

**Kinetik der Metallkomplexbildung:** Ein Metallkomplex bildet sich durch stufenweise Substitution der Wassermoleküle der Koordinationsschalen der Metallionen durch die Komplexbilagenden. Wassermoleküle der äußeren Koordinationsschalen werden in allgemeinen bereits in ca.  $10^{-9}$  sec ersetzt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtorganges liegt bei der Substitution der 1.  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel der inneren Koordinationsschale. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen hier in charakteristischer Weise von der Natur des Metallions ab und zeigen Werte zwischen  $10^2$  ( $\text{Be}^{2+}$ ),  $10^7$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ) und  $10^9$  sec $^{-1}$  (oberer Grenzwert s. o.). Spezifische Einflüsse wie Kristalfeld-Stabilisation kommen bei den Übergangselementen (z. B.  $\text{Ni}^{2+}$ ) deutlich zum Ausdruck. Die nunmehr zur Verfügung stehenden Daten gestatten die Erklärung einer Reihe von interessanten Erscheinungen (wie Metallionenspezifität bei enzymatischen Prozessen, Ca-Mg-Antagonismus, usw.).

**Kinetik der protolytischen Reaktionen:** Diese gehören zu den schnellsten der bisher untersuchten Reaktionen. Einfache Rekombinationen von Protonen oder Defektprotonen mit Gegenionen sind durchweg diffusionsbestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante erreicht die Größenordnung  $10^{10}$  bis  $10^{11}$  l/mol.sec. Diese sehr hohen Werte werden durch den besonderen Bewegungsmechanismus der lösungsmitteligenen Ionen (Protonensprünge in H-Brücken) erklärt. Ist die Verbindung des Protons mit der H-Brückenstruktur des Wassers durch innere H-Brücken blockiert (wie im Falle der Salicylsäure), so wird die Rekombination (hier mit  $\text{OH}^-$ ) erheblich verzögert (um ca. 3 Größenordnungen im vorliegenden Falle). Den unmittelbaren Einfluß der H-Brückenstruktur erkennt man auch aus Messungen der Geschwindigkeit des Protonenübergangs zwischen den ionisierbaren Gruppen der gleichen Moleküle, z. B. bei Aminosäuren oder Polypeptiden. (Untersucht wurden die Aminobenzoesäuren sowie Cystein: Protonenübergang zwischen Sulphydryl- und Amino-Gruppe). Sobald sich zwischen Protondonator und -acceptor eine H-Brückenverbindung — z. B. unter Beteiligung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen der Umgebung — ausbilden kann, verläuft der Übergang unverhältnismäßig schnell, und zwar um mehrere Größenordnungen schneller als man aus der normalen Dissoziationsgeschwindigkeit der betreffenden Säuregruppe erwarten sollte.

Makroskopische H-Brückensysteme mit Überschuß und Defektprotonen zeigen ein analoges Verhalten wie p,n-Elektronenhalbleitersysteme. Derartige schnelle Reigenschaften protolytischer Systeme sind für biologische Prozesse von Bedeutung.

[VB 299]

## GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 11. Februar 1960

*K. PÄTZ, Berlin: Anorganische Halbleiter und über die Darstellung des schwarzen Phosphors aus der weißen Modifikation.*

Der Begriff des Halbleiters wurde in Zusammenhang mit der Stellung der halbleitenden Elemente im Periodensystem erläutert.

Das Verhalten des gelben Phosphors unter Luftabschluß bei Temperaturen bis  $573^\circ\text{K}$  und verschieden hohem Druck wurde geschildert. Ein Beispiel für eine irreversible, echte Modifikationsumwandlung unter erhöhter Temperatur bei hohem Druck ist die Darstellung des schwarzen Phosphors. Es gelang, an Reihenuntersuchungen bei varierten Bedingungen eine Gesetzmäßigkeit für die Modifikationsumwandlung zu finden. Außerdem wurde durch Untersuchungen mit hohem Druck im Gebiet von  $223^\circ\text{K}$  bei anschließender Aufheizung eine Theorie des Umwandlungscharakters bestätigt, nach der dieser Prozeß in der Art einer Keimbildung abläuft.

Der Versuchsbereich liegt zwischen  $11\,700 \text{ kg cm}^{-2}$  und  $48\,538 \text{ kg cm}^{-2}$  bei  $223^\circ\text{K}$  bis  $573^\circ\text{K}$ . Elektronenoptische Aufnahmen und Debye-Scherrer-Diagramme bestätigen den kristallinen Charakter der schwarzen Modifikation mit den Gitterkonstanten  $a = 3,31 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,38 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,50 \text{ \AA}$  in einem rhombischen Gitter.

[VB 301]

## Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 2. Februar 1960

*IDA NODDACK-TACKÉ, Bamberg: Über eine Erweiterung des Periodensystems der chemischen Elemente.*

Vortr. schilderte neuere gemeinsame Arbeiten mit W. Noddack über natürliche transurane Elemente, die 1923 begonnen wurden.

Im Periodensystem bestehen häufig einfache Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und den Ordnungszahlen. Sie wurden benutzt, um Eigenschaften der Elemente von  $Z = 93$  bis  $Z = 118$  zu berechnen: Wellenlängen der Röntgenserien, Atomgewichte, Atomvolumina, Dichten, Schmelz- und Siedepunkte, Ionengradien, Ionisationsarbeiten und magnetische Suszeptibilitäten.

Von den Eigenschaften der chemischen Verbindungen wurden extrapoliert die Bildungsarbeiten einiger Ionen, einiger Salze, der Oxyde, der Chloride und der Sulfide. Aus diesen Daten lassen sich die Arten der Vorkommen in der Natur, sowie Wege zur präparativen Anreicherung bestimmen, — vorausgesetzt, daß diese Transuranen in der Natur vorhanden sind.

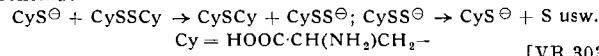
Experimentelle Arbeiten galten vor allem der Eka-Platin-Gruppe. Einer in älteren Arbeiten auch von anderer Seite beobachteten natürlichen Radioaktivität des Platins und der Platinminerale wurde 30 Jahre lang nachgegangen. Vortr. konnte in vielen dieser Erze, vor allem Osmiridium-Arten, eine schwache Aktivität nachweisen. Im Osmiridium sollten danach mindestens zwei  $\beta$ -Strahler vorhanden sein. Schloß man das Erz nach der klassischen Methode auf, so ging ein Teil der Aktivität mit dem  $\text{OsO}_4$  in das Destillat. Dieser Anteil, der einen  $\beta$ -Strahler enthält, ist nach den Befunden der Vortr. dem Os sehr ähnlich, konnte aber durch chemische Reagentien abgetrennt und um den Faktor 500 angereichert werden. Wegen seiner Eigenschaften, die weitgehend mit den für das Eka-Os vorausgesagten übereinstimmen, scheint es Vortr. wahrscheinlich, daß es sich bei diesem  $\beta$ -Strahler um das bisher unbekannte natürliche Eka-Os handelt. Durch seinen Zerfall sollte dann das Element Eka-Ir entstehen. Da im Rückstand der Alkalischmelze ein zweiter  $\beta$ -Strahler vorkommt, dessen chemische Eigenschaften denen des Ir ähneln, sprach ihn die Vortr. als Eka-Ir an. (Aus ihm sollte das Eka-Pt entstehen). [VB 300]

am 16. Februar 1960

*H. ZAHN, Aachen: Neues aus der Protein-Chemie der Wolle.*

In carbonisierter Wolle ist der Gehalt an Amino-Endgruppen des Serins auf das fünffache, des Threonins auf das doppelte gestiegen (Analyse durch Chromatographie von Hydrolysaten der bei  $\text{pH } 5$  dinitrophenylierten Faserpräparate an Nylon 66-Pulver nach der erstmalig 1956 von H. Steuerle<sup>1)</sup> beschriebenen Methode). In gründlich neutralisierter Wolle ist der Amino-Endgruppengehalt von Seri- und Threonin wieder fast auf den Wert der nicht carbonisierten Wolle gesunken. Die Befunde werden durch reversible N-O-Peptidyl-Verschiebung erklärt.

Die ca.  $25 \mu$  Mole Cystein/g Wolle lösen nicht nur Disulfid-Austauschreaktionen<sup>2)</sup> aus, sondern katalysieren die Lanthionin-Bildung<sup>3)</sup> bei der Einwirkung z. B. von  $n/10$  Sodalösung bei  $45^\circ\text{C}$  auf Wolle. In 4 h werden 1,1 % Lanthionin gebildet, dagegen nur 0,4 %, wenn 15  $\mu$  Mole Cystein zuvor durch Reaktion mit N-Äthylmaleimid blockiert wurden. Erhöht man die Zahl der Cystein-Reste in Wolle durch Einwirkung von Reduktionsmitteln wie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{SH-CH}_2\text{COOH}$ , so entsteht Lanthionin auch im sauren Milieu<sup>4)</sup>. Die Ergebnisse werden unter Anlehnung an den Mechanismus von A. J. Parker und N. Kharasch<sup>5)</sup> für die Lanthionin-Bildung mit KCN, durch C-nucleophilen Angriff von  $\text{RS}^\ominus$  am  $\beta$ -Kohlenstoff der Cystein-Derivate  $\text{HOOC-CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{S-X}$  ( $X = \text{SO}_3\text{H}, -\text{S-CH}_2\text{COOH}$ ) gedeutet. Auch aus Serumalbumin entsteht bei der irreversiblen Denaturierung (z. B. durch Einwirkung von 8 m Harnstoff-Lösung bei  $\text{pH } 9,7$  und  $30^\circ\text{C}$  in 2 h) Lanthionin (z. B. 0,6 %)<sup>6)</sup>. Diese SH-Gruppen katalysierte Bildung von intermolekularen Lanthionin-Brücken verläuft vermutlich simultan zur Disulfid-Austauschreaktion nach folgendem Schema:



[VB 303]

## GDCh-Ortsverband Göttingen

am 11. Februar 1960

*L. KÜCHLER, Frankfurt/M.: Möglichkeiten und Aussichten der technischen Strahlenchemie<sup>7)</sup>.*

Die Aussichten für die Verwendung energiereicher Strahlen zur Auslösung chemischer Reaktionen im technischen Maßstab werden vielfach sehr optimistisch beurteilt. Ein Vergleich mit der Photochemie, die in der chemischen Industrie nur eine äußerst bescheidene Rolle spielt, läßt erkennen, daß die hochgespannten Er-

<sup>1)</sup> Diplomarb., Heidelberg 1956, Dissert., Heidelberg 1957; H. Zahn u. E. Hille, Z. Naturforsch. 13b, 824 [1958]; H. Zahn u. H. Steuerle, Biochem. Z. 331, 29 [1958]; H. Steuerle u. E. Hille, Biochem. Z. 331, 220 [1959].

<sup>2)</sup> Ch. Huggins, D. F. Tapley u. E. V. Jensen, Nature [London] 167, 592 [1951]; H. Zahn, Angew. Chem. 71, 83 [1959].

<sup>3)</sup> Deutung der Lanthionin-Bildung via  $\alpha$ -Aminoacrylsäure vgl. A. Schöberl u. A. Wagner sowie J. M. Swan, Angew. Chem. 68, 215 [1956].

<sup>4)</sup> H. Zahn, F. W. Kunitz u. D. Hildebrand, Diskussionsvortrag 2. Intern. Wolfsonforschungskonferenz, Harrogate, 18.—28. Mai 1960.

<sup>5)</sup> A. J. Parker u. N. Kharasch, Chem. Reviews 59, 583 [1959].

<sup>6)</sup> H. Zahn u. F. W. Kunitz, unveröffentl. Versuche 1960.

<sup>7)</sup> Eine ausführliche Veröffentlichung des Vortrags wird demnächst in der „Chemie-Ingenieur-Technik“ erscheinen.

wartungen mit den jetzt zur Verfügung stehenden Strahlenquellen (Beschleuniger,  $\gamma$ -Strahler wie  $^{60}\text{Co}$  oder  $^{137}\text{Cs}$ ) nicht erfüllt werden können. Gewisse Aussichten bestehen, wenn die technische Strahlenchemie direkt mit der Energiegewinnung durch Kernspaltung gekoppelt wird. (Verwendung der Brennelemente als Strahlenquellen oder Vornahme chemischer Reaktionen in einem Leistungs-Kernreaktor). Die unmittelbare Ausnutzung des Rückstoßes der Spaltfragmente bei der Kernspaltung in einem Leistungs-Kernreaktor bietet die größten Chancen, wenn technische Schwierigkeiten und die Dekontamination der Reaktionsprodukte auf eine wirtschaftlich tragbare Weise gelöst werden können. [VB 302]

### Max-Planck-Institut für medizinische Forschung Heidelberg, am 1. Februar 1960

H. GLATZEL, Dortmund: *Nahrungsfehl und Herzinfarkt.*

Eine communis opinio besagt: Der Herzinfarkt ist Folge der Coronarsklerose. Die Kennzeichen der Arteriosklerose sind Cholesterin-Einlagerungen in die Gefäßwand und Erhöhung des Blutcholesterins. Durch cholesterin-reiche Ernährung lassen sich beim Tier Cholesterin-Erhöhung und Arteriosklerose mit Cholesterin-Einlagerungen in die Gefäßwand erzeugen; die Fütterungsarteriosklerose kann als Modell der menschlichen Spontanarteriosklerose dienen. Da beim Menschen nicht so sehr cholesterin-reiche als fettreiche Kost den Blutcholesterin-Gehalt erhöht, kann die Entwicklung arteriosklerotischer Prozesse durch fettreiche Ernährung begünstigt werden. Beweis dafür ist auch die statistische Parallelität zwischen Fettverzehr, Blutcholesterin-Gehalt und der Kreislaufsterblichkeit vieler Populationen.

Auf Grund des heutigen Wissens steht demgegenüber fest, daß in der Genese der menschlichen Arteriosklerose die frühesten Veränderungen der Grundsubstanz<sup>1)</sup> die tiefen und nicht die subendothelialen Schichten der Intima, die Mucopolysaccharide und Mucoproteide und nicht die Lipide betreffen. Fibrin-Niederschläge bilden sich nur über bereits geschädigten Intimabezirken. Die Fütterungs-, „Arteriosklerose“ ist kein Modell der menschlichen Arteriosklerose: 1. beginnt sie in den dem Lumen nächstliegenden Intimaschichten und 2. werden bei diesem Zustand Lipide auch in den Zellen des Reticuloendothels abgelagert. Da der Kliniker weder sichere Aussagen machen kann über Vorhandensein, Lokalisation und Ausdehnung arteriosklerotischer Prozesse noch ihr Vorhandensein auszuschließen vermag, sind Cholesterin-Bestimmungen bei Menschen, die lediglich nach klinischen Gesichtspunkten als Arteriosklerotiker deklariert worden sind, wenig interessant. Ausmaß und Intensität einer Coronarinsuffizienz oder eines Myocardinfarktes stehen in keiner Beziehung zum Ausmaß und zur Intensität der Coronarsklerose. Die Statistik lehrt, daß es eine durchgehende Gleichhäufigkeit zwischen Fettverzehr und Coronarsterblichkeit nicht gibt. Langfristige eigene Untersuchungen zeigten, daß bei monatanger Verabreichung einer an tierischen Fetten extrem reichen Kost das Blutcholesterin beträchtlich ansteigt, dann aber trotz unveränderter Ernährung mit 60 % Fettcalorien wieder absinkt, um etwa drei Monate nach Versuchsbeginn auf dem Ausgangsniveau anzugelangen. Es ist demnach sehr unwahrscheinlich, daß der Blut-Cholesterin-Gehalt durch den Fettgehalt der Nahrung mehr als vorübergehend beeinflußt werden kann. Ob die Senkung eines erhöhten Blut-Cholesterins in jedem Fall ein therapeutisch erstrebenswertes Ziel ist, steht dahin. In der Genese des Herzinfarktes spielt nach alledem das Nahrungsfett offenbar keine Rolle. Die Wurzeln des Herzinfarktes liegen in anderen Bereichen. Von entscheidender Bedeutung scheinen emotionale Erlebnisse bestimmter Art zu sein, die vielleicht via Nebennierenrinde wirksam werden.

am 8. Februar 1960

H. PAULY, Frankfurt/M.: *Strahlenempfindlichkeit und Mechanismus der adaptiven Enzym-Bildung.*

Vortr. schilderte die Einwirkung von Röntgenstrahlen, ultraviolettem Licht und chemischen Inhibitoren auf die Induktion der Lysin-decarboxylase in *Bacterium cadaveris*. Versuche im Max-Planck-Institut für Biophysik in Frankfurt/M. ergaben:

1. Der Induktionsvorgang ist charakterisiert durch Größen:  
a) die Geschwindigkeit, mit der die Enzymaktivität zunimmt und  
b) die endgültig erreichte Aktivität.

2. Der Induktionsvorgang wird durch Röntgenstrahlen gehemmt. Die Halbwertsdosis der exponentiellen Dosiseffekt-Kurve

<sup>1)</sup> Unter „Grundsubstanz“ versteht der medizinische Morphologe die Gesamtheit jener extrazellulären Substanzen des Bindegewebes, die man morphologisch als außerhalb der fibrösen Elemente liegend feststellen kann. Chemisch ist die Grundsubstanz heute noch nicht definiert. Auf keinen Fall ist sie, wie man früher annahm, ein homogenes Gel.

von 50000 r läßt auf Grund treffer-theoretischer Überlegungen vermuten, daß dem Induktionsvorgang ein u. U. sehr komplexer Mechanismus zugrunde liegt, der in seiner auch räumlich komplexen Ausdehnung einem Molekulargewicht zwischen 10 und 100 Millionen entsprechen würde.

3. Das durch Bestrahlung mit leistungsfähigen Monochromatoren erzielte UV-Inaktivierungsspektrum war mit dem Absorptionsspektrum der Nucleinsäuren identisch. Demnach sind die Nucleinsäuren zumindestens ein wesentlicher Bestandteil des Induktionsmechanismus.

4.  $\alpha$ -Dinitrophenol und Natriumazid hemmen die Induktion schon in geringen Konzentrationen. [VB 305]

am 22. Februar 1960

MARIA SZÉKELY, Budapest: *Ergebnisse und Probleme der Eiweißsynthese.*

Die Untersuchungen über die Beteiligung der Zellbestandteile an der Eiweißsynthese führten in den letzten Jahren zur Anerkennung einer wichtigen Rolle auch der Mitochondrienfraktion. Es wurde in mehreren Arbeiten bewiesen, daß auch diese Partikel fähig sind, markierte Aminosäuren in ihr Eiweiß einzubauen<sup>1).</sup>

Wir haben in unserer Arbeit den Mechanismus der Markierung der Mitochondrien-Eiweiße untersucht. Als Versuchsmaterial wurde Taubenpankreas verwendet, das Mitochondrien mit speziellen Eigenschaften enthält. Diese Partikel werden in Gewebeschritten stark und mit großer Geschwindigkeit markiert<sup>2)</sup> und parallel zur ungewöhnlich aktiven Inkorporation zeigen sie auch einen ungewöhnlich hohen Ribonucleinsäure-Gehalt<sup>3).</sup> Wir konnten auch ein Ribonucleoprotein-Präparat sowohl aus den Mitochondrien wie aus den Mikrosomen des Pankreas herstellen<sup>3).</sup> Eine Analogie besteht aber nur in der chemischen Zusammensetzung beider Partikel, in der Synthese der Eiweiße der Mitochondrien und Mikrosomen machen sich keine analogen Mechanismen geltend. In Inkorporationsversuchen mit Pankreaschnitten konnte – im Gegensatz zu den Ribonucleoproteiden der Mikrosomen – keine hervorragende Markierung der Ribonucleoprotein-Faktion der Mitochondrien nachgewiesen werden.

Inkorporationsversuche in zellfreien Systemen zeigten, daß die Mitochondrien-Eiweiße nicht durch einen unabhängigen Prozeß, sondern durch Mitwirkung der Mikrosomenfraktion markiert werden. In Anwesenheit des Überstandes und der nötigen Cofaktoren ( $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen, ATP, 3-Phospho-glycerinsäure) wurde nämlich eine schwache aber konsequent nachweisbare Markierung der Mikrosomen-Eiweiße beobachtet, falls diese Partikel allein mit <sup>14</sup>C-Aminosäuren inkubiert wurden, wogegen im selben System die Markierung der Mitochondrien-Eiweiße nur in Anwesenheit der Mikrosomenfraktion erzielt werden konnte<sup>4).</sup>

Es wurde angenommen, daß wenigstens ein Teilprozeß der Synthese der Mitochondrien-Eiweiße in der Mikrosomenfraktion stattfindet, und das hier synthetisierte Material in die Mitochondrienfraktion übertragen, und dort eventuell in Mitochondrien-Eiweiß umgewandelt wird. Diese Annahme wurde durch Versuche bestätigt, in denen Pankreaschnitte zuerst für kurze Zeit mit <sup>14</sup>C-Aminosäuren inkubiert und dann in einem isotop-freien Medium weiter inkubiert wurden. Letztere Inkubation hatte eine Verminderung der Markierung der Mikrosomen-Eiweiße und eine Erhöhung der Markierung der Mitochondrieneiweiße zur Folge, was stark auf einen Transport von den Mikrosomen zu den Mitochondrien hinweist. Die quantitativen Änderungen waren von der Dauer der Vorinkubation abhängig, unter bestimmten Bedingungen war es möglich, eine Zunahme der Markierung der Mitochondrien-Eiweiße auch ohne entsprechende Abnahme der Markierung der Mikrosomen-Eiweiße hervorzurufen. In diesem Falle nahm also die Gesamtmarkierung aller Eiweißstoffe zu, was nur dadurch zu erklären ist, daß aus einem nicht-proteinartigen Intermediärstoff Mitochondrien-Eiweiß entstanden ist. Wird die Zunahme in der Gesamtmarkierung als Maß für die Menge des Zwischenstoffes betrachtet, so kann gefolgert werden, daß relativ viel des Zwischenstoffes in den ersten Minuten der Vorinkubation angehäuft wird, während später die Menge des Intermediärstoffes abnimmt, und dann das markierte Eiweiß der Mikrosomen – direkt oder indirekt – zur Bildung markierten Mitochondrien-Eiweißes aufgebraucht werden muß. [VB 306]

<sup>1)</sup> H. M. Bates, V. M. Craddock u. M. V. Simpson, J. Amer. chem. Soc. 80, 1000 [1958]; J. R. McLean, G. L. Cohn, I. K. Brandt u. M. V. Simpson, J. biol. Chemistry 233, 657 [1958]; P. N. Campbell u. O. Greengard, Biochem. J. 71, 148 [1959]; O. Greengard, Biochim. physica Acta 32, 270 [1959].

<sup>2)</sup> M. T. Szabó u. T. Garzó, Acta Physiol. Hung. 12, 303 [1957].

<sup>3)</sup> M. Székely, Acta Physiol. Hung. 14, 301 [1958].

<sup>4)</sup> M. Székely, Acta Physiol. Hung. [1960], im Druck.