

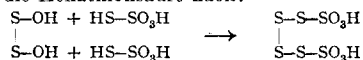
Polythionsäuren mit mehr als 6 Schwefelatomen und Odénsche Schwefelsole¹⁾

Von Prof. Dr. E. WEITZ, Dr. K. SPOHN, Dr. J. SINGER,
Dr. F. BECKER und Dipl.-Chem. K. GIELES

Aus den Chem. Instituten der Universität (jetzt Justus-Liebig-Hochschule) Gießen und der Universität Frankfurt/Main

Gelegentlich einer Mitteilung²⁾ über die Bildung der Hexathionsäure (bei der Zersetzung eines Gemisches von Thiosulfat und Nitrit durch konz. HCl) ist bereits darauf hingewiesen worden, daß bei der Darstellung von Pentathionaten nach F. Foerster und C. Centner³⁾ (Zersetzung von Thiosulfat durch HCl bei Gegenwart von Arsenit) auch höhere Polythionate mit mehr als 5, bis hinauf zu mindestens 10 S-Atomen entstehen. Die nähere Untersuchung⁴⁾ zeigte, daß diese höheren Polythionate etwa 35 bis 40% der Gesamtausbeute betragen und im Durchschnitt etwa 6,3 bis 6,4 Atome S in der Molekel enthalten. Eine Zerlegung des Gemisches gelingt durch fraktionierte Fällung mit Benzidin-hydrochlorid; die höchste der dabei erhaltenen Fraktionen $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2S_nO_6$ enthielt beinahe 12 Atome S; den Hauptanteil machen die Salze mit etwa 6 bis 9 S-Atomen aus. Ähnlich ist die Fraktionierung auf dem Wege über die Tolidinsalze $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2S_nO_6$ oder die Cobalt(III)-praseo-dien-salze $(Co en_2 Cl_2)_2 S_nO_6$ möglich. Bis zu etwa $n = 10$ fallen die Fraktionen mehr oder weniger gut kristallisiert an. Da die einzelnen Fraktionen im allgem. keine ganzzahligen S-Werte zeigen, muß es sich dabei um Mischkristalle aus Salzen „homologer“ Polythionsäuren $H_2S_nO_6$ handeln. Auch die letzten, rund 6 Atome S enthaltenden Fraktionen sind noch uneinheitlich; es gelingt, entgegen den Angaben von A. Kurt-nacker und K. Matejka⁵⁾, nicht, aus dem Gemisch ein reines, einheitliches Hexathionat zu isolieren.

M. Goehring und U. Feldmann⁶⁾ haben ein Verfahren zur Darstellung von Hexathionat angegeben, das auf der Zersetzung von Na-Thiosulfat durch konz. HCl bei Gegenwart von S_2Cl_2 beruht und bei dem die Hexathionsäure nach:



entstehen soll. Wie wir fanden, hat das so erhaltene Polythionat zwar etwa die Bruttozusammensetzung $K_2S_6O_6$, die fraktionierte Fällung mit Benzidin zeigte jedoch, daß ein kompliziertes Gemisch von Polythionaten, mit 5 bis zu etwa 15 Atomen S, vorlag. Ein einheitliches Hexathionat ließ sich daraus nicht gewinnen.

Nur das nach dem Nitrit-Verfahren²⁾ dargestellte, kristallisierte K-Hexathionat erweist sich auch gegenüber einer Benzidin-Fraktionierung als einheitlich.

Läßt man in Abänderung der Vorschrift von M. Goehring und U. Feldmann Kaliumthiosulfat mit S_2Cl_2 und konz. HCl reagieren, so scheidet sich fast sofort ein schwefel-ähnlicher Niederschlag in reichlicher Menge ab, der (neben freiem Schwefel) ein Gemisch von sehr hohen Polythionaten mit 20 bis 40 Atomen S enthält. Im Aussehen und im Verhalten zeigen die Lösungen der höchsten, so erhaltenen Polythionate weitgehende Ähnlichkeit mit den hydrophilen Schwefel-Solen, die bei der Zersetzung einer Na-thiosulfat-Lösung durch konz. H_2SO_4 entstehen und besonders eingehend von Odén⁷⁾ untersucht worden sind.

Die Fällungsreaktionen des Odénschen Sols (mit K-, Benzidin- oder Luteo-Co-salz) sind weitgehend denen der Polythionate analog. Übereinstimmende Analysen von Solen und Koagulaten ergaben, daß sie Polythionate mit etwa 40 bis über 60 Atomen S enthalten. Es besteht also eine kontinuierliche Reihe von Polythionsäuren, von $H_2S_6O_6$ bis über $H_2S_{60}O_6$.

Zur Deutung der Kolloid-Natur der Odénschen Sole ist die Annahme notwendig, daß die Polythionat-Anionen sich von einem bestimmten S-Gehalt an zu Micellen vereinigen. Da die Polythionsäuren wahrscheinlich einen fadenförmigen Molekelbau besitzen, ist diese, mit steigender Kettenlänge zunehmende Tendenz zur Bildung von Micellen (ähnlich dem Verhalten der Seifen) verständlich. Die Neigung zum Übergang in den kolloidalen Zustand, der von etwa 15 S-Atomen an einsetzt, ist anscheinend die Ursache für die relativ große Stabilität der höchsten Polythionat-Lösungen.

Die Entstehung der komplizierten Polythionat-Gemische bei Umsetzungen, die relativ niedrige Polythionate ergeben sollten,

¹⁾ Auszug aus einem Vortrag von F. Becker vor dem GDCh-Ortsverband Frankfurt a. M. am 28. 2. 1952.

²⁾ E. Weitz u. F. Achterberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 399 [1928].

³⁾ Z. anorg. Chem. 157, 48 [1926].

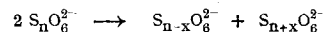
⁴⁾ K. Spohn, Dissertation, Universität Halle 1930.

⁵⁾ Z. anorg. Chem. 229, 19 [1936].

⁶⁾ Ebenda 257, 223 [1948].

⁷⁾ Sven Odén: D. kolloidale Schwefel, Upsala 1913.

ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die höheren Polythionsäuren Disproportionierungsreaktionen nach dem Schema



erleiden, wobei X ganz verschiedene Werte annehmen kann, so daß immer ein ganzes Polythionat-„Spektrum“ entsteht. Das eine Ende des Spektrums ist das Tetra- oder Penta-thionat, das andere sind die S-reichsten Polythionate, die kaum mehr löslich sind.

Auch das Hexathionat, als höchstes einheitlich faßbares Polythionat, ist gegenüber dem Spektrum instabil und unterliegt einer irreversiblen Disproportionierung, sobald seine Lösung nicht mehr genügend sauer ist oder zu stark erwärmt wird.

Bei all diesen Disproportionierungen ist wenigstens vorübergehend Schwefel in besonders reaktionsfähiger Form vorhanden. Dies zeigt sich z. B. daran, daß die meisten Metalle, auch V 2 A-Stahl, bei Berührung mit höheren Polythionaten sich schnell mit einer Sulfid-Schicht überziehen.

Die ausführliche Veröffentlichung folgt demnächst an anderer Stelle.

Eingeg. am 4. März 1952 [Z 18]

Über die Behandlung von Verätzungen mit hochprozentigem Fluorwasserstoff

Von Prof. Dr. H. BODE, Hamburg

Beim Arbeiten mit reinem bzw. hochprozentigem Fluorwasserstoff läßt sich eine Einwirkung auf die Haut nicht immer vermeiden. Als erste Hilfe wird kräftiges Abspülen unter fließendem Wasser und nachträgliche Behandlung mit Magnesiumoxyd- bzw. Zinkoxydpaste empfohlen.

Trotzdem ist es bei uns einige Male zu tiefergreifenden Verätzungen gekommen. So hatte versehentlich reine Flußsäure durch einen defekten Gummihandschuh auf die Haut eingewirkt. Bei anderen Versuchen hatte die Flußsäure Verätzungen unter den Fingernägeln oder an den Fingerkuppen hervorgerufen. Nach wenigen Stunden tritt stets ein heftiger Schmerz verbunden mit Klopfen an den Ätzstellen auf, nach etwa 12 h haben sich gelbe Eiterstellen gebildet, die das Aussehen von Lost-Verätzungen haben. In diesem vorgeschrittenen Stadium hat es sich bewährt, die Haut herunterzuziehen bzw. aufzuschneiden. Der Schmerz läßt sofort nach. Nach dem Abtupfen des Eiters wird die Wunde in der üblichen Weise, etwa mit Lebertransalbe, behandelt und heilt schnell und gutartig ab. Ohne diese radikale Entfernung des Eiters sind die Ätzstellen sehr schmerzhaft und heilen sehr schwer, wie ich selbst an einem Parallelversuch festgestellt habe.

Eingeg. am 28. Februar 1952 [Z 19]

Tierversuche mit ¹⁴C-radioaktivem Mescaline und sein Einbau in das Eiweiß der Leber

Von Dr. WOLFRAM BLOCK und KATHARINA BLOCK

Aus dem Max-Planck-Institut für Hirnforschung, Abt. Konstitutionsforschung, Marburg/Lahn. (Leiter: Dr. Bernh. Patzig).

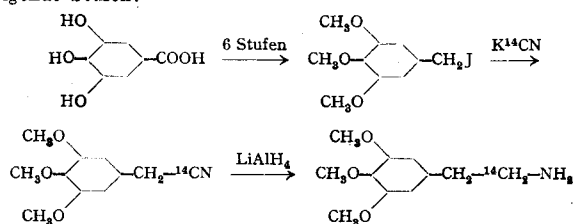
Die eigenartige Rauschwirkung des Mescalins, die beim Menschen in Halluzinationen, besonders optischen, zum Ausdruck kommt, ist von vielen Seiten zum Gegenstande psychologischer und physiologischer Forschungen gemacht worden. Von chemischer und physiologischer Seite wurden Stoffwechseluntersuchungen ausgeführt, die sich in der Hauptsache auf Harnanalysen stützten, aber trotz größter Exaktheit wegen der Aufarbeitungsschwierigkeiten nur Teilergebnisse liefern konnten¹⁾. Von psychiatrischer Seite wurden die teilweise ähnlichen klinischen Bilder beim schizophrenen Krankheitsgeschehen und bei der akuten Mescaline-Vergiftung wiederholt gegenübergestellt und diskutiert²⁾. B. Patzig wies darauf hin³⁾, daß infolge der Entwicklung der biochemischen Forschung die Wirkungsweise des Mescalins, im Hinblick auf die cerebrale Auswirkung dieser wichtigen Droge, als Grundlagenforschung bearbeitet werden müßte. Aus diesen Überlegungen heraus ergab sich eine Gemeinschaftsarbeit, die von der biochemischen Seite her zu folgenden Ergebnissen führte.

¹⁾ K. H. Slotta u. J. Müller, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 233, 14 [1936]; D. Richter, Biochemic. J. 32, 1763 [1938]; J. H. Quastel u. Wheatley, ebenda 27, 1609 [1933]; G. Steensholt, Acta physiol. Scand. 14, 356 [1947]; Bernheim u. Bernheim, J. biol. Chemistry 123, 317 [1938]; E. Werle u. E. v. Pechmann, Z. Vit., Horm. u. Ferment-Forsch. 2, 433 [1948/49].

²⁾ K. Beringer: Der Mescaline-Rausch. Springer-Verlag Berlin 1927; R. Fischer, F. Georgi u. R. Weber, Schw. Med. Wschr. 34, 817 [1951]; J. Delay u. H. P. Gérard, L'Encephale 37, 196 [1948]; J. Delay, H. P. Gérard u. D. Allais, Presse Médicale 25, X11 [1949].

³⁾ B. Patzig, unveröffentlichte Arbeiten u. Handb. d. Erbbiologie des Menschen Bd. V. Jul. Springer Verlag 1939.

Wir untersuchten mit ^{14}C markiertem Mescalol hoher spezifischer Aktivität zunächst dessen Verteilung im tierischen Organismus, in Abhängigkeit von der Zeit. Unsere Synthese ging über folgende Stufen:



In Bezug auf Ausscheidungsgeschwindigkeit und im Harn nachweisbarem, unverändertem Mescalol steht die Maus von allen bisher untersuchten Tieren dem Menschen am nächsten, die wir daher für unsere Versuche verwandten.

Entgegen der Verteilung von radioaktivem Adrenalin bei den Versuchen amerikanischer Autoren⁴⁾ ergab sich für das Mescalol eine spezifische Anreicherung in einzelnen Organen. Die zeitlich und quantitativ verfolgten Mescalol-Anreicherungen im Gehirn liegen weit unter denen der anderen Organe. Zur Zeit der größten Anreicherung (30 min nach der Injektion) sind die vegetativen Erscheinungen am stärksten ausgeprägt. Wir vermuten, daß die beim Menschen nach den vegetativen Symptomen verhältnismäßig spät auftretenden Halluzinationen nicht nur durch die Mescalol-Molekel selbst verursacht sein könnten.

Im Verlaufe der bisherigen Untersuchungen fanden wir, daß Mescalol innerhalb kurzer Zeit in das Eiweiß der Leber der Maus eingebaut wird. Adsorption und Salzbindung wurden durch vergleichende Auswaschungsversuche bei verschiedenen pH -Werten ausgeschlossen. Über die Art der Bindung können wir vorläufig keine Angaben machen.

Die Leber weist 30 min nach der Injektion die höchste spezifische Aktivität auf, die aber in kurzer Zeit stark abfällt, während das Lebereiweiß seine höchste Radioaktivität erst nach 3 h erreicht hat und sie etwa 5 h auf derselben Höhe hält. Die eingebaute Menge und die Einbauezeiten des Mescalols sind in der Größenordnung die gleichen, die von amerikanischen Autoren⁵⁾ bei

⁴⁾ R. W. Schayer, J. biol. Chemistry 189, 301 [1951].

⁵⁾ H. Borsook u. Mitarb., ebenda 179, 689 [1949].

Versuchen mit radioaktivem Lysin beim Einbau in das Lebereiweiß von Meerschweinchen gefunden wurden.

Nach Hydrolyse des Mescalolproteins läßt sich reines Mescalol papierchromatographisch, papierelektrophoretisch und als Pikrat nach Trägerzusatz, entsprechend der Aktivität des Lebereiweißes, in der zu erwartenden Menge wiederfinden. Die geringe Impulszahl und die durch den Blindwert bedingte Fehlergrenze der Messung lassen offen, ob die Aktivität des Gesamtproteins ausschließlich von eingebautem Mescalol herrührt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen halten wir es für erwiesen, daß der Organismus in der Lage ist, einen körperfremden Stoff in sein Eiweiß einzubauen.

Auf Zusammenhänge zwischen diesen Befunden, dem Schizophrenieproblem und der Krebsforschung, sowie Arzneimittelwirkungen im allgemeinen wird hingewiesen.

Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle.

Eingeg. am 9. März 1952

[Z 20]

Nachtrag zur Arbeit „Neue Substanzen aus technischem Chlordane“

Herr Doz. Dr. Riemschneider, Freie Universität Berlin, machte mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß R. Riemschneider und A. Kühn in der unter 4) zitierten Arbeit (Pharmazie 3, 115 [1948]) des obigen Beitrages (diese Ztschr. 63, 378 [1951]) nicht von 2 isomeren Verbindungen des M 410, sondern von Isomeren-Gemischen gesprochen haben, die sich durch die angegebenen Siedebereiche voneinander unterscheiden. C. Vogelbach [Z 14]

Berichtigung

In dem Beitrag „Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasser“ von Dr. H. Kölbel und Dr. F. Engelhardt (diese Ztschr. 64, 54 [1952]) wurde durch ein Versehen die Numerierung der Kurven in Bild 3 verwechselt. Die Kurve für Äthylalkohol muß die Bezeichnung II, diejenige für Cetylalkohol die Bezeichnung III tragen. Außerdem muß der Punkt für die maximale Ausbeute an Cetylalkohol bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnis von 1:1:3 liegen. [G 208]

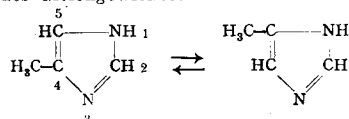
Versamlungsberichte

Kolloquium am Chemischen Institut der Universität Jena

am 5. Februar 1952

W. LANGENBECK, Halle: Über synthetische und natürliche Imidazol-parahämatine.

Vortr. fand 1932, daß Imidazole eine besonders hohe Affinität zum Hämin besitzen. Die Imidazol-parahämatine zeichnen sich durch ausgeprägte katalytische Wirkungen aus. Ein systematisches Studium der Beziehungen zwischen Konstitution und Affinität von Imidazol-Derivaten zum Hämin (H. Schubert) ergab nun folgende einfache Regel: Die in 1- und 5-Stellung substituierten Imidazole haben etwa dieselbe Affinität wie Imidazol selbst, die in 2- und 4-Stellung substituierten Imidazole bilden keine Parahämatine. Die 4(5)-Mono-Derivate sind parahämatin-bildend, da sie wegen des Gleichgewichtes



in die 5-Stellung ausweichen können. Ist die Substitution der 4-Stellung dagegen festgelegt, wie in den 1,4- und 4,5-Disubstitutionsprodukten, so findet man keine Affinität, entsprechend der obigen Regel. Die fehlende Affinität bei 2- und 4-Derivaten kann nur auf der Nachbarschaft der Substituenten zum komplexbildenden tertiären Stickstoff, also auf sterischer Hinderung beruhen. Die natürlichen Häminproteine sind wegen des Histidin-Gehaltes der Proteinteile wahrscheinlich als Imidazol-parahämatine zu betrachten. Beim Methämoglobin und Cytochrom c haben es Theorell u. a. um 1940 bewiesen. Auf die Beziehungen zwischen den Imidazol-parahämatinen und Methämoglobin hat der Vortr. schon 1932 hingewiesen¹⁾. In den natürlichen Imidazol-parahämatinen liegt das Histidin sicher als Imidazolyl-(5)-alanin vor, nicht als 4-Derivat. [VB 349]

¹⁾ W. Langenbeck, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 843 [1932].

Berg- und Hüttenmännischer Tag

Freiberg/Sa., 8. – 10. Oktober 1951

Die Tagung brachte mit einer Fülle von Vortragsthemen der Gebiete „Mineralogie und Geologie“, „Bergbau und Aufbereitung“, „Kohlechemie und Kohleverarbeitung“ sowie „Hüttenwesen“ auch eine Reihe Vorträge aus dem Gebiet der Nichtfermetalle. Über diese sei auszugsweise im folgenden referiert:

J. BARTHEL, Freiberg/Sa.: Die Gewinnungsmöglichkeiten von Niob und Tantal aus einheimischen Rohstoffen.

Vortr. ging auf die Hauptminerale dieser Metalle und die Methoden, die zur Reindarstellung von Niob und Tantal angewandt werden, ein. Weil in der DDR keine entspr. Mineralien vorhanden sind, wurde dort nach anderen Möglichkeiten gesucht. Da bestimmte Wolframite Niob und Tantal enthalten, wurden diese bzw. ihre Rückstände bei der Wolframsäure-Gewinnung untersucht. Für die Gewinnung erschien das reduzierende Verschmelzen brauchbar. Hierbei mußte es möglich sein, Niob und Tantal entweder in der Schlacke oder in der Metallphase anzureichern. Auf Grund thermodynamischer Betrachtungen wurde festgestellt, daß eine Anreicherung in der Schlacke mit Wahrscheinlichkeit erzielbar ist. Reduktionsversuche bei etwa 1450° bestätigten dies. Es wurden Schlacken mit Erdsäurekonzentrationen von maximal 5% erhalten. Die Gewinnung der Erdsäuren aus diesen Schlacken stößt jedoch auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da große Mengen an Fremdmetallen und z. B. Kieselsäure zu entfernen sind. Es ergab sich, daß mittels einer verhältnismäßig einfachen Aufbereitung eine sehr starke Anreicherung von Niob und Tantal erreicht werden kann. Es konnten Konzentrate von über 20% Erdsäuregehalt erzielt werden. Mit diesen Konzentraten wurden Versuche zur Reindarstellung der Erdsäuren unternommen. Es gelang, Roherdsäuren mit Ausbeuten von über 95% aus den Konzentraten zu gewinnen. Sie sind durch Kieselsäure und Natrium verunreinigt.