

## Bedeutung von Glutamin und Asparagin

In den meisten Proteinen liegen Glutaminsäure und Asparaginsäure in Form der Amide Glutamin und Asparagin vor. Beide Amide kommen in Pflanzenteilen auch im großen Umfange frei vor und werden in Blättern und Wurzeln zuweilen beträchtlich gestapelt. Auch in tierischen Organen bildet sich Glutamin leicht aus Glutaminsäure +  $\text{NH}_3$ . Nach Krebs<sup>99)</sup> lassen sich entsprechend hydrolysierende Enzyme Glutaminase und Asparaginase nachweisen. Auch im Blut ist Glutamin (5–10 mg%) enthalten<sup>99)</sup>. Über die biologische Bedeutung dieser Amide sind verschiedene Auffassungen geäußert worden. Nach Prianschnikow<sup>99), 101)</sup> soll das Asparagin in der Pflanze zur Entgiftung des  $\text{NH}_3$  aus dem Proteinstoffwechsel dienen, etwa entsprechend der Harnstoff-Bildung beim Tier. Es muß jedoch angenommen werden, daß die Amid-Bildung zugleich der  $\text{NH}_3$ -Bindung und Stapelung dient, um zu gegebener Zeit wieder für weitere Umsetzungen zur Verfügung zu stehen, vgl. auch Vickery und Mitarbeiter<sup>99)</sup>. Auch im tierischen Organismus scheint vor allem das Glutamin für Bindung (Detoxikation,  $\text{NH}_3$  ist ein Zellgift — „mopping up“-Funktion der angelsächsischen Literatur) und Mobilisierung von  $\text{NH}_3$  eine bedeutende Rolle zu spielen<sup>99), 102)</sup>; auch für die Aufrechterhaltung des Säure-Basen-Gleichgewichtes ist das Glutamin wichtig. Im Gegensatz zu den Amino-Gruppen, die in Harnstoff, Kreatin, Harnsäure und Allantoin festgelegt sind, kann der vom Glutamin gebundene Amid- und Amino-Stickstoff für das Stoffwechselgeschehen weiterhin eingesetzt werden. Eine besondere Glutaminfunktion für die Harnstoff-Bildung ist von Leuthard<sup>99)</sup> angenommen worden, wobei eine direkte Übertragung des Amid-Stickstoffes erfolgen soll („Transamidierung“). Orström und Krebs<sup>99)</sup> konnten ferner nachweisen, daß die Synthese von Hypoxanthin als der Vorstufe der Harnsäure in der Taubenleber durch Glutamin beschleunigt wird. Eine Bildung von Hippursäure in Gegenwart von Glutamin und Benzoesäure in der Meerschweinchenleber wurde von Leuthard<sup>99)</sup> festgestellt. Auch als Wachstumsstoff für Hefen sind Glutamin und Asparagin nach Nielsen wirksam; eine Wirkung über Nicotinsäure-Bildung ist hierbei wahrscheinlich gemacht worden<sup>99)</sup>. Daß auch im Verband der Proteinmolekeln die Möglichkeit gegeben erscheint, vorhandene Amid-Gruppen der Amino-dicarbonsäure-Bausteine für Umsetzungen einzusetzen, ist durch Isotopenuntersuchungen nachgewiesen worden<sup>77)</sup>.

Über die Einordnung von Glutamin und Asparagin in den Ablauf des Zwischenstoffwechsels vgl. Tab. IX.

<sup>99)</sup> Biochemic. J. 29, 1951 [1935].

<sup>100)</sup> Vgl. z. B. P. Hamilton, J. biol. Chemistry 145, 711 [1942]; 153, 397 [1945]; ferner M. M. Harris, Science 97, 382 [1943].

<sup>101)</sup> D. N. Prianschnikow, Biochem. Z. 150, 407 [1924].

<sup>102)</sup> R. M. Archibald, J. biol. Chemistry 154, 643 [1944]; 159, 693 [1945].

<sup>103)</sup> Ebenda 150, 197 [1943].

<sup>104)</sup> D. D. van Slyke, D. P. Phillips, P. B. Hamilton, R. M. Archibald, P. H. Futcher u. A. Hiller, J. biol. Chemistry 150, 481 [1943]; M. Sapirstein, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 54, 334 [1943].

<sup>105)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252, 238 [1938]; 265, 1 [1940]; 270, 113 [1941]; Biochem. Z. 299, 281 [1939]; Helv. Chim. Acta 25, 630 [1941].

<sup>106)</sup> Biochemic. J. 33, 990 [1939].

<sup>107)</sup> M. R. Bownick, J. biol. Chemistry 145, 415 [1942]; 148, 151 [1943]; 153, 1 [1944].

Steward und Street<sup>99), 101)</sup> erörtern die Funktionen von Glutamin und Asparagin im Gewebe der Kartoffelknolle im Zusammenhang mit der Transaminierung neuerdings im gleichen Sinne. Asparagin wird mehr als Reservestoff für löslichen Stickstoff angesehen, während Glutamin im größeren Umfang am zentralen Auf- und Abbau beteiligt sein soll<sup>99)</sup>.

Nachdem bereits auf den raschen Einbau von  $^{15}\text{N}$  über die Amino-Gruppe der Glutaminsäure und die Verteilung des Isotops auf den Proteinbestand des Organismus hingewiesen worden ist, erscheint von Interesse, daß ähnliche Beobachtungen auch mit Nährlösungen bzw. Fütterungen gemacht werden konnten, die Isotopen  $^{14}\text{C}$  oder  $^{14}\text{C}$  in der  $\text{COOH}$ -Gruppe von Alanin enthielten<sup>100), 101)</sup>. Ein derartiger Vorgang ist als „Transcarboxylierung“ bezeichnet worden<sup>101)</sup>, ohne daß bisher ein entsprechendes enzymatisches System isoliert werden konnte. Es muß hier doch wohl vielmehr mit der Möglichkeit eines direkten Aus- und Einbaus von Aminosäure-Bausteinen an der Proteinmolekel gerechnet werden. Über die Fixierung von radioaktivem  $\text{CO}_2$  in Glutamin- und Asparaginsäure der Leberproteine vgl. <sup>102)</sup>. Auch über eine Übertragung von Acetyl-Gruppen von Deuterioacetylaminosäuren nach der Verfütterung ist kürzlich berichtet worden<sup>103)</sup>.

## Überblick

Die vorstehend erörterte Einschaltung der Transaminierung in die „reversiblen Teilprozesse“ des Zwischenstoffwechsels an den Kreuzungsstellen der Umwandlungen an Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen erhält ihre Bedeutung nicht so sehr für den stufenweisen Substanzabbau, sondern vielmehr durch die hierüber verlaufenden zentralen Um- und Aufbaureaktionen im Rahmen der um den Stickstoff gruppierten Stoffwechselumsetzungen. Hierbei erscheinen die durch die Transaminierung vermittelten immer gegenwärtigen raschen Umwandlungsmöglichkeiten zwischen Glutaminsäure, Asparaginsäure, Alanin, Ketoglutarinsäure, Oxallessigsäure und Brenztraubensäure sowie die zwar an sich gleichartigen aber offensichtlich in anderer Weise gesteuerten Reaktionen mit anderen Systemen Ketosäure/Aminosäure und die vielfältigen damit jeweils verbundenen Kopplungen als ein besonders bedeutungsvolles Glied in der großen Anzahl funktionell miteinander verbundener Einzelvorgänge. Durch sie werden im Energiegefälle des Substanzumsatzes im Gesamtstoffwechsel zugleich bestimmte lebenswichtige Aufbauleistungen des Organismus ermöglicht. Eingeg. am 22. Oktober 1948. [A 170]

<sup>99)</sup> F. Steward u. H. Street, Plant Physiol. 21, 155 [1946].

<sup>100)</sup> F. Steward u. H. Street, Ann. Rev. Biochem. 16, 478, 483 [1947].

<sup>101)</sup> F. Steward u. C. Preston, Plant Physiol. 15, 23 [1940].

<sup>102)</sup> J. D. Frantz, R. B. Lofffield, W. W. Miller, Science 106, 544 [1947].

<sup>103)</sup> G. Ehrensvald, E. Sperberg, E. Saluste, L. Reiv u. R. Sjöfornholm, J. biol. Chemistry 169, 759–60 [1947].

<sup>104)</sup> C. Anfinsen, A. Beloff, A. Hastings u. A. Salomon, J. biol. Chemistry 168, 771 [1947].

<sup>105)</sup> K. Bloch u. D. Rittenberg, J. biol. Chemistry 169, 467 [1947]; A. Virtanen u. T. Laine, Nature [London] 167, 25 [1946]; A. Virtanen, ebenda 158, 515 [1946].

## Chemische und biologische Untersuchungen über Hexachlor-cyclohexane I

Von Prof. Dr. KURT SCHWABE, Dr. HERTA SCHMIDT und Dr. RUDOLF KÜHNEMANN

Aus dem Forschungsinstitut für chemische Technologie, Meinsberg/Sa.

Es wird untersucht, unter welche Chlorierungsbedingungen aus Benzol besonders stark insektizide Hexachlor-cyclohexan-Präparate erhalten werden können. Die verschiedenen Isomeren wurden rein hergestellt, ihre Löslichkeit in Benzol und Wasser untersucht und geprüft, welche Präparate die größte insektizide Wirkung zeigen.

Obwohl das Hexachlorcyclohexan schon durch Faraday<sup>1)</sup> erstmalig hergestellt wurde, sind seine Bildungsbedingungen und seine Eigenschaften verhältnismäßig wenig untersucht worden<sup>2)</sup>. Erst in neuester Zeit ist wegen seiner insektiziden Wirkung das Interesse belebt worden<sup>3)</sup>. Wie durch Slade<sup>4)</sup> gezeigt wurde, ist von den Isomeren  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ , die erstmalig von van der Linden<sup>5)</sup> isoliert und durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert wurden, das  $\gamma$ -Isomere besonders wirksam. Es mußte daher die Frage interessieren, in welchem Umfang dieses Isomere bei der Chlorierung gebildet wird und ob es Chlorierungsbedingungen gibt, unter denen es besonders reichlich entsteht, da nach Werner noch mehr Isomere möglich sind und inzwischen bereits ein weiteres<sup>6)</sup> isoliert wurde, ob sich Chlorierungsbedingungen finden lassen, unter denen besonders insektizide Isomere entstehen. In der uns

z. Zt. zugänglichen Literatur haben wir hierüber keine näheren Angaben gefunden. Überhaupt scheinen die Mitteilungen über die Abhängigkeit der Art der Chlorierungsprodukte des Benzols von den Chlorierungs-Bedingungen recht spärlich zu sein. Wir haben daher vor einiger Zeit damit begonnen, diese Fragen zu studieren. Wenn auch die Arbeiten noch keineswegs abgeschlossen sind, so soll doch über einige Ergebnisse schon jetzt berichtet werden.

Zunächst wurde untersucht, ob bei bestimmten, möglichst einfachen Chlorierungs-Bedingungen im Laufe der Chlorierungsdauer eine Verschiebung im Isomeren-Verhältnis auftritt. Dabei bietet natürlich die gleichzeitige Bestimmung der Isomeren erhebliche Schwierigkeiten. Wenn es uns auch im Laufe der Untersuchungen gelungen ist, ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung des  $\gamma$ -Isomeren aufzufinden<sup>7)</sup>, so waren wir doch im wesentlichen darauf angewiesen, die Produkte direkt durch ihre biologische Wirksamkeit zu charakterisieren,

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. Chem. (2) 30, 274 [1824].

<sup>2)</sup> Matthews, J. chem. Soc. [London] 61, 11 [1892].

<sup>3)</sup> Riemschneider, Pharmazie, 2. Beih., 1. Erg.-Bd. [1947].

<sup>4)</sup> Chem. and Ind. 40, 314 [1945]; vgl. diese Ztschr. 59, 63 [1947].

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 231 [1912].

<sup>6)</sup> K. C. Kauer, R. B. Du Vall u. F. N. Alquist, Chem. Zbl. 1948, 1, 549; vgl. diese Ztschr. 59, 252 [1947].

<sup>7)</sup> Schwabe, Z. Naturforsch. 3b, 217 [1948], vgl. auch Analyt. Chem. 20, 737 [1948] sowie diese Ztschr. 60, 138 [1948].

zumal nicht feststand, ob außer den bekannten Isomeren nicht noch weitere mit hoher insektizider Wirkung gebildet werden. Daneben wurde versucht, aus den primären Chlorierungsprodukten durch fraktionierte Krystallisation, Extraktion und Destillation die Isomeren zu isolieren.

### Chlorierung

Wir gingen von einem fraktionierten Benzol vom Kp. 81–82° aus und leiteten Chlor bei ständigem, sehr lebhaftem Rühren des Benzols ein unter Einwirkung von Tageslicht wechselnder Intensität. Das Benzol war nicht von gelöster Luft befreit worden<sup>8)</sup>. Die Versuche wurden in den Monaten November bis April durchgeführt. Es wurde besonders darauf geachtet, daß das Chlor-Einleitungsrohr möglichst tief in das Benzol eintauchte und am Austritt der Chlorgase möglichst stark erweitert war. Verstopfung des Einleitungsrohres wurde auf diese Art und Weise bei einer laufend eingehaltenen Reaktionstemperatur zwischen 20 bis 30° niemals beobachtet. Der reichlich gebildete Chlorwasserstoff wurde nicht entfernt, soweit er nicht von selbst aus dem Benzol entwich.

Es wurden drei gleichartige Versuchsreihen durchgeführt, bei denen 1,5 l Benzol zunächst bis zur ersten kräftigen krystallinen Ausfällung mit einem gleichmäßigen Chlorstrom (ca. 15 l/h) chloriert wurden. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet. Das Filtrat wurde in der gleichen Weise weiter chloriert. Nach einer 2., 3. und 4. Ausscheidung wurde ebenso verfahren.

Benzol, Kp 81/82° + Chlorgas lebhaft. Rühren b. 20–30° eingeleitet			
Die erste reichliche Fällung trat nach etwa 32 h ein, weitere Fällungen folgten in ungefähr den gleichen Zeitabständen (s. Tabelle 1).			
1. Abscheidg. nach 32 h	Feinkryst. Substanz Fp 148–152° Insektiz. Wirkg.: 3	In Methanol umkryst., Fp 148–152° Insektiz. Wirkg.: 2	
2. Abscheidg. nach 64 h	Feinkryst. Substanz Fp 136–138° Insektiz. Wirkg.: 1–2	1. Methanol-Umkrist. Fp 138–142°	Chloroform — Fp 138° δ-Isomeres Insektiz. Wirkg.: 3
	Grobkryst. Substanz Fp 142–148° Insektiz. Wirkg.: 3	2. Methanol-Umkrist. Fp 126–128°	3. Methanol-Umkrist. ölige Abscheidg. Insektiz. Wirkg.: 1
3. Abscheidg. nach 96 h	Feinkryst. Substanz Fp 140–142° Insektiz. Wirkg.: 2	Methanol-Umkrist. Fp 128–132° Insektiz. Wirkg.: 1	
	Grobkryst. Substanz Fp 148–156° Insektiz. Wirkg.: 2	1. Benzol-Umkrist. Fp 142–148° Insektiz. Wirkg.: 3	2. Benzol-Umkrist. Fp 309° β-Isomeres Insektiz. Wirkg.: 2
4. Abscheidg. nach 144 h		Methanol-Umkrist. Fp 95–112° Insektiz. Wirkg.: 1	
	Sehr feinkryst., schmierig, schwer trocknend, Fp 108–112°	Äthanol-Umkrist. Fp 98–112° Insektiz. Wirkg.: 1	Methanol-Extraktion Fp 112° Gammexanol-γ- Isomeres Insektiz. Wirkg.: 1
	aufschm. b. 138–142° Trübung bleibt, Insektiz. Wirkg.: 1	Isobutylalkohol, umkryst. Fp 108–112°	Methanol-Rückstand, Toluol-Extr. Fp 156–158° α-Isomeres, Insektiz. Wirkg.: 2
		Amylalkohol, umkryst. Fp 110–112°	
Mutterlauge des Restbenzols	Vakuum destilliert, Krystalle im Kühler Insektiz. Wirkg.: 1–2	Methanol-Umkrist. Fp 112–118° Insektiz. Wirkg.: 1	Insektizide Wirkung: 1 = gut 2 = mittel 3 = schlecht

Tabelle 1

Die in den gleichen Zeiten gebildete Menge nahm von der ersten zur vierten Fällung ab. Besonders auffällig ist aber die Beobachtung, daß nach der Abtrennung der Fällungen nicht sofort wieder eine Ausscheidung fester Produkte stattfand, sondern erst etwa 10–12 h später, obwohl kein frisches Benzol zugesetzt worden war und daher die Lösung an Hexachlorcyclohexan gesättigt sein mußte. Übersättigung der Lösung ist nicht sehr wahrscheinlich, da immer an den Gefäßwandungen Krystallreste zurückgeblieben sind.

Nach der vierten Ausscheidung trat auch bei sehr langer Chlorierung keine Krystallbildung mehr auf. Nach Abtrennung des Benzols durch Destillation konnten noch weitere Mengen von Hexachlorcyclohexan erhalten werden. Im ganzen erhielten wir unter diesen Bedingungen aus 1 l Benzol etwa 620 g Hexachlorcyclohexan.

Aus der reichlichen Chlorwasserstoff-Bildung und den Chlorgehalten der verschiedenen Fällungen (Tabelle 2) geht hervor, daß neben der Addition zu Hexachlorcyclohexan unter den von uns gewählten Bedingungen eine beachtliche Kernchlorierung des Benzols zu Chlorbenzol und wahrscheinlich auch p-Dichlorbenzol stattfindet.

<sup>8)</sup> Luther, Z. physik. Chem. 56, 43–56 [1906].

### Eigenschaften der Chlorierungsprodukte

Als erste Krystallabscheidung fiel ein feinkrystallines Produkt aus (Fp 148–152°), das nur geringe toxische Wirkung bei unserer biologischen Prüfung zeigte. (Versuchsergebnisse s. Tabelle 1).

Die zweite Ausfällung ergab ein Produkt, das mengenmäßig kleiner war (Fp 136–138°). Daneben war auch ein krystallin gröberes Präparat (Fp 142–148°) entstanden. Die biologische Prüfung ließ eine günstigere Wirkung der feinkrystallinen Bestandteile erkennen. Aus dieser zweiten Ausscheidung wurde das  $\delta$ -Isomere (Fp 138°) isoliert, seine biologische Untersuchung ergab fast gar keine insektizide Wirkung.

Die dritte Abscheidung blieb feinkrystallin, es entstand nur eine kleine Menge gröberer krystalliner Anteile. (Fp und Wirkung vgl. Tabelle 1).

Die vierte Ausscheidung fiel besonders feinkrystallin, fast schmierig an, trocknete sehr langsam und war von penetrantem Geruch. Die wesentlichsten Krystallanteile hatten nach Reinigung und Umkrystallisation in Methanol oder Äthanol den Fp 108–112°, der dem des  $\gamma$ -Isomeren entspricht.

Neben dem krystallinen  $\gamma$ -Produkte erhielten wir gleichzeitig bei der Umkrystallisation in der eingeeingten Mutterlauge ein bräunliches, zähflüssiges Öl. Aus ihm ließen sich nach einigen Stunden  $\gamma$ -Krystalle isolieren, ein großer Teil jedoch behielt ölige Konsistenz und zeigte günstige biologische Wirkung.

Die Löslichkeiten der vier Fällungsprodukte in Benzol und die Chlorgehalte haben wir in Tabelle 2 (s. u.) zusammengefaßt.

### Isolierung der Isomeren

Wir haben zunächst versucht, die Isomeren durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu trennen. Mehrere Versuchsreihen führten zu dem Ergebnis, daß der Siedepunkt des Hexachlorcyclohexans bei 25 mm Vakuum zwischen 187 und 196° lag. Hierbei gingen zunächst die Isomeren  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  fast gleichzeitig über,  $\beta$  und  $\epsilon$  nur zu einem geringen Anteil, so daß bei einer rechtzeitigen Unterbrechung der Vakuum-Destillation  $\beta$  und  $\epsilon$  zum Teil unfraktioniert im Kolben zurückgehalten werden konnten, damit abzutrennen und zu isolieren waren. Die Isomeren  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  ließen sich sodann durch Ausschütteln mit Methanol von einander trennen.  $\alpha$  ist in Methanol schwer löslich,  $\gamma$  und  $\delta$  lösen sich leichter. Scharfe Abtrennung des  $\alpha$ -Isomeren ist jedoch erst nach mehrfachem Umkrystallisieren in Methanol bzw. Chloroform möglich; dadurch lassen sich auch gleichzeitig die Spuren des z. T. mit überdestillierten  $\beta$ - und  $\epsilon$ -Produktes abscheiden.

Aus der Methanol-Lösung scheidet sich als erstes Isomeres das  $\gamma$ -Produkt nach kurzem, vorsichtigem Einengen aus. Man filtriert sofort ab, um dann das  $\gamma$ -Isomere durch wiederholte Umkrystallisation in Methanol in schönen Rhomben rein zu erhalten (Fp 112,5°). Aus der Mutterlauge läßt sich, wie schon von *van der Linden*<sup>5)</sup> festgestellt war, nur sehr schwierig und sehr mühevoll durch Umkrystallisieren in Chloroform das  $\delta$ -Isomere erhalten.

Bezeichnung der Proben	g Einwaage der Lösung	g Auswaage getr. Rückstand	Löslichkeit in Benzol %	Mittelwerte %	Chlor-Gehalt %
1. Fällung	0,6359	0,0629	9,88	9,92	72,16
	1,1975	0,1194	9,97		
2. Fällung	0,7227	0,0702	9,72	9,74	73,29
	0,4398	0,0430	9,76		
3. Fällung	0,7822	0,1400	17,90	17,61	71,19
	0,7790	0,1350	17,33		
4. Fällung	1,2168	0,2757	22,65	22,61	66,17
	1,4876	0,3357	22,57		

Tabelle 2

Löslichkeiten der vier Fällungsprodukte in Benzol und deren Chlor-Gehalte

Von besonderer Bedeutung ist auch das in der Mutterlauge nach mehrfachem Einengen sich abscheidende, zähflüssige Öl. Aus diesem Öl ließen sich bis zu 70% Hexachlorcyclohexan kristallin abscheiden. Der zurückbleibende, ölige Bestandteil enthielt neben dem gelösten Hexachlorcyclohexan Chlorbenzol, das die weitere Abscheidung von kristallinem Gammexan ungünstig beeinflusste, da Chlorbenzol ein Lösungsmittel für alle Isomeren ist. Wie erwähnt, ist dieses Öl als Insektizid besonders wirksam.

Zur Isolierung der einzelnen Isomeren sind auch Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe brauchbar, jedoch wird die letzte Umkristallisierung bei den einzelnen Isomeren am schnellsten und zweckmäßigsten mit Methanol oder Äthanol durchgeführt. Mit Benzol gelingt es, das  $\beta$ -Isomere zu isolieren, da es in heißem Benzol erst zuletzt aus der Mutterlauge ausfällt und sich durch eine beginnende Trübung der Mutterlauge als feinste Krystallabscheidung bemerkbar macht.

Das  $\alpha$ -Isomere läßt sich besonders rein und feinkristallin aus dem in Methanol unlöslichen Rückstand, aus dem bereits vorwiegend das  $\gamma$ -Isomere und die öligen Bestandteile isoliert worden waren, durch Ausschütteln mit Toluol isolieren. Der Trennungsgang, den wir bei der Hauptmenge der beiden Ausscheidungen gewählt haben, ist aus Tabelle 1 zu ersehen. Wie daraus hervorgeht, nimmt der  $\gamma$ -Gehalt mit der Chlorierung zu.

### Löslichkeiten der Isomeren in Benzol und Wasser und Hydrolyse des Hexachlorcyclohexans

Im Hinblick auf die bei der Chlorierung des Benzols gemachten Beobachtungen war die Löslichkeit der Isomeren in Benzol bei 20° von besonderem Interesse, über die wir keine Angaben finden konnten. Sie wurde in folgender Weise bestimmt:

5 cm<sup>3</sup> Benzol wurden mit einem Überschuß von dem betreffenden Isomeren des Hexachlorcyclohexans mehrere Stunden bei 20° geschüttelt, vom Ungelösten abfiltriert und vom Filtrat eine genau gewogene Menge zur Trockne verdampft. Über Nacht wurde der Rückstand im Vakuum bei 50° vollends von Benzol-Resten befreit und gewogen. Aus seinem Gewicht wurde die Gewichtsmenge des betr. Isomeren errechnet, die in 100 g gesättigter Lösung enthalten sind. Es besteht die Möglichkeit, daß bei der Entfernung des Lösungsmittels kleine Verluste an Hexachlorcyclohexan eingetreten sind. Da aber die Übereinstimmung zwischen den Parallelmessungen sehr gut war (Fehler 0,3%), können die erhaltenen Werte dadurch nicht erheblich beeinflusst worden sein.

In Tabelle 3 sind auch die Löslichkeiten der Isomeren in Wasser enthalten, deren Ermittlung für die Herstellung von Emulsionen als Schädlingsbekämpfungsmittel von Wichtigkeit ist.

Die einzelnen Isomeren wurden im Meßkolben (250 cm<sup>3</sup>) eingewogen, mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und 2 h bei 20° geschüttelt. Anschließend wurde über ein getrocknetes Filter filtriert, der Rückstand im Filter und Kolben bei 40–50° getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen Einwaage und Rückstand ergab die Löslichkeit in 100 g Wasser. Die Löslichkeiten sind so gering (unter 0,01%), daß Substanzverluste an den Gefäßwänden schon stark ins Gewicht fallen und die Übereinstimmung der Werte sehr schlecht ist (Tabelle 3). Im Filtrat wurde der pH-Wert bestimmt, um festzustellen, ob die Isomeren merkliche Mengen Salzsäure abspalten.

Bezeichnung der Substanz	in Benzol bei 20°				in Wasser bei 20°				
	g Einwaage ges. Lösung	g Auswaage Trocken-substanz	% Löslichkeit g/100 g ges. Ls.	Mittelwert %	g Einwaage (Isomeres)	g Auswaage (ungelöst)	g Gewichtsverlust	% Löslichkeit g/100 g H <sub>2</sub> O	pH-Wert
$\alpha$ -Isomeres	47,06426	0,0633	9,85	9,68	0,2536	0,2450	0,0086	0,00344	6,5
	48,02071	0,0197	9,51		0,2519	0,2427	0,0092	0,00368	6,7
$\beta$ -Isomeres	28,21806	0,0479	2,20	2,15	0,2486	0,2407	0,0079	0,00320	6,0
	28,19816	0,0398	2,11		0,2485	0,2431	0,0054	0,00216	6,0
$\gamma$ -Isomeres	20,09367	0,2691	28,74	28,45	0,2524	0,2428	0,0096	0,00384	5,8
	52,11400	0,3211	28,16		0,2514	0,2407	0,0107	0,00427	6,0
$\delta$ -Isomeres	13,21809	0,2432	11,80		0,2536	0,2428	0,0108	0,00430	5,8

Tabelle 3  
Löslichkeiten der Isomeren

Da selbst bei mehrtägigem Schütteln des Hexachlorcyclohexans mit Wasser der pH-Wert der wäßrigen Lösung nicht unter pH = 5,8 absinkt, muß die Hydrolyse unter diesen Bedingungen unmerklich sein. In weiteren Versuchsreihen ist die Hydrolyse des Gemisches der Isomeren des Hexachlorcyclohexans auch bei höheren Temperaturen im Thermostaten näher geprüft worden. Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt die Hydrolyse mit steigenden Temperaturen rasch zu und erreicht schon bei 80° erhebliche Werte. Die Versuche führten wir in gleicher Weise mit Gesarol-Wirkstoff

durch (Tabelle 4). Über den alkalischen Abbau von Hexachlorcyclohexan haben inzwischen F. A. Gunther und R. C. Blinn<sup>9)</sup> berichtet.

Ausgangssubstanz: 3 g Hexachlorcyclohexan bzw. 3 g Gesarol-Wirkstoff in 300 cm <sup>3</sup> dest. Wasser bei 20, 40, 60, 80 und 100° behandelt					
Chlor-Gehalt des Hexachlorcyclohexans: 72,55%			Chlor-Gehalt des Gesarol-Wirkstoffes: 34,56%		
Prüf-Zeit h	Temp. °C	Chlor-Gehalt des Rückstandes	Chlor-Verlust %	Chlor-Gehalt des Rückstandes	Chlor-Verlust %
24	20	71,89	0,96	32,13	7,93
24	40	67,38	7,17	31,48	8,93
24	60	65,56	9,63	30,97	10,39
24	80	65,03	10,31	30,23	12,53
8	100	63,40	12,61	28,79	16,70

Tabelle 4

Aus der Gegenüberstellung des Hexachlorcyclohexans mit dem Gesarol geht hervor, daß die hydrolytische Spaltung des Hexachlorcyclohexans keinesfalls größer ist als die des Gesarol-Wirkstoffes. Es fällt vor allen Dingen auf, daß der Gesarol-Wirkstoff bei niedrigen Temperaturen schon einer merklichen Hydrolyse zu unterliegen scheint, während dies bei Hexachlorcyclohexan nicht der Fall ist.

Es gelang uns auch, Emulsionen mit dem Hexachlorcyclohexan und den zähflüssigen, hoch gammexan-haltigen Ölen herzustellen, die tragfähig blieben und in biologischer Hinsicht gute Wirkung zeigten.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß mit zunehmender Chlorierungsdauer der Gehalt an insektizid wirksamen Produkten, insbesondere an  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan zunimmt. Gleichzeitig nimmt aber auch der Gehalt an Chlorbenzol bzw. anderen niederen Chlorierungsprodukten in den Fällungen zu. Besonders auffällig ist die Beobachtung, daß nach Abtrennung der Fällungsprodukte bei weiterer Chlorierung nicht sofort wieder feste Produkte gebildet werden, sondern erst im Verlaufe vieler Stunden. Eine eindeutige Erklärung ist auf Grund der bisherigen Untersuchungsergebnisse noch nicht möglich. Vielleicht ist eine wesentliche Ursache die hohe Löslichkeit des  $\gamma$ -Isomeren in Benzol und das außerordentliche Lösungsvermögen des Chlorbenzols für die Hexachlorcyclohexane. Falls Chlorbenzol und  $\gamma$ -Isomeres mit zunehmender Chlorierungs-Dauer in verstärktem Maße gebildet werden, könnte dadurch eine wesentliche Verzögerung neuer Fällungen erklärt werden. Gestützt wird diese Annahme durch den sinkenden Chlor-Gehalt der Fällungsprodukte und ihre steigende Löslichkeit. Weitere Untersuchungen über den Umfang der Bildung der einzelnen Isomeren müssen unter gegebenen Bedingungen und seine Veränderlichkeit durchgeführt werden. Entsprechende Versuche sind im Gange, wobei die Bestimmung der Isomeren polarographisch erfolgen soll<sup>7)</sup>.

### Biologische Versuche

Um einen raschen Überblick über die insektizide Wirkung der geschilderten Präparate zu erhalten, prüften wir sie vorerst eingehend an dem besonders geeigneten Kornkäfer.

Später wurde dann auch die Wirkungsbreite an einer ganzen Anzahl von Schädlingen in den verschiedensten Entwicklungsstadien untersucht.

Der Kornkäfer reagiert überraschend fein und eindeutig auf Besonderheiten der von uns hergestellten Präparate, so daß wir mit ganz einfacher Methode arbeiten konnten: die Tiere (nur lebenskräftige, sich rasch vom Lichte weg bewegende, dürfen genommen werden) müssen etwa 3 min lang über eine dünne Schicht des pulverförmigen oder flüssigen Mittels laufen, werden dann in Petrischalen auf Filtrierpapier gesetzt, mit Körnerfutter versehen und verdunkelt. Bei der Neigung des Kornkäfers, sich bei Beunruhigung totzustellen, läßt sich ein Einstäuben oder Einsmieren des gesamten Tieres oft nicht vermeiden und eine genaue Dosierung ist unmöglich.

<sup>9)</sup> Chem. Zbl. 1948, I, 1401.

Auch bleibt unentschieden, ob neben der Kontaktgiftwirkung Atem- und Fraßgiftwirkung mitspielen. Trotzdem ist die Prüfmethode verhältnismäßig scharf durch die kurze Verweildauer und die nachher gebotenen guten Erholungsmöglichkeiten. Die Dosierungsfrage ist bei unseren Versuchen, die sich in der Regel nicht mit fertigen Stäube- und Spritzmitteln befassen, sondern mit insektiziden Wirkstoffen, besonders problematisch, allein durch die Unterschiedlichkeit der physikalischen Beschaffenheit der Substanzen. Es standen uns zur Verfügung: Pulver, schmierig-feuchte und ölige Proben, sowie Emulsionen. Mit den dafür geeigneten pulverigen Substanzen wurden auch Bestäubungen im *Fransen-Riemschneiderschen* Bestäubungsturm<sup>10,2)</sup> durchgeführt (250 mg auf 10–20 Tiere), bei denen die Käfer 5 min im Turn gelassen wurden. Die Ergebnisse waren nicht wesentlich sicherer oder genauer, liegen aber in erster Linie den Tabellen zu Grunde; es sind meist Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen.

Die zu prüfenden Stoffe wurden unter Decknummern übernommen, so daß nicht bekannt war, in welche Gruppe sie einzureihen waren. Wir verfolgten den Verlauf der Schädigung möglichst bis zur Abtötung von 100%. Nicht selten findet man auffallend resistente Individuen, die alle übrigen tagelang überleben (vgl. Tab. 6, 4/6 Tag). Auf diese ist kein allzugroßes Gewicht zu legen.

Wie sich aus den Tabellen ergibt, ist die Toxizität der Proben je nach Konstitution und Darstellungsart recht unterschiedlich. Wir haben Produkte, die in wenigen Stunden tödlich wirken; andere, die nach 3–4 Tagen das gleiche Ergebnis liefern, bei der bekannten Widerstandsfähigkeit des Kornkäfers

noch durchaus zufriedenstellend. Bei anderen mußte der Versuch nach etwa 2 Wochen abgebrochen werden, weil die Kontrolltiere durch das Käfigen gelitten hatten. Auch die bekannte höhere Initialtoxizität des Gammexans im Vergleich zum DDT ist aus den Tabellen ersichtlich. Überhaupt sind unsere Präparate zum großen Teil dem Gesarol-Wirkstoff überlegen, wenigstens in den von uns angestellten Laborversuchen. Ob die vorzügliche, langanhaltende Giftwirkung des DDT auch durch Gammexan-Mittel erreicht wird, können nur Feldversuche unter verschiedenen Klimabedingungen klären. Weiterhin zeigt sich, daß die  $\gamma$ -Form, insbesondere auch das  $\gamma$ -Öl, die bei weitem wirksamsten Stoffe sind, die anderen Isomeren dagegen schlecht abschneiden (Tab. 5). Bei Isomeren-Gemischen können, wie bereits geschildert, die einzelnen Fertigungen verschieden ausfallen. Für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und die Garantie ihrer Wirksamkeit ist dies von größter Bedeutung. Außerdem fällt auf, daß spätere Abscheidungen im allgemeinen besser wirken als die ersten (Tab. 5). Erwähnt sei, daß die Tabellen nur Ausschnitte geben können, daß von den 55 im Versuch befindlichen Proben als gut wirksam zu bezeichnen sind: 17; mittelmäßig, aber noch befriedigend wirksam: 29; ausgesprochen wenig wirksam: 9. Auch in Emulsionsform spricht der Wirkstoff bei ausreichender Konzentration gut an (Tab. 6, Nr. 26).

<sup>10)</sup> *Fransen*, Anz. Schädlingkunde, 14, 5 [1938].

nach Stunden:							nach Tagen:												Bemerkungen:	
Probe	1/2	2	3	8	12	16	1	1 1/2	3 1/2	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
$\gamma$ -Öl	±	±	++	++	+++														manchmal schon n. 2–4 h +++	
$\gamma$	–	(±)	x	±	x	++(+)	++(+)	+++												
$\alpha$	x	–	–	–?	–?	–?	(–)	±	++(+)	++(+)	+++									
$\beta$	x	–	–	–?	(±)	(±)	±	(+)	++(+)	++(+)	+++									
$\delta$	–	–	x	–	–	–?	–	x	–	–	–	x	x	–	x	–	x	–	nur ein Versuch	
$\alpha+\beta+\delta$	x	x	–	–	–	x	+	±	++(+)	++(+)	+++									
u	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	(±)	(±)?	(±)	(±)	(±)	+	x	++		
Nr.	1	2	3–5	10	12	16	1	1 1/2	2	2 1/2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Bemerkungen
6	–		–	x		–	–?	(±)	+	+	+	+	+	++	++	x	++(+)	x	+++	6 und 8 frühe Abscheidung
8	–		(±)	(±)		+	++(+)	++(+)	++(+)	+++										17a und 17b späte Abscheidung, 17a frisch hergest. 17b ausgetrocknet
17a	–?		+	+		++	+++													frühe Abscheidung
17b	–		–	(±)		±	+	+	+	++(+)	+++									späte Abscheidung
28	–		–?	x		(+)	+	++	+++											*) 1 Tier tot, sonst keine Schäden
32	(+)		++(+)	x		+++														
u	–		–	–		x	–	–	–	–	–	–	+	+	+	x	+	x	++	

u = unbehandelte Kontrolle 6, 8, 17a, 17b = Fertigung A 28, 32 = Fertigung B

Tabelle 5 Toxische Wirkungen von 666-Wirkstoffen auf *Calandra granaria* (Laborversuche, Temperatur 20–24°)

nach Stunden:							nach Tagen:								Bemerkungen:	
Probe Nr.	1	2	3–4	6	10	18	1	1 1/2	2	3	4	5	6	7		
138	(±)	±	(+)	(+)	(+)	(+)	+	++(+)	++	++	+++					
137	(±)	±	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	++	++	++(+)	++(+)	+++			
139	(±)	±	±	±	±	±	(+)	+	++(+)	++	++(+)	++(+)	++(+)	+++		
V	(±)	–	(±)	(±)	(±)	±	(+)	(+)	++(+)	++	++(+)	++(+)	++(+)			
26	–	x	±	±	x	++(+)	++(+)	x	+++							
26a	–	x	±	±	x	(+)	(+)	(+)	++(+)	+++						
26e	–	x	–?	–	(+)	(±)	±	x	(+)	++(+)	++	++	+++			
u	–	x	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+		

u = unbehandelte Kontrolle  
V = Vergleichsmittel: Gesarol  
Nr. 139 = Stäubemittel mit 3% Wirkstoff  
Nr. 137 = Stäubemittel mit 5% Wirkstoff  
Nr. 138 = Stäubemittel mit 10% Wirkstoff  
26 = Emulsion mit 5% Wirkstoff  
26a = Emulsion, verdünnt 1:4  
26e = Emulsion, verdünnt 1:10  
x = keine Kontrolle  
– = keine Schädigung  
(±) = geringe Schädigung: beginnende Lähmung bei vereinzelter Tieren oder starke Unruhe bei zahlreichen Tieren

± = etwa 50% der Tiere liegen auf dem Rücken, zappeln lebhaft, etwa 50% machen taumelige Laufversuche oder stehen verkrampft da; oder fast alle verkrampft, einige laufen normal  
(+) = fast alle Tiere liegen auf dem Rücken, Bewegungen der Beine mittel bis schwach; oder einzelne Tiere tot, die übrigen liegen, Bewegungen stark  
+ = etwa 20% der Tiere sind tot, die übrigen liegen, Bewegungen meist stark oder zahlreiche Laufversuche; oder alle liegen, Bewegungen schwach  
++ = bis 50% tot, die übrigen liegen, Bewegungen meist stark oder vereinzelter Laufversuche  
+++ = etwa 50–80% tot, die übrigen liegen, Bewegungen meist schwach  
++(+)= nur noch vereinzelt ganz schwache Bewegungen, manchmal nur auf Berührung  
+++ = 100% tot

Tabelle 6

Toxische Wirkungen von 666-haltigen Stäube- und Spritzmitteln auf *Calandra granaria* (Laborversuche, Temperatur 20–24° C)

Über die Wirkungsweise des 666-Giftes (Gammexan) stellen wir Dauerbeobachtungen an Einzeltieren an. Die toxischen Erscheinungen ähneln in mancher Beziehung der DDT-Wirkung, zeigen aber auch Abweichungen. Eine etwa 60–90 min währende, bereits etwa 20 min nach Behandlung einsetzende Phase der Erregung wird durch klonische Zustände abgelöst, die entweder unmittelbar – wenn auch oft erst nach Tagen – zum Tode führen, oder der Krampf löst sich wieder, die Tiere fallen auf den Rücken und zappeln oft tagelang erst lebhaft, dann immer träger mit den Beinen, bis der Tod eintritt. Die Starrezustände können, insbesondere bei stark toxischen Substanzen, auch rascher, etwa nach 30 min, auftreten, sonst auch fehlen. Die Schädigung ist dann am seltsamen, tastenden Heben, insbesondere der Vorderbeine und am taumeligen Lauf (allgemeine Hemmung der Motilität) zu erkennen. Nach Stunden oder Tagen findet man den Käfer dann auch auf dem Rücken, wo er unter dauernden Zuckungen der Extremitäten bis zum Exitus verbleibt. In einigen Fällen können sich auch Krampfstöße und Erholungserscheinungen mehrfach abwechseln, doch ist der letale Ausgang fast ausnahmslos sicher. Alle diese Dinge sind bei der Beurteilung der Toxizität zu berücksichtigen.

Auch bei anderen Schädlingen erzielten wir gute und meist raschere Ergebnisse als mit Gesarol oder verwandten Mitteln z. B. bei Erdflöhen, Rapsglanzkäfer, Apfelblütenstecher. Daß auch Maikäfer im Laborversuch bereits nach 4 h tot waren, nach 0,5 h aber schon auf dem Rücken lagen mit heftig zitternden Zuckungen der Beine, also praktisch vom weiteren Fraß ausgeschaltet sind, eröffnet den Hexachlorcyclohexanen bei ihrer Ungiftigkeit für Warmblütler ein weiteres und bedeutsames Wirkungsfeld. (Vgl. Thiem<sup>11</sup>). Mit Fichtenborkenkäfern führten wir größere Versuchsreihen durch, um zu klären, ob sich die für diese Käfer unbedingt erforderliche feuchte Haltung, im Gegensatz zur aus-

gesprochenen trockenen der Kornkäfer, auswirken würde. Deutliches Nachlassen der insektiziden Wirkung austrocknender Substanzproben hatten wir bereits festgestellt (vgl. Tabelle 5 Nr. 17). Im großen ganzen herrschte Übereinstimmung mit den Kornkäferversuchen. Einige Proben wirkten allerdings gegen Borkenkäfer besser (vielleicht im feuchten Medium?), obwohl im allgemeinen die Borkenkäfer resistenter waren. Durch eingelegte Rindenstücke wurde ihnen die Möglichkeit erneuten Einbohrens und Abstreifens des Giftes geboten. Auch gegen Blattläuse, den Birnblattsauger (*Psylla piri*) und Raupen (Frostspanner, Schwammspinner) war die Wirkung gut. Einzelergebnisse müssen einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Wir fanden aber auch recht widerstandsfähige Schädlinge: die buckelförmige Pflaumen-Schildlaus (hier versagte auch Gesarol völlig!), ein nicht näher bestimmter Getreideplattkäfer, die „Mehlwürmer“ und die Larven der Mehl- und Getreidemotte. Trotz der erstaunlichen Wirkungsbreite der Gammexane, die leider auch eine Gefahr für Bienen<sup>12</sup>) und andere nützliche Tiere bedeutet, gibt es eben kein „Allheilmittel“.

Besondere Aufmerksamkeit widmeten wir auch der phytotoxischen Wirkung unserer Präparate. Verbrennungen können auftreten insbesondere an weichen Gewächshauspflanzen bei Besonnung oder besonders empfindlichen im Freiland, wie Tomaten, Kartoffeln. Wenn sich dieser Übelstand beim Ausarbeiten von Pflanzenschutzmitteln auch zweifellos beheben läßt, ist die Möglichkeit der Gefährdung der Pflanzen doch stets zu berücksichtigen. Geschmacksbeeinträchtigungen bei Früchten, mit denen bei dem aufdringlichen Eigengeruch der Präparate gerechnet werden muß und auch schon beobachtet wurden, werden wohl durch Desodorisierung des Wirkstoffes, für die bereits mehrere englische Patente vorliegen<sup>13</sup>), zu vermeiden sein.

Eingeg. am 24. August 1948.

[A 161]

<sup>12</sup>) Riemschneider, Pharmazie 3, 285 [1948].

<sup>13</sup>) Chem. Zbl. 1948, I, 119, 940.

## Versammlungsberichte

### Die Chemie der Transurane

Bericht aus Referaten über Vorträge in der American Chemical Society, April 1948

Von Seaborg stammt die Auffassung, daß die 4 bekannten Transurane <sup>93</sup>Np, <sup>94</sup>Pu, <sup>95</sup>Am und <sup>96</sup>Cm Glieder einer (beim 3-wertigen <sup>93</sup>Ac beginnenden) Reihe von Elementen sind, bei denen (von <sup>93</sup>Th ab) die innere 5f-Elektronenschale aufgefüllt wird, so daß das <sup>96</sup>Cm schließlich 7 5f-Elektronen enthält. Diese Auffassung wird durch einige neue Untersuchungen bestätigt, die jetzt mit wägbaren Mengen von allen 4 Transuranen vorgenommen werden konnten. Da Np und Pu durch Neutronenbeschluß hergestellt werden können, war ihre Gewinnung in g- und kg-Mengen durch die im „Uran-Pile“ gegebene riesige Neutronenquelle möglich. Am und Cm dagegen entstehen nur über eine  $\alpha$ -Strahlenreaktion, wobei es unter Verwendung der wirksamsten Cyclotrone gelungen ist, Mikrogramm-Mengen von Am und neuerdings auch von Cm zu gewinnen.

Neptunium, <sup>93</sup>Np.

Die in 1 m Lösungen von HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beständigen Wertigkeitsstufen wurden mit 1 mg <sup>237</sup>Np festgestellt. Sie zeigen ein merklich verschiedenes und charakteristisches Absorptionsspektrum. Mit Reduktions- bzw. Oxydationsmitteln in verschiedenen sauren Lösungen sind Np<sup>4+</sup>, Np<sup>5+</sup> und Np<sup>6+</sup> beständig, letzteres die höchste mit stark oxydierenden Mitteln erhaltene Oxydationsstufe, die durch Fällung des Salzes Natriumneptunylacetat NaNpO<sub>2</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> festgestellt wurde. Np<sup>5+</sup> ist übrigens im Gegensatz zu den viel weniger beständigen U<sup>5+</sup> und Pu<sup>5+</sup> in Lösung recht beständig. Np<sup>3+</sup> konnte durch elektrolytische Reduktion von Np<sup>4+</sup> in 1 m HCl-Lösung in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre gewonnen werden. Die Messung der Oxydationspotentiale in 1,0 m HCl bei 25° C ergab: Np(III)  $\rightarrow$  Np(IV) E<sub>h</sub> = -0,14 V; Np(IV)  $\rightarrow$  Np(V) E<sub>h</sub> = -0,74 V; Np(V)  $\rightarrow$  Np(VI) E<sub>h</sub> = -1,14 V.

Verbindungen: NpO<sub>2</sub> gibt mit NO<sub>2</sub> das höhere Oxyd Np<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, welches sowohl kristallographisch als auch analytisch mittels thermischer Zersetzung von 2,5 mg Oxyd in einer Gasmikroapparatur identifiziert wurde. Die thermischen Beständigkeiten von UO<sub>3</sub> und Np<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind roh vergleichbar.

Plutonium, <sup>94</sup>Pu.

Bestimmungen der Oxydationspotentiale ergaben: 1) daß das Pu(IV)-Ion in mehr als 0,3 m saurer Lösung (bei Abwesenheit komplexbildender Anionen) größtenteils als hydratisiertes Pu<sup>4+</sup>-Ion vorliegt, und 2), in Verbindung mit spektrophotometrischen Beobachtungen, daß in m-Perchlorsäurelösung Pu<sup>3+</sup>-, Pu<sup>4+</sup>- und PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ionen hydratisiert vorliegen. Pu(V) ist in sauren Lösungen unbeständig. Von den beiden erwarteten Zersetzungswegen

- (1) Pu(V) + Pu(V)  $\rightarrow$  Pu(VI) + Pu(IV) geschwindigkeitsbestimmend  
Pu(V) + Pu(IV)  $\rightleftharpoons$  Pu(III) + Pu(VI) schnelles Gleichgewicht,
- (2) Pu(V) + Pu(III)  $\rightarrow$  Pu(IV) + Pu(IV) geschwindigkeitsbestimmend  
Pu(V) + Pu(IV)  $\rightleftharpoons$  Pu(III) + Pu(VI) schnelles Gleichgewicht

ergab das Studium der Zersetzungsgeschwindigkeit in 0,5 m HCl, daß die Zersetzung mehr nach dem zweiten Weg erfolgt.

Verbindungen. PuH<sub>3</sub> ist bei Zimmertemperatur beständig bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 350 mm Hg. Unter Verwendung von 10–100 mg Pu wurden Pu-Metall, -Trichlorid, -Tribromid, -Trifluorid und -Oxychlorid hergestellt und untersucht. Folgende Reaktionen von Pu-Fluoriden wur-

den wahrscheinlich gemacht:  $4\text{PuF}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{600^\circ} 3\text{PuF}_4 + \text{PuO}_2$ ;  $2\text{PuF}_4 \xrightarrow{900^\circ} \text{PuF}_3 + \text{PuF}_5$  und  $\text{PuF}_5 \rightarrow \text{PuF}_3 + \text{F}_2$ ; PuF<sub>4</sub> bleibt bis 600° C im Vakuum

beständig mit trockenem O<sub>2</sub>, sowie mit Pt im Vakuum; Pu(IV) bildet in wäßriger Lösung mit Peroxyd 2 Komplexe, ein braunes mit der Ladung 5+, enthaltend 2 Pu-, 1 Peroxyd-Ion und wahrscheinlich eine Hydroxyd-Gruppe, und ein rotes mit der Ladung 4+, enthaltend 2 Pu- und 2 Peroxyd-Ionen.

Americium, <sup>95</sup>Am.

Die Untersuchung mit unwägbarem Am hat zu dem Schluß geführt, daß in wäßriger Lösung vorherrschend das Am<sup>3+</sup>-Ion vorliegt, und daß eine Oxydation und Reduktion von Am(III) nur mit den stärksten Oxydations- und Reduktionsmitteln eintritt. Durch Versuche mit Mikrogramm-Mengen von Am wurden diese Eigenschaften bestätigt und verschiedene andere festgestellt. Es wurden hergestellt: Am(OH)<sub>3</sub>  $\xrightarrow{900-1400^\circ}$

AmO<sub>2</sub>; AmO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{800^\circ} \text{AmO}$ ; AmO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{600-750^\circ} \text{AmF}_3$ ; AmO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{850^\circ} \text{AmCl}_3$ ; AmO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{500^\circ} \text{AmBr}_3$ ; AmO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{500^\circ} \text{AmJ}_3$ . Alle diese Verbindungen sind isomorph mit den entsprechenden Pu-Verbindungen gefunden worden.

Curium, <sup>96</sup>Cm.

Aus der Untersuchung mit unwägbarem Cm wurde gefolgert, daß es in wäßriger Lösung als Cm(III) existiert, und daß die stärksten Oxydations- und Reduktionsmittel auf Cm unwirksam sind. Versuche mit Mikrogramm-Mengen von <sup>242</sup>Cm bestätigten die Dreiwertigkeit des Cm und ergaben unter anderen chemischen Eigenschaften, daß sein Absorptionsspektrum, verglichen mit den anderen schweren Elementen, dem des Gadoliniums von den Seltenen Erden analog ist. Er. [VB 132]