

deuten. Im Vordergrund stehen vielmehr Störungen im Kollagenstoffwechsel. Im Skorbut wird vermindert Bindegewebe neu gebildet. Die Wirkung der Ascorbinsäure auf die Kollagensynthese wurde von verschiedenen Seiten untersucht (Robertson, Gould), ohne daß bisher ein klares Bild über den Wirkungsmechanismus zu erhalten war. Im „minderwertigen“ Bindegewebe des skorbutischen Tieres fehlt die für das normale Kollagen typische Aminosäure Hydroxyprolin; deshalb wurde die Möglichkeit untersucht, ob Ascorbinsäure auch die Hydroxylierung von Prolin zu Hydroxyprolin beeinflusst. Die Resultate sind aber unklar.

Zusammenfassend kann als Ergebnis des Symposiums festgestellt werden, daß das Problem der Biosynthese der Ascorbinsäure in Pflanze und Tier weitgehend geklärt werden konnte, während die entscheidende Frage nach dem Wirkungsmechanismus der Ascorbinsäure nur in einzelnen Ansätzen etwas weitergeführt worden ist, daß aber eine einheitliche Deutung der Ascorbinsäure-Wirkung im Zellstoffwechsel noch nicht möglich ist. Dieser Eindruck wurde verstärkt durch die Vorträge, die von physiologischer oder klinischer Seite eine verwirrende Fülle von Gesichtspunkten zur Wirkung der Ascorbinsäure beigetragen haben: Sie ist notwendig zum Einbau von Eisen in das Ferritin, sie beeinflusst die Blutgerinnung, sie steigert die Kälteresistenz von Tieren und vieles andere mehr. Die Kliniker kamen auf Grund verschiedener Studien zu dem Ergebnis, daß eine tägliche Aufnahme von etwa 100 mg Vitamin C optimal sei, daß aber bei Schwangerschaft, operativen Eingriffen, Infektionen usw. der tägliche Bedarf steige.

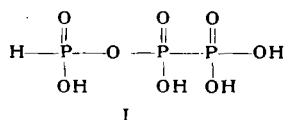
[VB 399]

GDCh-Ortsverband Aachen

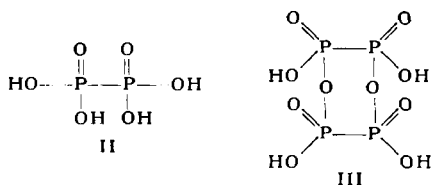
am 8. November 1960

B. BLASER und K. H. WORMS, Düsseldorf: Über neue Verbindungen des Phosphors mit niedriger Oxydationszahl¹⁾ (vorgelegt v. B. Blaser).

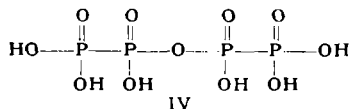
Neue Phosphor-Verbindungen konnten kristallisiert erhalten werden. Von der Säure I ließ sich ein kristallisiertes Tetra-



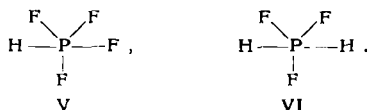
guanidiniumsalz isolieren. Nach einer von Thilo²⁾ bei Orthophosphaten gefundenen Anhydrierungsmethode bilden sich aus Kaliumsalzen der Säure II und Acetanhydrid anhydridische Verbindungen der Säure III. Aus diesem Gemisch wurde das Tetra-



guanidiniumsalz der Säure III isoliert; desgleichen konnte von III



ein kristallisiertes Tetranatriumsalz hergestellt werden. Verdünnte NaOH hydrolysiert III zur Säure IV, die sich als kristallisiertes Hexanatriumsalz gewinnen läßt.



Aus wasserfreier Flußsäure und H_3PO_3 bildet sich ein Gemisch von PF_3 und einer neuen Verbindung V ($K_p \sim -37^\circ\text{C}$; $F_p \sim -89^\circ\text{C}$). Bei alkalischer Hydrolyse von V entstehen quantitativ H_3PO_3 und 4 HF. Aus H_3PO_3 und wasserfreiem Fluorwasserstoff bildet sich als einzig faßbares Reaktionsprodukt die Verbindung VI ($K_p \sim +2^\circ\text{C}$; $F_p \sim -51^\circ\text{C}$). VI, das erste Halogenid der unterphosphorigen Säure, hydrolysiert in alkalischer Lösung zu H_3PO_3 und 3 HF.

[VB 401]

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 72, 468 [1959].

²⁾ I. Grunze, K. Dostal u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 302, 221 [1959].

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie 12. bis 15. Oktober 1960 in Graz

Aus den Vorträgen:

E. HAYEK und I. HARING, Innsbruck: Papierchromatographische Verfolgung anorganischer Ionenreaktionen.

Das Verhalten der Metall-Kationen bei der Papierchromatographie aus rein wäßriger Lösung, ohne organisches Lösungsmittel, wird wesentlich durch die schwach saure Funktion der Carboxyl-Gruppen in der Cellulose bestimmt. Sie sind zunächst von der Entstehung und Herstellung her zum Teil mit Calcium, Magnesium und anderen Ionen besetzt. Diese Salze starker Basen mit einer schwachen Säure wirken auf Metallsalzlösungen pH-erhöhend, indem ein Ionenaustausch von H^+ aus der Lösung gegen $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ usw. des Papiers stattfindet. Es kommt je nach der Tendenz zur Hydrolyse des im Papier aufsteigenden Metallions zur Bildung von Hydroxy- oder Oxy-Kationen und deren Polymerisaten, welche eine verminderte Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen und mehr oder weniger lange und ausgebreitete Flecken (Schwänze) am Papier bilden. Durch Säurezusatz wird diese Erscheinung rückgängig gemacht. Molekulare Verbindungen wie HgCl_2 zeigen demgegenüber die Bildung runder Flecke mit charakteristischen R_f -Werten. Anionen werden in der Regel nicht festgehalten und wandern mit der Wasserfront. Kationen, welche keine Hydrolyse erleiden, wie die Erdalkalien, werden im wesentlichen durch reinen Ionenaustausch fixiert und ihre Wanderungsgeschwindigkeit im Chromatographiepapier hängt von der Ionen-Größe ab.

Sobald das chromatographische Verhalten der Ionen in der reinen Lösung bekannt ist, kann die durch Zusatz von Komplexbildnern und anderen reaktionsfähigen Verbindungen verursachte Änderung verfolgt werden und so ist die Möglichkeit zu zumindest qualitativ vergleichenden Untersuchungen gegeben, wobei der Vorteil darin liegt, daß mit Mengen von wenigen Millionstel Gramm in kurzer Zeit (1–2 h) vielfältige Ergebnisse erhalten werden können.

H. JUNEK, Graz: Mikrosynthesen radioaktiv markierter Fettsäuren.

Es bestand die Aufgabe eine mit ^{14}C markierte Fettsäure zu synthetisieren, die besonderen physiologischen Bedingungen entsprach. Dazu wurde die Heptadecansäure (Margarinsäure) ausgewählt, mit der Markierung an der Carboxyl-Gruppe (Heptadecansäure-1- ^{14}C). Das Ausgangsmaterial für die als Mikrosynthese ausgeführte Darstellung war Cetyl bromid, das durch Umsetzung mit Magnesium nach Grignard mit $^{14}\text{CO}_2$ aus $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (0,5 mC) die Säure lieferte. Dabei sind besondere Bedingungen einzuhalten. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Cetyl bromid mit K^{14}CN und Verseifung des Nitrils. Aus 6 mg KCN können noch 75 % der theoretischen Ausbeute erhalten werden. Weiter wurde über die Umwandlung von $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ in K^{14}CN berichtet. Die Heptadecansäure-1- ^{14}C wurde durch Papierchromatographie und Autoradiographie identifiziert.

R. PÜSCHEL, Graz: Direkte Titration geringer Mengen von Orthophosphat und einige praktische Anwendungen.

In siedender, wäßriger, mit Hexamethylentetramin gepufferter Lösung lassen sich mehrere Milligramme bis herab zu 20 µg Orthophosphat-Ion in 5–30 ml (Konz. 10^{-2} – 10^{-5} M) fällungsvolumetrisch bestimmen. Als Maßlösungen werden 0,1–0,001 M Cer(III)- oder Bleinitrat verwendet; die chelatochromen Indikatoren Eriochromschwarz T, bzw. PAR indizieren den Endpunkt. In der Probe anwesende mehrwertige Metallionen stören und müssen durch Kationenaustausch entfernt werden.

Einige Anwendungen sollen zeigen, daß man durch Übertragung dieser neuen Halbmikro- oder Mikromethode eine weitgehende Vereinfachung der Analysetechnik erreichen kann. Der Phosphorgehalt organischer Verbindungen wird so bestimmt, daß einige mg Substanz im Kolben nach Schöniger verbrannt werden. Das nach Absorption in Wasser gebildete PO_4^{3-} wird mit 0,005 M Cer(III)-Lösung gegen Erio T titriert. Genauigkeit unter $\pm 0,2\%$ P absolut. Der P_2O_5 -Gehalt technischer Phosphate läßt sich mit geringen Substanzmengen in wenigen Minuten auf $\pm 0,5\%$ (relativ) genau bestimmen. Die Cer(III)-Titration wurde zur Bestimmung des Phosphors in Mikroorganismenkulturen und in Nährmedien verwandt. Bei einem P_2O_5 -Gehalt von rund 1 % genügt eine Einwage von 100 mg (30 % Trockensubstanz) um den P_2O_5 -Gehalt auf $\pm 0,01\%$ genau zu bestimmen. Die Probe wird in einer Pt-Schale trocken verascht, die Asche mit wenig HCl aufgenommen, die Lösung durch Ionenaustausch von Störmetallen befreit, und mit 0,005 M Cer(III)-Lösung gegen Erio T titriert; Dauer der Analyse 1 Stunde. Analog verfährt man zur Phosphatbestimmung in Fruchtsäften, Essigen, Weinen usw.