

Es werden die Umlagerungswärmen von Hydrazobenzol und N-Monoacetylhydrazobenzol gemessen. Der auf die Neutralisation des Benzidins bzw. N-Acetyl-benzidins entfallende Wärmeanteil wird gesondert bestimmt. Zusammen mit den noch unveröffentlichten neuesten Messungen der Verbrennungswärmen des Benzidins und Hydrazobenzols von W. A. Roth wird gefolgert, daß (die nicht direkt bestimmbar) Salzbildungs- und Lösungswärme des Hydrazobenzols negativ ist. Die Umwandlungswärmen sind von der Größenordnung 50 kcal/Mol.

Münchener Chemische Gesellschaft.

522. Sitzung am 25. November 1943.

Vorsitzender: F. Klages.

Prof. Dr. W. Franke, Würzburg: Zur Kenntnis einiger Oxydationsenzyme (Oxalo- und Glucosedehydrase).

Für die Oxydation der Oxalsäure zu CO_2 und der Glucose zu Gluconsäure existieren je 2 Enzyme, von denen das eine direkt mit O_2 reagiert (Aerodehydrase oder Oxhydrase), das andere nicht mit O_2 , jedoch mit H-Aczeptoren wie Chinon und chinoiden Farbstoffen zu reagieren vermag (Anaerodehydrase). Der erstere Typus wurde in einer Reihe von Arbeiten näher untersucht.

Die Oxalo-aerodehydrase kommt wiederum in 2 Formen vor, 1. als leicht abtrennbares Lyo-enzym in Laubmoosen, das aufs 200fache angereichert werden konnte, und 2. als praktisch nicht von der Zelle lösbares Desmo-enzym in höheren Pflanzen (Sauerampfer, Sauerklee, Rhabarber usw.). Unterschiede zwischen beiden Formen bestehen auch im p_{H} -Optimum (3 bzw. 6–7), im Substrat-Optimum (m_{100} bzw. m_1) und in der Thermostabilität („Tötungstemp.“ nach v. Euler 92–98° bzw. 61°). Die Oxal-oxyhydrase scheint das thermostabilste Oxydationsferment mit dem niedrigsten p_{H} -Optimum zu sein, das wir kennen. Übereinstimmung zwischen Kryptogamen- und Phanerogamen-ferment herrscht andererseits in allen wesentlichen Punkten des Reaktionsmechanismus. So gilt in beiden Fällen das Reaktionsschema: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Trotz der ausgesprochenen Dehydrierungsfunktion läßt sich O_2 nicht durch andere Aczeptoren ersetzen, was nur z. T. durch eine Hemmungswirkung der letzteren erklärt werden konnte. Möglicherweise trägt ein hohes Redoxpotential der noch unbekannten prosthetischen Gruppe die

Schuld. Oxalo-aerodehydrase verschiedener Herkunft ist unempfindlich gegen HCN, H_2S , NaN_3 , also vermutlich kein Schwermetallferment. Starke Hemmungseffekte sind dagegen festzustellen bei Zusatz typischer „Antioxygene“ oder Kettenreaktions-inhibitoren¹⁾. Die vergleichbare Hemmung der Oxydation von enzymatisch und chemisch (z. B. mit KMnO_4 nach Oberhauser u. Mitarb. 1928/29) aktiverer Oxalsäure u. a. durch Jod, Diphenylamin, Polypheophole spricht für die sonst seltene Beteiligung eines Kettenmechanismus an einer Enzymreaktion.

Das von D. Müller (1928) als „Glucose-oxydase“ bezeichnete Ferment aus Schimmelpilzen (Asp. niger und Pen. glaucum) hat sich bei genauerer Untersuchung gleichfalls als echte Dehydrase erwiesen. Unter geeigneten Bedingungen — Vergiftung der verunreinigenden Katalase durch H_2S oder NaN_3 , welche die Dehydrase nicht hemmen — läßt sich H_2O_2 annähernd quantitativ erfassen. Im Gegensatz zur Oxalo-dehydrase reagiert das gluconsäure-bildende Ferment außer mit O_2 auch mit Chinon und — sehr viel langsamer — mit chinoiden Farbstoffen hohen Redoxpotentiels (E_0 bei $p_{\text{H}} 7 > -40 \text{ mV}$). Neuere Angaben von D. Müller (1940/41), wonach in Asp. niger und Pen. glaucum außer einer mit O_2 reagierenden Oxhydrase noch eine besondere Anaerodehydrase vorkomme, ließen sich nicht bestätigen, ebensowenig der Befund Oguras (1939) über das isolierte Vorkommen einer Glucose-anaerodehydrase in Asp. oryzae; auch in diesen Organismus findet sich nur die bekannte Glucose-aerodehydrase von den oben beschriebenen Eigenschaften, wenn auch in sehr geringer Aktivität. Bei allen bisher untersuchten Enzympräparaten aus Schimmelpilzen gehen O_2 - und Chinon-Aktivität einander parallel. Eine bis zu 600fache Anreicherung des Ferments aus Asp. niger und Pen. glaucum ist gelungen. Da sich bei reineren Präparaten exakte Proportionalität zwischen Aktivität (Q_{O_2}) und Flavin-Gehalt zeigte, gehört die Glucose-oxyhydrase offenbar zu den „gelben Fermenten“ im Sinne Warburgs. Ähnlich wie das kürzlich von Raistrick (1942) aus Pen. notatum isolierte Notatin zeigen auch Glucose-dehydrase-Präparate aus Asp. niger und Pen. glaucum in Gegenwart von Glucose beträchtliche bakteriostatische Wirkung gegenüber Staph. aureus, vermutlich auf Grund der H_2O_2 -Bildung, wobei die Größe des Effekts der enzymatischen Aktivität parallel geht. Ein Versuch, durch selektive Katalase-Hemmung mit m_{1000} NaN_3 die bakteriostatische Wirkung zu steigern, scheiterte an der starken Wachstums-hemmenden Wirkung des NaN_3 . Weitere Versuche zur Reinigung der Glucose-oxydase sowohl aus den bisherigen Enzymquellen als auch aus Pen. notatum sind im Zusammenhang mit der Prüfung des bakteriostatischen Effekts im Gange.

RUNDSCHEIN

Zur Schnellbestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch polarographische Adsorptionsanalyse entwickeln Stackelberg u. Mitarb. ein Verfahren. Es beruht darauf, daß ein Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen („Dämpfern“) das Maximum im Polarogramm erniedrigt und das Abbruchpotential zu positiveren Potentialen verschiebt, u. zw. in Abhängigkeit von der Dämpferkonzentration. Das Abbruchpotential läßt sich in einer entsprechend konstruierten Apparatur ohne photographische Registrierung durch einfaches Ablesen ermitteln. Aus der Abbruchspannung vor und nach dem Dämpferzusatz ist die Dämpferkonzentration auf $\sim +2\%$ bestimmbar. Liegt ein Gemisch mehrerer Dämpfer vor, so können diese natürlich nicht einzeln bestimmt werden. Die Methode ist besonders wertvoll für betriebsmäßige Bestimmungen von synthetischen Netzmitteln in Waschmitteln. — (Kolloid-Z. 105, 20 [1943].) (180)

Darstellung und Aufklärung der Zusammensetzung einer Anzahl neuer Rhodiumcarbonyl-Verbindungen gelingt Hieber u. Lagally. Sie weisen nach, daß der von Manchot u. König als $\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{O} \cdot 3\text{CO}$ aufgefaßte Stoff eine Verbindung mit elektrochemisch formal 4wertigem Rh ist, der die Formel $(\text{CO})_3\text{Rh}^{Cl}_{Cl}\text{Rh}(\text{CO})_3$ zuzuordnen sein dürfte. Auch die homologen Br- und J-Verbindungen werden erstmalig dargestellt, weiter die Carbonyle $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Rh}(\text{CO})_8]_x$ und $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$. Ein Vergleich der Bildungstendenz, der Farbe, der thermischen Beständigkeit und anderer Eigenschaften dieser mit anderen Metallcarbonylen läßt Gesetzmäßigkeiten im System der Metallcarbonylen erkennen. Durch Hochdrucksynthese konnte auch $\text{RhH}(\text{CO})_4$ dargestellt und durch Ausfrieren isoliert werden (gelbe Kristalle; widerlicher Geruch). Damit wurde erstmalig die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verbindung eines Edelmetalls gefaßt und die Zusammensetzung gesichert. Strukturell liegt eine Verbindung mit abgeschlossener Edelgasschale vor, ein „Pseudo-Palladium-carbonyl“ mit Xenon-Struktur. — (Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 [1943].) (142)

Acyl-Derivate der Hexachloroantimon(V)-säure behandelt F. Seel vom Standpunkt der Theorie wie des Experiments. Danach sind die schon bekannten Produkte $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$ Acyl-Salze der Formulierung $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{SbCl}_5]^-$ und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+ [\text{SbCl}_5]^-$, die z. B.

in flüssigem SO_2 ebenso gut leiten wie $\text{K}[\text{SbCl}_6]$. Dagegen ist das Nitrosyl-Derivat NOSbCl_5 nicht mehr in weitgehendem Sinne als Salz anzusprechen. Die Thionyl-Verbindung $\text{SO}[\text{SbCl}_6]$ schließlich stellt einen sehr schwachen Elektrolyten dar. — (Z. anorg. allg. Chem. 252, 24 [1943].) (169)

Für die Herstellung, Reinigung, Verarbeitung und Analyse von Fällungen aus Lösungen unter Sauerstoff-Ausschluß werden einige neu entwickelte Apparaturen von S. Rühl und R. Fricke beschrieben. Ferner entwickelten W. Frick und R. Fricke eine Anordnung zur automatischen Verfolgung von Druckänderungen bei kinetischen Untersuchungen. Zu diesem Zweck ist in einem Schenkel eines Hg-Manometerrohres eine Anzahl von Chromnickel-Drähten verschiedener Länge eingeschmolzen. Diese sind mit einem elektrischen Stromkreis so verbunden, daß auf einem mit gleicher Geschwindigkeit vorbeilaufenden Papierband eine Maße verzeichnet wird, sobald das Quecksilber das Drahtende berührt. Gleichzeitig schaltet ein Vorwähler auf den nächsten Kontakt um. — (Z. anorg. allg. Chem. 251, 405, 422 [1943].) (166)

Über ein niederes Aluminiumfluorid berichten W. Klemm u. E. Voss. Demnach besitzt das flüchtige Subfluorid, das sich bei der Einwirkung von Al-Metall auf AlF_x bildet, die Zusammensetzung AlF_x , wobei über die Größe von x nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann. Daneben tritt eine geringe Sublimation von AlF_x selbst ein, die prozentual um so stärker in Erscheinung tritt, je niedriger die Temperatur ist. Bei der Kondensation zerfällt das Subfluorid wieder in Metall und Trifluorid. — (Z. anorg. allg. Chem. 251, 233 [1943].) (164)

Über den Einfluß der Atomabstände auf Art und Stärke von Cr-Cr-Bindungen berichten W. Rüdorff u. K. Stegemann. Die Verbindungen NaCr_2S_2 und KCr_2S_2 besitzen NaHF_2 -Struktur; der $\text{Cr}-\text{Cr}$ -Abstand vergrößert sich in der Reihenfolge Cr_2S_2 , NaCr_2S_2 , KCr_2S_2 . Dem entspricht, daß die $\text{Cr}-\text{Cr}$ -Atombindungen, die beim Cr_2S_2 im wesentlichen antiparallel sind, bei den Thiochromiten parallel werden und daß ihre Festigkeit von der Na- zur K-Verbindung zunimmt. Es entspricht dies der theoretischen Erwartung und der Erfahrung bei den Halogeniden¹⁾. — (Z. anorg. allg. Chem. 251, 376 [1943].) (165)

¹⁾ Vgl. z. B. W. Klemm, diese Ztschr. 58, 1 [1943].