

verdrillt, wodurch sich ein Einschluß-Effekt gegenüber dem Stickstoff durch vier der Cyclohexylgruppen ergibt. Eine analoge Verdrillung konnten wir auch im Bis[1,3-bis(dicyclohexylphosphino)propan-nickelhydrid]  $\{[(C_6H_{11})_2P(CH_2)_3P(C_6H_{11})_2]NiH\}_2$ , beobachten.

Weiterhin wird über vergleichende Untersuchungen an mehreren  $\sigma$ -Ni—C-Bindungen enthaltenden Verbindungen berichtet. Die Strukturanalyse des Tricyclohexyläthyliden-phosphoran-tricarbonylnickels,  $(C_6H_{11})_3PCH(CH_3)Ni(CO)_3$ , ergab eine vergleichsweise verlängerte Bindung (2.097 Å) zwischen dem tetraedrisch umhybridisierten Kohlenstoff der Äthyliden-Gruppe und Nickel. Der entsprechende Ni—C-Abstand im quadratisch planaren Tricyclohexylphosphan-methylnickel-pentandionat  $(C_6H_{11})_3PNiCH_3C_5H_7O_2$ , beträgt 1.94 Å.

[1] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organometal. Chem., im Druck.

### Neue Impulse für die Ernährungs- und Lebensmittelforschung im Bereich des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BML)

Von Felix Krusen<sup>[\*]</sup>

Von den 16 Bundesforschungsanstalten im Geschäftsbereich des BML befassen sich acht ausschließlich oder überwiegend mit Ernährungs- und Lebensmittelforschung (Fleisch, Fisch, Milch, Fett, Getreide, Lebensmittelrisikoforschung, Qualität pflanzlicher Erzeugnisse, Hauswirtschaft). Durch Neuordnung der BML-Forschung wurden drei Fachbereiche mit Senaten aus den leitenden Wissenschaftlern und 25% wissenschaftlichen Mitarbeitern gebildet. Der Fachbereich „Ernährungsforschung und Lebensmitteltechnologie“, der aus den acht oben genannten Bundesforschungsanstalten besteht, hat die Forschungsprogramme der einzelnen Anstalten zu fünf Rahmenplänen zusammengefaßt: Erhaltung und Verbesserung der Lebensmittelqualität, Fortschritte in der Lebensmitteltechnologie, verbraucherorientierte Forschung, ökonomische Probleme, Fischereiforschung. Daneben bestehen drei Schwerpunktthemen: Rückstände, Eiweißproduktion, Fettqualität. Ziel ist die Steigerung der Zusammenarbeit und Förderung der Verbundforschung zwischen den Anstalten; dadurch ist eine Verbesserung der Effizienz zu erwarten.

[\*] Dr. Felix Krusen  
Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten  
53 Bonn-Duisdorf

### Die Beziehungen des Trichlormethansulfenylchlorids und verwandter Verbindungen zur Kohlensäurechemie

Von Engelbert Kühle<sup>[\*]</sup>

Es wird versucht, das als Orthokohlensäuretrichlorid-sulfenylchlorid zu bezeichnende Trichlormethansulfenylchlorid („Perchlormethylmercaptan“)  $Cl_3C-SCl$  sowie die sich hiervon ableitenden Sulfenylchloride wie Chlorcarbonylsulfenylchlorid, Chlorthiocarbonylsulfenylchlorid, Imino-chlormethansulfenylchlorid und Dichlormethanbis(sulfenylchlorid) in ein allgemeines Schema der Kohlensäurechemie einzuordnen. Anhand einiger Umsetzungen werden die Beziehungen dieser Sulfenylchloride zu Kohlen-säurederivaten dargelegt.

[\*] Dr. E. Kühle  
Farbenfabriken Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
509 Leverkusen

### Organoblei-Verbindungen $(Y-C_6H_4)_nPbX_{4-n}$ mit reaktiven Substituenten Y

Von Friedo Huber und Eberhard Kunze (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Verbindungen  $R_nPbX_{4-n}$  ( $n = 4, 3, 2, 1$ ) mit  $R = m-O_2N-C_6H_4$  wurden als Modellsubstanzen für  $R' = Y-C_6H_4$  mit Y als reaktivem Substituenten 2. Art dargestellt und untersucht. Das durch direkte Nitrierung von  $(C_6H_5)_4Pb$  nicht darstellbare  $R_4Pb$  kann nach Einführung der Nitrogruppe in  $(C_6H_5)_2Pb(NO_2)_2$  durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure [das gleiche Verfahren gelingt auch bei  $(Z_m-C_6H_{5-m})_2Pb(NO_2)_2$  mit  $Z = 4-CH_3$ ,  $3-CH_3$ ,  $m = 1$  und  $Z = 3, 5-CH_3$ ,  $m = 2$ ] und Umsetzung des erhaltenen  $R_2PbSO_4 \cdot xH_2O$  zu  $R_2PbX_2$ , durch dessen Symmetrierung mit Hydrazin erhalten werden. Schonender Abbau mit Brom führt zu  $R_3PbBr$ .  $RPb(OCO-CH_3)_3$  wird durch Reaktion von  $Hg(OCO-CH_3)_2$  mit  $R_2Pb(OCO-CH_3)_2$  dargestellt.  $R_2Pb(OCO-CH_3)_2$  ergibt mit  $HBr$  und  $(C_6H_5)_4PBr$  in Eisessig  $[(C_6H_5)_4P]_2(R_2PbBr_4)$ , mit  $HCl$  und  $(C_6H_5)_4PCl$  in Aceton/Methanol  $(C_6H_5)_4P(PbCl_3)$ . Die Einführung der Nitrogruppen erschwert den elektrophilen Angriff an der Aryl-Blei-Bindung; die Löslichkeiten sind zum Teil wesentlich verändert.

[\*] Prof. Dr. F. Huber und Dipl.-Chem. E. Kunze  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität  
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6

### Anionenaustauscher-Verhalten von Protactinium und anderen Elementen in Mischungen von $HNO_3$ , HF und organischen Lösungsmitteln

Von H. Lagally (Vortr.), J. I. Kim und H.-J. Born<sup>[\*]</sup>

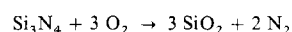
Das Anionenaustauscher-Verhalten von Protactinium wurde in mehreren mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln untersucht, die  $HNO_3$  und HF als Komplexbildner enthalten. Es wurden Lösungsmittel mit niedriger bis hoher Dielektrizitätskonstante ausgewählt. Auch die Adsorption von Uran, Thorium und anderen Elementen in diesen Lösungen wurde erforscht. Durch Variation des Lösungsmittels und dessen Anteils in der Säuremischung gelingt es, die Adsorption der betreffenden Anionen am Austauscherharz in gewünschtem Maße zu erhöhen. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten, des Dipolmoments, der Ionenstärke der Lösung usw. auf die Adsorption werden diskutiert. Basierend auf diesen Ergebnissen werden Möglichkeiten aufgezeigt, das Protactinium von den anderen Elementen zu trennen, wobei es in den HF-haltigen Mischungen stabil bleibt.

[\*] Dipl.-Chem. H. Lagally, Dr. J. I. Kim und Prof. Dr. H.-J. Born  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München  
8046 Garching

### Zur Reaktion von Siliciumnitrid mit Sauerstoff

Von I. Fränz und W. Langheinrich (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Tempert man dünne glasige Siliciumnitridschichten, wie man sie durch Reaktion zwischen Silan und Ammoniak z. B. auf Silicium niederschlagen kann, in Sauerstoff, so bildet sich nach der Gleichung



[\*] Dr. I. Fränz und Dr. W. Langheinrich  
AEG-Telefunken, Bereich Forschung und Entwicklung  
79 Ulm, Postfach 830

Siliciumdioxid als dünne glasige Schicht mit scharfer Grenze zwischen beiden Phasen. Bei Temperung in trockenem und auch in feuchtem Sauerstoff gilt für größere Dicken der gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Schichten, d. h. wenn der Wachstumsvorgang stationär geworden ist, ein parabolisches Gesetz der Form

$$x^2 = B \cdot t$$

worin  $x$  die Dicke der gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Schicht,  $t$  die Oxidationszeit und  $B$  eine temperaturabhängige Konstante ist.

Im Vergleich zur thermischen Oxidation des Siliciums, die für größere Schichtdicken ebenfalls einem parabolischen Gesetz folgt, verläuft die  $\text{SiO}_2$ -Bildung aus Siliciumnitrid wesentlich langsamer. Dies ist wahrscheinlich auf die Beeinflussung der Gleichgewichtskonzentration des Oxidans im  $\text{SiO}_2$  durch den aus Siliciumnitrid gebildeten Stickstoff zurückzuführen, der abdiffundiert.

#### Nachweis von Staphylokokken-Enterotoxinen mit Hilfe eines neuen „Micro-Slide-Kits“ zur Immundiffusion<sup>[\*]</sup>

Von H. J. Langner<sup>[\*]</sup>

Die analytische Chemie muß sich auf immer empfindlichere Nachweismethoden einstellen. Das gilt auch für den Nachweis makromolekularer Naturstoffe, z. B. Proteinen. Besteht die Möglichkeit, solche Stoffe in hochreiner Form zu isolieren und mit ihnen Antiseren herzustellen, hat man in der Immundiffusion ein höchstempfindliches und spezifisches Nachweis- und Bestimmungsverfahren in der Hand. Bei der Immundiffusion im Mikrobereich müssen allerdings alle wichtigen Analysenparameter exakt standardisiert sein. Bis heute wird aber gerade bei diesem Verfahren in fast allen Laboratorien noch mit sehr individuellen, wenig einheitlichen Methoden gearbeitet. Im Rahmen dieses Vortrages wird eine komplette Ausrüstung einschließlich Reagentsatz für die „Micro-Slide-Immundiffusion“ vorgestellt, bei der alle Teile streng normiert sind und die es gestattet, in sehr einfacher Weise sowohl qualitative als auch quantitative Eiweißbestimmungen durchzuführen, z. B. Nachweis von Staphylokokken-Enterotoxinen, Milcheiweiß, Sojaeiweiß und Hühnereiweiß in anderen Lebensmitteln, in mikrobiologischen Nährlösungen oder Humanuntersuchungsmaterial.

[\*] Prof. Dr. H.-J. Langner  
Institut für Lebensmittelhygiene der Freien Universität  
1 Berlin 33, Bitterstraße 8–12

[\*\*] Die Apparatur wird in Europa von der Fa. Serva, Heidelberg, und in Amerika von der Fa. Gallard-Schlesinger, New York, in den Handel gebracht.

#### Abtrennung von Spaltdelgasen aus Verbrennungsabgasen von Hochtemperaturbrennelementen durch Waschen mit flüssigem Kohlendioxid

Von Manfred Laser (Votr.) und Holger Beaujean<sup>[\*]</sup>

Die Abtrennung durch Wäsche und anschließende Rektifikation erfolgt in einer kompakt aufgebauten Apparatur, ausgelegt für  $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Verbrennungsabgas (Grundfläche ca.  $1 \text{ m}^2$ ). Die Kolonnen haben folgende Abmessungen:

[\*] Dr. M. Laser und H. Beaujean  
Institut für Chemische Technologie  
der Kernforschungsanlage Jülich  
517 Jülich, Postfach 365

Waschkolonne: Höhe 2500 mm,  $\varnothing$ : 43 mm, Füllung: Maschendrahringe mit Steg  $6 \times 6 \text{ mm}$ .

Rektifizierkolonne: Gesamthöhe 1200 mm; davon entfallen auf den Verstärkungsteil 450 mm und 750 mm auf den Abtriebsteil, Füllung: Drahtwendeln,  $4 \times 4 \text{ mm}$ .

Messungen des Gleichgewichtes zwischen Kr und  $\text{CO}_2$  ergaben, daß bei Kr-Gehalten  $\leq 1000 \text{ ppm}$  die Löslichkeit besser als berechnet ist. Hieraus resultiert das relativ günstige Gas/Lösungsmittel-Verhältnis von 80 in der Waschkolonne sowie eine Erleichterung bei der Konzentrierung des Kryptons im Verstärkungsteil der Rektifizierkolonne.

Der Löslichkeitskoeffizient für Kr beträgt 0.00715 bei  $25^\circ\text{C}$ .

#### 4-Brom-5-cyclohexen-1,2,3-triol als spezifischer Inaktivator für die $\alpha$ -Glucosidasen der Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*)

Von Günter Legler (Votr.) und Wolfgang Lotz<sup>[\*]</sup>

Die Umsetzung von  $\alpha$ -Glucosidasen mit all-trans-4-Brom-5-cyclohexen-1,2,3-triol (Bromcondurit) führt zu einer irreversiblen Hemmung. Die Untersuchung der Inaktivierungsreaktion mit einem aus Bierhefe in reiner Form isolierten Enzym zeigte bei Konzentrationen um  $10^{-6} \text{ mol/l}$  eine Kinetik 2. Ordnung ( $k = 8.8 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  $\text{pH} = 6.0$ ). Durch Substrat oder kompetitive Inhibitoren wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, was für einen Angriff am aktiven Zentrum spricht. Das Enzym besitzt zwei SH-Gruppen, davon ist eine essentiell. Nach Inaktivierung mit Bromcondurit waren nur 0.5 SH/mol nachweisbar; die SH-Gruppen werden jedoch nach Denaturierung wieder voll zugänglich. Aufgrund der Aminosäureanalyse wird Umsetzung mit einem Histidinrest angenommen. Die pH-Abhängigkeit der Inaktivierungsreaktion und das Verhalten des aus dem Bromcondurit gewonnenen Epoxids sprechen dafür, daß der Bromcondurit am Enzym vor der Reaktion in das Epoxid umgewandelt wird.

[\*] Prof. Dr. G. Legler [\*\*] und Dr. W. Lotz  
Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn  
[\*\*] Neue Anschrift: Institut für Biochemie der Universität  
5 Köln 41, Zulpicher Straße 47

#### Möglichkeiten in der präparativen Organometall-Elektrochemie

Von Herbert Lehmkuhl (Votr.), Wolfgang Leuchte, Edo Janssen, Klaus Mehler, Siegfried Kintopf und Wilhelm Eisenbach<sup>[\*]</sup>

Organometall-Komplexverbindungen von Hauptgruppenmetallen (Al) und Übergangsmetallen mit aromatischen, olefinischen oder cycloolefinischen Kohlenwasserstoffen als Liganden lassen sich durch elektrochemische Reduktion geeigneter, leicht zugänglicher Metallverbindungen (-chloride, -acetylacetonate, -alkyle etc.) in Gegenwart der Liganden synthetisieren. Die elektrochemischen Systeme bestehen aus den beiden Komponenten des gewünschten Komplexes, einem organischen, meistens aprotischen Lösungsmittel (Pyridin, THF, DMF, Dimethoxyäthan) und einem geeigneten Leitsalz (Lithiumhalogenid, Tetraalkylammoniumhalogenid, Alkalimetalltetraalkylaluminat etc.). Je nach Art des mit der kathodischen Reduktion gekoppelten Anodenprozesses kommt man so auf elektro-

[\*] Dr. H. Lehmkuhl, Dipl.-Chem. W. Leuchte, E. Janssen, K. Mehler, Dipl.-Chem. S. Kintopf und Dr. W. Eisenbach  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1