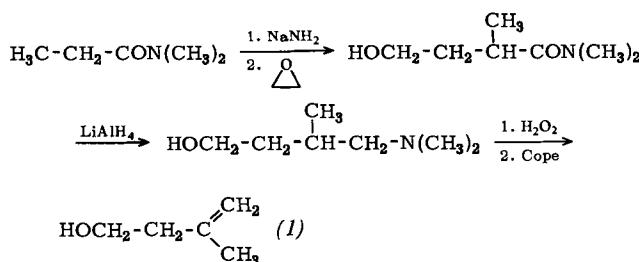


mit Wasserstoffperoxid und Cope-Abbau 3-Buten-1-ole ergeben. Aus Äthylenoxid und Propionsäure-dimethylamid erhält man so das natürlich vorkommende Isopenenol (1):



Zur Temperaturabhängigkeit der Esterhydrolyse durch Trypsin und Chymotrypsin

Von Gerhard Talsky (Vortr.) und Christian Gramsch^[*]

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse von Estern, Amiden und Proteinen durch Trypsin und Chymotrypsin in kleinen Temperaturintervallen hat gezeigt, daß man bei Auftragen von $\log v_{br}$ gegen $1/T$ auch bei diesen Enzym-Substrat-Systemen keine durchgehende Gerade erhält. Man muß Bereiche linearen Verlaufes und solche Bereiche unterscheiden, in denen ein Kurvenzug resultiert. Dieses Verhalten läßt sich durch geänderte Reaktionsverhältnisse, hervorgerufen durch geringe temperaturinduzierte Konformationsänderungen des Enzyms, deuten.

Aus Einflüssen des pH-Wertes, von Salzen und Harnstoff sowie thermischer Denaturierung geht eine nur *mittelbare* Verknüpfung der Aktivität mit den Anomalien hervor.

Die getrennte Untersuchung der Gesamtreaktion, des Acylierungs- und des Desacylierungsschrittes bei der Hydrolyse von Cinnamoyl-imidazol durch Trypsin führte zum Schluß, daß der mit den Anomalien behaftete Elementarschritt sich vor der Acylenzymbildung befindet. Zieht man zusätzlich die Versuche mit Inhibitoren in Betracht, so scheint die Ursache für die Anomalien in den geänderten Bindungsverhältnissen des Substrates zu liegen.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Talsky und Dr. Ch. Gramsch
Institut für Technische Chemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Neubestimmung der ^{238}U (spont.fiss.) Zerfallskonstanten über die Kernspaltspuren in einem antiken, mit Uran gefärbten Glas

Von Klaus Thiel (Vortr.) und Wilfrid Herr^[*]

An einem künstlichen U-Glas aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts mit eingravierter Widmung und Jahreszahl „1844“ wurde die Zerfallskonstante für die Spontanspaltung von ^{238}U neu bestimmt.

Die Herstellung des Glasbechers erfolgte mit hoher Wahrscheinlichkeit im gleichen Jahr. Aus der Anzahl der seither registrierten spontanen Spaltspuren und der durch Bestrahlung mit einer genau bekannten thermischen Neutronendosis induzierten Spaltspuren wurde die Spaltkonstante von ^{238}U zu $\lambda_{sp,f.} = (8.57 \pm 0.42) \cdot 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ ermittelt. Zur Messung der Neutronendosis wurde die Gold-

[*] Dipl.-Phys. K. Thiel und Prof. Dr. W. Herr
Institut für Kernchemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

folien-Technik benutzt, wobei der Absolutwert der ^{198}Au -Aktivität durch β - γ -Koinzidenzen bestimmt wurde.

Durch Auszählen hinreichend großer Flächen konnte der einfache statistische Fehler der spontanen Spaltspuren unter 1.66%, derjenige der induzierten Spaltspuren unter 0.35% gebracht werden.

Gaschromatographische Rückstandsanalyse von Pestiziden (Carbamate, Harnstoffe, Säureamide) in Pflanzenmaterial

Von Hans-Peter Thier^[*]

Beschrieben wird die Rückstandsanalyse von herbiziden Harnstoffen und Säureamiden sowie von Carbamaten, die als Insektizide oder Keimhemmungsmittel verwendet werden. Das Pflanzenmaterial wird dabei auf die gleiche Weise wie zur Bestimmung von Chlorkohlenwasserstoffen (CIKW) und Phosphorsäureestern (PSE) aufgearbeitet: Den verdünnten Acetonitril-Extrakt schüttelt man mit Petroläther/Dichlormethan (8:2) aus und reinigt die organische Phase über eine Florisilsäule. Die gereinigten Extrakte werden zunächst gaschromatographisch auf CIKW und PSE geprüft und anschließend mit einem Gemisch aus Brom (5% Jod) und Wasser oder mit einer Lösung von Brom (5% Jod) in Eisessig behandelt. Dabei entstehen Brom-Derivate der Carbamate, Harnstoffe und Säureamide, die dann ebenfalls gaschromatographisch unter den gleichen Bedingungen wie CIKW und PSE mit dem Elektroneneinfang-Detektor bestimmt werden.

[*] Dr. H.-P. Thier
Institut für angewandte Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Schuhstraße 19

Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Adsorbentien und Katalysatoren

Von J. M. Thomas^[*]

Nach einer kurzen Einführung in die Elektronenspektroskopie und in ihre möglichen Auswirkungen auf Untersuchungen fester Oberflächen werden zwei typische Beispiele diskutiert. Das erste Beispiel betrifft Änderungen der Zusammensetzung (stöchiometrische Variationen an der Oberfläche) von Legierungen als Folge einer Gasbehandlung; das zweite Beispiel befaßt sich mit der Anwesenheit adsorbiertener (oder eingelagerter) Atome in Graphit.

[*] Prof. Dr. J. M. Thomas
Department of Chemistry, The University College of Wales
Aberystwyth, SY 23 1 NE (Großbritannien)

Über die Bildungsweise von Polywolframaten und -molybdaten in wässriger Lösung

Von Karl-Heinz Tytko^[*]

Durch die Protonierung des MO_4^{2-} -Ions ($M = \text{W}, \text{Mo}$) besteht infolge Lockerung der $M-O$ -Bindung die Möglichkeit, die tetraedrische Koordinationssphäre des M-Atoms unter *Addition* und mit Energiegewinn in eine oktaedrische zu überführen. Dabei kann ein nichtprotoniertes MO_4^{2-} -Ion, ein weiteres HMO_4^- -Ion (gegebenenfalls H_2MO_4^- -

[*] Dr. K. H. Tytko
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

Molekül) oder ein bereits gebildetes Additionsprodukt mit MO_6 -Oktaedern als zweizähniger Ligand wirken. Als reine Addition kann die Reaktion in Übereinstimmung mit dem Experiment sehr schnell ablaufen. Unter der Vielzahl der nach diesem Aufbauprinzip möglichen Aggregate heben sich die bei Beteiligung eines intramolekularen Additionsschrittes auftretenden, nur aus Oktaedern aufgebauten ringförmigen Aggregate besonders hervor: sie besitzen die kinetisch stabilsten aller nach dem Additionsprinzip aufbaubaren Strukturen, da bei Entfernung einer WO_4^- -Einheit gleichzeitig mindestens zwei Oktaeder zerstört werden. Aus statistischen Gründen sind in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen nur „Vierer“-Ringe als die kleinstmöglichen Ringe zu erwarten.

Eine Betrachtung der Säure/Base-Eigenschaften der Aggregate gibt weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Aggregation. Die Basizität der Basefunktion der HMO_4^- -Ionen im Aggregat hängt von der Zahl der terminalen O-Atome ab, die das vom HMO_4^- -Ion aufgebaute Oktaeder aufweist. (Das H-Atom des HMO_4^- -Ions hingegen kann keiner Särefunktion entsprechen.) Die Aggregation verläuft daher so, daß möglichst die energetisch günstigen Basefunktionen MO_n^- mit großem n gebildet werden. Dies bedeutet insbesondere, daß die H-Atome möglichst Brücken-O-Positionen einnehmen. Zu beachten ist ferner, daß im pH-Bereich mit nennenswertem Ausmaß der Aggregation ($\text{pH} < 8$) die Basefunktionen MO_n^- (Oktaeder mit einem terminalen O-Atom) und $\text{M}-\text{O}^- \cdots \text{M}$ (Oktaeder ohne terminales O-Atom) nur in protonierter Form auftreten können. Diese zusätzliche Protonierung für Oktaeder mit einem und gar keinem terminalen O-Atom ist das hauptsächliche Regulativ für den Aggregationsverlauf bei Knappheit an H^+ -Ionen (Einsatzverhältnis $\text{H}^+/\text{MO}_4^{2-} <$ etwa 1): einerseits könnten mit diesen H^+ -Ionen weitere MO_4^{2-} -Ionen protoniert und mit den HMO_4^- -Ionen weitere Oktaeder aufgebaut werden (Energiegewinn), andererseits wird durch die stärkere Protonierung des Polyanions die elektrostatische Abstoßungsenergie zwischen den negativen Ladungen geringer.

Wenn die Aufgliederung einer Struktur und des zu ihr führenden Reaktionsweges weit genug erfolgt, kann die freie Reaktionsenergie ΔG_r für den betreffenden Fall aus Inkrementen für die einzelnen Elemente zusammengesetzt gedacht werden, so daß sich ΔG_r als Summe über die Produkte von [Häufigkeit eines Strukturelements] und [ΔG_r -Inkrement für dieses Strukturelement] ergibt. Wegen der Knappheit an H^+ -Ionen im Ansäuerungsbereich „< etwa 1“ muß dabei für einen Vergleich der vielen verschiedenen, nach dem Additionsprinzip möglichen Strukturen die Häufigkeit der Strukturelemente auf den Einsatz einer bestimmten Anzahl an H^+ -Ionen bezogen werden. Dabei zeigt sich, daß im Rahmen mit ausreichendem Sicherheitsfaktor abgeschätzter Grenzwerte für relative Werte der ΔG_r - Inkremente der ebene Vierer-, „Ring“ nicht nur die kinetisch stabilste, sondern auch die energetisch bei weitem günstigste Polymetallat-Spezies nach dem Additionsprinzip ist.

Ähnliche Überlegungen zum weiteren Aggregationsverlauf führen bei einer Knappheit an H^+ -Ionen für das System $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden zu einem aus 7H^+ und 6WO_4^{2-} entstehenden Hexawolframat-Ion $[\text{W}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_3]^{5-}$ (Parawolframat-A), für das System $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-}$ ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem aus 8H^+ und 7MoO_4^{2-} entstehenden Heptamolybdat-Ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ als den thermodynamisch stabilsten Spezies nach einem Kondensationsmechanismus. Der Unterschied zwischen den beiden Sy-

stemen ergibt sich aus der geringeren Neigung des HMnO_4^- -Ions zur Aggregation und der daraus resultierenden Beteiligungsmöglichkeit von H_2MoO_4 an der Aggregation.

Hochdruckflüssigchromatographie mit modifiziertem, porösem Siliciumdioxid als stationäre Phase

Von Klaus Unger (Vortr.) und Peter Ringe^[*]

In den letzten Jahren hat sich die Hochdruckflüssigchromatographie als neue chromatographische Methode entwickelt. Zur Erzielung hoher Trennleistungen sind dabei neben der Elutionsgeschwindigkeit, der Art der mobilen Phase und den Säulendimensionen vor allem die Eigenschaften der stationären Phase entscheidend. Zu diesen Eigenschaften zählen Form und Durchmesser der Partikeln der stationären Phase, die Parameter der Hohlraumstruktur sowie die chemische Zusammensetzung der zugänglichen Oberfläche.

Zur systematischen Untersuchung dieser Zusammenhänge eignet sich besondersporöses Siliciumdioxid. Es ist in Form von sphärischen Partikeln herstellbar. Seine Hohlraumstruktur sowie die Polarität seiner Oberfläche können in weiten Bereichen variiert werden.

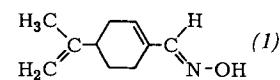
Der Einfluß dieser Eigenschaften auf die chromatographische Trennung wird an Beispielen aus der Adsorptions-, Verteilungs- und Gelpermeationschromatographie untersucht und diskutiert.

[*] Doz. Dr. K. Unger und Dipl.-Chem. P. Ringe
Lehrstuhl I für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Künstliche Süßstoffe aus Oximen

Von Bernard Unterhalt (Vortr.) und Lothar Böschemeyer^[†]

Isomere Oxime können eine unterschiedliche physiologische Wirkung entfalten. So schmecken z. B. nach eigenen Erfahrungen (E)-p-Methoxy-benzaldehydoxim sowie (E)-p-Methyl-benzaldehydoxim süß, die (Z)-Isomere dagegen nicht. Perilla-aldoxim (1) kann im Gegensatz zu älteren Literaturangaben als α -Alkyl- α , β -ungesättigtes Oxim aus sterischen Gründen nur die (E)-Form vom Süßungsgrad 1400–2000 ausbilden. Die Untersuchung von 1-Cyclopentencarbaldehydoxim sowie 1-Cyclohexencarbaldehydoxim bestätigte dieses Verhalten auch für die Grundstruktur!



Die Reduktion von Oximen führt u. a. zu Aminen, die mit Chlorsulfinsäure die Salze der zugehörigen Sulfaminsäuren ergeben. Diese wurden in Analogie zum Cyclamat auf ihre Süßstoffeigenschaften getestet. Es konnte eine Reihe von Alkyl- und Cycloalkyl-sulfaminaten aufgefunden werden, die eine ähnliche Süßkraft wie Cyclamat aufweisen und zur Zeit auf ihre Toxizität geprüft werden.

[†] Prof. Dr. B. Unterhalt und Lebensmittelchemiker L. Böschemeyer
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 6