

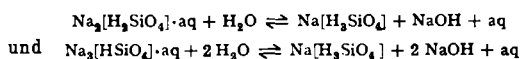
α - Na_2BeF_4 : Bei 326° geht die α -Form reversibel in die hexagonale α -Modifikation über, die mit α - K_2SO_4 isotyp ist und schließlich bei 578° schmilzt. Die Röntgengichte beträgt $\sigma_a^{340} = 2,508$.

β - Na_2BeF_4 entsteht beim Abkühlen aus der α -Modifikation bei 93°. Die Dichte dieser β -Form, deren Struktur noch unbekannt ist, ist mit $\sigma_\beta^{20} = 2,671$ um 7,5% größer als diejenige des γ - Na_2BeF_4 , in welches sie bei 53° übergeht. Die mit der Umwandlung $\beta \rightarrow \gamma$ verbundene große Volumenvermehrung macht sich dadurch bemerkbar, daß der feste Schmelzkuchen in ein feines Pulver zerfällt.

Multipliziert man die in °K gemessenen Umwandlungstemperaturen im Na_2BeF_4 -System mit dem von E. Thilo und H. Schröder²⁾ ermittelten Faktor 2,82, so erhält man mit sehr guter Übereinstimmung die entspr. Temperaturen, welche für das Ca_2SiO_4 gefunden wurden. Ferner zeigte sich, daß die in entspr. Temperaturbereichen stabilen Modifikationen beider Verbindungen mit einander isotyp sind. Nur zum γ - Na_2BeF_4 ist kein Analogon des Ca_2SiO_4 bekannt. (Erscheint ausführlich in Z. physikal. Chem.).

E. THILO und W. MIEDREICH, Berlin: Beitrag zur Kenntnis der Natriumsilicate. (Vorgetr. von W. Miedreich).

Die bisher als Hydrate von Polysilicaten aufgefaßten Verbindungen $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 6, 5$) und $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ sind auf Grund ihrer Umsetzungen und ihres Verhaltens in geschmolzenem Glaubersalz sowie bei Diffusionsversuchen¹⁾ als Hydrate saurer Na-monosilicate der Konstitution $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4] \cdot 8 (5,4) \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_3[\text{HSiO}_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zu formulieren. Beim Versuch sie abzubauen, verlaufen neben der Dehydratisierung Salzhydrolyse und unübersichtliche Kondensationsvorgänge, so daß eine Darstellung der wasserfreien Verbindungen $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ und $\text{Na}_3[\text{HSiO}_4]$ bisher nicht gelang. Bei der Behandlung der Hydrate mit feuchtem Alkohol (96% Äthanol oder Methanol) bei Raumtemperatur werden jedoch die Kondensationsreaktionen vermieden, so daß nur die Entwässerung und Salzhydrolyse nach den Gleichungen



stattfindet. Da das gebildete NaOH im Alkohol gelöst wird, das $\text{Na}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ aber darin unlöslich ist, gelingt es auf diesem Wege, die zuletzt genannte, bisher unbekannte Verbindung rein darzustellen. Das $\text{Na}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ ist eine nicht-hygroscopische, in H_2O klar lösliche und in wäßriger Lösung nur wenig alkalisch reagierende, kristallinische Verbindung ($\text{pH} = 11$ in 1 mol. Lösung). Ihr Debyeogramm ähnelt sehr dem des $\text{Li}[\text{H}_2\text{PO}_4]$. Sie gibt in salpetersaurer Lösung momentan die für niedrigmolekulare Silicate charakteristische Gelbfärbung mit Ammonium-molyb-

¹⁾ H. Lange u. M. v. Stackelberg, Z. anorg. Chem. 88, 341 [1914].

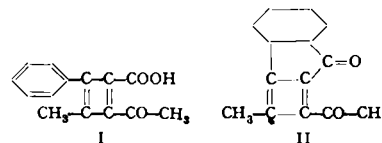
²⁾ G. Jander u. W. Heukeshoven, ebenda 201, 361 [1931]; G. Jander u. K. F. Jahr, ebenda 219, 263 [1934].

dat¹⁾). Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung im geschmolzenen Glaubersalz²⁾ gibt bei Konz. < 0,05 molar Werte, die der Formel $\text{Na}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ entsprechen. Bei größter Konz. tritt eine reversible Molekulargewicht-Erhöhung (bis zum 4fachen Betrage) auf, die auf eine konzentrationsabhängige, lockere Aggregation der Silicat-Anionen zurückgeführt wird. Die kryoskopische Bestimmung der Molekulargewichte von $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4] \cdot aq$ und $\text{Na}_3[\text{HSiO}_4] \cdot aq$ in geschmolzenem Glaubersalz führt unter Berücksichtigung der eintretenden Salzhydrolyse ebenfalls zu den den genannten Formeln entsprechenden Werten. Das $\text{Na}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ gibt erst bei Temperaturen > 300° das Konstitutionswasser vollständig unter Bildung des $(\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_x$ ab. $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4] \cdot 8 (6,4) \text{H}_2\text{O}$ liefert bei der vollständigen Entwässerung durch Glühen $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$, das $\text{Na}_3[\text{HSiO}_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ geht bei der Entwässerung zunächst in $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$ und NaOH über. Letzteres reagiert bei Temperaturen > 800° unter Bildung des Na-disilicates $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$. [VB 318]

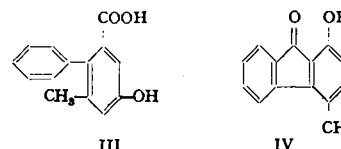
am 26. Oktober 1951

Ch. GRUNDMANN, Berlin: „Über die Konstitution einiger angeblicher Abkömmlinge des Cyclobutadiens“.

Zwei in der Literatur als Cyclobutadienabkömmlinge beschriebene Verbindungen, die 1-Phenyl-2-methyl-3-acetyl-cyclobutadien-4-carbonsäure (I)



und das Methyl-acetyl-benzoylen-cyclobutadien (II),



wurden als aromatische Verbindungen erkannt, ihr Bildungsmechanismus aufgeklärt und ihre Struktur durch Synthese erwiesen. I ist in Wirklichkeit 2-Phenyl-3-methyl-5-oxy-benzoesäure (III) und II 2-Oxy-4-methyl-fluoren-9(10H)-on (IV).

Ältere experimentelle Beobachtungen über die Darstellung dieser Verbindungen konnten bestätigt werden, doch sind seinerzeit die Befunde falsch gedeutet worden. G. (VB 322)

¹⁾ E. Weitz, H. Frank u. M. Schuchardt, Chemiker-Z. 74, 256 [1950].

²⁾ R. Löwenherz, Z. physik. Chem. 18, 70 [1895]; K. F. Jahr u. R. Kubens (im Druck).

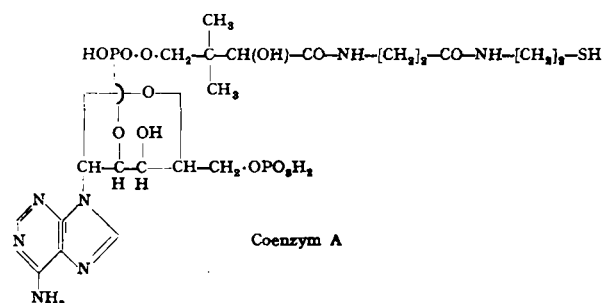
Gesellschaft für Physiologische Chemie, Mainz

Die Tagung der Gesellschaft für Physiologische Chemie fand vom 29. bis 31. August in Mainz statt, in enger Anlehnung an die Tagungen der Deutschen Physiologischen Gesellschaft (27. bis 29. August) und der Deutschen Pharmakologischen Gesellschaft (31. August bis 2. Sept.). Gastgeber war das Physiologisch-Chemische Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (Prof. Dr. K. Lang). Im folgenden werden die Vorträge der drei Veranstaltungen, soweit sie für Chemiker von Interesse sind, im Zusammenhang referiert.

Die Biochemie und Physiologie der Leber:

Sie wurden von K. Felix (Frankfurt/M.) und H. Schwiegl (Heidelberg) behandelt. Die Leber besitzt zahlreiche wichtige biochemische Funktionen. Sie entgiftet Steroide und Fäulnis-Produkte aus dem Darmkanal, verteilt bei Bedarf die nötigen Stoffe und speichert Bio-Metalle, Vitamine, Glykogen und Eiweiß. Die synthetischen Fähigkeiten der Leber sind außerordentlich groß. Mit wenigen Ausnahmen (Synthese der Acetessigsäure, Oxydative Desaminierung der Glutaminsäure) vermag sie fast sämtliche biologisch interessanten Stoffe ab- und aufzubauen. Aminosäuren werden, z. B. bei der Immunkörper-Bildung, zu Peptiden und Eiweiß-Körpern vereinigt, Glutathion wird synthetisiert, vermutlich durch Transpeptidation (Borsook). A. Lipp (Mainz) untersuchte die Fermentaktivitäten nach Parenchym-Schädigungen der Leber durch Tetrachlor-kohlenstoff. Mit Ausnahme der Cholin-oxydase und der Lipase, die parallel zum Fettgehalt der Leber erhöht waren, zeigten sowohl die struktur-gebundenen (Oxydasen), wie die nicht struktur-gebundenen Fermente (Rhodanese, Phosphatasen) keine Veränderung ihrer Aktivität. Heparin, Nukleinsäure, Fette und Lipide werden aus niedermolekularen Bausteinen, wie Essigsäure, Glykokoll, Ammoniak und Kohlensäure aufgebaut. Der Energiebedarf dieser Synthesen wird durch die Spaltung der Adenosin-triphosphorsäure (ATP) gedeckt, die ihrerseits bei der Oxydation von Fetten und Zuckern durch den Vorgang der „Atemketten-Phosphorylierung“ (Lynen) gewonnen wird (vgl. später „Energiestoffwechsel“). Je Mol Essigsäure entstehen bei der Veratmung eines Fettes 12 energiereiche Phosphor-Bindungen. Das die Reaktion übermittelnde Ferment ist das Coenzym A, das aus Adenylsäure, Pantothenensäure und Thioäthanolamin (oder Cystein) besteht. (Vgl. diese Ztschr. 63, 47 [1951]). Die Leber hat stets einen gewissen Bedarf an Fettsäuren für diese Reaktion. Cholesterin und Cystin begünstigen

eine Verfettung. Cholin hemmt die Fettaufnahme durch Überführung der Fette in wasserlösliche Lezithine. Unter den Synthese-Reaktionen der Leber wurde von H. M. Rauen (Frankfurt) die aerobe Umwandlung der Pteroyl-glutaminsäure durch Homogenate untersucht. Bei



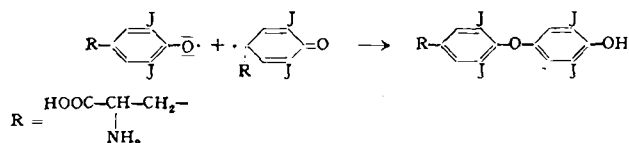
$\text{pH } 7,3$ entstehen mehrere papierchromatographisch trennbare fluoreszierende Verbindungen aus der nichtfluoreszierenden Folsäure. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 288, 10 [1951]). Isoliert und durch Gegenstromverteilung charakterisiert wurden N^{12} -Formyl-pteroylglutaminsäure (Fluoreszenz himmelblau) und Pteridoxam-carbonsäure-8* (blau). Eine gleichartige Formylierung, die durch bei 280 m μ absorbierende Stoffe verhindert wird, läßt sich auch bei der Photolyse der Pteroylglutaminsäure im UV beobachten. Hierbei bildet sich durch Dehydrierung und Spaltung der Schiffsechen Base zunächst der Pteridoxamaldehyd-8; daraus erst die Säure, die dann zum Rhizopterin (Formylpterinsäure) formyliert wird. Da die Leber kein peptidspaltendes Ferment besitzt, steht in den Homogenaten die Formylierung an N^{12} im Vordergrund. Eine wichtige Rolle spielt bei der Atmung die Oxal-essigsäure (Krebs-Cyclus). Sie wird im Kohlehydrat-Stoffwechsel gebildet. Fehlen Kohlehydrate in der Leber, z. B. bei Insulin-Mangel, entsteht die von der Leber nicht verwertbare Acetessigsäure in großen Mengen. In einer rückläufigen Reaktion kann Acetyl an Brenztraubensäure

*) Für den 2-Amino-6-oxy-pteridin-kern wird die Kurzbezeichnung „Pteridoxamin“ vorgeschlagen.

gebunden und damit zur Resynthese von höheren Fettsäuren verwendet werden. Dabei wird ATP verbraucht. Der komplette Mechanismus der Atemketten-Phosphorylierung ist sehr anfällig gegen Gifte. Bei Entkoppelung der Atmung von der Phosphorylierung, z. B. durch Dinitrophenol oder Thyroxin, geht die Energie als Wärme verloren (vgl. Referat *Martius u. Hess*). Tyramin entsteht in der Leber aus Thyroxin durch Abspaltung von Alanin und nachfolgende oxydative Verknüpfung des Kerns mit Brenztraubensäure. p-Oxyphenylalanin wird in einem täglichen Rhythmus teils zu p-Oxyphenyl-brenztraubensäure (I), teils zu p-Oxyphenyl-essigsäure (II) abgebaut. Letztere wurde von *P. Kirberger* (Hamburg-Eppendorf) isoliert: Subl. 246/48°, pK 4,28 und 10,1. Wird Vitamin C zusammen mit (I) verfüttert, sinkt die Ausscheidung an (II), nicht aber, wenn Vitamin C und (II) gleichzeitig gegeben werden, da diese nur „in statu nascendi“ beeinflussbar ist und die stabile Molekel als Zwischenschritt des Abbaus, wie die Essigsäure bei der Glykolyse entsteht. Cystein wird in der Leber, wie bereits *Cl. Fromageot* gefunden hat, unter anaeroben Bedingungen fermentativ in Alanin und Schwefelwasserstoff gespalten. Nach *H. Hanson* (Halle) ist das Ferment ein Lyo-Enzym, das sich während der Reaktion im Medium anreichert. Sein pH-Optimum liegt bei 7,5. Es ist kälteempfindlich. Aus Cystein bildet es 70%, aus Cystin 40% des möglichen Schwefelwasserstoffes. Aerob wird der größte Teil des Schwefels in einer Kette von Disproportionierungs-Reaktionen zu Sulfat oxydiert.

Es ist selbstverständlich, daß ein solches Zentralorgan nicht isoliert steht, sondern mit anderen Organen, Muskulatur und Milz zusammenarbeitet. Der Sauerstoff-Bedarf und die Durchblutung der Leber sind sehr groß. In der Minute fließen etwa 1,4 l Blut durch die Leber-Arterien. Es besteht eine Korrelation zwischen der Durchblutung der Pfortader und der der Leberarterie (Hepatica-Reflex von *Rein*). Wenn durch die Pfortader arterielles Blut geleitet wird, tritt bei häufig wiederholter Blutentnahme der durch Leberschädigung verursachte irreversible Entblutungs-Schock nicht ein. Ein in der Leber gebildeter und ins Blut ausgeschiedener Stoff, dessen Vorstufe aus der Milz stammt, verbessert den Wirkungsgrad der Herzleistung. Auch andere kreislauf-wirksame Substanzen, Noradrenalin (*Euler-Chelplin*), Tyramin und das „Herzhormon“ werden in der Leber synthetisiert. Nach Leberextirpation werden Anoxien auch lokal schlecht vertragen und die peripheren Gefäße sprechen nicht mehr auf Adrenalin an. Auf den Kreislauf wirkende Stoffe wurden von *J. Shaw* und Mitarbeitern angereichert. Der Vasodilatator (VDM) wird von der Leber in Gegenwart von Sauerstoff gebildet; der Antagonist (VEM) in der Niere bei Sauerstoff-Mangel. Die Leber-Substanz VDM ist angeblich mit dem sehr hochmolekularen Ferritin identisch (*Frank, Seligman und Fein*). Zur Testung des Anoxie-Stoffes „Hypoxie-Lienin“ bei intakter Leber benutzt *F. H. Rein* (Göttingen) den Test an dem Hai *Scyllium stellare*, dessen anatomischer Bau für diese Versuche sehr geeignet ist. Ein entmilztes Tier verträgt die Ausschaltung der Leber schlecht. Ein Extrakt aus der Milz des gleichen Tieres oder der einer anderen Spezies mit 10⁻⁷ g Trockensubstanz behebt den Leberschaden in kurzer Zeit. Nach vorübergehender Ausschaltung der Milz wird die Sauerstoff-Nutzung durch überschüssig sezernierten Milzstoff auf lange Zeit verbessert. Über seine Natur ist noch nichts bekannt. (Vgl. diese Ztschr. 62, 515 [1950]).

Die Tätigkeit der Leber im Stoffwechsel wird von der Schilddrüse zentral gesteuert. Über die Biochemie der Schilddrüse berichtete *J. Kühnau* (Hamburg), über die Pharmakologie der Schilddrüsenstoffe *W. Grab* (Elberfeld). Besonders auffällig ist, daß in der Schilddrüse ein Element, das Jod, endokrine Funktionen besitzt. Es wird fermentativ in mehreren Schritten aufgenommen. Zunächst wird Jod locker an das Ferment-Protein der Jodinasen gebunden. Es entsteht das „aceton-fällbare“ Jod. Dieser Vorgang der „iodination“ wird durch das thyreotrope Hormon des Hypophysen-Vorderlappens (TTH) gesteuert und ist durch Thiocyanat hemmbar. Der zweite Schritt ist die „iodisation“, der Einbau des aceton-fällbaren Jods in den organischen Komplex. Er ist mit einer Oxydation verbunden, durch die Jod in Hypojodit überführt wird, das an den aromatischen Ring des Tyrosins zu Monojodtyrosin gebunden wird. Das Ferment, die Perjodase, ist vermutlich identisch mit der Xanthinoxidase (*Keston*). Sie wird durch Thioharnstoff-Derivate gehemmt. Als ein entsprechender physiologischer Moderator der Schilddrüse kann das im Serum vorhandene Ergothionein (= Thiobenzimidazol) angesehen werden. In der Schilddrüse findet sich eine Reihe von mehr oder weniger jod-freien Proteinen, die begierig Jod aufnehmen. Drei der sechs unterscheidbaren Fraktionen stellen das eigentliche Thyreoglobulin dar, dessen hoher Serin-Gehalt bemerkenswert ist. Diese Proteine, die die gleiche Aminosäure-Zusammensetzung haben, sich aber im Molekulargewicht und Jod-Gehalt unterscheiden, stellen ein reversibel dissoziabiles Komponentensystem zur Bindung des Jods vor (*Roche, Hamillon*). Dies ist bei der Speicherung hochmolekular und wird bei Bedarf durch eine Protease vom Kathepsin-Typ (pH-Optimum 3,55) abgebaut und ausgeschüttet (*Roche*). Es entstehen die wirksamen Thyreopeptide, die im Serum kreisen (*Abelin*). Bei Untersuchungen mit ¹²⁷J fand *Chalkoff*, daß sich bereits nach kurzer Zeit das Jod im Monojodtyrosin, aber erst nach 24 h im Dijodtyrosin und dem physiologisch wirksamen Thyroxin befindet. Der Prozeß der eigentlichen Thyroxin-Bildung wird gesteuert durch das TTH. In vitro entsteht Thyroxin in schwach alkalischen Medium über ein Phenolat-Ion:

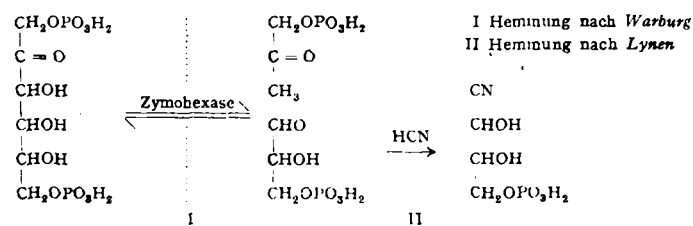


Der gleiche Prozeß findet in vivo im Verband des Thyreoglobulins fermentativ statt. Die normale Thyroxin-Produktion muß auf die Körperoberfläche bezogen werden und ergibt dann übereinstimmend bei allen Tieren ca. 250 γ/m². Schilddrüsenwirksam sind auch die Tetrabrom- und Tetranitro-thyroxine, überhaupt solche Derivate, aus denen eine chinoide Form gebildet werden kann (vgl. diese Ztschr. 63, 381 [1951]). Etwa 1/10 des Körper-Jods steht in einem vom TTH gesteuerten Kreislauf. Neben dem Jod-Stoffwechsel ist die Schilddrüse am Schwefel-Stoffwechsel beteiligt. Sie vermag als einziges Organ Thioharnstoff zu oxydieren. Die von *G. Mansfeld* aus Schilddrüsen isolierten „Kühlhormone“ Thyrothyronin A (C₂₀H₄₂O) und Thyrothyronin B (C₂₀H₄₄), deren Existenz von *Brücke* (Wien) bestritten wird, regulieren im Verein mit Thyroxin den Wärmehaushalt. Die calorogene Wirkung einer Schilddrüsensteigerung folgt mehrere Tage nach der Stoffwechselwirkung.

Vitamin B₁₂ wirkt antithyreotoxisch, Vitamin E hemmt die Schilddrüse. Die meisten Fermente nehmen unter Thyroxin ab, bis auf die Cholinesterase. Der Wirkungsmechanismus der Schilddrüsenhormone ist primär peripher und damit unabhängig vom Nervensystem. Die Aktivierung der Hormone geschieht in den Geweben. Thyroxin steigert die Allergiebereitschaft. Als direkter Antagonist ist in diesen Fällen das Cortison bekannt.

Energiestoffwechsel:

Der Energiestoffwechsel gibt die Möglichkeit, über die energiereichen Phosphate, z. B. nach ATP \rightleftharpoons AMP + 2 H₃PO₄ + 24000 Kal (*Lohmann*) Arbeit zu leisten. Der Hauptanteil der bei der Atmung gewonnenen Energie entfällt auf die „Atemketten-Phosphorylierung“ nach der Brutto-Gleichung 2 H + O \rightleftharpoons H₂O + 56000 Kal, ein kleinerer auf die anaerobe Glykolyse („Substrat-Phosphorylierung“) (*Lynen, Lehninger*). Die Energie wird stufenweise frei. Das zum Aufbau der Phosphorsäure-Verbindungen notwendige Orthophosphat dringt in die Zellen scheinbar entgegen dem Konzentrationsgefälle ein. Die treibende Kraft dieses Vorgangs ist bei der Hefe die Überschuß-Phosphorylierung (*H. Holzer*, München), nicht die Atmung, die daran nur indirekt beteiligt ist. Gärt verarmte Hefe mit Glucose und Phosphorsäure anaerob, wird zunächst wenig Phosphat aufgenommen, die Zelle zehrt von den eigenen Vorräten. Wenn diese gebunden sind, nimmt die Hefe, bis zu einem Grenzwert, Phosphor auf. Als Energiespender für die Penetration kann das in die Membran eingebaute Laktoflavin notwendig sein. Bei der Atmung liegen die Verhältnisse anders. Der Wirkungsgrad der Phosphatbindung, d. h. der P/O-Quotient wurde von *S. Ochoa* in Gewebshomogenaten zu 3 bestimmt. Bei der Veratmung eines Mols Zucker entstehen also 36 Mol ATP. Nur vier davon entfallen auf die Substratphosphorylierung, die restlichen 32 auf die Atemketten-Phosphorylierung, der mit der Atmung gekoppelten ATP-Synthese. Bei der atmenenden intakten Zelle liegt der P/O-Quotient in derselben Größe (*F. Lynen*, München). Hier finden stets gleichzeitig Phosphorylierungen und Dephosphorylierungen statt. Um den P/O-Quotienten zu bestimmen, muß der letztere Vorgang durch einen spezifischen Hemmstoff momentan und vollständig aufgehoben und gleichzeitig die Phosphat-Aufnahme nach dem Stop sowie die Atmungsgröße bestimmt werden. Ein derartiger Hemmstoff ist die Blausäure in genügend hohen Konzentrationen. Wächst die Hefe auf ausreichendem Nährmedium, ist der P/O-Quotient = 1 bis 1,2. Bei mangelhaftem Substrat stellt sie sich auf einen „Sparstoffwechsel“ um. Dann steigt der Wirkungsgrad bei der endogenen Atmung mit 2,7 nahe an den von *Ochoa* gefundenen. Die Wirkung der Blausäure besteht, wie gleichzeitig gefunden wurde, nicht in einer Maskierung des Zinks der Zymohexase (*Warburg*), sondern in Cyanhydrin-Bildung mit Glycerinaldehyd-phosphorsäure. Im ersteren Fall müßte Triose-Phosphat verschwinden. Es entsteht aber im



Gegenteil zusätzlich, was nur durch die Annahme einer Blockierung der Stufe (II) möglich ist. Bei der Assimilation ist der P/O-Quotient ebenfalls wesentlich größer als 1. *N. Zöllner* (München) bestimmte ihn bei *Chlorella* zu 1,6. Es wird also auch hier Energie durch Atemketten-phosphorylierung gespeichert. Da das die Phosphorylierung von der Atmung entkoppelnde Dinitrophenol pharmakologisch dem Thyroxin ähnlich ist, wurde von *C. Martius* und *B. Hess* (Tübingen) der Energiestoffwechsel von Rattenleber-Mitochondrien nach der *Lehningerschen* Methode mit ³²P in Gegenwart von Thyroxin untersucht. Als Substrat dient β-Oxy-buttersäure. Nach der Reaktionsfolge 1–4 wird der markierte Phosphor in der ATP gebunden:

- (1) CH₃-CHOH-CH₂-COOH + Cozymase I \rightarrow CH₃-CO-CH₂-COOH + Cozymase-I-H₂
- (2) Cozymase-I-H₂ + 1/2 O₂ $\xrightarrow{\text{Atmungskette}}$ Cozymase-I + H₂O + 56,5 Kal
- (3) ATP $\xrightarrow{\text{ATPase}}$ ADP + H₃PO₄
- (4) AT³²P $\xrightarrow{\text{phosphorylierendes System}}$ ADP + H₃³²PO₄ + Energie

Aus dem Prozent-Verhältnis ^{32}P ATP/ ^{32}P zugesetzt, kann die Größe der Atemkettenphosphorylierung angegeben werden. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Thyroxin auf das System wurde kein Effekt gefunden, da offenbar die Mitochondrienmembran zu wenig durchlässig ist. Wird aber das Thyroxin 40 min vor dem Versuch zugesetzt, sinkt die Atemkettenphosphorylierung parallel zur Thyroxin-Konzentration, wenn diese größer als 10^{-5} molar ist. Zwischen 10^{-6} – 10^{-5} molar wurde aber eine Aktivierung gefunden. In höheren Konzentrationen wirkt also das Thyroxin kompetitiv entkoppelnd wie Dinitrophenol, in niedrigen ist es ein notwendiger Bestandteil des phosphorylierenden Systems. Thyroxin wird durch Thiouracil gehemmt. Die Temperaturerhöhung bei zu hoher Thyroxin-Ausschüttung ließe sich durch Entwertung der chemischen Energie als Wärme nach der Entkoppelung deuten. Die Frage nach der Größe der freiwerdenden Energie wurde durch kalorimetrische Messungen der Wärmetönung bei der enzymatischen Hydrolyse solcher Phosphat-Bindungen von P. Ohlwey (Philadelphia) angegangen. Die Apparatur ist ein speziell konstruiertes Kalorimeter, in dem das elektrische Wärmedefizit mit und ohne Reaktion durch Messung des Heizquotienten $Q/h = i^2 R$ in Wattsec bestimmt wird. Es ist gleich der freien Energie der Reaktionen. Es wurden folgende Werte erhalten:

Phosphatbindung	Ferment aus	Kal/Mol
p-Nitrophenyl-Phosphat	Darmschleimhaut	4530
β -Glycero-Phosphat	Sperma	1250
Adenosin-5-Phosphat	Sperma	1550
Cycl. Tri-Meta-Phosphat	Hefe	4000
Anorg. Pyro-Phosphat	Hefe	9160
P-P-Bindg. von DPN (Cozymase)	Kartoffel	12000 (Kornberg)
ATP \rightarrow ADP	Sperma	12000

Fermente:

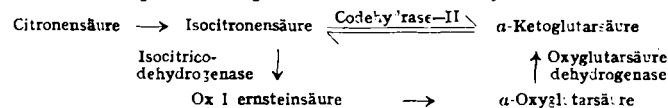
K. Lang (Mainz) berichtete über Fermentaktivitäten und Struktur im Zellkern. Die „geordneten“, strukturgebundenen Zellkernfermente werden durch Anfärben des Kerns mit basischen Farbstoffen gehemmt. Solche Fermente sind die Desoxyribonuclease, das Kernkathepsin, die Peptidase und die Hyaluronidase. Die Art der Bindung ist nicht positiv anzugeben; es handelt sich jedenfalls nicht um eine salzartige Bindung des Farbstoffes, da Nucleinsäure nicht kompetitiv wirkt, und pH -Verschiebung die Hemmung nicht aufhebt. Die nicht strukturgebundenen Fermente der Glykolyse werden durch die Farbstoffe nicht beeinflusst. Der Zellkern nimmt nach G. Siebert (Mainz) vermöge seiner katheptischen Peptidase am Eiweiß-Stoffwechsel teil (Borsook). Das Kernkathepsin kann, ebenso wie Kathepsin T, durch Buttergelb gehemmt werden. An weiteren Peptidasen enthält der Kern ein Glutathion spaltendes Ferment, sowie eine D-Peptidase und verschiedene Mn-aktivierbare L-Peptidasen. Durch papierchromatographische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß in einzelnen Fällen eine Peptidsynthese im Kern stattfindet, wofür durch die Gegenwart der ATPase auch von der Energieseite die Möglichkeit gegeben ist. Nach H. Gibian (Berlin) finden sich hyaluronsäurespaltende Fermente in sehr stark unterschiedlichen Konzentrationen auch in Geweben weit verbreitet. Als Test dient die Viscositätsabnahme von Hyaluronsäure-Lösungen. Seine Empfindlichkeit wurde so weit gesteigert, daß es möglich wurde, auch schwache Konzentrationen in den Geweben zu messen. Im Gegensatz zur Testes-Hyaluronidase, die nur bei geringen Ionenstärken ein pH -Optimum im physiologischen Bereich hat, liegt das Optimum der Gewebeshyaluronidase, unabhängig von der Salz-Konzentration bei $pH = 4$. Steroide hemmen sie; Cortison soll sie aktivieren. Heparin hemmt kompetitiv. Dagegen sind Fluorid und Cyanid ohne Einfluß. Von R. Merten (Mainz) wurde über Versuche zur Isolierung des Kathepsins der Magenschleimhaut vorgetragen. Die Aktivitäts-Optima des Magensaftes liegen bei pH 1,8 und 3,5 (Hämoglobintest nach Anson). Aus der Magenschleimhaut wurden bei pH 5 mit 50proz. Ammonsulfat Extrakte erhalten, aus denen beim Ansäuern stärker Kathepsin-wirksame Fällungen erhalten werden. Diese lassen sich papierelektrophoretisch nach Grassmann auftrennen. In der am langsamsten wandernden Fraktion befindet sich der größte Teil des Kathepsins. Sie ist elektrophoretisch einheitlich. Es wird daraus geschlossen, daß Pepsin und Kathepsin nicht das gleiche Träger-Eiweiß besitzen (Freudenberg). Diesen Befunden stehen die Untersuchungen von O. Wiss (Tübingen) gegenüber, daß Pepsin, besonders bei niedrigen Konzentrationen über den gesamten pH -Bereich durch Cyanid aktiviert wird.

Nach L. Roka (Frankfurt) wird Prothrombin aus Oxalat-Plasma spezifisch an unlöslichen Erdalkali-Salzen adsorbiert. Die Adsorption wird durch Komplexbildner verringert oder unterdrückt. Das Adsorbat kann deshalb mit 1proz. Oxalat-Lösung eluiert werden. Durch Ausfällen bei pH 4,5 erhält man aus dem Eluat eine aktive Fällung, bei 5,2 ist die Fällung inaktiv, ebenso die bei neutraler Reaktion. Die beiden letzteren ergeben zusammen jedoch wieder aktives Prothrombin. Es ist möglich, daß der labile Faktor mit dem Accelerator-Globulin identisch ist. Er unterscheidet sich von dem Thrombin ähnelnden stabilen in folgenden Eigenschaften:

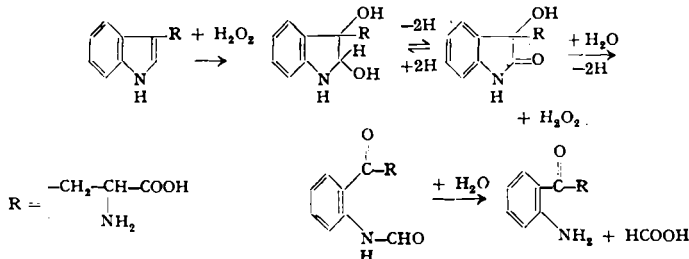
Inaktivierung durch	labile	stabile Komponente
Alterung	+	—
Hitze, UV	++	+
Säure	+	++

Reduktion inaktiviert Prothrombin durch Sprengung von Disulfid-Bindungen, die zur Überführung von Prothrombin in Thrombin notwendig sind. Diese Umwandlung wird auch durch einen in Myelozyten enthaltenen Stoff gehemmt. Beim Abbau der Citronensäure unter pathologischen anaeroben Bedingungen entstehen nach D. Nitz-Litzow (Tü-

bingen) Dicarbonsäuren und Oxy-dicarbonsäuren, die papierchromatographisch getrennt und titrimetrisch bestimmt wurden. Gefunden wurden α -Oxyglutarsäure, ihr Lacton und, vermutlich als Artefakt, Glutaconsäure. Daraus ergibt sich folgender anaerober Nebenzycclus:



Dadurch wird unter pathologischen Bedingungen eine Anhäufung der Citronensäure vermieden. Für die biologische Bedeutung der Reaktion spricht die weite Verbreitung der Oxyglutarsäure-dehydrogenase. H. Hellmann (Tübingen) berichtete über den oxydativen Abbau von Tryptophan. Er führt nicht, wie bisher angenommen, über Oxykynurenin. 5-Oxykynurenin, das bisher als Vorläufer der Ommatine galt, wird im Stoffwechsel nicht in Ommochrome übergeführt. Auch 3-Oxykynurenin ist selbst kein Ommochromogen. Da es aber spontan in vitro leicht in Kynurenin umgelagert wird (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 205 [1951]), täuscht es eine solche Wirkung vor. Diese Reaktion läuft interessanterweise in vivo nicht ab, sondern Tryptophan wird fermentativ durch einen Oxydase-Komplex und nachfolgende Hydrolyse zu Kynurenin abgebaut (Knoz, vgl. diese Ztschr. 63, 77 [1951]) nach dem Schema:



O. Wiss (Tübingen) und G. Viollier (Basel) untersuchten den Abbau von Kynurenin und verwandten Verbindungen im tierischen Organismus. Der weitere Abbau des Kynurenins führt durch Abspaltung der Seitenkette als Alanin zu Anthranilsäure-Derivaten. Das Ferment, die Kynureninase, benötigt Pyridoxal-Phosphat. Es vermag auch aus anderen Acylalaninen den Alanin-Rest abzuspalten, ist jedoch spezifisch auf die L-Form gerichtet. Die Spaltprodukte wurden aus dem Harn papierchromatographisch isoliert und quantitativ gegen mitgelaufene Standards bestimmt.

ATP kontrahiert das Muskelmodell eines Aktomyosin-Fadens durch Bindung. H. Portzehl untersuchte die Frage, wo der energieverbrauchende Vorgang zu suchen ist: Bei der Kontraktion (A. V. Hill, H. H. Weber) oder bei der Relaxation (Bethe). ATP hat am Muskel eine doppelte Funktion:

- 1) dient sie als Weichmacher, d. h. $\frac{dK}{dt}$ wird kleiner
- 2) bewirkt sie die Kontraktion.

Diese bleibt nach dem Auswaschen bestehen (Muskelstarre), weil die Weichmacherwirkung fortfällt, die aber durch Polyphosphate ersetzt werden kann. Salyrgan ist ein ATPase-Gift; es bewirkt Erschlaffung. Folglich ist dies der thermodynamisch freiwillige Vorgang, und die Kontraktion erfordert Energie. Letztere wird aus der Spaltung der ATP aufgenommen. Solange ATP gespalten wird, bleibt der Muskel kontrahiert (stationärer Zustand, vgl. diese Ztschr. 63, 72 [1951]). Hört die Spaltung auf, erschlafft der Muskel. Ist keine ATP mehr vorhanden, erstarrt er, z. B. im Tode oder bei Jodessigsäure-Vergiftung. Die Diffusionsgeschwindigkeit der ATP wurde von W. Hasselbach in der Muskelfaser nach verschiedenen Methoden bestimmt und übereinstimmend $34 \cdot 10^{-9}$ gefunden. Das ist um eine Zehnerpotenz niedriger als in den Zwischenräumen. Der Unterschied kommt durch die Größe der Molekel und ihre gleichsinnige Ladung mit der Membran zustande.

Schlangen- und Bienen-Gift sind nach vorherigen Untersuchungen von A. Fleckenstein (Heidelberg) starke Dehydrase-Gifte (s. a. diese Ztschr. 63, 582 [1951]). Die Dehydrase-Hemmung eines Schlangengiftes wird von seinem spezifischen Antiserum aufgehoben. Die Dehydrase und das Koagulation-hemmende Prinzip (Z. Naturforsch. 6b, 213 [1951]) sind nahe verwandt. Sie stimmen in ihrer Hitze-Resistenz überein. Es ist möglich, daß es sich bei dem Dehydrase-Hemmstoff um eine Phosphatase handelt, die von Codehydrase I oder II Phosphorsäure abspaltet und dadurch Dehydrationsprozesse unmöglich macht. Zink ist ein Inhibitor der Schlangengifte. Es hebt die Giftwirkung spezifisch und stärker als irgendein anderer Stoff auf. Die Giftresistenz des Gewebes wird durch Zink gesteigert, so schützt sich z. B. die Cobra gegen ihr eignes Gift durch einen hohen Zink-Gehalt der Giftdrüsen (Delechenne). Da die gleiche Zink-Menge vor verschiedenen Giftmengen schützt, muß angenommen werden, daß es am Wirkungsort, nicht am Gift selbst angreift. Zink bildet mit Desoxyribonucleinsäure Komplexe. Es wird vermutet, daß die Entgiftung auf einer ähnlichen Reaktion beruht.

Naturstoff-Chemie:

G. Weitzel (Göttingen) Fettstoffe der Bürzeldrüse. In dieser einzigen Talgdrüse der Vögel finden sich, artverschieden, unterschiedliche Fette. Bei der Ente sind es ausschließlich Fettsäureester des Octadecylalkohols. Die Säuren bestehen zu 30% aus niedrigen, wasserdampflichen Säuren mit einer Kettenlänge von 7 bis 10 C-Atomen. Durch Synthese und Vergleich der Raman-Spektren der Bromide wurden 2-Methyl-Fettsäuren, besonders 2-Methyl-heptan- und -octansäure festgestellt. Eine

nichtflüchtige, verzweigte C_{18} -Säure, ist vermutlich 10-Methyl-heptadecansäure. Das Bürzeldrüsen-Fett der Gans ist ähnlich zusammengesetzt; die Fettsäuren sind aber zum größten Teil nichtflüchtig, jedoch ebenfalls verzweigt. Identifiziert wurden Methyl-laurin- und Methyl-tridecansäure. Das Nahrungsfett ist auf die Zusammensetzung der Fette ohne Einfluß. Ihre Jodzahl ist niedrig. Die spezifische Leistung der Bürzeldrüse ist also die Synthese von verzweigten Fettsäuren, wie sie sonst nur bei Mikroorganismen gefunden wurden. Der Sinn ist darin zu suchen, daß diese Fette einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben und sehr dünne elastische Filme geben, wie Spreitungsversuche zeigten. Die voluminösen, verzweigten Molekeln, die statistisch mit geradkettigen abwechseln, stören das Gitter der starren Ketten und dienen als Weichmacher. Ungesättigte Fettsäuren, die den gleichen Effekt hätten, würden die Federn durch Firnisbildung verkleben. Solche Säuren finden sich aber in der verkümmerten Bürzeldrüse des Huhns. C.-H. De Verdier (Uppsala) teilte neue Ergebnisse in der Casein-Konstitution mit. Bei der Hydrolyse wurden Peptide mit einem hohen Phosphor-Gehalt erhalten, die weder aromatische Aminosäuren noch Hexonbasen enthalten. Aus ihnen wurden nach Säurehydrolyse niedere Peptide isoliert, deren hoher Alanin-Gehalt auffällt. In den Mutterlaugen fanden sich Serin- und Threonin-Phosphat und ein Peptid aus Glutaminsäure, Serin und Phosphorsäure. Die Trennung wurde an Ionenaustauschern vorgenommen. P. Decker (München) trug über papierchromatographische Untersuchungen über den Nicht-Eiweiß-N der Hefe vor. In den Trichloressigsäure-Filtraten der Hefe befinden sich Aminosäuren, niedere Peptide und lösliche Purin-Verbindungen. Dieser Nicht-Eiweiß-N macht 25–30% des Gesamt-N aus. Im Papierchromatogramm konnte gezeigt werden, daß alle bekannten Aminosäuren vorhanden sind und einige unbekannte Substanzen. Unter ihnen wird γ -Aminobuttersäure vermutet; α -Aminobuttersäure konnte ausgeschlossen werden. Die Anreicherung der Säuren aus einem Chromatogramm wurde in der Weise vorgenommen, daß der Papierstreifen horizontal zwischen zwei Glasplatten gelegt wird, mit seinem einen freien Ende in die Elutions-Flüssigkeit taucht und sich im anderen, frei herausragenden, verjüngten Ende die Substanz durch Verdunstung des Lösemittels anreichert (Naturwiss. 38, 287 [1951]). G. Hillmann (Tübingen) behandelte Peptidsynthesen. Zum Verschuß der Amino-Gruppe bei Peptidsynthesen wird ein Acyl-Rest verwendet, am günstigsten ein Phthalyl-Rest, der durch Hydrazin wieder entfernt werden kann. Da dieser jedoch unter Bedingungen eingeführt werden muß, denen kompliziertere Molekeln nicht gewachsen sind, wurde das Verfahren von Curtius herangezogen, die Abspaltung eines einfachen Acyl-Restes (Acetyl-, Formyl-) mit alkoholischer Salzsäure. Ein eigentümliches Verhalten zeigt der p-Toluolsulfonyl-Rest: Ist er mit einem Glycin-Rest verbunden, wird stets Tosylglycin abgespalten. Diese Reaktion ist auf Glykokoll beschränkt, andere Aminosäuren besitzen eine stärkere Haftfestigkeit, die offenbar neben den sterischen Verhältnissen bei der chemischen und fermentativen Hydrolyse der Peptide eine wichtige Rolle spielen.

Analyse:

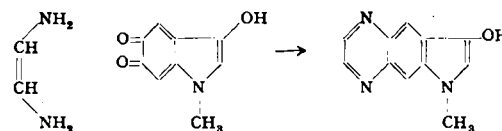
J. Hübner (Frankfurt); Flammenphotometrische Calcium-Bestimmung. Da Calcium ein Molekelspektrum gibt, stören bes. Anionen. Von diesen geben monovalente keine wesentlichen Fehler, trivalente einen großen; organische Komplexbildner deprimieren stark. Bei Mengen bis zu 2 mg Ca sind die Fehler aber zu vernachlässigen. Um diese Konzentration einzuhalten, muß Serum auf das Zehnfache verdünnt werden. Die Methode bereitet sonst für die klinische Analyse keine Schwierigkeiten. F. O. Drenckhahn (Kiel) teilte eine Methode zur polarometrischen Bestimmung des Sauerstoff-Drucks im nativen Blut mit der Platinkathode mit, die auf der Messung des Potentials O_2/H_2O_2 mit einer stationären Platinkathode beruht. Die Zersetzungsspannung ist eine rechteckige Wechselspannung. Die Messung wird so synchronisiert, daß nur dann gemessen wird, wenn der Platindraht negativ geladen ist. Der Fehler beträgt ± 1 bis 2%. Hf. Staudinger (Mannheim) trug über die papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Nebennierenrinden-Hormone vor. Es wird ein hartes Papier verwendet, das sich die Substanzen, deren R_f -Werte in der Tabelle angegeben sind, schwer trennen lassen. Die Auffindung gelingt mit Triphenyl-tetrazoliumchlorid.

Substanz	R_f -Wert	R_f -Wert rel. zu DOC
Desoxycorticosteron (DOC)	0.15	1
Verbindung „S“	0.32	2,1
Corticosteron („B“)	0.45	3
Cortison („E“)	0.57	3,8
Verbindung „F“	0.60	4

E und F sind also nicht zu trennen. Man läßt DOC mitlaufen und kann dann aus der Proportionalität der R_f -Werte die Substanz ermitteln. Nach Elution des roten Formazans läßt es sich photometrisch messen und damit die Menge vorliegenden Ketosteroids mit ca. 15% Fehler ermitteln (Naturwiss. 38, 213 [1951]).

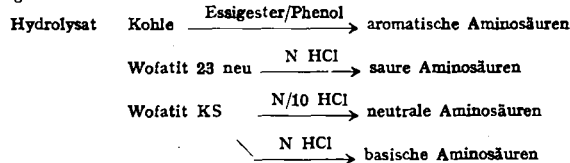
W. Zimmermann (Trier) beschrieb die Methodik der Bestimmung der 17-Ketosteroide mit m-Dinitrobenzol. Während früher bei zwei Wellenlängen, im Grünen und Violetten, gemessen und die Hormonkonzentration nach der (vereinfachten) Formel $C = A \cdot E_{gr} \cdot B \cdot E_{vio}$ errechnet werden mußte, konnte nach Entfernung der störenden Substanzen mit Girard-T-Reagens und Ausschütteln mit Äther ein Routine-Verfahren ausgearbeitet werden, mit dem 17-Ketosteroide klinisch in Harn-extrakten quantitativ photometrisch erfaßt werden.

H. Weil-Malherbe (Wickford) behandelte die Adrenalin-Bestimmung im strömenden Blut. Nach Adsorption an saurem Aluminiumoxyd und Oxydation wird das Adrenochrom mit Äthylendiamin kondensiert nach der Gleichung:



Der entstehende stabile Farbstoff läßt sich leicht mit i-Butanol extrahieren. Er sendet bei 436 m μ intensives Fluoreszenzlicht von 570 m μ aus, das photometrisch gegen einen Standard gemessen wird. Der Fehler ist geringer als 10% im strömenden Blut; die Erfassungsgrenze liegt bei 1 γ /l. Es werden alle nicht sauren Brenzkatechin-Derivate bestimmt, vermutlich handelt es sich in erster Linie um Noradrenalin.

Nach einer, sich an das Tiselius-Verfahren anlehnenden Methodik trennte I. Pendl (Frankfurt) Aminosäuren der Hefe in folgendem Arbeitsgang:



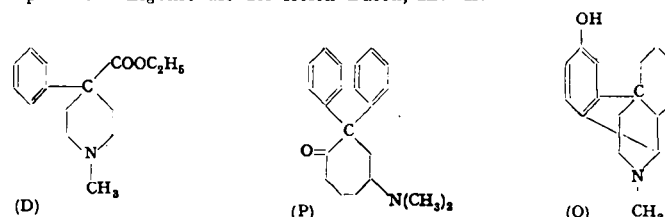
Die neutralen Aminosäuren wurden an einer Wofatit-KS-Säule weiter aufgetrennt. Bemerkenswert ist die Auffindung der α -Aminobuttersäure. Bei der colorimetrischen Esterase-Bestimmung dient nach A. Purr (München) als Substrat Phenolphthalein-dibutyrat, das sich leicht rein darstellen läßt, Fp 91,5°. Es bildet keine Emulsionen, ist gut spaltbar, ohne daß beim p H -Optimum der Esterasen (ca. 8) bereits im Medium Spaltung einträte, so daß eine Blindwertbestimmung überflüssig ist. Die Phenolphthalein-Konzentration wird photometrisch mit Filter S 55 (553 m μ) gemessen. Da die verschiedenen Esterasen verschieden wirken, läßt sich eine absolute Esterase-Einheit nicht festlegen. Die aufgestellte Phenolphthalein-dibutyrat-Einheit setzt unter Standardbedingungen 10⁻⁴ Mol Phenolphthalein frei. Die Methode eignet sich auch zur Kenntlichmachung von Esterase-Wirksamkeit in Papierchromatogrammen. Nelher (Hamburg-Eppendorf) demonstrierte ein Photometer, das Extinktionen oder Konzentrationen nach einer Ausschlagmethode mißt. Es besitzt eine Quecksilberlampe und hochwertige Alkaliphotozelle. Durch Filtersätze werden aus dem Spektrum folgende Wellenlängen ausgefiltert: 1014, 578, 546, 436, 405, 386, 334, 314 m μ ; mit einer Hg/Cd-Lampe zusätzlich 666 und 509 m μ . Das Gerät ist einfach zu handhaben.

Pharmakologie:

O. Schaumann (Innsbruck) referierte zusammenfassend über die Analgetica. Ihr Grundkörper ist das Morphin, dessen Gerüst in den synthetischen Analgetica teilweise nachgeahmt wurde. Von diesen gibt es drei Klassen:

1) Benzylpiperidine	Dolantin (D)	(Eisleb)
2) Diphenylmethane	Polamidon (P)	(Ehrhart)
3) Oxymorphinane	Dromoran (O)	(Grewe, Irrgang)

Allen allen ist ein quaternärer Kohlenstoff, wie den Barbituraten, eigen, und ihre L-Form ist weit wirksamer als die D-Form. Die Aufnahme der Verbindungen geschieht rasch, die Verteilung im Körper ist aber unterschiedlich, z. B. wird (P) nicht im Zentralnervensystem angereichert. Die Ausscheidung geschieht durch die Galle. Eindeutige Wirkungen auf Fermentsysteme zeigen die Substanzen nicht. Als Analgetica wirken sie zentral, der CO_2 -Reflex wird gehemmt, daher die Atemlähmung bei Vergiftungen, von denen mit (D) einige bekannt sind, mit (P) und (O) noch nicht. Weiter tritt Temperatursenkung auf, bei großen Dosen bis zu 15°, und zentrale Glykämie. Die analgetische Wirkung kann am Menschen als pharmakologische Leukotomie veranschaulicht werden, da das Schmerzereleben ausfällt. Am Tier wird auch die Schmerzreaktion ausgeschaltet. Die Schmerzhemmung ist, bezogen auf Morphin = 1: (D) = 1/7; (P) = 1/3; (O) = 3. Lokal wirken die Stoffe anästhetisch, sie greifen dabei an den Verteiler-Synapsen an, und zwar ist dies eine spezifische Eigenschaft der freien Basen, und die L-Form ist auch hier



die wirksamere. Dadurch hemmen sie die Peristaltik (Obstipation), ein Effekt, der der analgetischen Wirkung etwa parallel geht und als Test dienen kann. Ein völlig eindeutiger Test existiert jedoch bisher noch nicht. Je nach den Ansprüchen müssen verschiedene Methoden (Amsler, Straub, Burn) verwendet werden (Wirth, Elberfeld). Die Suchtgefahr wird als gering und die Unterstellung unter das Opiumgesetz als nicht gerechtfertigt bezeichnet; sie ist, besonders bei (O), nicht größer als bei unspezifischen Reizstoffen. (Dieser Anschauung wurde jedoch entschieden widersprochen).

Die Ursache des Antagonismus zweier Pharmaka untersuchte A. Fleckenstein. Er beruht auf der spezifisch stärkeren Adsorption der Hemmsubstanz an der Zellmembran. Durch diese physikalisch-chemisch hervorgerufen wird ist noch nicht klar. Die negativ geladene Kollodiummembran als Modell adsorbiert diese Stoffe ebenfalls. Dadurch ändert sich das Membranpotential. Auf diese Weise wurden die Affinitäten der folgenden Systeme gemessen, in denen das zweite stets das Verdrängende ist: Sympathicomimetica-Sympathicolytica; Acetylcholin-Atropin, Pilocarpin; Histamin-Antihistaminica; Nicotin-Lokalanästhetica. H. Niemer (München) berichtete über Versuche zur Darstellung acetylcholin-ähnlicher Verbindungen mit zwei Acetylgruppen. Die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{COCH}_3)-\text{CH}_2(\text{COCH}_3)$ zeigt eine ähnliche Wirkung, wie das Lentin (Doryl = β -Carbaminoylcholin), etwa gleich stark, aber protrahiert. Am Herzen ist es qualitativ dem Cholin ähnlich, quantitativ hat es $1/100000$ der Vagus-Wirkung des Acetylcholins.

Erregung und Erregungsleitung im Nerven:

Zu diesem Thema sprach H. Lullies (Homburg/Saar) über die Reizgesetze und die Vorstellung vom Erregungsablauf. Die Reizgesetze enthalten als Parameter die Schwingungsfrequenz und die Dämpfung. Zeitkonstanten sind die Entwicklung des erregenden Vorganges und die Geschwindigkeit des entgegengesetzten Prozesses. Diesen liegt die Polarisierung zu Grunde (Ebbecke, Schriever). Die Erreichung der Polarisations-Spannung ist temperaturabhängig (Eichler). K. F. Bonhoeffer fand ein Modell des periodischen Erregungsablaufes im Verhalten der passivierten Eisen-Elektrode in Salpetersäure. Dieses System hat eine Labilität. Ein System aus zwei Variablen und einer Labilität enthält die notwendigen Eigenschaften der Latenz, der Rhythmik, der Fortleitung und der Beschleunigung, wie z. B. der analoge Vorgang der Zündung eines explosiblen Gases. Der zeitliche Erregungsablauf ist also nicht konstant, sondern eine Funktion der Erregung selbst. — Das Innere der Nervenfasern ist 30 mV positiver als das Äußere. Bei der Erregung tritt Natrium-Ion in den Nerv ein, Kalium aus. Diese Prozesse sind zeitlich gegeneinander versetzt (Hodgkin, Katz, vgl. diese Ztschr. 63, 74 [1951]). Während der Erholungs-Phase wird das Natrium wieder aus dem Nerven herausgeschafft. Diese „Natrium-Pumpe“ ist der Grund für den erheblichen Ruhe-Sauerstoff-Verbrauch des Nerven. Natrium kann durch Tetramethylammonium-Ion ersetzt werden; andere quaternäre Kationen wirken im Gegensatz dazu nicht erregend, sondern depolarisierend, d. h. narkotisch. L. deNo führt die Erregungsbildung auf Änderungen des Membran-Potentials durch Redox-Prozesse im Axon zurück, in dem Oxydasen und Dehydrasen räumlich getrennt liegen. Nach A. M. Monnier (Paris) ist der Erregungsablauf eine gedämpfte Schwingung, wobei die Dämpfung eine Funktion des Membranpotentials darstellt. Kohlendioxyd erhöht dieses Potential, steigert also die Dämpfung. Durch Änderung der CO_2 -Spannung, z. B. durch Stoffwechselprozesse im Citronensäure-Cyclus, der Brenztraubensäure-Spaltung, kann die Dämpfung der Nervenfasern entsprechend beeinflusst werden. Die Stärke der Wirkung ist pH -abhängig. Die Erregungsfortpflanzung am myelinisierten Nerven ist außerordentlich rasch, bei 7 μ Durchmesser rascher als am Nerven ohne Markscheide von 700 μ . Sie erfolgt saltatorisch über die Ranvierschen Schnürringe (vgl. diese Ztschr. 63, 284 [1951]). Die Potentialdifferenz zwischen einem erregten und dem nächsten unerregten Schnürring bewirkt einen Strom, der diesen Ring aktiviert, so daß die Erregung jeweils sprunghaft um ein Internodium weitertrifft. Dadurch wird die Fortpflanzungs-Geschwindigkeit wesentlich erhöht gegenüber dem marklosen Nerven mit einer Internodienlänge Null. Die Schnürringe und Internodien sind so dimensioniert, daß nahezu das Maximum der Fortpflanzung erreicht wird. Nur am Schnürring wird thermochemische Wärme frei, der bescheidete Nerv ist also wesentlich ökonomischer als der ohne Markscheide. Während der Aufladung zeigen die Schnürringe ein charakteristisches UV-Spektrum mit Maxima bei 297, 282 und 265 $\text{m}\mu$, das mit Spektrophotometern mit sehr feinem Lichtstrahl von A. v. Muralt (Bern) aufgenommen wurde.

Auf der abschließenden Mitgliederversammlung der Gesellschaft für Physiologische Chemie wurde beschlossen, die nächste Versammlung in Hamburg, wieder zusammen mit der Veranstaltung der Deutschen Physiologischen Gesellschaft, stattfinden zu lassen. Als Termin wurde Ende September gewählt, da vom 21.–27. Juli in Paris der II. Internationale Kongreß für Biochemie tagt. Im Frühjahr 1952 ist wiederum eine Tagung in Mosbach vorgesehen. Die Pharmakologische Gesellschaft wird vermutlich keine Tagung veranstalten. J. [VB 321]

Wassertagung Essen 1951

Abwassertechnische Vereinigung und GDCh-Fachgruppe „Wasserchemie“, am 14./15. September 1951

M. PRÜSS, Essen: Vordringliche Abwasserprobleme in Westdeutschland.

Westdeutschland ist, bedingt durch die Industrie und die Auswirkung des Krieges, zu dem am dichtesten besiedelten Land der Erde geworden. Dementsprechend ist sein Wasserbedarf angestiegen und kann nicht mehr aus dem Grundwasser allein gedeckt werden, sondern muß zunehmend durch Oberflächenwasser befriedigt werden. Diesem Oberflächenwasser werden über 100 m^3/sec . Abwasser zugeführt, dessen Reinigung nicht in dem erforderlichen Maße durchgeführt wird, so daß die Gesundheit der Bevölkerung gefährdet ist. Vordringlich wird in den nächsten Jahren die Reinigung des gewerblichen Abwassers sein, die als ein Teil des Fabrikationsprozesses aufgefaßt werden muß. Es gilt jetzt die notwendigen Vorbedingungen für eine umfassende Reinigung der Gewässer zu schaffen; sie ist nur durchzuführen, wenn die enormen Mittel hierfür von allen Beteiligten aufgebracht werden.

R. DEMOLL, München: Biologische Folgen eines gestörten Wasserhaushaltes.

Für den Wasserbau-Ingenieur gelten zwei Gebote: 1) dafür zu sorgen, daß der Wassertropfen nicht schneller als normal, eher langsamer abfließt, 2) zu einer möglichst gleichmäßigen Wasserführung beizutragen. Diese Gebote werden oft nicht beachtet, es kommt zu einem Absinken des Grundwassers und damit zur Versteppung fruchtbaren Landes. Durch den Bau von Flußstauen und Talsperren kann dem schnellen Abfluß des Wassers vorgebeugt werden. In Talsperren mit Wasserstandsschwankungen von über 5 m ist aber eine normale Bewirtschaftung mit Fischen nicht möglich, weil die für die Ernährung und Fortpflanzung der Fische wichtige Uferzone ausfällt. Mit dem Ziel, für die Gesunderhaltung der Gewässer einzutreten, wurde die „Vereinigung Deutscher Gewässerschutz“ gebildet.

J. HOLLUTA, Karlsruhe: Grundlagen der Wasserenteisung.

Die in der Wasserwerkspraxis angewandten Enteisungsmethoden, die die Ausfällung des zweiwertigen Eisens zum schweren löslichen Eisen(III)-oxydhydrat bei Berührung des Wassers mit dem Sauerstoff der Luft bezwecken, sind noch ungenügend erforscht. So zeigten Versuche, daß für die Oxydation des Eisens eine bestimmte Zeit erforderlich ist, und daß sie in neutraler und alkalischer Lösung zu Beginn schneller verläuft als später. Je höher der pH -Wert ist, um so höher ist die Reaktionsgeschwindigkeit; bei $\text{pH} = 5$ hört die Reaktion auf. Bei Flockung und Filtration sind molekulare und elektrokinetische Vorgänge wichtig. Durch Kontaktwirkung einer Koks-schicht auf das Eisen(III)-oxydhydrat-Sol gelang es im Versuch, die Flockenbildung zu beschleunigen. Bei chemischen Filtern, z. B. Magno-Filtern, ergibt der hohe Rand- pH -Wert des Korns die Möglichkeit, auch bei geringerem Sauerstoff-Gehalt die Eisenoxydation zu beschleunigen. Günstig wirkt sich eine Erhöhung der Filterschicht in Schnellfiltern aus.

H. WIEGMANN, Essen: Die Abwasserreinigung in England. — Eindrücke von einer Tagung des Institute of Sewage Purification in Buxton im Juni 1951.

England ist das klassische Land der Abwasserbehandlung, und die Tagung in Buxton gab Gelegenheit, die Kläranlagen der Städte Stoke on Trent, Sheffield und Birmingham zu besichtigen. Deutschen Verhältnissen gegenüber fiel die beträchtliche Ausdehnung dieser Anlagen mit enormen Belebtschlammbecken und riesigen Tropfkörperanlagen auf. Trotz ihrer Ausdehnung wirkten sie nicht fremd in der Landschaft, und auch von einer Psychoda-Plage, wie sie zu erwarten gewesen wäre, konnte wenig bemerkt werden. Das liegt daran, daß diese Tropfkörperanlagen regelmäßig mit Bekämpfungsmitteln von besonderen Sprengwagen aus besprüht werden. Der Einfluß von Industrieabwasser trat weniger als erwartet werden mußte in Erscheinung. Allgemein konnte der Eindruck gewonnen werden, daß die Abwasserbehandlung als wichtigster Teil der Volkshygiene sowohl bei der Bevölkerung als auch bei der Verwaltung eine sehr große Rolle spielt, und daß ausreichende Geldmittel für sie zur Verfügung gestellt werden.

H. MÖHLE, Wuppertal: Bedeutung und Stand der gewerblichen Abwasserfrage.

Gemeinsame Behandlung städtischen und industriellen Abwassers ist in vielen Fällen nicht möglich. Bei gesonderter Behandlung des industriellen Abwassers ist Wert auf die Wiedergewinnung von Nebenprodukten zu legen. Es behalten aber auch die besonderen Verfahren, die diese Abwässer mechanisch, chemisch oder biologisch unschädlich machen, ihre Bedeutung, und es ist stets am wirksamsten, sie dort anzuwenden, wo die zu reinigenden Abwässer anfallen, nämlich auf dem betreffenden Werk. Für eine fortschreitende Verbesserung dieser Verfahren ist eine weit bessere Zusammenarbeit der Industrie mit den Abwasserfachleuten dringend nötig.

F. SIERP, Essen: Zur Frage der Behandlung von Beizerei- und Galvanisierungs-Abwässern.

Beizerei- und Galvanisierungs-Abwässer üben auf die biologische Beschaffenheit eines Vorfluters eine starke Wirkung aus. Eine einfache Neutralisation kommt wegen der Kosten nur für kleinere Betriebe in Frage, während für größere eine Aufbereitungsanlage mit indirekter Beheizung und einem hinter die Beizbäder geschalteten Zwischenspülbad zweckmäßig ist. In neuerer Zeit sind weitere Verfahren entwickelt worden, in Amerika z. B. ein Ausschüttelungsverfahren, bei dem Aceton als Lösungsmittel verwendet wird. Von den giftigen Nichteisenmetallen lassen sich die Kupfer-Verbindungen durch Zementation oder elektrische Verfahren beseitigen. Die Wiedergewinnung der wertvollen Metalle durch Anwendung der selektiven Absorption der Kunstharze wird z. Zt. ausprobiert. Die Beseitigung der Cyanide wird durch ihre Überführung in Cyanate bei Alkalisierung und Zugabe von 3 Teilen gasförmigen Chlors auf 1 Teil Cyanid erreicht. Für Cyan-haltige Spülwässer hat sich eine Dauerchlorierung bewährt. Chromsäure-haltige Abwässer werden nach dem Reduktionsverfahren mit Hilfe schwefliger Säure, Natriummetasulfat oder Eisensulfat bei nachträglicher Ausfällung der reduzierten Chromsalze durch Kalk behandelt.

H. WIEGMANN, Essen: Abwässer des Steinkohlen- und Braunkohlenbergbaus.

Von den verschiedenen im Kohlenbergbau anfallenden Abwässern wird das Grubenwasser in einfachen Absetzanlagen gereinigt. Auch das durch seinen hohen Gehalt an feinen Kohleteilchen ausgezeichnete Wasser der Kohleaufbereitung kann nur so in großen Absetzbecken mit