

## Zur Mitteilung von G. Rienäcker und N. Hansen: „Widerstandsmessungen an aufgedampften Nickel-Filmen während katalytischer Reaktionen“

Von Prof. Dr. R. SUHRMANN und Dr. G. WEDLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der T. H. Hannover

Der Vergleich der von den genannten Autoren in Bild 2 ihrer Zusehrift<sup>1)</sup> mitgeteilten Kurve (Widerstandsänderung eines (Ni-H)-Films bei 200 °C und Einwirkung von Ameisensäure) mit der von uns in Bild 1 unserer Zusehrift<sup>2)</sup> veröffentlichten Kurve (Widerstandsänderung eines nicht vorbelegten Nickel-Films durch Adsorption von Ameisensäure bei Zimmertemperatur) könnte den Eindruck erwecken, daß die Ergebnisse von Rienäcker und Hansen mit den unsrigen in Widerspruch stünden. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus folgendem hervorgehen dürfte.

Wie bereits in einer früheren Veröffentlichung<sup>3)</sup> gezeigt wurde, wird die elektronische Wechselwirkung zwischen aufgedampften

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 68, 42 [1956].

<sup>2)</sup> Ebenda 67, 655 [1955].

<sup>3)</sup> R. Suhrmann u. K. Schulz, Z. Physik. Chem. N. F. 1, 69 [1954].

Ni-Filmen und adsorbierten Fremdmolekeln durch eine Vorbelegung des Films beträchtlich beeinflusst. Dies ergeben auch die Versuche von Rienäcker und Hansen, die an mit Wasserstoff vorbelegten Ni-Filmen bei Adsorption von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O nur unwesentliche Widerstandsänderungen beobachteten<sup>1)</sup>. An nicht vorbelegten Ni-Filmen hingegen erhielten wir<sup>4)</sup> sowohl bei 90 ° als auch bei 293 °K Widerstandsabnahmen in der Größe von 10 Promille, d. h. einen Elektronenübergang von der adsorbierten Molekel zur Filmoberfläche.

Auch Ameisensäure-Molekeln bewirken bei der Adsorption an reinen Ni-Oberflächen bei 90 °K eine Widerstandsabnahme<sup>4)</sup>, wie wir in Ergänzung zu unserer vorangegangenen Zusehrift erwähnen möchten. Bei dieser Temperatur tritt noch kein Zerfall ein. Dies erkennt man daran, daß sich an die Widerstandsabnahme keine Widerstandszunahme anschließt wie bei unseren bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuchen (Bild 1 unserer vorangegangenen Zusehrift). Die anfängliche Widerstandsabnahme bei Zimmertemperatur ist schwächer als die Widerstandsabnahme bei 90 °K. Es ist daher nicht verwunderlich, daß Rienäcker und Hansen bei 473 °K von vornherein einen Widerstandsanstieg beobachteten.

Eingegangen am 5. März 1956 [Z 308]

<sup>4)</sup> G. Wedler, Dissertation Braunschweig [1955].

## Versamlungsberichte

### Münchener Chemische Gesellschaft

am 13. Dezember 1955

H. J. STAUDINGER, Mannheim: Über die Wirkung der Ascorbinsäure im Zellstoffwechsel.

Über die Wirkung der Ascorbinsäure im intermediären Stoffwechsel des Warmblüters ist wenig bekannt. Nach Reddi und Friberg sowie Mitarbeitern ist bei scorbutischen Meerschweinchen die Veresterung von Polysacchariden mit Schwefelsäure zu Chondroitin-Schwefelsäure gehemmt. Dieser Ausfall kann durch Ascorbinsäure behoben werden. Eine Hypothese von Szent-Györgyi, wonach der reversible Übergang zwischen Ascorbinsäure und Dehydro-ascorbinsäure ein Teilfaktor der Zellatmung sei, konnte bislang nicht bewiesen werden. Gelegentlich wird die Ansicht geäußert, Ascorbinsäure wirke lediglich als leicht verfügbares Reduktionsmittel. Ein Beispiel hierfür ist der Übergang der Folsäure zum Citrovorum-Faktor. Diese Reduktion ist aber unspezifisch, sie gelingt auch mit Glutathion und anderen H-Donatoren.

Die vermehrte Ausscheidung von p-Oxyphenyl-brenztraubensäure nach Tyrosin-Belastung beim Scorbüt weist auf einen gestörten oxydativen Abbau der aromatischen Aminosäure hin. Sealock u. a. konnten *in vitro* nachweisen, daß in Ascorbinsäure-freien Leberhomogenaten Tyrosin nur zur p-Oxyphenyl-brenztraubensäure desaminiert wird. Ascorbinsäure bewirkt den vollständigen Abbau des Tyrosins über die Homogentisinsäure. Durch Ascorbinsäure wird also eine weitere Hydroxyl-Gruppe in die p-Oxyphenyl-brenztraubensäure eingeführt. Die Dehydrierung der nach Umlagerung und Decarboxylierung entstehenden Homogentisinsäure zum entspr. Chinon wird ebenfalls durch Ascorbinsäure katalysiert.

Der hohe Ascorbinsäure-Gehalt der Nebennieren hat oft vermuten lassen, daß Ascorbinsäure die Biosynthese der Corticosteroide beeinflusst. Wellstein und Mitarbeiter und wir konnten eindeutig zeigen, daß die Biosynthese der Corticosteroide in einem überlebenden Nebennierenrinden-Homogenat durch Ascorbinsäure aktiviert wird. Ebenso steigert Ascorbinsäure die Umwandlung von 11-Desoxycorticosteron zu Corticosteron mit Nebennieren-Mitochondrien. Diese Wirkung der Ascorbinsäure auf die Biosynthese der Corticosteroide ist optimal bei p<sub>H</sub> 6,6–6,8. Wir konnten experimentell zeigen, daß für Nebennierenrinde der gleiche p<sub>H</sub>-Bereich vermutlich auch *in vivo* optimal ist. Die Biosynthese der Corticosteroide, vom Cholesterin ausgehend, besteht in einer Reihe von oxydativen Schritten. Wir versuchten zu zeigen, daß die aktivierende Wirkung der Ascorbinsäure auf die Corticoid-Biosynthese durch eine Steigerung des oxydativen Stoffwechsels der Nebennierenrinde zustande kommt und haben folgende Ergebnisse gewonnen: Die DPNH-Dehydrierung durch isolierte Nebennierenrinden-Mitochondrien wird von der Ascorbinsäure deutlich beschleunigt. Die Beschleunigung wird in Gegenwart von Cytochrom C noch gesteigert; sie ist konzentrationsabhängig. Die DPNH-Oxydation läßt sich sowohl mit dem optischen Test als auch durch Messung des O<sub>2</sub>-Verbrauches zeigen. Dehydroascorbinsäure ist hier unwirksam; sie kann also nicht der Wasserstoff-Acceptor bei der DPNH-Dehydrierung sein. Wir vermuten vielmehr, daß ein radikalartiges Zwischenprodukt, etwa eine

„Monodehydro-ascorbinsäure“, in dem System der eigentliche Wasserstoff-Acceptor ist. Dies steht im Einklang mit Mitteilungen, die etwa gleichzeitig die Wirkung der Ascorbinsäure auf die DPNH-Dehydrierung in Gegenwart von pflanzlichen Fermenten beobachtet haben. Wir versuchten, die Hypothese einer radikalartigen Wirkform der Ascorbinsäure indirekt zu stützen. Beim Bestrahlen mit UV-Licht müßte die Radikal-Konzentration erhöht werden: Die Ascorbinsäure-Wirkung auf die 11 $\beta$ -Oxylierung von Desoxycorticosteron und auf die DPNH-Dehydrierung wird durch UV-Licht weiter gesteigert. Ascorbinsäure-freie Systeme hingegen lassen sich durch UV-Licht nicht aktivieren. Eine indirekte Wirkung des UV-Lichtes durch entstehendes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Ozon ist auf Grund verschiedener Experimente und Überlegungen unwahrscheinlich. Diese Beobachtungen lassen u. E. den Schluß zu, daß die Ascorbinsäure eine Funktion in der Zellatmung hat und ihre Wirkform eine radikalartige „Monodehydro-ascorbinsäure“ sein kann. Danach ist aber zu erwarten, daß sie in den für die Zelloxydation verantwortlichen Strukturen, den Mitochondrien, vorkommt. Wir fanden Ascorbinsäure papierchromatographisch auch nach mehrfacher Waschen der Mitochondrien in einer Konzentration von etwa 30 mg/100 g Mitochondrien (Trockengewicht) sie ist also relativ fest gebunden. Diese Konzentration entspricht etwa der anderer Co-Faktoren der Zellatmung. Wenn die Ascorbinsäure eine Funktion im Wasserstoff-Transport hat, müßte der Wasserstoff vom DPNH auf die Ascorbinsäure übertragen werden. Dies ließ sich experimentell zeigen: Ascorbinsäure, mit Mitochondrien allein inkubiert, wird in bekannter Weise durch das Cytochrom-System oxydiert. Unter den gleichen Bedingungen aber in Gegenwart von DPNH bleibt die Ascorbinsäure vollständig in reduzierter Form erhalten. Die Übertragung des Wasserstoffs auf das Ascorbinsäure-System ist hiermit im Zusammenhang mit der beschleunigten DPNH-Dehydrierung erwiesen. Die Ascorbinsäure kann zwischen den Flavin-Enzymen und dem Cytochrom C oder auch in einem „Nebenschluß“ der Atmungskette liegen. Wir untersuchen zur Zeit, ob bei der Wasserstoff-Übertragung auf Sauerstoff über Ascorbinsäure energiereiches Phosphat entsteht.

Die Arbeiten wurden mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Zusammenarbeit mit Frau Dr. E. Kraushaar, Frau Dr. H. Kersten, Herrn Dr. W. Kersten ausgeführt. Für die Unterstützung möchten wir sehr danken. [VB 765]

### GDCh-Ortsgruppe Berlin

am 9. Januar 1956

W. HERR, Mainz: Radiometrische Analysenmethoden und deren Anwendung auf spezielle Probleme der geologischen Altersbestimmung.

Die Uran-Methode, die die radiogenen Zerfallsprodukte He, <sup>230</sup>Th, Ra, <sup>210</sup>Pb, Blei usw. erfaßt, ist am besten gesichert. Auf die speziellen chemisch-analytischen und systematischen Schwierigkeiten wurde hingewiesen. Vielseitig anwendbar und sehr genau arbeitet das massenspektrometrische Verfahren von Nier; hier muß nicht mehr U und Pb, sondern lediglich das jeweilige Verhältnis der radiogen aus <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U entstandenen Blei-Isotope

<sup>207</sup>/<sub>206</sub> bestimmt werden. Da die Halbwertszeiten der beiden U-Isotope sehr verschieden sind, ändert sich auch das Mengenverhältnis der radiogenen Endprodukte mit dem Mineralalter nach folgender Formel

$$\frac{\text{Pb } 207}{\text{Pb } 206} = \frac{1}{138} \cdot \frac{(e^{\lambda_1 t} - 1)}{(e^{\lambda_2 t} - 1)}$$

<sup>1</sup>/<sub>138</sub> bedeutet das heutige Verhältnis der beiden U-Isotope,  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Zerfallskonstante von <sup>235</sup>U und <sup>238</sup>U, t das Mineralalter.

Auch läßt sich häufig mit einem Flüssigkeitszählrohr in geeigneten U-Mineralien das sog. „chemische“ Alter aus der spezifischen Aktivität des Radio-Bleis angeben. Neben der <sup>40</sup>K/Ar- und der <sup>87</sup>Rb/Sr-Methode kommt neuerdings auch noch die <sup>187</sup>Re/Os-Methode für Altersbestimmungen spezieller Mineralien in Betracht. Die Radioaktivität des Re wurde ursprünglich als äußerst gering angesehen, doch gelang es, insbes. auch mit Hilfe der sehr empfindlichen Neutronenaktivierung, das Alter von Re-führenden Erzen zu bestimmen. Durch Neutronenaktivierung waren auch die notwendigen Bestimmungen der Häufigkeit von Isotopen möglich. Untersuchungen an norwegischen Molybdänglanzen bestätigen u. a. die Halbwertszeit des <sup>187</sup>Re von ca.  $8 \cdot 10^{10}$  a.

Ähnliche Untersuchungen an Mn- und Re-reichen Mineralien (wie Columbiten, Gadoliniten usw.) sollten die Frage nach der in geologischen Zeiträumen möglichen Existenz eines langlebigen, „primär“ entstandenen Technetium-Isotops beantworten. Zwar wurde weder in diesen alten Mineralien noch in Fe-Meteoriten <sup>98</sup>Ru, Tochter eines  $\beta^-$ -instabilen <sup>98</sup>Tc-Isotops, nachgewiesen, doch ließ sich zeigen, daß in der Erdkruste sehr kleine Mengen eines sekundär gebildeten Tc-Isotops der Masse 99 vorhanden sind. Dieses Isotop mit einer Halbwertszeit von  $2 \cdot 10^5$  Jahren entsteht beispielsweise bei der Spaltung des Urans im Reaktor, muß aber auch bei der natürlichen sog. „spontanen“ Spaltung des <sup>238</sup>U-Isotops auftreten. Aus dieser „spontanen“ Spaltung, die mit der sehr langen Halbwertszeit von  $8 \cdot 10^{15}$  Jahren abläuft, ergibt sich die Gleichgewichtsmenge des <sup>99</sup>Tc, die sich aus den bekannten Spaltausbeuten und der Zerfallskonstanten errechnen läßt, zu etwa  $7 \cdot 10^{-7}$  g <sup>99</sup>Tc pro t Uran. Weiterhin folgt, daß in einem Uran-Mineral mit einem Alter von  $1 \cdot 10^6$  Jahren etwa 2 mg <sup>99</sup>Ru pro t Uran vorhanden sind und daß hier der indirekte, massenspektrometrische Nachweis des <sup>99</sup>Tc über dessen Folgeprodukt <sup>99</sup>Ru mit größter Empfindlichkeit geführt werden kann. In der Natur entsteht das <sup>99</sup>Tc auch noch durch Neutroneneinfang des stabilen <sup>98</sup>Mo-Isotops. Da Neutronen allgegenwärtig sind — sie werden durch die Höhenstrahlung und durch ( $\gamma$ , n)- und ( $\alpha$ , n)-Prozesse in U- und Th-haltigen Gesteinen laufend erzeugt — so läßt sich aus den gemessenen Neutronendichten in Oberflächengesteinen errechnen, daß in besonders günstig an der Oberfläche gelagerten Molybdänmineralien etwa bis zu  $1,5 \cdot 10^{-14}$  g <sup>99</sup>Tc/g Mo durch die n,  $\gamma$ -Kernreaktion gebildet werden und vorhanden sind.

Weitere natürliche Radio-Isotope sind (<sup>3</sup>Tr, <sup>14</sup>C, <sup>7</sup>Be, <sup>36</sup>Cl, <sup>90</sup>Sr usw.), die auf sekundärem Wege über verschiedene Kernprozesse entstanden sind. Wenn auch ihre Menge außerordentlich gering ist, so können sie doch zum Verständnis der frühesten Geschichte unserer Erde und des Kosmos beitragen. [VB 770]

## GDCh-Ortsverband Bonn

am 7. Februar 1956

H. JONAS, Leverkusen: Fluorosäuren des Phosphors und Schwefels.

Angeregt durch die von W. Lange und Mitarbeitern gefundenen Alkali- und Erdalkalifluorophosphate wurde ab 1949 die Möglichkeit der technischen Herstellung und Verwendung von Fluorosäuren bzw. -salzen des Phosphors und Schwefels untersucht. Nach damals neuen Verfahren, die gekennzeichnet sind durch den Ausschluß von Wasser als Lösungsmittel, d. h. durch das Arbeiten im Schmelzfluß, in Fluorwasserstoff und in flüssigem Schwefeldioxyd, gelang die Herstellung folgender Verbindungstypen in präparativ glatter Arbeitsweise: Mono- bzw. Difluorophosphorsäure (durch Solvolyse von POCl<sub>3</sub> mit entsprechenden Mengen HF und H<sub>2</sub>O), Monofluorophosphate (durch Spaltung der Polyphosphat-Kette in Metaphosphaten mit Fluoriden im Schmelzfluß), Difluorophosphat (durch Konproportionieren von Hexafluorophosphaten mit Metaphosphaten im Schmelzfluß), und schließlich Hexafluorophosphat (durch Umsetzung sog. Metallhydrogenpolyfluoride mit PCl<sub>5</sub>). Die Suche nach Derivaten einer Monooxofluorophosphorsäure des Anionentyps (POF<sub>4</sub>)<sup>-</sup> bzw. (POF<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> verlief bisher ergebnislos. Von der Hexafluorophosphorsäure sowie vom PF<sub>5</sub> konnten wohldefinierte Addukte an Äther gefaßt werden. Die Untersuchungen ergaben weiter Beiträge zur Kenntnis des Aufbaues von PV-Halogeniden.

Von den Fluorosäuren des Schwefels bzw. den entsprechenden Salzen wurden die Fluorsulfonsäure und die Fluorsulfinsäure (s. a. F. Seel<sup>1</sup>)) untersucht. Die präparativen Arbeiten führten zu Betrachtungen über die Affinität von Nichtmetallfluoriden und -oxyden einschließlich des Wassers, welche als Lewis-Säuren angesehen werden können, zu den Metallfluoriden, die in diesen Systemen als Basenanaloge fungieren. Danach lassen sich die Säuren, Oxyde und Fluoride nach ihrer Stärke in eine Reihe der Haftfestigkeit an den „basischen“ Metallfluoriden einordnen.

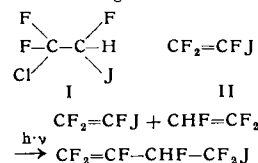
Trotz vielfältiger Bemühungen konnten weder auf der Grundlage des auffälligen Hydrolyseverhaltens, d. h. der Stabilität gegenüber alkalischen Lösungen, noch der typischen Fällungsreaktionen der Anionen, noch der physiologischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen bisher Möglichkeiten für ihre technische Verwertung gefunden werden. [VB 768]

<sup>1</sup>) Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 [1956].

## Rundschau

Eine neue Hydrazin-Synthese beschreibt H. W. Passino (M. W. Kellogg-Company). Harnstoff wird mit einem Carbonyl-bildendem Metall umgesetzt, wobei Kohlenoxyd herausgelöst wird und Hydrazin und Metallocarbonyl entstehen. Praktisch verwendet man je nach Reaktionstemperatur Nickel oder Eisen. Arbeitet man bei 132 °C, also zwischen Schmelz- und Zersetzungspunkt des Harnstoffs, so erhält man Hydrazin und Kohlenoxyd als gasförmige Produkte. Das Carbonyl wird sofort wieder zersetzt, das Metall wirkt hier nur als Katalysator.  $\frac{1}{5}$  der Harnstoff-Menge geht dabei in Semicarbazid über. Weniger Nebenprodukte erhält man bei 40–60 °C. Hier reagiert nur mehr Nickel rasch genug mit dem festen Harnstoff. Hydrazin bleibt als Flüssigkeit zurück, das gasförmige Ni(CO)<sub>4</sub> wird thermisch zersetzt und Nickel der Reaktion wieder zugeführt. (U.S.Pat. 2717201 (6.Sept.1955)). —Pe. (Rd 94)

**Darstellung und Umsetzungen von Perfluorjodäthylen** studierten J. D. Park, R. J. Seffl und J. R. Lacher. Umsetzung von Trifluoräthylen mit JCl ergibt I, aus dem mit in Mineralöl suspendiertem KOH Perfluorjodäthylen (II) erhalten wird. II reagiert bei UV-Bestrahlung mit vielen Olefinen, insbes. Mono-, Di- und Trifluoräthylen, wobei in radikalischer Reaktion (CF<sub>2</sub>=CFJ → CF<sub>2</sub>=CF· + J·) Butene gebildet werden. Der Angriff setzt immer am H-reichsten Kohlenstoff ein. Der Strukturbeweis gelingt durch Überführung in die entspr. Butadiene mit KOH. II allein dimeri-



siert bei UV-Bestrahlung zu 4,4-Dijod-perfluorbuten-1. Das Perfluorvinyl-Radikal zeigt eine Abnahme der Reaktivität mit folgenden Gruppierungen: CH<sub>2</sub> > CFH, CHCl > CF<sub>2</sub> > CFJ, CCl<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 78, 59 [1956]). —Kö. (Rd 82)

Eine neue krebshemmende Substanz haben Chemiker, Mikrobiologen und Pharmakologen des Sloan-Kettering Institutes für Krebsforschung und der Firma Parke, Davis & Co., Detroit, aus einem nicht identifizierten Streptomyces-Stamme isoliert, aufgeklärt und synthetisiert. Die neue Verbindung, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Fp 145–155 °C, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 21° (in Wasser),  $\lambda_{\text{max}}$  274 und 244 m $\mu$ , gab bei der Perjodsäure-Oxydation 0,96 Mol L-Glutaminsäure. Als Formel wurde 6-Diazo-5-oxo-L-norleucin oder 6-Diazo-5-oxo-4-amino-capronsäure abgeleitet. Die für Diazoketon typische Umlagerung nach Wolff ergab L- $\alpha$ -Aminoadipinsäure und entschied so zugunsten der ersten Formel (I). Mehrere Synthesen von I wurden ausgeführt. So ergab die Umsetzung des Säurechlorides des N,N-Phthaloyl-L-glutaminsäure- $\alpha$ -methylesters mit Diazomethan ein Diazoketon, das sich nach Hydrazinolyse des Phthaloyl-Restes und Verseifung des Methylesters mit methanolischer Natron-Lauge und anschließender Reinigung an einer Kohlepulversäule mit natürlichem 6-Diazo-5-oxo-L-norleucin identisch erwies. Ein anderer Syntheseweg ging vom Benzylester der 2,5-Dioxo-4-oxazolidon-propionsäure aus, der über die Säure in

