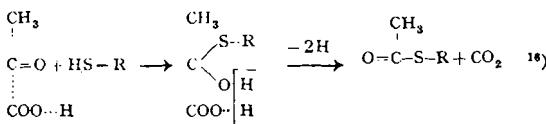


In der Acylmercaptan-Gruppierung der „aktivierten Essigsäure“ liegt ein neuer Typus einer in der Natur vorkommenden energiereichen Bindung vor, der den energiereichen Phosphaten, in Sonderheit den Acylphosphaten an die Seite gestellt werden kann. Hier wie dort handelt es sich um Säureanhydride und es ist gewiß kein Zufall, daß die Zelle als Partner der Carboxyl-Gruppe schwache Säuren wie Orthophosphorsäure oder ein Derivat des Schwefelwasserstoffs gewählt hat. Daß sie im Falle der „aktivierten Essigsäure“ sich der SH-Gruppe bedient, bietet für sie ökonomisch gesehen einen gewaltigen Vorteil, da die Acylmercaptane unter physiologischen Bedingungen bei Abwesenheit der spezifischen Fermente absolut beständig sind. Die Acylphosphate hingegen fallen bekanntlich rascher Hydrolyse anheim.

Die Parallele zum Acylphosphat läßt sich noch weiterführen. So wie Glycerinsäure-1,3-diphosphat durch enzymatische Dehydrierung eines Addukts von Phosphorsäure an die Carbonyl-Gruppe des Phosphoglycerinaldehyds entsteht¹⁶⁾, so kann auch die S-Acetyl-Gruppierung der „aktivierten Essigsäure“ direkt durch Dehydrierung aufgebaut werden. Hier ist die Vorstufe ein ganz analog gebautes Additionsprodukt vom SH-Coferment an die Carbonyl-Gruppe der Brenztraubensäure selbst, oder – was wahrrscheinlicher ist – an ein mit Acetaldehyd verwandtes Folgeprodukt, das unter der Wirkung von Cocarboxylase gebildet wird.

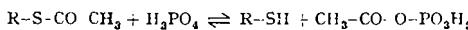


C. Martius¹⁾ hat nämlich aus seinen Versuchen am Herzmuskel den Schluß gezogen, daß bei der Dehydrierung von Pyruvat direkt „aktivierte Essigsäure“ gebildet wird, eine Annahme, die kürzlich von S. Ochoa und Mitarbeitern⁸⁾ in Experimenten an Fermentlösungen aus Bakterien sichergestellt wurde. Durch die Identifizierung des Coferments A als Mercaptan findet diese Beobachtung eine chemisch plausible Deutung.

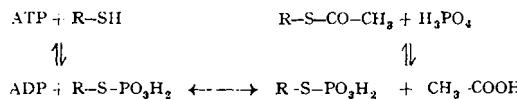
¹⁵⁾ O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Z. 303, 40 [1939].

¹⁶⁾ Es sei erwähnt, daß auch die Spaltung der β -Ketosäuren wahrscheinlich nicht „phosphoroklastisch“, sondern „thioklastisch“ erfolgt, also auch hier zunächst SH an die Carbonyl-Gruppe tritt.

In welcher Weise die Energie der Acylmercaptan-Bindung im Leben in Phosphat-Bindungsenergie umgewandelt werden kann, ist für die Bakterienzelle geklärt. Hier kann unter Aufnahme von anorganischem Phosphat direkt Acetylphosphat entstehen^{7, 8)}.



In tierischen Geweben und in der Hefe fehlt jedoch das betreffende Ferment, der Grund, weshalb dort auch nicht umgekehrt Acetylphosphat und Coferment A unter Bildung von „aktivierter Essigsäure“ miteinander reagieren können. In diesen Zellen entsteht „aktiviertes Essigsäure“ aus Essigsäure, wie F. Lipmann⁵⁾ fand, wenn die Mischung aus Acetat und Coferment A in Gegenwart des spezifischen Ferments mit Adenosintriphosphat (ATP) ergänzt wird. Unter der Annahme, daß auch hier eine Phosphat-Übertragung die Reaktion einleitet, könnte man dann vermuten, daß Coferment A zunächst am Schwefel phosphoryliert wird und dann anschließend unter Abspaltung von anorganischem Phosphat Essigsäure bindet¹⁷⁾:



Dieses Schema würde, in umgekehrter Reihenfolge betrachtet, den Aufbau der Pyrophosphat-Bindung von ATP auf Kosten der im Acylmercaptan ruhenden Energie erklären und soll als Arbeitshypothese für weitere Versuche dienen.

Eingeg. am 13. Dezember 1950.

[A 319]

Nachtrag bei der Korrektur: Auf Grund der neuesten Arbeit von E. E. Snell und Mitarb. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 5349 [1950]) ist zu erwarten, daß Coferment A nicht Cystein, sondern sein Decarboxylierungsprodukt β -Mercapto-äthylamin enthält.

¹⁷⁾ Aus verschiedenen Gründen halten wir es für wahrscheinlich, daß an Stelle von Essigsäure auch höhere Fettsäuren gebunden werden können und daß diese Reaktion den Abbau der Fettsäuren durch β -Oxydation einleitet.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Hannover

am 14. Dezember 1950

W. MOSCHEL, Leverkusen: Zur Technologie des Magnesiums.

Vortr. gibt einen Überblick über die Technologie der Magnesium-Herstellung, an deren Entwicklung bis zum letzten Kriege Deutschland führend beteiligt war. Ziel der deutschen Industrie war es, technisch hochentwickelte Magnesium-Legierungen als spezifisch leichtesten metallischen Werkstoff in die Technik der Leichtmetalllegierungen einzuführen. Die Verwendung des Magnesiums für rein militärische Zwecke hat zu Herstellungsverbot und Demontage in Deutschland geführt. An der amerikanischen und deutschen Industrie werden die Entwicklung und der heutige Stand der technisch wichtigsten Verfahren der elektrolytischen und thermischen Gewinnung, ihre Rohstoffgrundlagen und apparative Durchbildung erläutert. Für die elektrolytische Gewinnung dient nach wie vor Magnesiumchlorid im Gemisch mit anderen Chloriden der Alkali- und Erdalkali-Gruppe im schmelzflüssigen Zustand als Ausgangsmaterial. Während die amerikanische Industrie von Chlormagnesiumhydrat ausgeht, das durch Vortrocknung oder durch eine vorgeschaltete Vorelektrolyse entwässert wird, hat die deutsche Industrie ein eigenes Verfahren zur Herstellung von völlig wasser- und oxyd-freiem Magnesiumchlorid aus oxydischen Magnesium-Verbindungen mit Chlor bei Gegenwart von Kohle ausgearbeitet, das auch im Ausland (England, Frankreich, später auch USA) angewandt worden ist. Für die Elektrolyse sind in USA großtechnische Einheiten für Belastungen bis über 50000 Amp. gebaut worden. Die I. G. hat eine Zelle entwickelt, die mit über 30000 Amp. betrieben worden ist und auf dem Prinzip einer vollständigen Trennung der elektrolytischen Produkte unter Wiedergewinnung hochkonzentrierten Chlors für die Herstellung des Chlormagnesiums beruht.

Die sprunghafte Entwicklung der Magnesium-Industrie in USA hat zum Ausbau zahlreicher Anlagen geführt. Technologisch ist besonders interessant die in Freeport durchgeföhrte Gewinnung des Magnesiums aus Seewasser sowie die Kombination der Chlormagnesium-Gewinnung mit dem Ammoniak-Soda-Prozeß. Die größte elektrolytische Einzelanlage der Basic Magnesium, die von M. E. L. gebaut worden ist, arbeitete nach dem I.G.-Verfahren. Eine Reihe von amerikanischen Anlagen hat das thermische Reduktionsverfahren angewandt. Von diesen Verfahren werden das carbothermische (Radenthalen) und die silicothermische Reduktion des Dolomites näher erläutert. Während die silicothermischen Verfahren des Auslandes (Frankreich, Italien, USA) bei kleinen Einheiten in Retortenverfahren stehengeblieben sind, bahnte sich in den Versuchen der I.G. die Entwicklung größerer Einheiten für die Durchführung dieser Reaktion an.

M. [VB 241]

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 6. Juli 1950

H. ALBERS, Mainz: Organische Komplexverbindungen des Urans.

Versuche aus den Jahren 1941–45 zur Darstellung organischer Verbindungen des Urans, die den Bedingungen der Flüchtigkeit bzw. der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln genügen, ergaben:

1) Carbonyl-Verbindungen ließen sich nach Grignard nicht herstellen.

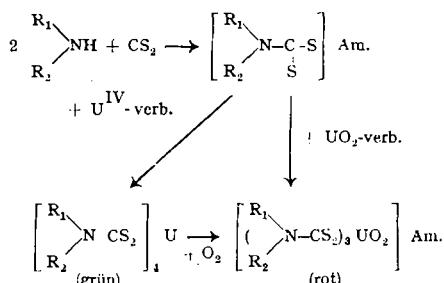
2) Vom Uran(IV)-hydroxyd läßt sich durch Umsatz von UCl_4 mit Natriumalkoholat unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ein ortho-Ester $U(O_2C_2H_5)_4$ gewinnen (leicht zersetzl. hellgrüne Kristalle, die bei Luftzutritt sofort unter Acetaldehyd-Bildung zu schwarzen Oxygenen oxydieren). Entspr. Umsetzung mit UF_6 gibt $Na_2U_2O_7$. Luftbeständig, doch sehr leicht verseifbar ist der durch Umsetzung von UO_2Cl_2 mit Natriumisopropylat in benzol-amylalkoholischer Lösung gewinnbare Ester $UO_2(O_2C_2H_5)_2$ (nichtflüchtig, nichtkristallinisch, rot, gut löslich in Benzol und aliph. Kohlenwasserstoffen).

3) Nach Meerwein dargestellte Alkoxy-Verbindungen des U^{IV} können im Vacuum unzersetzt destilliert werden. Reinstes UCl_4 und Natrium-aluminium-isopropylat $Na[Al(O_2C_2H_5)_4]$ in Benzol bzw. besser in Chlorbenzol oder Chlornaphthalin geben unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ein destillierbares, grünes Öl $U[Al(O_2C_2H_5)_4]$, dessen relativ hohe Flüchtigkeit (K_p : 270°; K_p : 1–2 mm): 148° offenbar in der weitgehenden Abschirmung des Zentralatoms durch die verzweigten Isopropyl-Reste enthaltenden Liganden bedingt ist. Es kristallisiert langsam in hellgrünen, derben Nadelbüscheln, die sich später auch in reiner N_2 -Atmosphäre unter Braunkärfung zersetzen. Man sollte annehmen, $U[Al(O_2C_2H_5)_4]$ sei tetraederförmig oder eben gebaut, doch wurde als Zwischenverbindung $UCl_2[Al(O_2C_2H_5)_4]_2$ (Kp.: 160–167°) als nichtkristallisierendes, grasgrünes Öl isoliert. Deren Konstitution wird am wahrscheinlichsten mit Hilfe der Koordinationszahl 6 wiedergegeben, während für das Endprodukt der Umsetzung die Koordinationszahl 8 und symmetrischer, würfelförmiger Aufbau zu diskutieren ist.

4) Für Durchdringungskomplexe des U^{IV} bzw. des U^{VI} mit β -Diketonen analog Uran-acetylacetonat wurden die Herstellungsmethoden verbessert.

	Fp.	Sublimat. temp.
$U[Acetylacetone]_4$	grüne Rhomboeder (sublim.)	176° 190° bei 10^{-4} mm
$U[Dibenzoylmethan]_4$	schwarzviolette Stäbchen	192–3° >200° bei 10^{-4} mm
$UO_2[Dibenzoylmethan]_2$	gelbe Kristalle	— —
$UO_2[Dibenz. methan]_2$	orangeff. Krist.	223–5° —

5) Zur Ausschüttelung von U-Verbindungen aus Lösungen mit organischen Lösungsmitteln scheinen komplexe Uranyl-dialkyl-dithiocarbamate besonders geeignet.



Sie bilden in der Uranylreihe wohlkristallisierte und durch passende Wahl der Substituenten R_1 und R_2 in ihren Löslichkeitseigenschaften leicht veränderliche Verbindungen:

Sekundäres Amin	Fp. des Uranyl-dialkyl-dithiocarbamats
1. $C_8H_5-NH-C_2H_5$	185° (zers.)
2. $CH_3-NH-CH_3$	180° (zers.)
3. $n-C_4H_9-NH-n-C_4H_9$	153-54°
4. $[(CH_3)_2CH-CH_2]_2NH$	178-79°
5. $(CH_3)_2CH-NH-CH_3$	bis 300° beständig.
6. $(CH_3)_2CH-CH_2-NH-CH_3$	92-94°
7. $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-NH-CH_3$	161-66°
8. $[(CH_3)_2CH]_2CH-NH-CH_3$	212-11°
9. Piperidin	bis 250° beständig.
10. CH_3	
	175-80°
$CH_3-CH_2-CH_3$	
11. $(CH_3)_3C-CH_2-NH-CH_3$	207-80° (zers.)
CH_3	
12. $(HO-CH_2-CH_2)_2NH$	167-68° (zers.)
13. $(CH_3)_2C-CH_2-CH-NH-CH_3$	
OH CH ₃	

Für die Löslichkeiten in den untersuchten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Glykol, Äther, Aceton, Essigester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Schwefelkoblenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlofbenzol, Anisol) erweist sich der Verzweigungsgrad der Substituenten von bestimmendem Einfluß. Einige der verwendeten Amine wurden für die Untersuchungen erstmalig dargestellt (Nr. 8, 10, 11, 13).

A. [VB 236]

Kolloquium der Chemischen Institute der TH. Braunschweig

am 4. Dezember 1950

W. SCHNEIDER, Braunschweig: Analytische Arbeiten über Oxy-anthrachinone.

An Beispielen aus der pharmazeutischen Chemie (Abführdrogen, bes. Senna und Frangula, und synthetischen Produkten, bes. Istitin) wurde gezeigt, daß zum qualitativen und quantitativen Nachweis der Oxy-anthrachinone und ihrer Derivate hauptsächlich Reaktionen in saurem und alkalischem Medium im Gebrauch sind. Die Reaktionen in saurem Medium sind in diesem Zusammenhang von geringer Bedeutung (Farbreaktionen mit Säuren, Zinnsalzen usw.; Unterscheidung α - und β -ständiger OII-Gruppen nach Dimroth¹⁾ mit Bor-essigsäureanhydrid). In alkalischerem Medium ist die Bornträgersche Reaktion die wichtigste. Verschiedene Ausführungsformen wurden besprochen, die im Prinzip darauf beruhen, daß die Oxy-anthrachinone in organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Äther) aufgenommen (freie Oxy-anthrachinone direkt, gebundene nach Säurespaltung, reduzierte Derivate nach Oxydation), diese Lösungen dann mit Lauge ausgeschüttelt und die entstandenen Rotfärbungen gegen eine Eichsubstanz gemessen werden. Es wurde der quantitative Trennungsgang von Schultz²⁾, der die Bestimmung von 6 verschiedenen eng verwandten Produkten aus der Frangula-Rinde gestattet, referiert. Es wurde eine Verbesserung der Bornträgerschen Reaktion nach Versuchen des Vortr. erläutert. Sie beruht darauf, daß man bei hoher Empfindlichkeit und Farbstabilität die Farbreaktion messbar und gegen eine Eichsubstanz vergleichbar bereits im organischen Lösungsmittel der üblichen Trennungsmethoden eintreten läßt. Als ätherlösliche Base wird Piperidin verwandt. Es wurde weiter auf Adsorptionsmethoden, bes. mit Aluminium- und Erdalkali-Oxyden und -Hydroxyden eingegangen und das Verfahren von Fischer³⁾ zur adsorptiven Reinigung und anschließenden gravimetrischen Bestimmung der Oxy-anthrachinone aus Drogen beschrieben. Friebel⁴⁾ hat Oxy-anthrachinone sehr empfindlich im Harn durch Bindung an frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd nachgewiesen. Die Nachweise mit Alkalien und Adsorptionsmitteln ergeben in der Umkehrung die Möglichkeit, Aluminium, Magnesium und Lithium qualitativ mit Hilfe von Istitin zu erfassen⁵⁾. Ha. [VB 249]

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 3020 [1921].

²⁾ Pharmaz. 5, Heft 10/12 [1950].

³⁾ Pharmaz.-Ztg. 89, 261 [1950].

⁴⁾ Z. gerichtl. Med. 40, 164 [1950].

⁵⁾ Schneider, Arch. Pharmaz. 383, 248 [1950].

Deutsche Keramische Gesellschaft

Bayreuth, 23. September 1950

K. JASMIN, Göttingen: Über den röntgenographischen Nachweis der Tonminerale¹⁾.

W. RATH, Lauf/Pegnitz: Hochfrequenz-Kondensatorbaustoffe.

Dem Vortrag liegen eigene Arbeiten auf dem Gebiete der TiO_2 -haltigen Hochfrequenzkondensatorbaustoffe²⁾ sowie ausländische, insbes. amerikanische Untersuchungen zu Grunde. Die wichtigsten Eigenschaften für Hochfrequenz-Isolation sind niedrige dielektrische Verluste ($\tan \delta$) und niedrige Dielektrizitätskonstante (ϵ), für die Herstellung von Kondensatoren neben niedrigen $\tan \delta$ im Interesse eines raumsparenden Aufbaues großes ϵ und kleiner Temperaturkoeffizient (TK ϵ). Die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Zusammensetzung wird an Hand von Kurven und Diagrammen dargestellt für die Zweistoffsysteme, die neben TiO_2 , BeO , MgO , CaO , SiO_2 , BaO , ZnO , La_2O_3 , ThO_2 und für die Dreibzw. Vierstoffsysteme, die neben TiO_2 , $MgO-CaO$, $MgO-SrO$, $CaO-SrO$, $MgO-BaO$, $CaO-BaO$, $SrO-BaO$, $ZnO-BaO$, ZrO_2-ThO_2 , $La_2O_3-ThO_2$, $CaO-La_2O_3$, $CaO-ThO_2$, $CaO-ZrO_2$ und $CaO-La_2O_3-ThO_2$ enthalten. Oft, wie beim steigenden Zusatz von BeO zum TiO_2 , fällt ϵ und TK ϵ stetig, und zwar ϵ nach einer logarithmischen Abhängigkeit. In anderen Fällen ergeben sich Unstetigkeiten, bei bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen z. B. entspr. dem Dimitanat im System $MgO-TiO_2$, dem Metatitanat im System $CaO-TiO_2$. Die Reihe der Lanthanitanate zeigt 2 Knickpunkte der ϵ -Kurve etwa bei den Zusammensetzungen $3 La_2O_3 \cdot 2 TiO_2$ und $La_2O_3 \cdot 4 TiO_2$. Daraus und aus den für einige Systeme durchgeführten röntgenographischen Strukturuntersuchungen wird die Bildung neuer Verbindungen nahegelegt. Beim Ca-, Sr- und Ba-Metatitanat ergeben sich ϵ -Werte, die erheblich höher als die der Komponenten, also auch höher als die des reinen Rutils (117 für das regellose Kristallgemisch) liegen. Dies wird mit dem Auftreten eines Curiepunktes in Zusammenhang gebracht, bis zu dem das elektrische Moment nicht linear mit der Feldstärke ansteigt. ϵ zeigt im kritischen Temperaturbereich einen sehr großen Anstieg, wie das zuerst beim Kalium-Natriumtartrat beobachtet wurde. Oberhalb des Curiepunktes verhalten sich diese Dielektrika wieder normal. Der Curiepunkt des $BaTiO_3$ liegt bei 120°, der gewisser Barium-Strontiumtitanate bei 30-40°. Derartige Stoffe haben dann bei der normalen Betriebstemperatur von IIF-Kondensatoren außerordentlich hohe ϵ -Werte, allerdings verbunden mit hohen Verlustwinkeln. Untersuchungen der Kristallstruktur und der dielektrischen Eigenschaften an natürlichen und keramisch erzeugten Perowskiten ($CaTiO_3$) ergeben annähernde Übereinstimmung. Das anormale Verhalten der ferroelektrischen Stoffe erklärt sich durch einen Übergang von der pseudokubischen in die kubische Perowskitstruktur.

F.R. HEGEMANN, München: Die quantitative Spektralanalyse und ihre Bedeutung für die Keramik.

Vortr. gab einen Überblick über die Grundlagen der Emissionspektralanalyse. Die bekannten Vorteile: Schnelligkeit, hohe Nachweisempfindlichkeit und geringer Materialverbrauch sowie die Bedeutung für zahlreiche keramische Probleme in Wissenschaft und Industrie werden der Grund sein, daß in Zukunft die Spektralanalyse auch in die Keramik eingeführt wird.

H. ZOELLNER, München: Die quantitative spektrochemische Vollanalyse von keramischen Stoffen.

Zur spektrochemischen Vollanalyse von keramischen Stoffen hat Vortr. eine neue Methode ausgearbeitet, die bisher auf das System Si/Al/Fe angewendet wurde. Sie wird auch für die anderen in Silicaten interessierenden Elemente, besonders Ti, Na, K, Ca, Mg, aber auch B, P, C weiterentwickelt und scheint keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr zu bieten.

Die Methode benutzt eine neu ausgebildete Elektrodenart aus Kupfer, Platin oder Wolfram und den Pfeilsticker-Abreißbogen. Als wesentliche Schwierigkeiten wurden die fraktionierte Destillation und einheitliche Anregungsbedingungen genannt. Die fraktionierte Destillation wird durch Zumischen von Ammonnitrat als Bläsersubstanz zu der gepulverten Analysenprobe vermieden. Einheitliche Anregungsbedingungen werden durch Zumischen von Strontiumnitrat erhalten.

Die erreichte Genauigkeit beträgt $\pm 2\%$ des jeweiligen Wertes, der Zeitbedarf für 3 Vollarbeiten auf je 8 Elemente rund 3 Stunden.

O. E. RADCEWSKI, Hamburg: Die mineralische Zusammensetzung des Neuroder Schiefertons.

Der Tonerdegehalt des feuerfesten Schiefertons von Neurode in Schlesien geht über den der aluminiumreichsten Tonminerale hinaus.

Der Ton ist ein Verwitterungsprodukt des dortigen Gabbros, das durch Umschlammung weitgehend von fremden Bestandteilen und größeren Gesteinsresten befreit worden ist. Er wurde aufbereitet durch Kochen des vorsichtig zerkleinerten Materials in Schwerbenzin und dann in Wasser und anschließende Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd, wodurch die organische Kittsubstanz oxydiert und gelöst wird und der Ton in ein helles, fast weißes Pulver zerfällt. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß auch die größeren Fraktionen ($> 2\mu$) überwiegend aus Aggregaten von noch nicht vollständig aufbereiteten Tonmineralen

¹⁾ Vgl. die Monographie Nr. 60 zu dieser Ztschr.: „Die silicatischen Tonminerale“ von K. Jasmund, Verlag Chemie, Weinheim, sowie diese Ztschr. 62, 181 [1950].

²⁾ Fiat Review of German Science u. Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939-1946, Band 26, Teil IV, S. 153-165.