

Viktor Mairanowski und Bella Lurik

Chemie, Ökologie, Gesundheit, Mensch

Die Arbeitskontakte der Wissenschaftlichen Gesellschaft bei der Jüdischen Gemeinde zu Berlin (*WiGB*) mit Mitgliedern der Leibniz-Sozietät begannen in den Jahren 2002–2003 beim Seminar „*Alexander Fridman und sein wissenschaftliches Erbe*“. Damals trat mit einem vorzüglichen Vortrag Professor Karl-Heinz Bernhardt auf. Bei diesem Seminar haben wir auch den Jubilar, Professor Heinz Kautzleben, kennengelernt.

Beginnend mit dem *Einstein-Jahr 2005* gab es regelmäßig gemeinsame Projekte und Veranstaltungen. Das jüngste Beispiel ist das über drei Jahre laufende Projekt zum 150. Geburtstag von Vernadskij.



Abb. 1: Bei der Vorbereitung des Vernadskij-Projektes 2013 in der WiGB in Berlin, Oranienburger Str. 31, 5. Dezember 2012; v.l.n.r.: Bella Lurik, Heinz Kautzleben, Peter Kühn, Viktor Mairanowski

Enthusiast und Hauptorganisator des Projektes war Heinz Kautzleben. Im Dezemberheft 2013 der Zeitschrift „Noosfera“ wurden unsere Arbeiten veröffentlicht [1], [2]. Und heute freuen wir uns besonders, am Kolloquium der Leibniz-Sozietät zu Ehren von Professor Kautzleben teilzunehmen.

Für die heutige Veranstaltung haben wir drei Arbeiten ausgewählt. Sie wurden von Mitgliedern unserer Gesellschaft in verschiedenen Jahren durchgeführt und haben direkte Beziehungen zum Rahmenthema des heutigen Kolloquiums „*Im Mittelpunkt steht der Mensch*“. Die Umstände haben es mit sich gebracht, dass sie nicht bekannt wurden, sie durften nicht veröffentlicht werden: Wir lebten in einer geteilten Welt. Jetzt wurden diese Arbeiten zugänglich.

(1) Wir beginnen mit dem Begriff „*Mikrobenjäger*“, diese Bezeichnung geht aus dem wunderbaren, weltweit – auch in der UdSSR bekannten Buch von Paul de Kruif hervor.

Dr. Bella B. Lurik und Mitarbeiter: Das Desinfektionsmittel „Gilen“.

Gegenstand ist die Veröffentlichung über das gesperrte Urheberzeugnis der UdSSR (UdSSR Patent) [3]. Es geht um ein Präparat mit dem Name „*Grilen*“ (zuerst „*GriLen*“), das vor 30 Jahren entwickelt wurde. Es enthält Wasserstoffperoxid und quaternäre Ammoniumsalze (QAS) (R_1, R_2, R_3, R_4) $N^+ Cl^-$. Eine solche Kombination zeigte eine außerordentlich hohe Aktivität. Entsprechend fand *Grilen* ein weites Anwendungsgebiet: für die Desinfizierung und Sterilisierung chirurgischer Instrumente, medizinischer Geräte, verschmutzter Oberflächen u.a. Und nicht nur auf der Erde, sondern auch im Kosmos.

In dem nahe Moskau gelegenen Wissenschaftlichen Zentrum Tschernogolovka fand 1991 das Erste Allunion-Symposium über Chemie der Peroxokomplexen statt. Dort wurde in einem Vortrag sowohl über die neuen Ergebnisse, die in der Chemischen Abteilung des Allunions-Forschungsinstitutes für Desinfektion und Sterilisation (VNIDIIS) erzielt wurden als auch über das neue sehr wirksame Präparat „Gilen“ berichtet. Es trug vor Frau Bella Lurik, als führende Mitarbeiterin der genannten Abteilung. In einer Konferenzpause kontaktierte sie die Konferenzteilnehmerin Dr. I.L. Orlova aus dem Institut IKI (das damalige Institut für kosmische Forschungen, heute Gagarin-Institut für Kosmische Forschungen). Sie berichtete über Probleme, mit denen die Kosmonauten unerwartet konfrontiert wurden.

Schon die ersten Weltraumflüge zeigten eine außerordentlich schnelle Vermehrung von Mikroorganismen in den Raumschiffen, die sich um ein

Vielfaches schneller als auf der Erde vollzog. In den Raumschiffen wurden die Geräte unbrauchbar. Daraufhin wurden weitere Treffen vereinbart.



Abb. 2: Für die Veröffentlichung gesperrtes Urheberzeugnis der UdSSR 1253015/ 06.08.1984, „Das Desinfektionsmittel“ [3]

Zu Bella Lurik in VNIDIIS kamen Spezialisten von IKI und übernahmen schnell die Erfahrungen des VNIIDIS. Mit dem Präparat *Grilen* erhielten sie ausgezeichnete Ergebnisse. Und das Problem war gelöst. Diese Episode war kein Zufall. Wie die langjährige Erfahrung mit der Raumstation *MIR* und auch der Internationalen Raumstation *ISS* belegen, verursachen Mycelial-Pilze und -Bakterien irreversible Schäden an Geräten sowie Lebenserhaltungssystemen und erzeugen Gefahren für die Gesundheit der Kosmonauten [4].

Wir können mit Stolz berichten: die Raumschiffe wurde daraufhin mit einem Kontroll-Satz komplettiert, der den Oberfläche Luftkeimsammler (SAS), eine Petrischale und ein nährstoffreiches Medium auf der Basis des

Präparats „Gilen“ enthielt und in fast 20 Jahren bis 2007 war *Grilen* als ein Standard Desinfektionsmittel im Kosmos etabliert.

Seit 2007 wird in den Raumschiffen ein festes Präparat *Okades* verwendet [5], das analog zum Präparat *Grilen-B* wirkte und in den Jahren 1989 - 1991 ebenfalls von Bella Lurik und ihren Mitarbeitern entwickelt wurde [6].



Abb. 3: Russischer Desinfektionssatz für Kosmonauten, enthält einen zertifiziert SAS, (Oberfläche Luftkeimsammler), Petrischale und nährstoffreiches Medium [4]

(2) Vom „Mikrobenjäger“ zu den „Insektenjägern“ und „Zeckenjägern“.

Die zweite Arbeit ist von Dipl. Biol. Vladimir Ya. Etin: *Die aktive Anlockung er Zecken und Mücken durch einen autonomen Fallenkomplex* [6].

Zecken sind gefährliche Virusträger, ihre Zahl muss unbedingt verringert werden. Allein in Deutschland erkrankten durch die von ihnen übertragene Borreliose mehr als halbe Million Menschen. Zum andern haben die Zecken eine große ökologischer Bedeutung, speziell als Faktor zur zahlenmäßigen Unterdrückung einiger Arten von Nagetieren. Die Anwendung von chemischen Mitteln für die Bekämpfung der Zecken beeinträchtigt Flora und Fauna, führt zur Störung der Balance der lebenden Organismen. Eigene Beobachtungen und Arbeiten anderer Akarologen (Milbenforscher) führten Vladimir Etin zu der Schlussfolgerung, dass Zecken nehmen die schwachen akustischen Felder des Säugetieres wahrnehmen, d. h. sie bemerken die Vi-

bration des Körpers selbst, aber auch die Vibration des Bodens bei der Fortbewegung des Säugetieres.

Unter Nutzung der Vibrationsempfindlichkeit der Zecken und der Frequenzabhängigkeit der Kommunikation und unter Anwendung entsprechender Frequenzparameter erarbeitete der Autor in mehrjähriger Arbeit ein effektives akustisches Verfahren und ein Gerät für die Bekämpfung der Zecken und anderer gefährlicher Insekten [7]. Das Gerät ist autonom und geeignet für die Fernsteuerung. Gemeinsam mit der akustischen Strahlung für die Anziehung der Insekten werden in dem Gerät speziell ausgewählte natürliche Attraktante eingesetzt.

(3) Und endlich, von den Mikroben und Insekten zum Menschen, zur Produktion von Vitamin C.

Dr.habil. Viktor G. Mairanowski, Dipl.- Ing. Isaac G. Gitlin, u.a.: „Способ получения диацетонкето-L- гулоновой кислоты (Verfahren für Erhalten von Diazetonketo-L-Gulonsäure)“,

Vor 80 Jahren wurden in der Schweizer Firma *Hoffmann-La Roche* 50 kg Vitamin C produziert. Das war die historisch erste industrielle Synthese von Vitamin. Der Autor des Verfahrens war *Tadeus Reichstein* aus der *ETH Zürich* (Nobelpreisträger 1950). Mit dem *Reichstein-Verfahren* (in letzter Zeit mit mikrobiologischer Modifikation) wird das gesamte Vitamin C produziert – in der Welt sind das Zehntausende Tonnen pro Jahr. Mangel an Vitamin C in der Nahrung führt zu der schweren Krankheit Skorbut. In der UdSSR gehörte Vitamin C zu den „strategischen“ Produkten.

Ein Engpass der *Reichstein-Synthese* ist das 3. Stadium, die Oxidierung von Alkohol RCH_2OH zur Carbonsäure RCOOH (d.h. Diazeton-L-Sorbose zur Diazeton-2-keto-L-Gulon-Säure):



Im originalen Schema war das Oxidant (\mathbf{Ox}) Kaliumpermanganat KMnO_4 , ein defizitäres und teures Agens; es wurde dann praktisch überall durch billiges Natriumhypochlorit NaClO ersetzt. Aber letzteres erhält man durch die Chlor-Elektrosynthese, die mit ernsten ökologischen Gefahren verbunden ist, und aus diesem Grund soll die Produktion von bewohnten Zonen weit entfernt sein.

Eine äußerst verlockende Idee war, ein Verfahren zur direkten elektrochemischen Oxidation zu finden und damit chemische Oxidanten auszuschließen, an Stelle der Elektrolyse für NaClO Gewinnung:



Hierbei entstehen aber große Schwierigkeiten. Der nötige Prozess (2a) wird zu 90 % (!) „abgeschlachtet“ durch den nebensächlichen Prozess der Bildung von Sauerstoff (2b): Praktisch die ganze Elektroenergie geht „in die Luft“. Anfang der 1980er Jahre übernahm die Führung zur Lösung dieser Aufgabe wieder das Team *ETH Zürich + Hoffmann-La Roche*; die letztgenannte Firma hatte nach wie die weltweite Führung auf dem Gebiet der Vitamin C-Produktion. Sie lösten die Aufgabe durch eine scharfe, mehr als zehnfache Senkung der Produktivität: Der Prozess wurde bei niedrigem Anodenpotential durchgeführt. Die Senkung der Produktivität kompensierten sie durch Anwendung einer speziellen Elektrolyse-Zelle mit sehr großer Oberfläche von Nickelfolie (der sog. „*Swiss roll-Zelle*“) [8]. Wie die Zukunft zeigte, kam dieses Verfahren weiter nicht zur industriellen Anwendung.

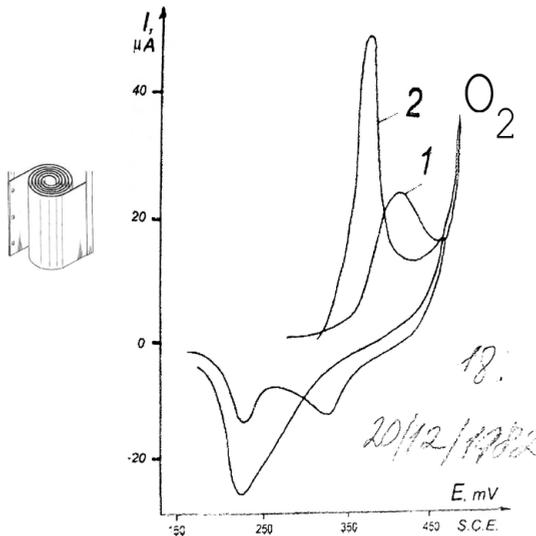


Fig. 1 Cyclic voltammograms: Ni electrode, $v=5 \text{ mV/s}$, 0.05 M NaOH , 0.002 M NiSO_4 , 40°C . 1 without NH_3 , 2 in the presence of 0.02 M NH_3 .

Abb. 4: Cyclische Voltammogramme: Ni-Elektrode, $v=5 \text{ mV/s}$; $0,05 \text{ M NaOH}$, 2 mM NiSO_4 , 40°C . 1 – Ohne Katalysator; 2 – mit $0,02 \text{ M Ammoniak}$ [10], Links: Einrichtung von „Swiss roll-Zelle“ [8]

Ohne das alles zu kennen, befassten wir uns im All-Unions-Vitamin Forschungsinstitut (*VNIVT*), auch Anfang der 1980er, mit dieser Aufgabe, gingen sie aber auf andere Weise an. Wir versuchten, die Geschwindigkeitsrelation (2a)/(2b) mit Hilfe eines selektiven Katalysators zu erhöhen: es ging um die Kinetik von zwei konkurrierenden elektrochemischen Reaktionen. Dazu kamen einige Ideen, und wir entdeckten die hohe selektive katalytische Aktivität von Amino-Verbindungen, beginnend bei Ammoniak. Die katalytische Wirkung war zuerst in elektroanalytischen Experimenten eindeutig festgestellt worden. Auf Abb.4 ist eines der ersten erfolgreichen Cyclovoltamogramme dargestellt. Es zeigt starkes Wachstum der katalytische Aktivität von Ni-Anode bei niedrigen Anodenpotentialen, wenn die Sauerstoffentwicklung praktisch noch nicht stattfindet.

Und mit Hilfe der Amino-Verbindungen konnten wir jetzt **Ox** in der *Reichstein-Synthese* (1) zu entgehen. Später wurde ein noch aktiverer Katalysator, das Trilon B gefunden.

Aller Wahrscheinlichkeit nach beschränkte sich unsere Erfindung für lange Zeit auf den für die Veröffentlichung gesperrtes Urheberzeugnisse: Zu Beginn der 1980er Jahre war die Produktion von Vitamin C in der UdSSR mit großen Reserven gewährleistet und Vitamin C wurde exportiert (Sozialistische Staaten, Indien, u.a). Die Hauptherstellerbetriebe, die Vitamin-Kombinate in Bolochowo und Belgorod nutzten dabei Natriumhypochlorit, das Vitamin-Werk in Ioschkar-Ola, das innerhalb der Stadtgrenzen war, arbeitete mit Kaliumpermanganat. Trotz der weltweit reichsten Reserven von Braunstein-Rohstoff für die Herstellung von Kaliumpermanganat (Lagerstätten in Nikolskoje/Ukraine und in Tschiatura/Georgien) versorgte die KMnO_4 -Industrie in der UdSSR die Bedürfnisse der Volkswirtschaft nicht vollständig; die Hauptmenge von KMnO_4 kam aus China. Wegen der heftigen Verschärfung der Beziehungen zwischen UdSSR und China wurde die Lieferung KMnO_4 in die UdSSR aus China Anfang 1980 vollständig eingestellt. Die Produktion des Joskar-Ola-Vitamin-Werkes war bedroht und musste heruntergefahren werden.

In dieser Phase, d.h. wegen „chinesische Ereignisse“, erwies sich das von uns entwickelte elektrochemische Verfahren als äußerst wertvoll. Schon 1984, zwei Jahre nach Beginn unserer Arbeit, wurde, durch die entscheidende Mitwirkung des Hauptingenieurs des Joschkar-Olinsker Vitamin-Werkes, *Sergej Rozanov*, das Verfahren in diesem Werk in die industrielle Nutzung überführt.

N	Parameter	ETH Zürich und Hoffmann-La Roche [8] ^a	VNIVI und Joschkart-Ola Vitamin Werk [9, 10] ^b
1	Kapazität, DAG t/Jahr	750	1500
2	Regime	Kontinuierliche	Kontinuierliche
3	Elektrolyser	„Swiss-roll“	Bipolar ungeteilte Zelle
4	Material von Anoden	Nickelfolie	Rostfreie Stahl
5	Elektrolyte	NaOH + Ni ²⁺	NaOH + Ni ²⁺⁺ TrilonB
6	Anode-Stromdichte A/dm ²	0,4	7,0
7	DAG-Produktivität kg/m ² h	0,043	1,1
8	DAG Ausbeute	93	93
9	Strom- Effizienz	Erträglich	70
10	Anoden Korrosionsbeständigkeit	Erträglich	Sehr hoch
11	Betrieb Zeitraum	Keine Daten	10 Jahre

^a Pilot-Produktion

^b Industrielle Produktion

Tabelle 1: Pilotverfahren und Industrielle Synthese von Diazeton-2-keto-L-Gulon Säure (DAG)

Dies war eine der größten in der UdSSR/Russland organischen Elektrosynthese, geschützt mit mehreren für die Veröffentlichung gesperrten Urheberzeugnissen [9]. Sie existierte zehn Jahre lang und wurde erst 1994 im Zusammenhang mit der Einstellung der Produktion von Vitamin C in Joschkart-Ola gestoppt.

Zum ersten Mal veröffentlichten wir einen Artikel über diese Arbeit nach dreißig Jahren [10]. Aus heutiger Sicht kann sich der damals gefundene Katalysator als nützlich erweisen für Alkohol-Sensoren, für die Schaffung von Stromquellen (Effektive elektrochemische Oxidation von Alkoholen), etc.

Vollständige Präsentation:

<http://leibnizsozietat.de/wp-content/uploads/2014/04/13-Mairanowski.pdf>

Literatur

- 1 Каутцлебен Х (2013). От минерала к ноосфере, Итоги научной конференции, посвященной жизни и творчеству академика Вернадского, Ноосфера (2013) №3, 192
- 2 Майрановский В.Г. (2013). Академик Вернадский – ученый и организатор науки в России и СССР, Ноосфера (2013) №3, 216
- 3 Lurik B.B., Limanov V.E. u.a. (1984). Das Desinfektionsmittel, Urheberzeugnis der UdSSR 1253015/ 06.08.1984
- 4 Викторов А.Н., Новикова Н.Д. . и др. (2006). Авиакосмическая и экологическая медицина (1998) №2, 61; Novikova N.D., de Boever P, Poddubko S.V., Res. Microbiol. (2006) 157, 5
- 5 Поддубко С.В (2007). Защита оборудования орбитальных станций от микробиологических повреждений, Автореф. дисс. канд. биол. наук ,Институт Медико-биологических проблем РАН, 2007. (Schutz der Ausrüstung von Umlaufstationen Raumschiffe vor d en mikrobiologischen Beschädigungen, Dissertation, Dr. Biol. (RF), M., 2007
- 6 Лурик Б.Б., Обухова Н.В. (1989). Абрамова И.М., и др., Активация перекиси водорода, создание твердых препаратов. //Современные методы и средства дезинфекции и стерилизации. Сб. науч. тр. М., 1989. с. 23
- 7 Etin V.Ya, (2013): Patent der Russ.Föd. 2 459 409 C 2/ 2010; Patentanmeldung DE 10 2011 118 814 A 1/23.05.2013
- 8 Seiler P, Robertson P.M. (1989). Chimia (1982) 36, 305; Robertson P.M., Berg P.,Reimann H. u.a., J. Electrochem. Soc. (1983) 130, 591
- 9 Mairanowski V.G., Gitlin I.G., Rosanov S.A. (1983 – 1987). Urheberzeugnisse NN 1189203, 1215340, 1216974, 1256397, 1302852, 1336477, 1338453, 1448623 / 1983-1987
- 10 Mairanovsky V.G., Gitlin I.G., Rosanov S.A., J. (2012). Solid State Electrochem (2012), 16, 2399

