

den kann. Die für den Farbumschlag erforderliche Temperaturerhöhung wird durch die Absorptionswärme des Ultraschalls bewirkt. Zur Steigerung der Empfindlichkeit des Verfahrens wird vorgeschlagen,

1) ein Lösungs- bzw. Dispersionsmittel für die Thermo-chromsubstanz zu verwenden, das extreme Ultraschallabsorption und niedrige spezifische Wärme aufweist.

2) Zwecks Erhöhung der Absorption eines Thermo-chromsystems eine möglichst große Grenzfläche durch

Einbringen von Teilchen niedriger Wärmeleitfähigkeit zu schaffen. Diese Teilchen bewirken gleichzeitig, daß die Diffusion zwischen benachbarten Volumenelementen behindert wird.

3) Die Bildwandlertemperatur auf einen Wert einzustellen, der wenig unterhalb der Farbwandlungstemperatur liegt.

Es werden drei entsprechende Bildwandlungsversuche beschrieben.

Eingeg. am 11. März 1952 [A 423]

## Zuschriften

### Aminosäure-Decarboxylasen

Nachtrag zum gleichlautenden Aufsatz, diese Ztschr. 63, 550 [1951]

Von Prof. Dr. Dr. E. WERLE, München

Chirurgisch-klinisches Institut der Universität München

Aus äußersten Gründen konnte die Autorkorrektur beim Druck des Aufsatzes „Aminosäure-Decarboxylasen“ nicht berücksichtigt werden. Die Redaktion hat es dankenswerter Weise ermöglicht, einige Anmerkungen hier nachzutragen. Sie betreffen:

1) Die Frage nach der Stellung der Phosphorsäure-Gruppe im Pyridoxalphosphat. 2) Die Frage nach der Reversibilität der Decarboxylierungsreaktion. 3) Das Vorkommen des Pyridoxalphosphates in weiteren Fermentsystemen.

Zu 1). Das Ca-Salz des von *M. Viscontini, C. Ebnöther* und *P. Karrer*<sup>1)</sup> synthetisierten Pyridoxal-5'-phosphats besitzt im Gegensatz zum praktisch unwirksamen Pyridoxal-3-phosphat eine Co-Fermentaktivität, die derjenigen der natürlichen Co-Decarboxylase gleicht. „Das natürliche Co-Ferment der Aminosäure-Decarboxylasen ist daher Pyridoxal-5'-phosphat“<sup>1)</sup>. Zum gleichen Ergebnis kamen *A. N. Wilson* und *St. A. Harris*<sup>2)</sup>. Nach *van Thoai* und *L. Chevillard*<sup>3)</sup> vermag Hefe-Phosphokinase aus Pyridoxin in Gegenwart von Adenosintriphosphat Co-Decarboxylase zu bilden, die das Apoenzym der Tyrosin-Decarboxylase aus *Strept. faec. R.* zum Holo-Enzym ergänzt. An der Überführung des Pyridoxins ins Pyridoxal ist wahrscheinlich Folsäure oder ein Folsäure-Derivat beteiligt<sup>4)</sup>.

Zu 2). Die Umkehrbarkeit der Decarboxylierungsreaktion wurde von *M. E. Hanke* und *M. S. H. Siddigi*<sup>5)</sup> auf folgende Weise gesichert: Es wurde Lysin in <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> Atmosphäre mit Lysin-Apo-Decarboxylase aus *Bact. Cadaveris* und Pyridoxalphosphat inkubiert. Nach etwa 50proz. Decarboxylierung des Lysins wurde die Aminosäure isoliert. Sie erwies sich als radioaktiv und ebenso die Kohlensäure, die bei der enzymatischen Decarboxylierung dieses Lysins erhalten wurde. Ähnliches wurde für die Tyrosin-Decarboxylase gezeigt. Das Molverhältnis von radioaktivem Lysin zu inaktivem Lysin war im günstigsten Fall 1:200.

Zu 3). Pyridoxalphosphat ist Co-Faktor eines Fermentes, welches aus Cystein Schwefelwasserstoff abspaltet, einer Cystein desulfurase<sup>6)</sup>, ferner von Fermenten, welche Thioäther von  $\alpha$ -Amino- $\beta$  oder  $\gamma$ -Thiosäuren zerlegen, wobei z. B. der Schwefel des Homocysteins auf Serin übertragen wird unter Bildung von Cystein<sup>7)</sup>.

Kynureninase, die Kynurenin zu Anthranilsäure und Alanin zerlegt, benötigt nach *O. Wiss*<sup>8,9)</sup> Pyridoxalphosphat als Co-Ferment. Sie vermag auch aus anderen Acyl-alaninen den Alanin-Rest abzuspalten. Nach *Ratner* und *Pappas*<sup>10)</sup> ist Pyridoxalphosphat auch Wirkgruppe der Citrullin-aminopherase, welche Citrullin in Arginin umwandelt.

Nach *W. A. Wood* und *I. C. Gunsalus*<sup>11)</sup> enthalten viele Bakterien-Arten (bes. *Bact. fluorescens*, *Bact. subtilis* und *Strept. faecalis*), nicht aber Hefen und Schimmelpilze eine Alanin-Racemase mit Pyridoxalphosphat als Wirkgruppe. Das Ferment ist spezifisch auf Alanin eingestellt und fehlt in tierischen Geweben.

<sup>1)</sup> Helv. Chim. Acta 34, 1834 [1951].

<sup>2)</sup> Abstracts XII. Intern. Congress of pure and appl. Chem. New York 1951, S. 76.

<sup>3)</sup> C. R. hebdo. Soc. Biol. (Paris) 145, 485 [1951].

<sup>4)</sup> F. Binkley: Sitzungsber. der Amer. Chem. Ges., New York, 3. September 1951. F. Binkley u. G. M. Christensen, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3535 [1951]; J. biol. Chemistry 194, 109 [1952].

<sup>5)</sup> Fed. Proc. 9, Nr. 1, März 1950.

<sup>6)</sup> A. E. Braunstein u. R. M. Asarch, Doklady Nauk SSSR 71, 93 [1950] (zit. Chem. Zbl. 1951, 485).

<sup>7)</sup> A. E. Braunstein u. E. V. Goryachenkova, ebenda 74, 529 [1950] (zit. Chem. Zbl. 1951, 601).

<sup>8)</sup> Tagung d. Ges. Physiol. Chem. Mainz 1951. Ref. diese Ztschr. 63, 571 [1951]. Z. Naturforsch. 7b, 133 [1952].

<sup>9)</sup> A. E. Braunstein, E. V. Goryachenkova u. T. S. Paskhina, Biochimya 14, 163 [1949]; C. E. Dalglish, W. E. Knox u. Neuberger, Nature [London] 168, 20 [1951].

<sup>10)</sup> J. biol. Chemistry 179, 1183, 1199 [1949].

<sup>11)</sup> J. biol. Chemistry 190, 403 [1951].

Nach *F. Chatagner* und *B. Bergeret*<sup>11)</sup> wird Cystein-schweflige Säure durch Kaninchenleber-Extrakte zu Hypotaurin ( $\text{CH}_2(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{H}$ ) decarboxyliert. Hypotaurin findet sich in Lebern normaler Ratten und ist stark vermehrt nach i. v. Verabreichung von Cystein-schwefliger Säure.

Es ist anzunehmen, daß die Wirkung aller Pyridoxalphosphat-Enzyme auf der Bildung einer Schiffschen Base durch Reaktion der Aldehyd-Gruppe mit der  $\alpha$ -Amino-Gruppe der Aminosäuren beruht, deren Aufspaltung je nach der Beschaffenheit des Apoenzymes bzw. des Substrates an verschiedener Stelle eintritt. So kommt es z. B. zur Decarboxylierung, Uminierung oder Abspaltung einer gelockerten Seitenkette<sup>8)</sup>.

Anmerkung b. d. Korrektur:  $\alpha,\epsilon$ -Diamino-pimellinsäure wird durch verschiedene Bakterienarten zu Lysin decarboxyliert (D. L. Dewey u. E. Work, Nature [London] 169, 534 [1952]). Pyridoxalphosphat ist Co-Ferment der Serin- und Threonin-Desaminase (J. L. Reissig, Arch. Biochemistry 36, 234 [1952]); nach H. M. Sinclair (Biochem. J. 51, PX [1952]) auch der Diaminoxydase (s. d. auch E. Werle u. E. v. Pechmann, Liebigs Ann. Chem. 562, 44 [1949]).

Berichtigung: Bei den ersten beiden Formeln der Originalarbeit (diese Ztschr. 63, 551 [1951]) fehlen in 3- bzw. 4-Stellung die Valenzstriche für die Hydroxyl-Gruppen. S. 555 ist „und Sphingomyeline“ zu streichen.

Eingeg. am 10. April 1952 [Z 28]

### Über die Aktivierung des Jods durch Hg-Ionen (Quecksilber(II)-acetat) bei Dehydrierungen und bei der Anlagerung an Doppelbindungen

Eventuelle Verwendung dieser Aktivierung zur Schnellbestimmung der Jodzahl

Von Prof. Dr. W. A. W. E.

Aus dem Institut für Angewandte Pharmazie der TH. Braunschweig

Seit Jahren untersuchen wir Dehydrierungsreaktionen mit Jod, und mit Quecksilberacetat bei getrennter und gemeinsamer Verwendung<sup>1)</sup>. Die Erfahrungen ließen vermuten, daß Jod durch Quecksilber(II)-acetat in günstiger Weise aktiviert wird, und daß auch die Anlagerung des Jods an C=C-Doppelbindungen katalysiert würde und weit schneller als z. B. bei der Bestimmung der Jodzahl nach v. Hübl verliefe. Daher bestimmten wir vergleichende Jod-Zahlen.

Einige Ergebnisse, die nach bekannten Verfahren mit Jod-Lösungen verschiedener Art erhalten wurden, seien mitgeteilt. Unter Zusatz von Hg(II)-acetat-Lösung erzielten wir in der sonst gleichen Versuchsanordnung etwa gleichwertige Ergebnisse in weit kürzeren Zeiten (s. Tabelle 1, S. 312).

Nach der Originalvorschrift, die v. Hübl für die Bestimmung der Jodzahl gegeben hat, ist das Jod durch das wenig dissozierte Hg(II)-chlorid aktiviert. Beide Substanzen werden, in Alkohol gelöst, verwendet. Die Reaktion verläuft langsam unter Anlagerung von Cl-I an die Doppelbindung. Die vorgeschriebenen Reaktionszeiten (2 h oder länger) reichen bei der Analyse hochgesättigter Öle nicht aus. Daher wird die Methode heute meist als verbindlich abgelehnt.

Das stärker dissozierte Hg(II)-acetat mußte die Methodik sehr günstig verbessern. Es gelang der Nachweis, daß die Wartezeit auf 1 bis 2 min, bei Ölen mit hoher Jodzahl auf 5 bis 15 min herabgesetzt werden kann. Bei zweckmäßiger Einwaage können nach 2 bis 5 min bei Fetten mit mittlerer Jod-Zahl, 10 bis 15 min bei Ölen mit hoher Jod-Zahl allgemein günstige Werte erhalten werden. Wahrscheinlich sind diese Reaktionszeiten noch zu hoch angesetzt.

<sup>1)</sup> C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 232, 448 [1951].

<sup>1)</sup> W. A. W. E. u. Mitarb. 9. Mitt. über die Chemie der Berbine, bevorzugt Hydrierungen und Dehydrierungen von Derivaten des Berbins, Arch. Pharmazie 1932-1952 sowie Ber. dtsch. Chem. Ges. 1934 und 1937; letzte Mitteilung Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 284, 352 [1951]; s. auch Diplomarbeit O. Hertel, Braunschweig 1951, Dissert. H. Ketels, Braunschweig 1951.

Fett	<i>Hanus'</i> alt	<i>Hanus'</i> neu	<i>v. Häubl</i> alt	<i>v. Häubl</i> neu	Bemerkungen
I. Niedere Jodzahl: Kakaofett <sup>†</sup> )	35,25	a) 34,45 b) 36,7	—	34,54	Bromatometrisch nach <i>Winkler</i> 36,28
II. mittlere Jodzahlen <sup>**) :</sup>					<sup>†</sup> ) Einzelwerte schwankten bei Erdnußöl (3) beträchtlich (Arachidonsäure, $4 >C=C<$ !)
1) Olivenöl 1	81,7	82,1	81,8	83,2	
2) Olivenöl 2	85,6	84,8	85,1	85,2	
3) Erdnußöl <sup>†</sup> )	89,9	90,0	89,3	89,2	
III. hohe Jodzahl: Lebertran					
	153,0			<i>v. Häubl</i> neu	<i>v. Häubl</i> neu
	153,8			(Alkohol)	(Eisessig)
161,4	163,3	150,7			
160,8	164,9	2 h	142,1 (5 min)	1) 169,2	
			153,2 (6 min)	(8 min, 75 mg)	
163,8	164,4	169,9	164,1 (7 min)	2) 168,5	
164,9	162,2	24 h	131,9 (3 min)	(8 min, 113 mg)	
164,0	162,2		163,7 (10 min)	3) 169,8	
164,1	163,2		168,3 (10 min)	(12 min, 100,5 mg)	
162,65	166,2		161,1 (15 min)	4) 169,8	
157,7	166,9			(12 min, 139 mg)	
Mittelwerte:	162,4	162,1		154,8	

Tabelle 1

Versuche bei den Fetten I und II (niedrige oder mittlere Jodzahlen); es sind jeweils Mittelwerte aus je 3 Ergebnissen angeführt.

- <sup>†</sup>) In dieser Reihe sind unsere Erfahrungen noch sehr gering. Wir wissen noch nicht, ob bei den hohen Werten Überwerte vorliegen oder die tatsächlichen Jod-Zahlen gefunden worden sind.  
<sup>\*\*) Titriert man bei der modifizierten *Hanus'*-Bestimmung nicht nach 1 min, sondern nach  $\frac{1}{4}$  h, so lauten die Jod-Zahlen des Olivenöls 1 bei 2 Bestimmungen 81,6 und 82,1! Die längere Reaktionszeit hatte hier auf das Ergebnis keinen Einfluß, wohl aber war dies anscheinend beim Ansatz nach *v. Häubl* der Fall, wenn Alkohol als Lösungsmittel diente.</sup>

Als Lösungsmittel für das Fett werden wenig (etwa 2–5 cm<sup>3</sup>, nicht mehr) Methylchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, als Lösungsmittel für Jod und Quecksilberacetat, Eisessig, nicht (wie *v. Häubl* vorschreibt) Alkohol verwendet.

Die Jod-Zahlbestimmung nach *Hanus'* wird mit Jodmonobromid-Eisessig ausgeführt. Hier kann bei Gegenwart von Hg(II)-acetat auf die mit 15 min bis 3 h angegebene Wartezeit verzichtet werden. Man kann sofort (nach 1 min) das nicht gebundene Jod titrieren.

Wenn sich im weiter gesteckten Rahmen eine genügende Sicherheit in der Ermittlung der Jod-Zahl ergeben sollte, werden genauere Mitteilungen folgen.

Die Verwendung von Brom allein bei Gegenwart von Hg(II)-acetat hat uns für das Ausgangsgebiet der Dehydrierungen bisher nicht interessiert. Wir haben daher auch noch keine Erfahrungen über die Schnelligkeit bzw. die Beeinflussung der Schnelligkeit, mit der Brom allein an Doppelbindungen angelagert wird, bzw. diese Anlagerung durch Hg(II)-acetat beeinflußt wird. Wir verweisen auf Arbeiten von *G. H. Benham* und *L. Klee*<sup>2)</sup>.

Uns interessierte, wie sehr das als „reaktionsträge“ geltende Jod durch Quecksilber(II)-acetat aktiviert werden kann. Es erscheint bemerkenswert, daß, gleichgültig ob man im modifizierten Verfahren nach *Hanus'* Jodmonobromid-Eisessig oder im modifizierten Verfahren nach *v. Häubl* nur Jod-Eisessig verwendet, bei Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat in sehr kurzen Reaktionszeiten gleich gute Resultate erzielt werden.

Fräulein Dr. *J. Reinecke* und den Herren stud. *D. Hellberg* und *G. Smidt* danke ich für ihre Mitarbeit.

Eingeg. am 5. Mai 1952 [Z 29]

<sup>2)</sup> *G. H. Benham* u. *L. Klee*, J. Amer. Oil Chem. Soc. 4, 27, 127, 130 [1950].

## Versammlungsberichte

### Tagung für Probenahme

23. bis 25. April 1952 in Clausthal-Zellerfeld

Zur Tagung hatten die *Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute*, der *Verein Deutscher Eisenhüttenleute* und die *Bergakademie Clausthal* eingeladen. Die von etwa 200 Fachleuten des In- und Auslandes besuchte Veranstaltung wurde mit einer kurzen Ansprache von Dr.-Ing. *O. Prosko* eingeleitet, der auf eine Denkschrift, die in Zusammenarbeit vom Chemiker-Fachausschuß der GDMB, dem Chemiker-Ausschuß des VDEh und Vereidigten Probenehmern erstellt worden ist, hinwies, in der u. a. eine Vertiefung der wissenschaftlichen Ausbildung und ein häufiger Erfahrungsaustausch der Probenehmer gefordert wird. Die Tagung in Clausthal mit Vorträgen und Exkursionen sollte der erste Schritt zur Verwirklichung dieser Bestrebungen sein, wie auch Prof. Dr. *Mettler*, der Rektor der Bergakademie Clausthal, in seiner Begrüßungsansprache betonte.

*H. BORCHERT*, Clausthal: Einfluß der Lagerstättenverhältnisse auf die Probenahme.

Der analytischen Untersuchung einer gezogenen Probe wird meist weit mehr Aufmerksamkeit geschenkt als der Probenahme selbst. Unzureichend für die Bewertung einer Lagerstätte, insbes. in Hinblick auf Organisation und Planung des Abbaues, ist grundsätzlich die Entnahme von einzelnen Erzstücken als Grundlage der Untersuchung auf den Metallgehalt. Es wird jedoch auch auf die großen Fehlermöglichkeiten hingewiesen, die die sog. Sackprobe, die Hack- oder Pickprobe, die Bohrkernprobe, die Bohrmehlprobe und auch die Schlitzprobe, die in einzelnen Fällen gute Ergebnisse zeitigen können, in sich bergen. Die Notwendigkeit der Anpassung des zu wählenden Probenahmeverfahrens an die Lagerstätte wird besonders hervorgehoben. Obwohl die Ausführung bei jeder Lagerstätte gesonderte Überlegungen erfordert, lassen sich doch für genetisch gleiche Lagerstättentypen gewisse Grundregeln erkennen. Eine vergleichende Betrachtung zeigt, daß genetisch unterschiedliche Typen ein sehr verschieden dichtes Netz von Probestellen erfordern. Dies wird an verschiedenen Kupfer- sowie Blei-Zink- und anderen Erzlagerstätten aufgezeigt. Für die Dichte der Probestellen lassen sich naturgemäß keine genauen Zahlenangaben machen, doch werden Größenordnungen für einzelne Lagerstättentypen ersichtlich. Der

wirtschaftliche Erfolg vieler amerikanischer Bergwerksgesellschaften ist nicht zuletzt auch auf richtige Probenahme zurückzuführen.

*H. KLEIN*, Schorndorf/Wtbg.: Anschauliche Darstellung moderner statistischer Auswertemethoden in Bezug auf die Probenahme.

Es ist für den Probenehmer wünschenswert, eine Möglichkeit der exakten Ermittlung des notwendigen Umfangs von Stichproben zu haben. Die moderne Statistik ist hierbei ein geeignetes Hilfsmittel.

An einem Beispiel wird gezeigt, welchen statistischen Schwankungen eine Komponente in der Stichprobe unterworfen ist. Aus einer graphischen Darstellung der Schwankungen wird die grundsätzliche Möglichkeit zur Herleitung von Vorschriften über den Umfang der Stichprobe und über die Annahme und Rückweisung an Hand des Probeergebnisses besprochen. Es ergeben sich so Prüfpläne und deren Arbeitskennlinien. Umgekehrt können die statistischen Arbeitsmethoden dazu dienen, nachträglich festzustellen, wie genau die Proben genommen wurden. Die Ausnutzung der Möglichkeiten, die die Statistik dem Probenehmer an die Hand gibt, birgt nicht zu unterschätzende wirtschaftliche Vorteile.

*H. JAHNS*, Essen: Beispiele für die Brauchbarkeit mathematischer Methoden in der Praxis der Probenahme bei Vermeidung einseitiger Fehler.

Meist handelt es sich bei der Probenahme um eine Stichprobe, da nicht das ganze Material als Rohprobe dienen kann. Das Ergebnis unterliegt also den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, mit denen der Probenehmer vertraut sein muß. Notwendigkeit und Nutzen der Anwendung der Fehlerausgleichung und des Rechnens mit dem mittleren Fehler werden an einfachen Beispielen bewiesen.

Eine Bergwerksgesellschaft hat ihre Probenahme so eingerichtet, daß die Exaktheit, mit der an jeder Stelle des Probenahmebetriebes gearbeitet wird, zu jeder Zeit zahlenmäßig ermittelt werden kann. Die von den verschiedenen Probenahmestellen erhaltenen Ergebnisse kontrollieren sich gegenseitig. Selbst bei Beibehaltung von einfachen Probenahmemethoden kommt man dabei zu guten Ergebnissen.