosphors aus dem Molekülverband des verwendeten Triphenylphosphats bewirkt. Der radioaktive Phosphor läßt sich daher nach Erbacher und Philipp aus einer bestrahlten benzolischen Lösung von Triphenylphosphat mit Wasser ausschütteln. Die so erhaltene Gesamtmenge radioaktiven Phosphors war jedoch gering und für Markierungsversuche mit Zählrohrauswertung nicht geeignet. Daher wurde versucht, Schwefel durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen nach: <sup>32</sup>S (n, p) <sup>32</sup>P in radioaktiven Phosphor umzuwandeln (Methode von Hevesy). An-

<sup>6)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 433 [1933].

<sup>7)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 [1936].

<sup>8)</sup> K. Zeile u. H. Meyer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **252**, 101 [1938].

<sup>9)</sup> Biochemical J. **17**, 827 [1923].

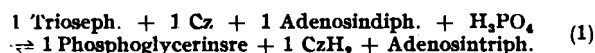
<sup>10)</sup> Versuche von Frl. H. Meyer.

<sup>11)</sup> Vgl. O. Meyerhof u. K. Lohmann, Biochem. Z. **106**, 49 [1928].

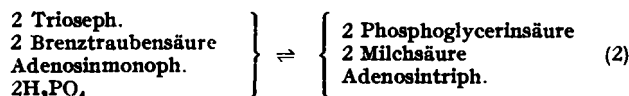
fangs wurde Schwefelkohlenstoff bestrahlt und der aktive Phosphor mit Wasser ausgeschüttelt, später zeigte sich, daß bei Bestrahlung von Schwefelkohlenstoff ein Niederschlag auftritt, der fast den gesamten gebildeten Phosphor mitreißt. 3 l Schwefelkohlenstoff wurden 3 Tage lang mit einer Menge von 100 mg Radiumemanation + Beryllium bestrahlt. Der Niederschlag wurde mit Salpetersäure oxydiert und mit Phosphat versetzt, in dem sich der radioaktive Phosphor verteilt. Das Präparat ergab im Zählrohr 10 000 Ausschläge/min und entsprach mithin  $1,6 \cdot 10^{-13}$  g  $P^{32}$ . Bei längerer Bestrahlungsdauer (30 Tage) wird die maximale Ausbeute in Form eines Präparates mit  $3 \cdot 10^{-4}$  Millicurie erhalten, die  $\frac{1}{30}$  der Theorie beträgt. Wesentlich größere Ausbeuten sind bei Verwendung anderer Methoden, z. B. bei der Bestrahlung mit Deuteronen zu erwarten, indessen zeigte sich, daß die erwähnten Präparate zur Klärung von Problemen des physiologischen Kohlenhydratabbaus durchaus geeignet waren.

P. Ohlmeyer, Heidelberg: „Studium der Zwischenreaktionen der Glykolyse mit Hilfe von radioaktivem Phosphor.“

Die Idee, den biologischen Phosphorstoffwechsel durch Markierung mit radioaktivem Phosphor zu verfolgen, ist bereits auf den Phosphorgehalt der Zahnschmelze und auf das Studium der enzymatischen Adenylsäuresynthese angewendet worden. — Der physiologische Kohlenhydratabbau zeigt, wie neuerdings gefunden wurde, eine energetische Koppelung zwischen der Phosphorylierung von Glucose zu Hexosemonophosphorsäure und der Dehydrierung von Triosephosphorsäure zu Phosphoglycerinsäure. Phosphorylierungen erfolgen hierbei über die Adenosin-di- und -triphosphorsäure. Vortr. konnte nachweisen, daß die Umsetzung der Triosephosphorsäure mit Cozymase (die Dehydrierungsreaktion) mit der Bildung von Adenosintriphosphorsäure aus Phosphorsäure und Adenosindiphosphorsäure gekoppelt ist:



Es handelt sich hier um eine reversible Reaktion, die ein echtes Gleichgewicht bildet, dessen Lage nach dem Massenwirkungsgesetz sowohl durch Zugabe von z. B. Phosphoglycerinsäure oder von Phosphorsäure verschoben wird. Ersetzt man die in Gleichung (1) stöchiometrisch reagierende Cozymase durch Brenztraubensäure (der Dihydrocozymase  $[\text{C}_2\text{H}_2]$  entspricht dann Milchsäure), so kann man das Gleichgewicht folgender Reaktionsteilnehmer studieren:



Auch hier stellt sich — selbstverständlich in Anwesenheit der erforderlichen Fermente und der Cozymase — ein echtes Gleichgewicht ein, das z. B. durch Zusatz von Blausäure (Abfangen der Trioseph.) verschiebbar ist. Wurde bei der Reaktion (2) von markierter Phosphorsäure ausgegangen, so war nach Erreichung des Gleichgewichtes die Adenosintriphosphorsäure ebenfalls radioaktiv, und zwar trat zwischen beiden Reaktionsteilnehmern vollständige Vermischung ein, unabhängig davon, ob von markierter Phosphorsäure oder von markierter Adenosintriphosphorsäure ausgegangen war. Die Markierung erlaubt nun, die Reaktionsgeschwindigkeit auch nach Erreichung des Gleichgewichtes zu messen. Hierzu dient folgende Rechnung:

at = Zahl der in der Zeit t von einer Seite auf die andere Seite von (2) wandernden Atome beider Isotope;  
N = Zahl der radioaktiven Atome bei  $t_0$  auf der einen Seite;  
n = Zahl der nicht-radioaktiven Atome bei  $t_0$  auf der anderen Seite;  
x = Bruchteil von N, zur Zeit t auf der anderen Seite gefunden.

$$at = \frac{N \cdot n}{N + n} \cdot \ln \frac{N}{x \cdot (N + n) - n}$$

N und x lassen sich mit dem Zählrohr messen, so daß at zu jeder Zeit bestimmbar ist. Es ergibt sich eine Gerade — solange die Fermentwirkung nicht nachläßt —, die die Tangente zur Kurve der Gleichgewichtseinstellung zwischen N und n in  $t_0$  darstellt.

In dem durchgeführten Versuchsansatz wurden die Phosphationen innerhalb von 50 s vollständig ausgetauscht. Da im Muskel eine etwa 10fach höhere Fermentkonzentration (hier der geschwindigkeitsbestimmende Faktor) herrscht, ist der Ablauf derartiger Reaktionen, wie man sieht, in sehr kurzen Zeiträumen möglich. — Die Koppelung von Triosedehydrierung und Glucosephosphorylierung hat zusammen mit der den phosphorylierenden Cofermenten ähnlichen Struktur der Cozymase (Diphosphorsäureester des Adenosins und des Pyridin-3-carbonsäureamid-ribosids) zu der Vermutung Anlaß gegeben, daß die Cozymase, die neben Wasserstoff erwiesenermaßen auch Phosphorsäure übertragen kann, die letztgenannte Funktion nur nach intermediärer Spaltung ausübt. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß in Reaktionen der beschriebenen Art in Abwesenheit von Adenosintriphosphorsäure bei Verwendung markierter Phosphorsäure auch nachdem jedes Cozymasemolekül mindestens viermal in Aktion getreten war, keine radioaktive Cozymase entsteht. Cozymase dient also nicht im Sinne dieser Hypothese als Phosphorsäureüberträger.

Die sogenannte Parnasreaktion (Übertragung des Phosphors der Phosphobrenztraubensäure über Adenylsäure auf Kreatin) führt bei Anwesenheit von radioaktiver Phosphorsäure zu radioaktiver Kreatinphosphorsäure, wenn Spuren Cozymase die Koppelungsreaktion ermöglichen. — Durch Anwendung von markierter Adenosintriphosphorsäure wurde gefunden, daß die Umesterung der Phosphorsäure von Phosphobrenztraubensäure auf Adenylsäure nicht umkehrbar ist. In dieser Reaktion besitzt der physiologische Kohlenhydratabbau also ein Ventil, das allein genügen würde, die Irreversibilität dieses Abbaus zu erklären.

## RUNDschau

### Metallographischer Ferienkursus an der Bergakademie Clausthal (Harz).

In der Zeit vom 3. bis 15. Oktober d. J. findet im Metallographischen Institut der Bergakademie Clausthal unter Leitung von Prof. Dr. Merz wieder ein metallographischer Ferienkursus statt. Der Kursus besteht aus täglich 3 Stunden Vorlesung und 4 Stunden praktischen Übungen.

Anfragen sind an das Metallographische Institut der Bergakademie Clausthal (Harz), Clausthal-Zellerfeld I, zu richten. (18)

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionschluß für „Angewandte“ Mittwochs, für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

**Ernannt:** Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, emerit. Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Berlin, Ehrensensator und ehemaliger Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften<sup>1)</sup>, zum Ehrendoktor der Faculty of Law der Universität Glasgow.

**Verliehen:** Dr. H. Fink, Prof. für Technologie der Gärungsgewerbe, Berlin, von der Stockholmer Chemischen Gesellschaft die Scheele-Medaille für biochemische Forschung. — Dr. phil. habil. R. Thun, Vorsteher der bodenkundlichen Abteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Rostock, die Dozentur für Agrikulturchemie an der Universität Rostock.

Prof. Dr. G. Buhtz<sup>2)</sup> übernahm die Leitung des Breslauer Universitäts-Instituts für gerichtliche Medizin, das zu einem der modernsten wissenschaftlichen Institute auf dem Gebiet der Kriminalistik ausgebaut werden soll. (Arbeitsgebiete werden u. a. die Blutgruppen-, Blutalkohol-, Schrift-, Brand- und Giftuntersuchungen sein.)

Dr. H. Jebens-Marwedel, Gelsenkirchen, Leiter des Laboratoriums der Deutschen Libby-Owen-Gesellschaft, hat mit einer Arbeit über „Glastechnische Fabrikationsfehler“ an der Technischen Hochschule Hannover den Dr. phil. habil. erworben.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 51, 232 [1938].

<sup>2)</sup> Ebenda 51, 274 [1938].