

temperatur darf 800 °C nicht übersteigen. Solche reduzierten Eisen(III)-oxydhydrate zeigen bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C ein Empfindlichkeitsmaximum. Der Wassergehalt ist dann ausschlaggebend. Zugabe von Kupfersalz bei der Herstellung von anisotropen Hydraten ergibt anisotrope ferromagnetische Träger sehr hoher Empfindlichkeit und hoher Koerzitivkraft, bei denen die Selbstentmagnetisierung verhindert wird. Das Kupfer wird (nach dem Funkenspektrum) in das γ-Oxyd miteingebaut. [VB 820]

### GDCh-Ortsverband Bonn

am 2. Juli 1956

*H. ZAHN*, Heidelberg: *Seidenfibroin und die Synthese seiner Pseudoeinheit.*

Nach *S. G. Smith*<sup>1)</sup> sowie *L. Pauling, R. B. Corey* und *E. Marsh*<sup>2)</sup> bestehen die kristallinen Bereiche des Seidenfibroins zum größeren Teil aus einem Vielfachen des Hexapeptids Seryl-glycyl-alanyl-glycyl-alanyl-glycin (H-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-OH). Die Synthese eines Peptids dieser Sequenz gelang *E. Schnabel*<sup>3)</sup> auf folgendem Weg:

Carbobenzoxy (Abkürzung = Z)-D,L-serylglycinäthylester (Fp 85 °C) wurde azidiert und mit D,L-Alanin-äthylester in das Tripeptid-Derivat Z-Ser-Gly-Ala-OÄt (Fp 133–135 °C, Ausb. 50%) überführt. Hieraus wurde das Hydrazid (Fp 187–189 °C, Ausb. 62%) erhalten.

Ferner wurde aus Z-Gly-OH und H-Ala-OÄt mit  $\text{PCl}_3$  nach *St. Goldschmidt* und *M. Wick*<sup>4)</sup> Z-Gly-D,L-Ala-OÄt (Fp 35–55 °C, Ausb. 75%) gewonnen, dessen über das Hydrazid dargestelltes Azid mit H-Gly-OBz zu Z-Gly-D,L-Ala-Gly-OBz (Fp 165–186 °C, Ausb. 73%) gekoppelt wurde. Mit  $\text{HBr}$ -Eisessig<sup>5)</sup> gelang die Abspaltung des Carbobenzoxy-Restes zum Aminotripeptid-benzylester (Fp 194–195 °C). Aus Z-Ser-Gly-Ala-NH-NH<sub>2</sub> bzw. dem Azid und dem Benzylester wurden zwei Racemate von Z-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-OBz synthetisiert. (Racemat B: Fp 234–238 °C, Ausb. 20%). Die katalytische Hydrierung lieferte das freie Hexapeptid (Racemat B) (Fp 320 °C,  $R_f$  in Phenol 0,90, in sek. Butanol-Ameisensäure-Wasser (75:15:10) 0,04).

Die stärksten Röntgenreflexe des Hexapeptids lagen bei 23; 9,85; 6,15; 4,65; 4,26; 3,50; 3,10; 2,61; 1,99; 1,75; 1,54 und 1,30 Å. Die meisten dieser Reflexe wurden auch im Röntgenogramm des nach *S. G. Smith* aus Fibroin isolierten kristallinen Bereiches festgestellt. IR-Banden des Peptids (KBr-Preßling): 3320, 3120, 1662, 1632, 1555, 1458, deren kristallinen Fibroin-Bereiche: 3320, 3084, 3050, 1641, 1540, 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Die Synthese des optisch aktiven Hexapeptids ist im Gange. [VB 815]

### GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 12. Juli 1956

*J. ROCHE*, Paris: *Natur, Biosynthese und Stoffwechsel der Schilddrüsenhormone.*

Das hormonale Sekret der Schilddrüse enthält vier jodierte Derivate des L-Thyroxins, aus denen L-Thyroxin (3,5,3',5'-Tetrajodthyronin) lange bekannt ist (*Kendall, Harington*). L-3,5,3'-Triiodthyronin wurde 1952 (*Gross und Pitt-Rivers; Roche, Michel und Lissitzky*) und L-3,3',5'-Triiodthyronin sowie L-3,3'-Dijodthyronin 1955 (*Roche, Michel, Wolf und Nunez*) beschrieben. Der Mechanismus der Bildung dieser Jodthyronine in der Drüse bleibt unklar, trotz zahlreicher Modellversuche nach der ersten Arbeit von *Ludwig* und von *Mutzenbecher*. L-3-Monoiodtyrosin und L-3,5-Dijodtyrosin sind die Vorstufen der Jodthyronine, die sich durch Kondensation hieraus bilden. Dazu hat man physiologisch

<sup>1)</sup> *S. G. Smith*, Private Mitteilung, Juni 1955.

<sup>2)</sup> *Biochem. Biophys. Acta* 16, 1 [1955].

<sup>3)</sup> *E. Schnabel*, Dissertation, Heidelberg 1956.

<sup>4)</sup> *Liebigs Ann. Chem.* 575, 217 [1951].

<sup>5)</sup> *Dov-Ben Ischai u. A. Berger*, *J. org. Chemistry* 17, 1564 [1952].

mit zwei verschiedenen Prozessen bei der Hormonsynthese zu rechnen: einer Substitutionsreaktion an Tyrosin-Resten des Thyroglobulins und einer Kondensationsreaktion zweier jodierter Tyrosin-Reste miteinander. Der Stoffwechsel des Schilddrüsenhormons ist von großem Interesse, da es möglich ist, daß die Wirksamkeit der Jodthyronine an deren Stoffwechsel-Derivate gebunden ist. Die 3,5,3'-Triiod- und 3,5,3',5'-Tetrajodhydroessigsäure, kürzlich von *Pitt-Rivers* synthetisiert, scheinen eine momentane Wirkung auf den respiratorischen Stoffwechsel der Tiere zu haben, während die Jodthyronine erst nach einer bestimmten Zeit wirken; die wirksamen Derivate werden im Gewebe nach Einspritzung von L-Thyroxin und von L-3,5,5'-Triiodthyronin gebildet (*Roche, Michel und Jouan*).

Der Stoffwechsel der Schilddrüsenhormone folgt zwei Hauptwegen. Entweder dem allgemeinen Aminosäuren-Stoffwechsel: 1.) oxydative Desaminierung mit der Bildung von Jod-thyroxin-Brücke (in Galle und Harn gefunden), 2.) Decarboxylierung der Brenztraubensäure-Derivate unter Bildung der Jodthyroessigsäure-Homologen, 3.) Spaltung der Phenoxy-Brücke durch Oxydase nach Dejodierung oder direkte Dejodierung ohne Modifikation der Seitenkette (Alanin-Rest) und Spaltung der Phenoxy-Brücke. Experimentelle Argumente für beide Möglichkeiten in Zellen können gebracht werden und es scheint, daß beide Wege zusammen vorkommen. Die Wirksamkeit der Jodthyronine und ihrer Strukturanalogen wird diskutiert und es scheint 1.) daß die Halogenierung in 3,3'-Stellung notwendig sei und 2.) daß die Halogenierung in 3,5,3' zu wirksameren Substanzen führt als die in 3,5,3',5'. Das gilt für eine Reihe von Derivaten mit verschiedenen Seitenketten. [VB 822]

### GDCh-Ortsverband Göttingen

am 15. Mai 1956

*Z. G. SZABÓ*, Szeged: *Mechanismus der homogenen Kettenkatalyse und Inhibition.*

Zur Untersuchung des Mechanismus von homogener Kettenkatalyse und Inhibition erwies sich als erfolgreich die Untersuchung der Eigenschaften und Wechselwirkungsmöglichkeiten der an der Reaktion teilnehmenden intermediären Komponenten.

Die Stabilisierung der freien Radikale<sup>1)</sup> gilt bei dem Aufbau des Mechanismus der komplexen chemischen Vorgänge als Auswahlprinzip. Die paramagnetischen Moleküle bilden mit den ebenfalls paramagnetischen Zwischenprodukten und Radikalen mehr oder minder stabile Komplexe. Diese stabilisierten und die nichtstabilisierten Radikale können entweder miteinander oder mit der Ausgangsstanz reagieren. Auf diese Weise treten neue Kettenfortpflanzungs- und Abbruchreaktionen auf und nach der Natur dieser Wechselwirkung findet entweder Katalyse oder Hemmung statt.

Die Stabilisation bewahrt die Radikale vor Vernichtung, verlängert ihre Lebensdauer und hält sie so für die weiteren Reaktionen bereit: positive Katalyse. Bei der Inhibition wird durch den einwirkenden Stoff die Lebensdauer der Radikale verkürzt und dadurch die hemmende Wirkung ausgeübt. Dieselbe Substanz kann also mit denselben Radikalen von dem Konzentrationsverhältnis abhängig zweidurchaus entgegengesetzte Wirkungen herbeiführen, je nachdem ob die elementaren Reaktionen der stabilisierten, oder nicht stabilisierten Radikale dominieren.

Die mathematische Entwicklung dieses Gedankens führte mit Hilfe des Prinzips vom „Vierstufen-Mechanismus“<sup>2)</sup> zu dem Ausdruck des Beeinflussungsfaktors, der als der Schlüssel zur Beurteilung von katalytischen Vorgängen betrachtet werden kann. [VB 809]

<sup>1)</sup> *Z. G. Szabó*, *Nature* [London] 170, 246 [1952]; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 4, 139 [1953].

<sup>2)</sup> *Z. G. Szabó*, *Z. Elektrochem.* 59, 1038 [1955].

### GDCh-Fachgruppe Wasserchemie

14.–16. Mai 1956 in Konstanz/Bodensee

Aus den Vorträgen:

*J. HOLLUTA* und *H. MEISSNER*, Karlsruhe: *Die jodometrische dead-stop-Chlor-Bestimmung und die Chlor-Kolorimetrie in der Wasserchemie.*

Die Genauigkeit einiger kolorimetrischer und volumetrischer Methoden zur Bestimmung von wirksamen freien Chlor in Wässern wurde verglichen. Dabei ergab sich, daß es eine wirklich exakte Methode zur Bestimmung sehr geringer Chlor-Gehalte in Wasser wegen der zahlreichen Fehlerquellen bei der Herstellung der Chlor-Lösungen bestimmten Gehaltes und auch aus anderen Gründen noch nicht gibt. Es wurde eine jodometrische dead-stop-Mikromethode entwickelt, die es erlaubt, sehr geringe Mengen

Chlor in Wasser mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,004 \text{ mg/l}$  zu ermitteln. Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, Vergleichslösungen und Farbskalen für die kolorimetrische Chlor-Bestimmung sehr genau zu eichen und damit die Empfindlichkeit und Sicherheit dieser in der Wasseruntersuchung verwendeten Methoden zu steigern. Über diesbezügliche Versuche, besonders die kolorimetrische Chlor-Bestimmung mit o-Tolidin und p-Phenyldiamin wurde berichtet. Die Geschwindigkeit der Farbbildungsreaktion mit o-Tolidin wird untersucht und der Einfluß äußerer Bedingungen bei dieser Methode geprüft. Störungen durch Eisen-Gehalte der zu untersuchenden Wässer bei der Chlorbestimmung werden durch Herabsetzung des  $\text{pH}$ -Wertes und Fluorid-Zusatz ausgeschaltet.

*H. LIST, Essen: Bemessung und Schaltung von Vollentsalzungsanlagen<sup>1)</sup>.*

Bei einer Vollentsalzung sind Fragen der Wirtschaftlichkeit und der Betriebssicherheit so aufeinander abzustimmen, daß durch geringstmöglichen Aufwand ein Höchstmaß an Betriebssicherheit erzielt wird. Richtige Dimensionierung der Anlage und vorsichtige Bemessung der Reserven sind hier entscheidend. Mischbettfilter sind grundsätzlich Sicherheitsorgane, aber keine arbeitenden Bestandteile der Vollentsalzung. Probleme der Meß- und Dosiertechnik sind bei der Planung zu berücksichtigen, um ein Minimum an Bedienungsaufwand zu erreichen, wobei Bedienungsfehler praktisch unmöglich gemacht werden sollen. In Schaltbildern wurden typische Beispiele für die Lösung dieser Probleme gezeigt.

*W. SCHMITZ, Freudenthal: Salzgehaltsschwankungen in der Werra und ihre fischereilichen Auswirkungen.*

Tägliche Untersuchungen des K-, Na-, Ca-, Mg-, Cl-,  $\text{SO}_4^-$  und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionengehaltes im Wasser der unteren Werra ergaben 1954 eine Übersicht über die Schwankungen der absoluten und relativen Ionenkonzentrationen, welche an Hand von Häufigkeitsverteilungskurven demonstriert wurden. Die Chlorid-Konzentration lag im Jahresdurchschnitt etwa bei 3900 mg  $\text{Cl}^-$ /l, im Maximum bei 6500 mg  $\text{Cl}^-$ /l.

Die relativen Ionenkonzentrationen schwanken nur in gewissen Grenzen, insbesondere besteht eine ziemlich feste Beziehung zwischen  $\text{Cl}^-$  und Gesamtsalzgehalt. Chlorid-Werte sind daher ein brauchbares Maß für die absolute Salzmenge im Werrawasser.

An Hand der Chlorid-Werte wurde die Entwicklung der Versalzung der Werra durch Abwasser der Kali-Industrie seit 1947 dargestellt. Der derzeitige Anteil der thüringischen Industrie an dieser Versalzung beträgt etwa 80 %.  $\text{Cl}^-$ -Maximalwerte von über 6000 mg  $\text{Cl}^-$ /l in der unteren Werra (= 13% Salzgehalt) führten im Winter 1953/54 zu einem beträchtlichen Fischsterben.

In Versuchsreihen wurde die Resistenz der verschiedenen Fischarten der Werra im „synthetischen Werrawasser“ geprüft. Unter 13% Salzgehalt tritt innerhalb 24 h keine Schädigung ein. Bei höheren Konzentrationen verhalten sich die verschiedenen Arten unterschiedlich. Die Resistenzgrenze liegt im allgemeinen zwischen 6000 und 10000 mg  $\text{Cl}^-$ /l. Die Weißfische sind am empfindlichsten, wenig empfindlich ist Barsch und bis zu einem gewissen Grade der Zander, Aal und Salmoniden sind gegen Salzkonzentrationen, wie sie in der Werra im Kaliindustriegebiet maximal auftreten (20% Salzgehalt) unempfindlich. Die langfristige Resistenz unterscheidet sich nicht wesentlich von der kurzfristigen.

Es zeigte sich, daß die Temperaturresistenz der Regenbogenforelle im Salzwassermilieu der Werra gegenüber reinem Süßwasser stark verbessert war. Temperaturen bis zu 27,5 °C wurden ohne weiteres über viele Tage ertragen.

*H. LÜSSEM, Engers: Elektrolytische Abwasserreinigung.*

Bei der elektrolytischen Abwasserreinigung werden vorzugsweise ausgenutzt:

- 1.) die Bewegung elektrisch geladener Teilchen im Wasser;
- 2.) die elektro-chemischen Vorgänge an der Phasengrenze Metall-Elektrolyt.

Die technischen Maßnahmen, den Vorgang 1 bzw. den Vorgang 2 zu fördern, laufen entgegengesetzt. Im 1. Falle wird durch geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten in der elektrischen Zelle das Verfahren preisgünstig gestaltet. Im 2. Falle soll die Leitfähigkeit des Elektrolyten verhältnismäßig hoch sein, um bei geringem Potential hohe Ströme zu erzielen. Dies wird z. B. durch Zugabe geringer Mengen Flockungsmittel erreicht.

Verfahren nach dem Fall 1 sind Elektroosmose, Elektrophorese und Elektrodialyse. Die Vorgänge an der Phasengrenze bieten für die Abwasserreinigung die Möglichkeit, metallische Ionen abzuscheiden, eine alkalische Flockung zu erzielen, die adsorptive Abscheidung von Ölen und grobdispersen Stoffen an den elektrolytisch gebildeten Hydroxyd-Flocken. Durch Zwischenschaltung von Diaphragmen oder durch wechselweise Regulierung der Überspannung von Kathode oder Anode kann das Abwasser auch elektrolytisch reduziert oder oxydiert werden. Für stark verschmutzte Abwasser mit verhältnismäßig geringem Tagesanfall ist die elektrolytische Abwasserreinigung geeignet. Besonders günstig können elektrolytisch Öl-Wasser und Wasser-Öl-Emulsionen getrennt

<sup>1)</sup> Vgl. Chemie-Ing.-Techn. 27, 352 [1955].

werden. Ein Verfahren, Gunk-Kerosin-Abwasser (Flugzeugwaschwasser) elektrolytisch zu trennen, wurde von den Passavant-Werken, Michelbacher Hütte b. Michelbach (Nassau) ausgearbeitet. Es ist den bisher üblichen Trennungsverfahren an Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit überlegen.

*W. WISFIELD, Frankfurt/M.: Chemische Aufbereitung von Wasser und Abwasser nach dem Accelerator-Verfahren (W. Z.).*

Der Engpaß in der Wasserversorgung zwingt dazu, auf stärker verunreinigte Wässer zurückzugreifen. Das in USA entwickelte Accelerator-Verfahren zur chemischen Aufbereitung von Wasser und Abwasser erscheint hier besonders geeignet. Der „Accelerator“ kann als eine Wasseraufbereitungsmaschine bezeichnet werden. Das aufzubereitende Wasser wird durch eine sog. Rührpumpe zwangsläufig durch die verschiedenen Räume des „Accelerators“ im Kreise umgepumpt, wobei diese Zirkulation des Wassers vom Durchsatz praktisch unabhängig ist. Die Verfahrensweise bringt es mit sich, daß die entstehenden Reaktionsprodukte und die zur Klärung und Reinigung des Wassers verwendeten Stoffe durch die Kreislaufführung außerordentlich stark angereichert werden. Überschüssige Feststoffe werden mit einem Minimum an Flüssigkeit abgeführt. Es lassen sich praktisch alle für chemische Fällungsreaktionen bei der Wasseraufbereitung verwendeten Chemikalien, wie Kalk, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid usw., sowie auch Aktivkohle getrennt oder gleichzeitig anwenden, so daß außer der Klärung auch eine Enthärtung, Enteisenung, Entmanganung und teilweise Entkieselung möglich ist.

Besonderes Interesse besitzt das Verfahren für die chemische Aufbereitung von Abwässern, z. B. auch in der Papier-Industrie, wo es u. U. möglich ist, den anfallenden Schlamm und auch das aufbereitete Abwasser mehr oder weniger weitgehend wieder für die Fabrikation zu verwenden. Die Trübstoffgehalte des ablaufenden Klarwassers liegen meistens unter 10 mg/l. Das Prinzip des Accelerator-Verfahrens kann auch zur biologischen Aufbereitung von Abwässern verwendet werden und erlaubt bei kleinem Bauvolumen hohe Leistungen. Organische Substanz wird bis zu 90% und mehr abgebaut, bei gleichzeitig weitgehender Entfernung suspendierter Feststoffe.

*W. H. FRANK, Dortmund-Hörde: Die papierchromatographische und elektrophoretische Trennung und Bestimmung von einfachen und kondensierten Phosphaten.*

Die von Ebel, Crowther und Thilo<sup>1)</sup> beschriebenen papierchromatographischen Methoden erlauben die Trennung und Identifizierung der einfachen und kondensierten Phosphate. Für die analytische Überwachung der im Rohrnetz injizierten ortho- und kondensierten Phosphate wurde die Methodik verbessert. Es wurde absteigend mit Schleicher und Schüll-Papier 2040a und 589 gearbeitet und als Lösungsmittel ein Gemisch von Butanol, Isopropanol, Wasser, Trichloressigsäure und Ammoniak verwandt. Die Phosphate wurden nach der Molybdänblau-Methode sichtbar gemacht, wobei der Molybdophosphat-Komplex nach Sansoni durch Beleuchtung mit UV-Licht reduziert wurde. Um Bestimmungsfehler zu vermeiden, wurden die Substanzflecke durch UV-Photographie des Chromatogramms lokalisiert. Zur kolorimetrischen Bestimmung hat sich Ascorbinsäure als Reduktionsmittel bei Konzentrationen von 1–10 γ P bewährt. Derart gelang die Analyse von Ortho-, Pyro-, Tri-, Tetra-, Trimeta- und Polyphosphat, ferner von hochkondensierten Phosphaten der Grahamschen und Kurrolschen Salze und von unbekannten technischen Phosphat-Gemischen. Die elektrophoretische Trennung der Phosphate bietet für die niedrig kondensierten Phosphate infolge der geringen Wanderungszeiten eine einfache und schnellere Methode, zur Untersuchung der Polyphosphate ist ihr jedoch die papierchromatographische Methode überlegen. Es ist möglich, mittels der papierchromatographischen Methode die Phosphate verschieden Kondensationsgrades und auch unterschiedlicher Konstitution – wie cyclische Polymere und solche mit geraden Ketten – zu trennen, nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Ferner läßt sich papierchromatographisch und elektrophoretisch der Verlauf der Hydrolysevorgänge bei Zusatz der kondensierten Phosphate zum Wasser verfolgen und die Konstitution der bei der Hydrolyse entstehenden Zwischenprodukte aufklären.

[VB 804]

<sup>1)</sup> J. P. Ebel u. Y. Volmar, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 233, 415 [1951]; J. P. Ebel, ebenda 234, 621 [1952]; Bull. Soc. chim. France 70, 991 [1953]; J. Crowther, Anal. Chem. 26, 1383 [1954]; E. Thilo u. H. Grunze, S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss. Kl. 1955, Nr. 5.