

## Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone Gründungsversammlung der Ortsgruppe Bonn am 11. Mai 1948

**B. HELFERICH**, Bonn: *Bildung und Spaltung von Phosphorsäureestern.*

Es wird kurz auf die Möglichkeiten der Synthese von Phosphorsäureestern, insbesondere auf die Theorie der Entstehung aus  $\text{POCl}_3$  und Alkoholen bzw. Phenolen eingegangen.

Am Beispiel des Mono-phenyl-phosphats wird gezeigt, daß die Verseifung in Wasser bei dem  $\text{pH}$  (etwa) 3:1 ein Maximum hat. Der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit zwischen den Monophosphaten des Äthanol, des Phenols und des p-Nitrophenols zeigt, daß die Verseifung um so leichter geht, je saurer die Hydroxyl-Verbindung ist. Bei der fermentativen Spaltung durch Kartoffelphosphatase ist es umgekehrt. Es kann daraus geschlossen werden, daß der Mechanismus der Verseifung in Wasser allein ein anderer ist als bei der durch Phosphatase katalysierten Spaltung. Vermutlich bleibt im ersten Fall der Sauerstoff am Alkyl (Aryl), im zweiten Fall am Phosphor.

Weitere Fortschritte in der Reinigung der Kartoffelphosphatase werden berichtet. Die Anreicherung führte bis zu 750 Phosphatase-Einheiten (PE) pro mg. Die besten Präparate zeigen Neigung zur Kristallisation.

Die Hemmungen der Kartoffelphosphatase werden systematisch untersucht. Anhaltspunkte werden gewonnen dafür, daß vielleicht Bor ein wesentlicher Bestandteil des Fermentes ist.

**H. STETTER**, Bonn: *Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Fluoriden.*

Die starke Schädigung der Kartoffelphosphatase durch das Fluorion wurde in ihrer Abhängigkeit vom  $\text{pH}$ , der Temperatur, der Substratkonzentration und der Fermentkonzentration untersucht, wobei als Substrat Phenylphosphat verwendet wurde.

Die Spaltung wurde durch die jodometrische Bestimmung des abgespaltenen Phenols gemessen. Variation des  $\text{pH}$  ergab ein Maximum der  $\text{F}^-$ -Schädigung bei  $\text{pH}=3,8$ . Ein weiteres Maximum der Schädigung liegt bei einer Substratkonzentration von 0,05–0,1 mol. Mit sinkender Temperatur tritt ebenfalls eine Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber  $\text{F}^-$  ein. Die Fermentkonzentration hat nur einen geringen Einfluß auf die Fluor-schädigung. Durch geeignete Wahl der Spaltungsbedingungen ist es möglich, die Empfindlichkeit des Fermentes gegenüber  $\text{F}^-$  erheblich zu steigern und den Einfluß des größten Teiles der anderen Ionen weitgehend auszuschalten. Es wurde so ein Mikronachweis des  $\text{F}^-$  gefunden, der darauf beruht, daß die Fluor-schädigung bei  $\text{pH}=3,8$  ein Maximum zeigt. Die Empfindlichkeit beträgt 0,02  $\gamma/\text{cm}^3$ . Ferner wurde eine Mikrobestimmung des  $\text{F}^-$  ausgearbeitet. Die Beeinflussung des Fermentes durch  $\text{F}^-$  wurde quantitativ erfaßt. Mit Hilfe der sich daraus ergebenden Eichkurve ist umgekehrt eine quantitative Erfassung der  $\text{F}^-$ -Menge möglich.  $\text{F}^-$ -Mengen von 0,02–1  $\gamma$  können mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,001$ –0,01  $\gamma/\text{cm}^3$  je nach dem Bereich der Eichkurve bestimmt werden. Der maximale Fehler auf eingewogenes  $\text{F}^-$  bezogen, beträgt bei Durchführung als Doppelbestimmung 1%. Es wurde kein Ion gefunden, das in der gleichen Menge wie  $\text{F}^-$  stört. In größerer Menge stören vor allem  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Die Störung durch  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  wurde dadurch ausgeschaltet, daß dem Ferment von vornherein eine größere Menge  $\text{Al}^{3+}$  oder Titanammoniumoxalat zugesetzt wurde. Die Anwendung dieser Mikrobestimmungsmethode auf die Bestimmung von  $\text{F}^-$  im Trinkwasser sowie in pflanzlichen und tierischen Material wurde beschrieben. Der Zeitbedarf der Bestimmungsmethode beträgt 3 h. Der Arbeitsbedarf ist dagegen gering. Die aus 1 l Kartoffelpreßsaft gewonnene Fermentmenge reicht zur Durchführung von etwa 1000 Einzelbestimmungen. —VB 42—

## Rundschau

Radioaktive Isotope für wissenschaftliche Arbeiten können dank der Bemühungen des British Research-Branch über die JEIA bezogen werden. Anfragen und Bestellungen sind an die Biochemische Abteilung der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, (20b) Göttingen, Bunsenstr. 10, zu richten. Lieferbar sind vorerst nur in beschränkten Mengen:

Substanz	Insgesamt zur Verfügung stehende Menge in mCurie	Materialkosten pro mCurie	Transportkosten
$^{32}\text{P}$	monatlich 2–5	ca. DM 40.—	ca. DM 5,50
$^{35}\text{S}$	viertelj. 1m C in 20g KCl	ca. DM 40.—	ca. DM 5,50
$^{131}\text{I}$	halbmönatlich 1	ca. DM 40.—	ca. DM 130.—
$^{42}\text{K}$	wöchentlich 2	ca. DM 40.—	ca. DM 130.—
$^{64}\text{Cu}$	wöchentlich 18	ca. DM 40.—	ca. DM 130.—
$^{24}\text{Na}$	wöchentlich 8	ca. DM 40.—	ca. DM 130.—

—294a—

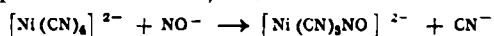
Das neue Cyclotron der Universität Chicago soll 400 MeV erzeugen. Es soll besonders für medizinische Zwecke (Krebsbekämpfung) verwendet werden. Der Magnet wird über 1800 t wiegen. Die Baukosten betragen etwa 1.500.000 \$. Es wird in seinen Leistungen von dem neuen Cyclotron der Berkeley-Universität in Kalifornien übertroffen werden, mit dem 6 Milliarden eV erreicht werden sollen. Die Kosten dieses neuen Gerätes sollen sich auf etwa 9.000.000 \$ belaufen. Eine neue Anlage zur Erforschung der Anwendung von Atomenergie für industrielle und wissenschaftliche Zwecke soll in der Nähe von Shenectady gebaut werden. Sie wird mit allen modernen Hilfsmitteln ausgerüstet werden. Die Kosten belaufen sich auf etwa 20.000.000 \$. 450 Wissenschaftler und eine große Anzahl Techniker sollen dort arbeiten. Ein elektrostatischer Beschleuniger, besonders zum genauen Studium des Bereiches zwischen 2 bis 12 MeV, soll innerhalb 2 Jahren durch die Atomenergie-Kommission in Los Alamos errichtet werden. Spannungen zwischen 30.000 bis 300.000 V sollen sich genauestens einstellen lassen. Der senkrecht stehende Apparat wird etwa 7,60 m lang sein, davon entfallen 6,10 m auf den eigentlichen Beschleunigungsraum, der einen Durchmesser von 1 m hat. (News 26, 1844 [1948]). —Bo. (263)

Zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen hat die Atomenergie in den USA nach Angaben von H. Brown und E. Goldberg eine interessante Anwendung gefunden. Eine Probe des Minerals (z. B. Meteorite) wird in Piles mit Neutronen bestrahlt und dann nach der Auflösung eine bekannte Menge des zu bestimmenden Elementes zugegeben, damit die Abtrennung mit den üblichen chemischen Methoden möglich wird. Sobald das geschehen ist, wird die abgetrennte Menge des Elements mit Geiger-Müller-Zählrohren untersucht und die Menge des ursprünglich vorhandenen Spurenelementes durch Vergleich der Aktivität mit einer bekannten und getesteten Probe desselben Elementes, das der gleichen Neutronenbestrahlung ausgesetzt war, ermittelt. Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens hängt von vier Faktoren ab: von der Neutronen-, „Affinität“ des Elementes, der Intensität des verfügbaren Neutronenstrahlers, der Halbwertszeit des entstehenden radioaktiven Isotopes und der Länge der Bestrahlungsdauer, so daß durchweg empirische Eichungen notwendig sind. Als Beispiel wird die Bestimmung von Spuren Ga in Meteoriten angeführt. Ga kommt in Meteoriten im gleichen Verhältnis seiner Isotope  $^{69}\text{Ga}$  und  $^{71}\text{Ga}$  wie in irdischen Proben vor. Durch Neutroneneinfang gehen die Isotope in  $^{70}\text{Ga}$  und  $^{72}\text{Ga}$  über, die beide  $\beta$ -Strahler sind, sich jedoch in ihren Halbwertszeiten erheblich unterscheiden:  $^{70}\text{Ga}$  20 min.,  $^{72}\text{Ga}$  14,1 Stunden. Di erstere Zeit reicht nicht aus, um Ga abzutrennen, man läßt deshalb  $^{70}\text{Ga}$  vollständig zerfallen, wobei es in  $^{70}\text{Zn}$  übergeht und bestimmt dann nach Abtrennung des Zn dessen Aktivität. In diesem Falle werden zur

Abtrennung mit chemischen Methoden ebenfalls Ga-Zusätze gegeben, die ja auch in Zn überführt werden. Da das Verhältnis  $^{69}\text{Ga} : ^{71}\text{Ga}$  bekannt ist, erhält man auch den Gesamt-Ga-Gehalt. Bei Elementen mit hoher Neutronen-Affinität ist die chemische Abtrennung überflüssig. Hierzu gehört z. B. Mangan. Spuren von Mn in Fe-Meteoriten können nach kurzer Bestrahlungsdauer ohne jede weitere Behandlung in der Probe selbst direkt bestimmt werden. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 7; 11 A/16 A [1948]). —W. (285)

Kohlenstoffdisulfid aus  $\text{SO}_2$  und Anthracit herzustellen, schlägt C. W. Siller vor. In mit Anthracit gefüllten Öfen, in die von unten  $\text{SO}_2$  eingeleitet wird, entsteht im unteren kühleren Teil zwischen 500 und 700° vor allem COS und  $\text{CO}_2$ , das mit glühendem C in den heißen Teilen in CO überführt wird, so daß als Start-Summen-Formel  $2\text{C} + \text{SO}_2 = \text{COS} + \text{CO}$  angenommen wird. COS dissoziiert thermisch im Mittelteil des Ofens in CO und S, das in atomarer, hochaktiver und gasförmiger Form in der Lage ist, mit glühender Kohle im oberen Teil des Ofens  $\text{CS}_2$  zu bilden. Die Summenformel ist  $5\text{C} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{CS}_2 + 4\text{CO}$ . Die Annahme des thermischen Zerfalls des COS wird gestützt durch die Beobachtung, daß die Ausbeute an  $\text{CS}_2$  steigt, wenn man die Temperatur im Mittelteil des Ofens steigert; sie ist durchschnittlich 1250°. Bei einer optimalen Strömungsgeschwindigkeit von 2000  $\text{cm}^3/\text{min}$  wird 85% des eingeführten  $\text{SO}_2$  umgewandelt. Zur Entwicklung des Prozesses sind die vielen Reaktionsmöglichkeiten zwischen C,  $\text{SO}_2$ , CO, S und COS thermodynamisch genau berechnet worden, wofür der Verf. sehr viel Daten angibt. Für die Hauptreaktion  $\text{C} + \text{S}$  gilt, daß  $\text{CS}_2$  nur zwischen Temperaturen von 800 bis 1200° einigermaßen beständig und daß in diesem Bereich die Ausbeute an  $\text{CS}_2$  theoretisch maximal 90% sein kann. — (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 40, 1227/33 [1948]). —W. (284)

Zur Darstellung von Stickoxyd-Komplexen empfehlen W. Hieber und R. Nast die von ihnen aufgeklärte Disproportionierungsreaktion des Hydroxylamins in Stickoxyd zur Einführung in Cyano-Komplexe zu benutzen. Das durch Abspaltung von  $\text{NH}_3$  in alkalischer Lösung aus Hydroxylamin entstehende Dioxammoniak  $\text{HN}(\text{OH})_2$  geht unter Wasserverlust in Nitroxyl,  $\text{HNO}$ , über. Mit OH-Ionen reagiert Nitroxyl unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung, wobei das gleichfalls entstehende NO-Ion in der Lage ist, CN $^-$ -Ionen in anwesenden Cyankomplexen zu substituieren, z. B.:



Als Grund für die Austauschreaktion wird angenommen, daß das NO $^-$  in den Bindungszustand des NO $^+$  übergeht, wobei sich das eben gebaute diamagnetische Tetracyan-Anion mit 18 Elektronen in einen tetraedrischen NO-Komplex von edelgasähnlicher Struktur mit 18 Elektronen umwandelt. Derartigen valenzchemischen Überlegungen sind grundsätzlich alle Nitroprussiate zugänglich, wenn man tetraedrische oder oktaedrische Anordnungen annimmt. — (Z. Naturforsch. 2b, 321/23 [1947]). —W. (266)

Zur Herstellung von Wasserstofftrisulfid<sup>1)</sup> schlagen F. Fehér und M. Baudler eine Änderung in der bisherigen präparativen Methodik vor. Wenn man die durch Säurezersetzung von Alkalipolysulfiden gewonnene Flüssigkeit ramanspektroskopisch analysiert, so zeigt sich, daß es sich hierbei lediglich um ein Gemisch höherer Polyschwefelwasserstoffe handelt, das bisher die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}_2$  vorgetäuscht hat. Aus den Polyschwefelwasserstoffen kann man jedoch leicht durch Crackprozesse sowohl  $\text{H}_2\text{S}_2$  wie auch  $\text{H}_2\text{S}_4$  erhalten. Daher wird eine kontinuierlich arbeitende Crackdestillationsapparatur vorgeschlagen, mit der  $\text{H}_2\text{S}_2$  in guten Ausbeuten dargestellt werden kann. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Dünnschichtdestillation. — (Z. anorg. Chem. 253, 170 u. 254, 251/54 [1947]). —W. (265)

<sup>1)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 69, 237 [1947].