

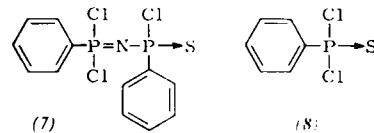
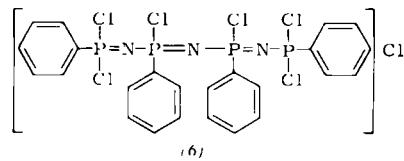
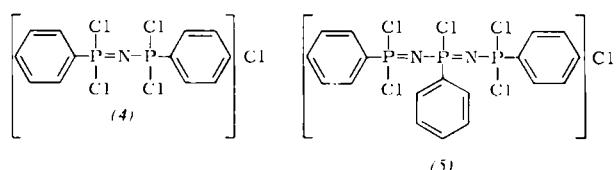
Hauptstückepithelzellen abgestoßen werden, aber das Cytoplasma deckt dann eine Zellmembran, die ebenfalls eine deutliche Reaktion auf alkalische Phosphatase erkennen läßt.

2. Saure Phosphatase wird in den Hauptstückepithelzellen in sog. Speicherkörpern oder Lysosomen gefunden. Vor allem bei der Proteinspeicherniere, bei der in den Vorharn ausgeschiedenes Protein rückresorbiert und im Cytoplasma in Körpern, die von einer Einzelmembran umgeben sind, gespeichert wird, lässt sich saure Phosphatase in Abhängigkeit von der Dauer der Proteinaufnahme nachweisen. Die Lokalisation der sauren Phosphatasen ist vor allem an neugebildeten feinen Membranen, die diese Lysosomen aufweisen, zu beobachten.

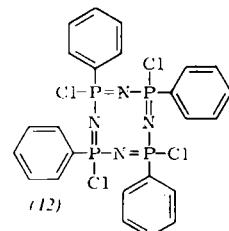
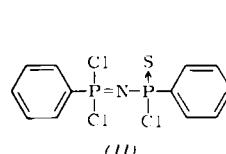
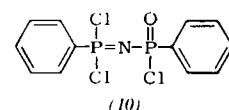
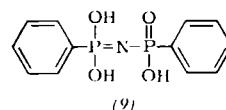
3. Ein mitochondriales Enzym, die Phosphorylase, konnte in Herzmuskelmitochondrien nachgewiesen werden. Die Identität dieses Enzyms mit Phosphorylase konnte gesichert werden. Es besteht zwischen der cytochemischen Enzymlokalisation der Phosphorylase an den *Cristae mitochondriales* und den Befunden der Fraktionierungstechnik, bei der die Phosphorylase im Überstand nachgewiesen wurde, eine Diskrepanz. Untersuchungen an pathologisch verändertem Herzmuskelgewebe (Hypoxie und Vergiftungen) ergaben jedoch, daß die Phosphorylase unter pathologischen Bedingungen nicht mehr in den Mitochondrien nachgewiesen werden kann, sondern im Cytoplasma oder im tubulären System der Herzmuskelzellen oder sogar extrazellulär. Es besteht daher die Möglichkeit, daß unter den präparativen Bedingungen der Fraktionierungstechnik die Phosphorylase von ihrem ursprünglichen Sitz an den *Cristae mitochondriales* abwandert und im Überstand angereichert wird.

Nach diesem Befund ist anzunehmen, daß der Steuerungsmechanismus für den Glykogenabbau in der räumlichen Trennung des Enzyms in den Mitochondrien und dem Substrat im Cytoplasma (Glykogen ist um die Mitochondrien abgelagert) liegt. [VB 671]

[VB 676]



Die Verbindung (10) läßt sich thermisch in  $C_6H_5P(O)Cl_2$  und Phenylphosphornitrilchlorid spalten, das teilweise in Form des Tetrameren (12) isoliert werden kann, teilweise aber als



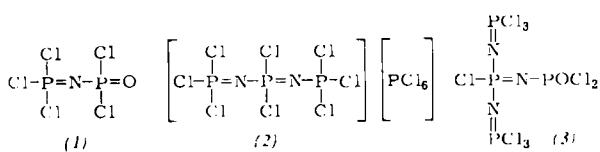
öliges  $[C_6H_5P(Cl)N]_x$  anfällt. Bei der partiellen Hydrolyse des letzteren entstehen durch Sauerstoffbrücken vernetzte Polymerisate. [VB 680]

## Neuere Arbeiten über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen (Kernresonanzmessungen)

Ekkehard Flück, Heidelberg

## Anorganisch-Chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 15. Januar 1963

Die Strukturen der Verbindungen mit den Bruttozusammensetzungen  $P_2NOCl_5$  (1),  $P_2NCl_7$  (2) und  $P_4N_3OCl_9$  (3) wurden mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz von  $^{31}P$  aufgeklärt:



Kernmagnetische  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektren dienten auch zur Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des bei der Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  entstehenden komplexen Reaktionsgemisches. Dieses enthält die bis dahin unbekannten Verbindungen (4)–(7) neben Phenyl-dichlorphosphinsulfid (8). Die Hauptprodukte der Reaktion sind die Verbindungen (4), (7) und (8).

(4) wurde auch aus  $C_6H_5PCl_2$  und  $NCl_3$  erhalten (ist bei dieser Umsetzung  $PCl_3$  zugegen, so wird an Stelle von (4) das entspr. Hexachlorophosphat gebildet) oder durch die Umsetzung von Phenylphosphortetrachlorid mit Ammoniumchlorid. Ausgehend von (4) gelangt man durch Hydrolyse zur bislang ebenfalls unbekannten freien Säure (9), durch Reaktion mit  $SO_2$  zum Trichlorid dieser Säure (10), und durch Umsetzung mit  $H_2S$  zum Trichlorid der Monothio-imidodiphenyl-diphosphonsäure (11).

## Kinetik der thermischen Zersetzung von Magnesium- und Calciumcarbonaten

Erika Cremer, Innsbruck

GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 7. Februar 1963

Die Zersetzungs-Geschwindigkeit von  $MgCO_3$  [1] und  $CaCO_3$  [2] hängt stark vom  $CO_2$ -Druck ab, und zwar auch in einem Temperatur- und Druckbereich, wo sich die Gegenreaktion sicher noch nicht bemerkbar machen kann. Zur Bestimmung der „Ordnung“ der Reaktion mußten die Oxyde bei konstantem Druck abgebaut werden. Der Begriff der Ordnung  $n$  wird bei der heterogenen Reaktion allerdings problematisch. Man mißt hier meist die zeitliche Änderung des prozentualen Umsatzes  $u$ . Formal gilt wie bei Gasreaktionen

$$= d(100-u)/dt = k(100-u)^n$$

Bei einer Gasreaktion ist aber  $(100-u)$  proportional der Konzentration im ganzen Reaktionsraum, während bei der heterogenen Reaktion meist nur ein Bruchteil der  $(100-u)\%$  gleichzeitig Gelegenheit zur Reaktion hat. Läuft die Reaktion proportional der Grenzfläche des Ausgangsproduktes ab, wie bei  $\text{CaCO}_3$ -Präparaten, die aus  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  gewonnen wurden [2], so gilt die obige Gleichung mit  $n = \frac{2}{3}$ . Die Meß-

[1] E. Cremer, K. Allgeuer u. W. Aschenbrenner, Radex-Rdsch. 1953, 494.

[2] W. Nitsch, Dissertation, Universität Innsbruck 1959; E. Cremer u. W. Nitsch, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 697 (1962).

daten des  $MgCO_3$ -Abbaus lassen sich besser nach einer Diffusionsformel auswerten (für kleinen Umsatz:  $u^2 = k \cdot t$ ) [1]. Es ist jedoch sicher nicht die Diffusion durch das gebildete Oxyd geschwindigkeitsbestimmend [3]. Der vom Abbaugrad unabhängige Geschwindigkeitskoeffizient  $k$  kann als Vergleichswert für die Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion benutzt werden. Beim  $CaCO_3$ -Zerfall läßt sich die durch die Keimbildung bedingte Induktionsperiode durch Erzeugung von Keimen bei der Präparation beseitigen. Für die Druckabhängigkeit der  $CaO$ -Wachstumsreaktion bei 800 bis 850 °C gilt:

[3] L. Bachmann u. E. Cremer, Z. anorg. allg. Chem. 309, 65 (1961).

$$k = k^* \left( \frac{1}{p_{CO_2}} - \frac{1}{p_x} \right)$$

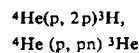
Diese Beziehung läßt sich theoretisch aus der Annahme eines auf der Oberfläche sich einstellenden vorgelagerten Gleichgewichtes  $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO^* + CO_2$  ableiten, wobei  $p_x$  der maximal zu erhaltende Druck (Gleichgewichtsdruck) über dem Reaktionsgut ist. Beim  $MgCO_3$  liegt der Gleichgewichtsdruck bei 500 bis 600 °C so hoch, daß das Glied  $1/p_x$  verschwindet. Die Druckabhängigkeit von  $k$  läßt sich durch

$$k = k^* (1 + b p_{CO_2})/p_{CO_2}$$

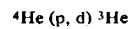
darstellen, eine Beziehung, die man aus den gleichen Ansätzen wie beim  $CaCO_3$ -Zerfall ableiten kann, nur mit der Annahme einer stärkeren  $CO_2$ -Adsorption. [VB 685]

## RUND SCHAU

**Tritium und Helium-3** sollen in Sonneneruptionen durch Beschuß von  $^4He$  mit beschleunigten Protonen nach



und



entstehen. Wie E. Flamm, R. E. Lingenfelter, G. J. F. Macdonald und W. F. Libby berichten, wird diese Ansicht durch den Nachweis von  $^3H$  und  $^3He$  im Erdsatelliten Discoverer XVII direkt gestützt. Der Satellit wurde nach der Eruption vom 12. Nov. 1960 gestartet. Die in seinem Gehäuse gefundenen  $^3H$ - und  $^3He$ -Mengen sind um zwei Zehnerpotenzen größer als auf Grund von Spallationen im Gehäusematerial zu erwarten wäre. Die von Discoverer XVII aufgefangene Eruptionsstrahlung dürfte aus etwa 0,4 %  $^3H$ , 10 %  $^3He$  und 90 %  $^1H + ^4He$  bestanden haben. Aus diesen Zahlenwerten folgt, daß der Zuwachs an  $^3He$  in der Erdatmosphäre größtenteils und der an  $^3H$  zu einem beträchtlichen Teil von der Sonne stammen. Nimmt man ein Gleichgewicht zwischen  $^3He$ -Zuwachs und  $^3He$ -Verlust in der Atmosphäre an, so ergibt sich für  $^3He$  eine mittlere atmosphärische Verweilzeit von  $4 \cdot 10^5$  a, während für  $^4He$  aus dem Uran- und Thorium-Zerfall und der atmosphärischen Konzentration ein Wert  $> 2 \cdot 10^6$  a folgt. Der Mechanismus, nach welchem Helium aus der Atmosphäre entweicht, muß somit stark massenabhängig sein. Diffusions-, Stoß- und ähnliche Prozesse kommen demnach nicht in Frage, vielmehr wird ein thermisches Entwichen (Gravitationsenergie im Boltzmannschen e-Faktor) wahrscheinlich gemacht. / Science (Washington) 138, 48 (1962) / -Ko. [Rd 427]

Bei 50 °C reagiert Vanadiniexacarbonyl mit Cycloheptatrien zu einer mikrokristallinen, rotbraunen, paramagnetischen, in Wasser und Kohlenwasserstoffen unlöslichen Substanz, die als Hexacarbonylvanadat des Vanadium(0)-π-tropylium-π-cycloheptatriens identifiziert werden konnte:

$[V(C_7H_7)(C_7H_8)]^+[V(CO)_6]^-$ . Das  $[V(C_7H_7)(C_7H_8)]^+$ -Kation, das auch als Tetraphenylborat isoliert werden konnte, ist das erste Beispiel dafür, daß über ein Metall der Übergangselemente zwei  $C_7$ -Ringe durch ein durchlaufendes  $\pi$ -Elektronensystem verbunden sind. Da als Nebenprodukt  $V(C_7H_7)(CO)_3$  entsteht, verläuft die Reaktion vermutlich unter Eliminierung eines Wasserstoffs über  $V(C_7H_8)(CO)_3$ . / Chim. e L'Ind. 44, 1217 (1962) / -Pf. [Rd 479]

Über systematische Untersuchungen von Edelgasfluoriden berichtet ein Team aus dem Argonne National Laboratory. Neben  $XeF_4$  wurde massenspektrometrisch die Existenz des Xenondifluorids  $XeF_2$  bewiesen (dieses wurde mittlerweile auch präparativ dargestellt [1]).  $XeF_2$  ist leichter flüchtig als

[1] R. Hoppe et al., Angew. Chem. 74, 903 (1962).

$XeF_4$ . In einer  $XeF_4$ -Probe, die aus sauerstoff-haltigem Fluor dargestellt worden war, wurden massenspektrographisch die Xenonoxyfluoride  $XeOF_3$  und  $XeOF_4$  nachgewiesen. Eine vorläufige Analyse des IR- und Raman-Spektrums und eine vorläufige Röntgenstrukturanalyse ergaben, daß  $XeF_4$  quadratisch (nicht tetraedrisch) gebaut ist. Bei der Hydrolyse von  $XeF_4$  mit Wasser oder verd. NaOH entsteht eine gelbe Lösung, die das gesamte Fluor als Fluorid sowie einen großen Teil des Xenons enthält. Das Xenon läßt sich aus der alkalischen Lösung beim Eindampfen nicht vertreiben. Wird die Lösung jedoch angesäuert, so entweicht das Edelgas beim Eindampfen. Man schließt hieraus auf die Existenz einer vermutlich ionischen Xenon-Verbindung in der Lösung.  $XeF_4$  löst sich in wasserfreiem Fluorwasserstoff; die Lösung ist ein gutes Fluorierungsmitel. Tracerversuche mit Radon-222 bewiesen die Existenz eines Radonfluorids. 5 bis 100  $\mu$ C  $^{222}Rn$  wurden mit  $F_2$  auf 400 °C erhitzt; es entsteht ein schwer flüchtiges Reaktionsprodukt. / C. L. Chernick et al., Science (Washington) 138, 136 (1962) / -Ko. [Rd 428]

**Xenon (IV)-hydroxyd**,  $Xe(OH)_4$ , stellten N. Bartlett und P. R. Rao dar. 390 mg  $XeF_4$  wurden in einem evakuierten Quarzgefäß in 1,5 ml Wasser gelöst, wobei eine heftige Reaktion eintrat. Der freigesetzte HF wurde sofort abgepumpt und die klare Lösung unter Vakuum eingedunstet. Es hinterblieb ein weißer Rückstand der Zusammensetzung  $Xe(OH)_4$  bzw.  $XeO_2 \cdot 2H_2O$ . Beim Erwärmen auf 30 bis 40 °C detonierte die Substanz äußerst heftig. / Science (Washington) 139, 506 (1963) / -Ko. [Rd 544]

**Metallorganische Verbindungen des Aluminiums mit Acetylen und seinen Homologen** beschrieben P. Chini, A. Baradel, E. Pauluzzi sowie M. De Maldè und diskutierten die Methoden der Darstellung: 1. aus Alkaliacyleniden und  $AlCl_3$ ; 2. aus Hg-Alkyl- oder Arylacyleniden und metall. Al; 3. aus Hg-Alkyl- oder Arylacyleniden und  $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$ ; 4. aus Acetylenkohlenwasserstoffen und  $LiAlH_4$ . Die Synthesen mit  $AlH_3$  führen zur teilweisen Hydrierung der Dreifachbindung. – Man erhält je nach Ausgangsprodukt  $Al(C \equiv CH)_3 \cdot X$  oder  $Al(C \equiv C - R)_3 \cdot X$  mit X = Dioxan, Tetrahydrofuran, Trimethylamin oder Pyridin und R =  $CH_3$ -,  $C_4H_9$ -,  $C_6H_5$ - oder auch die doppelten Komplexe wie  $Li[Al(C \equiv CH)_4] \cdot C_4H_8O$  oder  $K[Al(C \equiv CH)_3F]$ . Die sublimierbaren Verbindungen des Typs  $Al(C \equiv CH)_3 \cdot X$  werden von der Luft oxydiert (ohne sich zu entzünden), reagieren aber mit Wasser und Alkohol sehr heftig. Mit Aceton tritt eine spurenweise Äthinylierung ein. Die nicht explosiven Verbindungen detonieren, wenn der Komplexpartner entfernt wird. / Chim. e L'Ind. 44, 1220 (1962) / -Pf. [Rd 478]

**Die Reaktion von Difluordichlormethan und Äthan mit blanken Eisenoberflächen** untersuchte R. W. Roberts. Das Eisen wurde als dünner Film auf die Innenfläche von Kolben aus  $^3$ Pyrex-